Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 10. Juni 1905. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 46.) No. 12. Jahrgang XXIX.

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).

3. Organische Chemie.

Über den Einfluß indifferenter Lösungsmittel bei der Alkylierung organischer Basen.

Von A. Pinner und A. Franz.

Es ist bekannt, daß indifferente Lösungsmittel z. B. die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen in hohem Maße beeinflussen. Die Versuche der Verf., die hauptsächlich mit Piperidin, Dipropylamin, Äthylamin, Amylamin und Benzylamin ausgeführt wurden, hatten das Ergebnis, daß neben der Reaktionsgeschwindigkeit und neben der Stärke der Alkalität der entstehenden Basen am meisten die Löslichkeitsverhältnisse der sich zunächst bildenden Additionsprodukte in dem vorhandenen Lösungsmittel von entscheidendem Einfluß auf das Endresultat sind. Eine Reihe ausführlich angegebener Versuche der Verf. zeigt, daß es schwieriger ist, beim Alkylieren von primären Aminbasen zu reinen Verbindungen zu gelangen als bei den sekundären Basen, da die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Alkylhalogen und primärer Base meist nicht größer, sondern kleiner ist als zwischen Alkylhalogen und sekundärer Base (wenn man Äther als Lösungsmittel nimmt). (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1539.) ♀

Über Oxyde aus Methylheptenon.

Von R. Rupe und P. Schlochoff.

Als Stammsubstanz des Cineols und der Cineolsäure ist die Verbindung $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\overset{O}{<}\!\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH.CH_3\end{matrix}$ aufzufassen. Dies bereits von Wallach[1]) dargestellte Oxyd wurde aus dem noch unbekannten Glykol $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.CH_2CH(OH).CH_3$ durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure im Dampfstrome gewonnen. Das Oxyd gibt mit Eisessig-Bromwasserstoff ein Additionsprodukt (Oxoniumverbindung), das sich an der Luft zersetzt. Es wurde deshalb aus einem höheren Homologen dieses Oxydes das entsprechende Glykol hergestellt und aus diesem mit Schwefelsäure ein Oxyd erhalten, das mit Eisessig-Bromwasserstoff ein beständiges Additionsprodukt gibt. Durch dieses Reagens wird Cineol zu Dipentenhydrobromid aufgespalten. — Beide Oxyde geben mit Ferricyanwasserstoff kristallinische Additionsprodukte. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1498.) ♀

Herstellung und Nitrieren von *m*-Äthyltoluol.

Von E. Bartow und W. Sellards.

Die Herstellung des *m*-Äthyltoluols, die nicht ohne Schwierigkeiten ausführbar war, geschah am besten nach der Fittigschen Synthese. Von den fünf bekannten Nitroäthyltoluolen stellen 2 Derivate des *o*-Äthyltoluols und 3 des *p*-Äthyltoluols dar. Die Verf. erhielten 2 der möglichen Nitroderivate des *m*-Äthyltoluols, ein Dinitroderivat ($C_9H_{10}O_4N_2$) und ein Trinitroderivat ($C_9H_9O_6N_2$), das fast farblose Kristalle bildet und bei 86° schmilzt. Die Versuche, ein Mononitroderivat zu erhalten, führten zu keinem Ergebnis. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1905*. **27**, 369.) ♀

Zur Kenntnis des Pyrons. II. Mitteilung.

Von R. Willstätter und R. Plummerer.

Im Anschluß an die erste Mitteilung berichten die Verf. in vorliegender Arbeit über einige Reaktionen des Pyrons. Sie zeigen, daß dieses unter verschiedenen Bedingungen sehr leicht zu Derivaten des Bisoxymethylenacetons aufgespalten wird. — Aus dem Methyläther-kaliumsalze machen Säuren den Methyläther, eine durch schöne Metallsalze charakterisierte unbeständige Verbindung, frei, die leicht Pyron regeneriert. Benzoylchlorid verwandelt das Kaliumsalz in das Benzoat des Bisoxymethylenacetonmonomethyläthers. Methylierung des Kaliumsalzes führte zu einem Gemische, aus dem sich der Dimethyläther des Bisoxymethylenacetons (Siedep. 138—142° bei 13 mm Druck) durch fraktionierte Destillation isolieren ließ. — In alkoholischer verdünnter salzsaurer Lösung wird der Pyronring geöffnet. Durch Einwirkung von *o*-Ameisensäureester und Alkohol mit ein wenig Salzsäure auf Pyron erhielten die Verf. an Stelle des erwarteten Pyronacetals das Hexaäthylacetal des Diformylacetons. Dieses ist gegen Wasser ziemlich beständig, wird aber leicht durch verdünnte Salzsäure hydrolysiert zum Bisoxymethylenaceton, das die Verf. als schwer lösliches prächtiges Kupfersalz isoliert haben. — Mit den neuen Anschauungen von Collie lassen sich alle diese Reaktionen nicht in Einklang bringen, wohl aber wird durch die Formel von Lieben und Haitinger das Pyron als Anhydrid des Bisoxymethylacetons erklärt. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1461.) ♀

[1]) Lieb. Ann. Chem. *1893*. **275**, 171.

Die Entstehung des Fuselöles.

Von F. Ehrlich.

In diesem ausführlichen ungewöhnlich interessanten und reichhaltigen Aufsatze bespricht Verf. zunächst die Zusammensetzung des Fuselöles, dessen Hauptbestandteile Iso-Amylalkohol, *d*-Amylalkohol (linksdrehend!), *n*-Propylalkohol und Iso-Butylalkohol sind, und erörtert die bisherigen Theorien über seine Entstehung, unter denen zur Zeit die der Umwandlung von Zucker durch spezifische Bakterien im Vordergrunde steht. Theoretische Überlegungen und diesen entsprechende praktische Versuche ermöglichen es jedoch dem Verf. auszusprechen, daß alle diese Theorien unrichtig sind: es entstehen vielmehr die beiden Amylalkohole aus dem Leucin und dem vom Verf. entdeckten und als allgemeinen Bestandteil der Eiweißkörper erwiesenen Isoleucin, die übrigen Alkohole und entsprechenden Säuren aber aus anderen analogen Aminosäuren, und zwar sämtlich unter Einfluß der normalen Lebenstätigkeit der Hefe. Wie Verf. durch spezielle Versuche erweisen konnte, geben, bei völlig reiner Vergärung, durch Reinzuchthefe, in Gegenwart von Rohrzucker: *d*-Isoleucin *d*-Amylalkohol und *r*-Leucin Iso-Amylalkohol, während Zucker allein nur minimale, dem Hefeneiweiß selbst entstammende Spuren dieser Alkohole liefert; die Hefe verarbeitet etwa 87 Proz. des im *r*-Leucin enthaltenen *l*-Leucins und läßt das *d*-Leucin unangegriffen zurück, so daß sich auf dieses Verhalten eine neue sehr einfache und rasche biologische Methode zur Spaltung racemischer Verbindungen gründen läßt, die u. a. auch auf Asparagin- und Glutaminsäure anwendbar ist. Über die Art der chemischen Umsetzungen kann man sich ein Bild an der Hand der inzwischen vom Verf. bewirkten Synthese des Isoleucins machen: Iso-Amylalkohol $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH.CH_2.CH_2OH$ bezw. *d*-Amylalkohol $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!CH.CH_2OH$ ergeben nämlich, durch die Stufen der zugehörigen Aldehyde und Nitrile, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH.CH_2.CHNH_2.COOH$, d. i. α-Amino-Isobutyl-Essigsäure oder *l*-Leucin bezw. $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!CH.CHNH_2.COOH$, d. i. α-Amino-Methyäthyl-Propionsäure oder Isoleucin; diese Säuren wieder, sowie die als Baustein der Eiweißstoffe bekannte α-Amino-Isovaleriansäure

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH.CHNH_2.COOH,$$

liefern, unter einfacher Abspaltung von CO_2 und NH_3, und Anlagerung von Wasser, Isoamylalkohol, *d*-Amylalkohol und Isobutylalkohol, wobei aus den Formelbildern auch ohne weiteres erhellt, daß und warum nur der *d*-Amylalkohol in optisch aktiver Gestalt auftreten kann. Unter dem Einflusse der Hefe gehen vermutlich die Aminosäuren zunächst in Oxysäuren über, und diese zerfallen in CO_2 und die betreffenden Alkohole, vielleicht auch zum Teil in Ameisensäure und die betreffenden Aldehyde, aus denen dann die zugehörigen Fettsäuren entstehen. Auf dem beschriebenen Wege dürfte die Glutaminsäure *n*-Propylalkohol, die Asparaginsäure aber gewöhnlichen Alkohol ergeben. Mit diesen Anschauungen stimmt es überein, daß das quantitative Vorkommen des Fuselöles und seiner Hauptbestandteile dem der Aminosäuren in den Rohmaterialien entspricht, daß die Schlempen der Melassen-Brennereien keine solchen enthalten, und daß Fuselöl in großer Menge immer dann entsteht, wenn die Hefe bedeutende Vorräte an Aminosäuren vorfindet, speziell an Leucin und Isoleucin. (Ztschr. Zuckerind. *1905*. **55**, 539.)

Die Ehrlichsche Arbeit ist außerordentlich reich an neuen Ergebnissen und Ausblicken und gehört ihrer ganzen Anlage und Ausführung nach zu den fesselndsten, die in den letzten Jahren erschienen sind. — In historischer Hinsicht ist zwar eine Reihe von Vorgängern zu verzeichnen (s. Lippmann, „Chemie d. Zuckerarten", 3. Aufl., S. 380—385), doch hat keiner von diesen eindeutige klare Angaben, geschweige denn so bestimmte und nach den verschiedensten Richtungen übereinstimmende experimentelle Beweise beigebracht, sondern den Sachverhalt nur mehr oder weniger „vorgeahnt". — Daß Asparagin durch die Hefe vergoren

wird, stellte Dessaignes schon vor etwa 50 Jahren fest, und Scheibler erinnerte an diese Beobachtung, als Michaëlis das Vorkommen von Asparagin in der Rübe in Abrede stellte, weil er es im vergorenen Safte nicht aufzufinden vermochte; seither aber scheint sie ganz in Vergessenheit geraten zu sein. λ

Zur Kenntnis der Phenoxthine. Von F. Mauthner. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* 38, 1411.)

Über die Reduktion von Oximen und Hydrazonen mit Zinkstaub und Essig. Von H. Franzen. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* 38, 1415.)

Über Diphenyloxytriazin und Diphenylhydrooxytriazin. Von H. Biltz. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* 38. 1417.)

Bemerkung über die Produkte aus Hydroxylamin und Isonitrosoacetessigester. Von A. Hantzsch. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* 38, 1431.

Bromcyan und Hydroxylamin. (II. Abhandlung.) Von H. Wieland. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* 38, 1445.)

Über Versuche zur Synthese von Fluorenabkömmlingen. Von O. Diels und F. Bunzl. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* 38, 1486.)

Über Jodoso-, Jodo- und Jodinium-Verbindungen des *s*-Jodxylols. Von C. Willgerodt und F. Schmierer. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* 38, 1472.)

Über Derivate der Jodbenzaldehyde mit ein- und mehrwertigem Jod. Von C. Willgerodt und R. Rieke. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* 38, 1478.)

Über Cineolsäure. IV. Synthese und Konstitution der Cinensäure, Von H. Rupe und P. Schlochoff. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* 38, 1502.)

Über das 4′-Oxy-flavonol. Von A. Edelstein und St. v. Kostanecki. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* 38, 1507.)

Über Pilocarpin. Von A. Pinner. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* 38, 1510.)

Über Glyoxaline. Von A. Pinner. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* 38; 1531.)

4. Analytische Chemie.

Über die Bildung von Ammoniak aus den Elementen.

Von F. Haber und G. van Oordt.

Die Bestimmung des Ammoniakgleichgewichtes bei 1020° C., die von den Verf. in einer vorläufigen Mitteilung gebracht war, wurde jetzt genauer dargestellt. Daran anschließend versuchten sie die Berechnung der freien Bildungsenergie des Ammoniaks. Es ergaben sich (jedoch ohne Anspruch auf große Genauigkeit) für den Ammoniakgehalt einer im Gleichgewicht befindlichen Stickstoff-, Wasserstoff- und Ammoniakmischung bei 1 at Druck folgende Werte:

27° C.	327° C.	627° C.	927° C.	1020° C.
98,51	8,72	0,21	0,024	0,012 Proz. NH_3.

Die umkehrbare Reaktion $Ca_3N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 3CaH_2 + N_2$ verwirklicht sich leicht bei Rotglut unter Verknüpfung mit der Reaktion $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$. Ganz der Theorie entsprechend, tritt bei Einwirkung von Wasserstoff auf Calciumnitrit Ammoniak in nachweisbarer Menge auf, bei Einwirkung von Stickstoff auf Calciumhydrid jedoch nicht. Das Temperaturgebiet, in dem die Calciumverbindungen als Zwischenkörper bei der Ammoniaksynthese aus den Elementen benutzt werden können, liegt zu hoch, als daß erhebliche Ausbeuten an Ammoniak mit ihrer Hilfe erreichbar wären. Mangan läßt sich durch abwechselnde Einwirkung von Stickstoff und Wasserstoff in seine Stickstoffverbindung verwandeln und aus dieser wieder reduzieren. Die Dissoziation des Stickstoffmangans verknüpft sich mit der umkehrbaren Bildung von Ammoniak aus den Elementen derartig, daß die Verwendung des Mangans als Katalysator bei den Ammoniaksynthesen aus den Elementen denkbar ist. Doch auch hier erscheint das Temperaturgebiet, obwohl es günstiger als bei den Calciumverbindungen liegt, zu hoch und die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein, als daß praktisch erhebliche Resultate zu erreichen wären. (Ztschr. anorg. Chem. *1905.* 44, 341.) ϑ

Bestimmung von kohlensaurem Magnesium in Kalksteinen.

Von W. Koppeschaar.

Da die Verwendung eines an Magnesia reichen Kalkes in der Zuckerindustrie nicht zu vernachlässigende Verluste an Zucker nach sich zieht, so dürfte ein verhältnismäßig rasch auszuführendes Verfahren zur Bestimmung der Magnesia in Kalksteinen von allgemeinem Interesse sein. Zu diesem Zweck werden 50 g Kalk in 500 ccm 7,5-proz. Salzsäure gelöst, was in 2—3 Std. erreicht ist. Die trübe Flüssigkeit versetzt man unter Umrühren mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure, filtriert das kristallinisch abgeschiedene Calciumsulfat nach dem Erkalten der Mischung mittels einer Porzellannutsche ab und fügt zum Filtrate Ammoniak und Ammoniumoxalat hinzu, um den Rest des vorhandenen Calciums abzuscheiden. Im Filtrate des Calciumoxalatniederschlages wird das Magnesium in bekannter Weise mit Natriumphosphat gefällt und als Pyrophosphat gewogen. Durch Multiplikation des Magnesiumpyrophosphates mit 1,8 soll direkt der Prozentgehalt des Kalksteines an Magnesiumcarbonat erhalten werden. (Ztschr. anal. Chem. *1905.* 44, 184.) *st*

Über die Reduktion der Chlorate, Bromate und Jodate behufs quantitativer Bestimmung ihres Halogengehaltes.

Von P. Jannasch und A. Jahn.

Mit roter rauchender Salpetersäure wurden chlor- und bromsaures Kalium quantitativ reduziert, jodsaures Kalium dagegen nicht. Dasselbe wurde mit konzentrierter Salpetersäure unter Druck und Erhitzen in einer Bombe erreicht, jodsaures Kalium wurde erst unter Erhitzen und Druck durch rote rauchende Salpetersäure reduziert. Die reduzierende Wirkung der Salpetersäure führt Verf. auf das Freiwerden der Halogensäure aus dem Chlorat zurück, die dann zersetzt wird. Als weiteres Reduktionsmittel wurde Wasserstoffsuperoxyd verwendet. In alkalischer Lösung ist damit zwar eine völlige Reduktion nicht möglich, dagegen gelingt eine quantitative Chlorbestimmung bei Chloraten in verdünnter salpetersaurer Lösung unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln vollständig. Umgekehrt wie Wasserstoffsuperoxyd, d. h. Reduktion in alkalischer Lösung, bewirkt Hydrazinsulfat, ähnlich wirkt auch Ameisensäure. Acetaldehyd und Traubenzucker ergaben weder in essig-, noch salpetersaurer Lösung Reduktion, dagegen gelingt eine Chlorbestimmung durch Traubenzucker und Essigsäure unter Druck in der Bombe. Die allergünstigsten Resultate lieferte Hydroxylaminsulfat; die Versuche, die in saurer und in ammoniakalischer Lösung gemacht wurden, ergaben für die erstere bedeutend stärkere Reduktionswirkung; aus dem Jodat wurde sogar metallisches Jod abgeschieden. Da jedoch eine so tief greifende Wirkung für quantitative Bestimmungen unerwünscht ist, wird man die ammoniakalische Lösung vorziehen. An Stelle des Hydroxylamin- und Hydrazinsulfates mußten manchmal auch andere Salze, wie das Acetat usw. verwandt werden, zumal wenn man bei der Chlorsilberfällung die störenden Sulfate vermeiden will. Die Verf. wahren die Priorität ihrer Versuche gegenüber von M. Schlötter[2]) und U. Roberto und F. Roncali[3]). (D. chem. Ges. Ber. *1905.* 38, 1576.) γ

Siliciumbestimmung im Eisen.

Von Daniel F. Morgan.

Bei Eisensorten mit 6—11 Proz. Silicium löst man 0,47 g in 10 ccm Schwefelsäure (1:3) und 15 ccm einer Lösung, enthaltend 120 g Natriumchlorid und 50 g Kaliumchlorat in 1 l, verdampft bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen, kühlt, nimmt mit Salzsäure (1:1) auf, kocht auf, filtriert, wäscht mit Salzsäure und Wasser, verbrennt und wägt. Der Vorteil der Methode liegt darin, daß das Spritzen vermieden wird, und daß der Kohlenstoff leicht verbrennt, während bei dem Lösen in Säure allein die Kieselsäure im Tiegel fest zusammenbackt, und der Kohlenstoff sich nur schwer verbrennen läßt. Für Eisensorten mit 11 oder 12 Proz. ist die Methode jedoch nicht geeignet. Bei den reicheren Sorten bringt man 0,235 g der Probe, 2 g Kupferchlorür und 1 g Ammoniumchlorid in ein Becherglas, löst in 20 ccm Schwefelsäure (1:3), setzt 15 ccm obiger Salzlösung und 15 ccm Wasser zu, raucht die Schwefelsäure ab, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf (1:1), kocht und wäscht in folgender Weise den Rückstand aus: Man dekantiert die Kupferlösung so vollständig wie möglich vom Niederschlage ab, gibt 2 g Oxalsäure und 50 ccm verdünnte Salzsäure in das Becherglas und kocht auf. Auch auf das Filter gibt man einige Kristalle Oxalsäure und wäscht mit Salzsäure nach, bis alles Kupfer entfernt ist. Nun gießt man den Becherglasinhalt auf das Filter und wäscht wieder mit Oxalsäure, Salzsäure und Wasser; dann verbrennt man und wägt. Das Gewicht des Glührückstandes mit 0,467 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt an Silicium. Die Beleganalysen zeigen sehr gute Übereinstimmung. (Eng. and Min. Journ. *1905.* 79, 756.) *u*

Rübenanalyse mit der Presse „Sans Pareil".

Von Saillard.

Verf. bestreitet Pellets ganz allgemeine Behauptung, daß ein Luftgehalt des Breies bei der kalten Digestion stets ohne Bedeutung sei, und kann auch in der Verwendung der Presse „Sans Pareil" keine Vereinfachung der Analyse sehen. (Journ. fabr. sucre *1905.* 46, 19.) λ

Betainbestimmung in Zuckerfabriksprodukten.

Von Staněk.

Die vom Verf. beschriebene Fällung aus schwefelsaurer Lösung mit Kaliumtrijodid gelingt bei Zugabe von Kochsalz auch in Gegenwart von größeren Zuckermengen und bei Zusatz fein verteilten Jodes auch in Gegenwart von viel organischem Nichtzucker; auf die nähere Beschreibung der analytischen Einzelheiten sei verwiesen. Es wurden durchschnittlich gefunden Proz. Betain der Trockensubstanz: 2,65 im Dicksaft aus unreifen Rüben, 1,70 in Füllmasse I, 0,69 in Rohzucker I, 4,40 in Füllmasse II, 6,70 in Melasse, 4,47 in Strontian-Melasse, 17,42 in Strontian-Abfalllauge. Außer Betain ist zuweilen auch Cholin vorhanden, das Lippmann zuerst (als Abbauprodukt des Rübenlecithins) beobachtete. (Böhm. Ztschr. Zuckind. *1905.* 29, 410.) λ

Analyse von Zuckerrohr und Bagasse.

Von H. und L. Pellet.

Diese für die Betriebskontrolle höchst wichtigen Analysen erfordern große Übung und Erfahrung, sowie Berücksichtigung der wechselnden Beschaffenheit des Rohres; die gewöhnliche kalte und heiße wässerige Digestion, sowie die alkoholische Digestion und Extraktion sind unanwendbar oder begegnen doch großen Schwierigkeiten. — Zuckerrohr: I. In Fabriken, die mit Diffusion arbeiten, entnimmt man beim Füllen jedes Diffuseurs ein Muster der Schnitte; jede Stunde mischt man die Muster, bestimmt in einem Teil Menge und Dichte des Saftes (s. unten)

[2]) Chem. Zentralbl. *1904.* 1, 495. [3]) Chem. Zentralbl. *1904.* 2, 616.

und bringt ein bestimmtes Gewicht des Restes in eine verschließbare Metallbüchse, auf deren Boden man ein Gläschen mit starkem Ammoniak stellt, dessen Dämpfe die Schnitte 12 Std. lang unzersetzt erhalten. Nach Schluß jeder Schicht werden die Muster gemischt und im Mörser zerstoßen, worauf man 100 g im Zamaronschen Apparat auszieht; man kocht 8—9 mal mit je 150—160 ccm Wasser 10 Min., so daß man 1500 ccm Gesamtsaftvolumen erhält, und extrahiert schließlich zur Kontrolle nochmals mit 300 ccm Wasser, das nicht mehr als 0,05 bis 0,15 Proz. Zucker des Rohres enthalten darf. Außerdem unterwirft man je 2 l Schnitte drei Pressungen, einer ersten gewöhnlichen, einer zweiten verstärkten, einer dritten nach Zugabe von 1 l Wasser; man mißt die drei Preßsäfte, mischt proportionale Mengen und bestimmt im Mischsafte, der dem Diffusionssafte gleichwertig ist, Quotient und Invertzucker. Als Koeffizient zum Übergange von „Zucker im Saft“ zu „Zucker im Rohr“ ist für Egypten 0,87 annähernd zutreffend. II. In Fabriken ohne Diffusion ist die Kontrolle weit schwieriger, da eine entsprechende Auswahl und Analyse ganzer Rohre unmöglich ist, die Menge ersten Preßsaftes zwischen 55 und 73 kg variieren kann und allgemein gültige Koeffizienten nicht zu ermitteln sind; man muß sich daher damit begnügen, solche Koeffizienten für die lokalen Verhältnisse jeder Fabrik zu ermitteln, und hat anzustreben, den fabrikmäßig gewonnenen Saft abzuwägen. — Zur Analyse der Bagasse wird diese gründlich vermengt, kleingehackt und durchgemischt. Man bestimmt durch Doppelanalyse: 1. In 50 g das Wasser, 2. in 50—100 g den Zucker nach Zamaron, genau wie oben angegeben, jedoch unter Polarisation im 400 mm-Rohre, 3. durch Trocknen des Rückstandes von 2. den Gehalt an Faser, der aber nicht identisch mit dem an Cellulose ist. (Bull. Ass. Chim. *1905*. **22**. 921.) λ

Analyse der Kolonialmelassen.

Von Pellet.

Die Anwendbarkeit der Clergetschen Methode soll darauf beruhen, daß Fructose beim Erhitzen in wässeriger Lösung zwar nicht ihr Reduktions-, aber ihr Drehungsvermögen teilweise verliert und dann ein konstantes, durch Gegenwart starker Säuren nicht mehr veränderliches Drehungsvermögen zeigt. (Sucr. indigène *1905*. **65**, 555.) λ

Farbenmessung der Zuckerprodukte.

Von Raschkowitsch.

Statt der farbigen Normalgläser findet Verf. Lösungen aus Neßlers Reagens und bestimmten kleinen Mengen Salmiak sehr geeignet zum Farbenvergleiche; das Verfahren ist einfach und sehr sicher. (Zentralbl. Zuckerind. *1905*. **13**, 853.) λ

Über Gerbmaterialanalyse mit „gewachsener“ Tonerde[4]).

Von H. Wislicenus.

Das aus metallischem „aktiviertem Aluminium“ (Aluminium in Kontakt mit Spuren von Quecksilber) hervorwachsende Tonerdehydrat zeigt in seiner chemischen Natur, wie infolge seiner Oberflächenentwickelung weitgehende Ähnlichkeiten mit dem Hautpulver und gerade im Verhalten gegenüber Gerbstoffen. Seine Adsorptionskraft wird durch Ausglühen zum Oxyd eher gesteigert als gemindert. Hydrat und Oxyd nehmen Zuckerarten und andere Nichtgerbstoffe nicht auf, während die gerbenden und färbenden Substanzen selbst mit heißem Wasser, Alkohol und Äther nicht auswaschbar sind. Analysen verschiedener Gerbmaterialien mit gewachsener Tonerde haben in der Mehrzahl bei Parallelversuchen gute Übereinstimmung ergeben, nur in einzelnen Fällen traten bei verschiedenen Analytikern erheblichere Differenzen auf; im Vergleiche zum Hautpulver ergaben sich Unterschiede von 0,7—3 Proz. Verf. gibt ferner Winke zur Herstellung der adsorbierenden Tonerde, welche übrigens auch von E. Merck-Darmstadt bezogen werden kann, und Anleitung zur Ausführung der Analyse: 100 ccm der Gerblösung von üblicher Stärke werden mit 2,5—3 g Tonerde mehrmals durchgeschüttelt — bei schwerfälligerer Adsorption event. 5 Min. auf dem Wasserbade erwärmt — kurz absitzen gelassen, filtriert, gut ausgewaschen. Filtrat und Waschwässer geben eingedampft die „Nichtgerbstoffe“. (Ztschr. anal. Chem. *1905*, **44**, 96.) π

Bemerkungen zur Gerbstoffbestimmung.

Von Josef Schneider.

Verf. führt aus, daß seine früher[5]) beschriebene Methode, die Gerbstofflösung durch das Hautpulver zu drücken statt zu saugen, auch bei dem mit Cellulose gemischten Hautpulver bei geeigneten Größenverhältnissen des Apparates bequemer ist und richtigere Resultate liefert. Es genügen bei 40 ccm Füllraum schon 5 g Hautpulver, um 140 ccm gerbstofffreies Filtrat zu erhalten. Selbst bei 7 g Hautpulver braucht man nicht mehr als 30 ccm Filtrat zu verwerfen. Die Filtrationsdauer von 100 ccm sollte höchstens 1 Std. betragen, da sonst Hautsubstanz gelöst wird und Gallussäure und andere einfache, mit Eisenchlorid die Gerbstoffreaktion liefernde Verbindungen von dem Hautpulver stärker absorbiert werden. Der Apparat bietet den Vorteil, durch entsprechenden Druck die Zeit der Filtration regeln und in der erforderlichen Weise abkürzen zu können. (Ledermarkt, Collegium *1905*, 101.) π

[4]) Ztschr. angew. Chem. *1904*. **17**, 801. [5]) Chem.-Ztg. Repert. *1896*. 20, 65.

Methode zur Bestimmung des Pyramidons.

Von A. Astruc und G. Pégurier.

Bekanntlich fällt die Pikrinsäure aus ihren wässerigen Lösungen eine Reihe von Körpern (Antipyrin, Pyramidon usw.) unter Bildung wenig löslicher Pikrate aus. Da das gebildete Pyramidonsalz durch Vereinigung einer Säuremolekel und einer Basenmolekel besteht, haben die Verf. unter Verwendung dieser Reaktion titrimetrische Bestimmungen des Pyramidons vorgenommen. Das Arbeitsprinzip ist folgendes: Das Pyramidon wird durch einen Überschuß titrierter Pikrinsäure ausgefällt, der Überschuß bestimmt und aus der berechneten Säure der Pyramidongehalt abgeleitet, unter Berücksichtigung des Umstandes, daß 1 Mol. Pikrinsäure 1 Mol. dieses Körpers entspricht. Bei der Ausführung der Bestimmungen lösten die Verf. 0,231 g Pyramidon (Mol.-Gew. des reinen Pyramidons = 231) in 10 ccm Wasser und geben dazu 40 ccm $\frac{n}{20}$-Pikrinsäurelösung (11,45 g reine Säure auf 1000). Nach einigen Minuten wird filtriert, und 25 ccm des Filtrates werden mit 4 bis 5 Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung versetzt. Der Überschuß der nicht an das Pyramidon gebundenen Pikrinsäure wird mit $\frac{n}{10}$-Kali- oder Natronlauge (5,6 g KOH oder 4 g NaOH auf 1000) bis zum Eintritt der rosenroten Färbung titriert. Wenn n die Anzahl der zugesetzten ccm Alkali ist, so ist x die Menge des reinen Pyramidons in 100 Teilen der zu untersuchenden Probe, durch die Formel $x = (40-4n) \times 5$ gegeben. Eine weitere ausführliche Arbeit über das Pyramidon stellen die Verf. in Aussicht. (Rép. de Pharm. *1905*. 3. Sér. **17**, 146.) ϑ

Zur Frage über einheitliche Titersubstanzen (Urtitersubstanzen).

Von S. Sörensen.

Nach der Ansicht des Verf. soll die Reinheit einer Urtitersubstanz durch qualitative Prüfungen, deren Ausführung und quantitativer Wert für jede einzelne Urtitersubstanz genau vorzuschreiben ist, ermittelt werden. Jede neu dargestellte Menge einer Titersubstanz muß selbstverständlich der Reinheitsprüfung unterworfen werden. Die Frage, ob sich ein Körper, dessen Reinheit in entsprechender Weise festgestellt ist, als Urtitersubstanz eignet, muß auf verschiedene Weise geprüft werden; jedenfalls muß aber die Prüfung, welche nur einmal auszuführen ist, einen möglichst hohen Grad von Genauigkeit zulassen. Im Gegensatz zu Wagner, welcher die Reinheit bezw. den Wirkungswert eines zur Titerstellung verwendeten Stoffes durch einen Vergleich mit 2 anderen derartigen Stoffen feststellt, ist Verf. der Ansicht, daß vergleichende Untersuchungen nie darüber Gewißheit geben können, ob eine Titersubstanz ein richtiges Resultat gibt oder nicht. (Ztschr. anal. Chem. *1905*. **44**, 141.) st

Die Anwendung von Natriumcarbonat und Natriumoxalat als Urtitersubstanzen in der Azidimetrie.

Von S. Sörensen und A. Andersen.

Aus der Arbeit der Verf., welche vergleichende Versuche über die Brauchbarkeit verschiedener als Urtitersubstanzen benutzter Körper ausgeführt haben, ist folgendes hervorzuheben: Eine Säureeinstellung mit Natriumoxalat als Urtitersubstanz bietet gar keine Schwierigkeit dar, und man erhält stets die gleichen Resultate, auch wenn die Zersetzung des Oxalates in verschiedener Weise erfolgt. Als Wärmequelle darf jedoch nur eine Alkoholflamme benutzt werden, da unter Verwendung von schwefelhaltigem Leuchtgase erhebliche Fehler entstehen können. Stellt man eine Säure nach Lunge mit Natriumcarbonat ein, so werden fast dieselben Resultate wie unter Verwendung von Natriumoxalat erhalten. In keinem Falle betrugen aber die Differenzen 0,1 Proz., wie es Lunge beobachtet hat. Nach den Mitteilungen der Verf. rühren die kleinen Abweichungen bei Verwendung von Natriumcarbonat bezw. Natriumoxalat als Urtitersubstanz davon her, daß das nach Lunge getrocknete Natriumcarbonat gewöhnlich ein wenig mehr Kohlensäure abgegeben hat, als es noch Wasser enthält. Ein vollständig reines Natriumcarbonat, welches kein Wasser, kein Natriumhydroxyd bezw. Natriumoxyd und kein Natriumbicarbonat enthält, kann wahrscheinlich überhaupt nicht dargestellt werden. Als Indikator diente stets Phenolphthalein, da Methylorange, wie schon früher Küster beobachtet hatte, absolut nicht unempfindlich gegen Kohlensäure ist und als Indikator hinter dem Phenolphthalein zurücksteht. Bei genauen Analysen kann Methylorange nur unter der Voraussetzung verwendet werden, daß die zu titrierenden Lösungen stets denselben Kohlensäuregehalt haben. (Ztschr. anal. Chem. *1905*. **44**, 156.) st

Die Titration alkalisch gewesener Jodlösungen mit Thiosulfat, eine angebliche Fehlerquelle bei der Bestimmung des Acetons nach der Jodoformmethode.

Von W. Fresenius und L. Grünhut.

Durch zahlreiche Versuche wurde festgestellt, daß der Jodtiter gegen Natriumthiosulfat durch eine aufeinander folgende Einwirkung von Lauge und Säure nicht beeinflußt wird. Man kann daher bei der Messingerschen Acetonbestimmung den Jodüberschuß ruhig mit Thiosulfat zurücktitrieren, wenn die Flüssigkeit vor dem Zusatz der Natriumthiosulfatlösung angesäuert wird. Titriert man dagegen die alkalische Jodlösung

mit Thiosulfat und setzt die Säure erst nachträglich zu und fügt jetzt abermals Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung hinzu, so wird kein brauchbares Resultat erhalten, da, wie Topf schon vor langer Zeit gezeigt hat, das gebildete Hypojodit in alkalischer Lösung Natriumthiosulfat bis zum Sulfat oxydiert:

$$4\,NaJO + Na_2S_2O_3 + 2\,NaOH = 2\,Na_2SO_4 + 4\,NaJ + H_2O.$$

In diesem Falle muß weniger Thiosulfat verbraucht werden, da 4 Äquivalenten Jod nur 1 Mol. Thiosulfat entspricht, während in saurer und neutraler Lösung bekanntlich für 1 Äquivalent Jod 1 Mol. Thiosulfat erforderlich ist. (Ztschr. anal. Chem. *1905.* **44**, 197.) *st*

Modifikation des Frémyschen Reagens.

Von J. Bougault.

Verf. ist der Ansicht, daß die mit dem Frémyschen Reagens so oft erzielten negativen Ergebnisse nur eine Folge der Verunreinigungen des käuflichen Reagens oder seiner Einzelbestandteile sind. Mit der von ihm vorgeschlagenen Modifikation des Reagens (1 g Antimonchlorür, 10 ccm Kalilauge 1:3 und 45 ccm Wasserstoffsuperoxyd 1:10), hat Verf. bei Beachtung der von ihm angegebenen Vorschriften stets gute und genaue Resultate erzielt. — Es folgen dann nähere Angaben über die Beeinflussung der Fällung der verschiedenen Natriumsalze sowohl in Anwesenheit von Kalium- als auch von Lithiumsalzen. (Journ. Pharm. Chim. *1905.* **6.** Sér. 21, 437.) *9*

Jetzige Methoden der Gerbstoffanalyse und ihr Einfluß auf die Lederfabrikation.

Von John R. Hardick.

Die offizielle amerikanische Schüttelmethode der Gerbstoffanalyse ergibt weit mehr Gerbstoff als von der tierischen Haut in der Praxis aus den betreffenden Gerbmaterialien aufgenommen wird. Die Bedingungen der Analyse sollten aber der wirklichen Gerbereipraxis entsprechen, und die Analyse sollte den wahren Prozentgehalt an Gerbstoff angeben, welcher sich tatsächlich mit der Hautfaser verbindet. Dies ist bei der europäischen Glockenfiltermethode noch weniger der Fall als bei der amerikanischen Schüttelmethode. Letztere gibt in ihrer offiziellen Ausführungsweise zu folgenden Einwänden Anlaß: Das Schütteln schafft anormale Bedingungen, unter denen das Hautpulver in einigen Fällen in Lösung geht und ein günstiges Medium für die Absorption von Nichtgerbstoffen erzeugt. Die Konzentration der Lösungen (3 gr gerbende Substanz in 1000 ccm) ist zu gering, die Menge des Hautpulvers zu groß. Die Analyse sollte nicht bei wechselnder Zimmertemperatur, sondern stets bei 20° C. gemacht werden. 3 gr Chromalaun für 100 gr Hautpulver sind nicht genügend, um die Hautsubstanz unlöslich zu machen. Deswegen schlägt der Verf. folgende verbesserte Methode der Analyse vor: Präparation des Hautpulvers. 100 gr Hautpulver werden mit 1000 ccm Wasser 2 Std. digeriert, 8 gr Chromalaun in 50 ccm Wasser gelöst, mit 1 gr kristallisierter Soda in 25 ccm Wasser gekocht und die Lösung zum Hautpulver gegeben. Nach 12 Std. wird durch Leinen abgepreßt, 5 mal mit destilliertem Wasser gewaschen, bei der letzten Waschung 10 ccm 30-proz. Formaldehyd zugesetzt und 2 Std. vor dem Abpressen stehen gelassen. Das Wasser wird so gut wie möglich in einer Presse entfernt, 25 g dieses Hautpulvers zur Analyse benutzt und in 1—2 g das Wasser bestimmt. Die Menge des Analysen-Materials ist so zu wählen, daß in 1000 ccm Lösung etwa 10 gr gerbende Substanz sind. Gesamte feste Stoffe: 50 ccm dieser gut durchgeschüttelten Lösung, bei 20° C. gemessen, werden in einer gewogenen Schale (3 Zoll Durchmesser, 1 Zoll hoch) eingedampft und bei 102—103° 3 Std. getrocknet. Lösliche feste Stoffe: 1 g gewaschener Kaolin werden mit 5 ccm der Gerbstofflösung gemischt, 70 ccm derselben Lösung hinzugefügt, durchgerührt und durch ein Filter No. 590, 15 cm von Schleicher & Schüll gegossen. Das Filter ist voll zu halten, 100 ccm des Filtrates werden verworfen, die nächsten 50 ccm wie oben eingedampft usw. Nichtgerbstoffe: Zu 25 g Hautpulver werden in einem Schüttelglas 100 ccm der Gerbstofflösung gebracht, durchgerührt, nach 10 Min. wieder 1/2 Min. gerührt, nach weiteren 15 Min. noch einmal durchgerührt und dann auf einem doppelten Käsetuch abfiltriert, ausgepreßt, das Filtrat in derselben Weise wie bei den löslichen festen Stoffen filtriert und 50 ccm dieses Filtrats eingedampft usw. Gerbstoffe sind die Differenz von festen löslischen Stoffen und (nach dem Wassergehalt des Hautpulvers korrigierten) Nichtgerbstoffen. Der Wassergehalt ist gleich 100 minus gesamte feste Stoffe. Prüfung des Nichtgerbstofffiltrates: 5 ccm des Filtrats werden mit 5 ccm 10-proz. Kochsalzlösung und einigen Tropfen 1-proz. Gelatinelösung versetzt. Eine leichte milchige Trübung zeigt die Gegenwart von Gerbstoff an. Säurebestimmung in Gerbstofflösungen ist durch Titration von 10 ccm der Lösung mit $\frac{n}{10}$-Kalilauge unter Tüpfeln auf empfindlichem Lackmuspapier vorzunehmen. (Journ. Soc. Chem. Ind. *1904.* **23**, 1187.) *π*

Zur quant. Bestimmung von Alloxurkörpern und Harnsäure im Harn. Von Roethlisberger. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. *1905.* **43**, 244.)

Winke für die Ausführung chemisch-bakteriologischer Arbeiten auf dem Gebiete der Harn-, Sputum-, Fäces- usw. Untersuchungen. Von E. Kraft. (Apoth.-Ztg. *1905.* **20**, 382, 394.)

5. Nahrungsmittelchemie.

Kokosbutter als Nahrungsmittel für die Armee.

Die Firma A. M. Shukow hat der Intendanturverwaltung des russischen Heeres eine Pflanzenbutter, welche für die Ernährung der im fernen Osten operierenden Armee brauchbar sein soll, unter dem Namen „Plantol" vorgelegt. Sie ist geeignet, Kuhbutter und Rinderfett zu ersetzen. Der anfängliche Preis betrug 10—13 Rbl. für 1 Pud, je nach der Art der Verpackung, doch hat man ihn schon auf 8 Rbl. herabgesetzt. Bei der Untersuchung durch das technische Komitee erwies sich das „Plantol" als ein besonders gereinigtes Kokosfett, welches den Schmelzpunkt von 24° C. hat. Das technische Komitee hat eine eingehende Untersuchung angeordnet, um festzustellen, wie weit die angegebenen Eigenschaften des Plantols stimmen, und ob es zur Ernährung der Soldaten tauglich ist. Auch wurde ein anderer, der Natur des Fettes entsprechender Name vorgeschlagen, z. B. gereinigte Kokosbutter (Pflanzenfett). Andere Firmen, die auch Kokosfett reinigen, können der Intendanturverwaltung Muster einsenden, da die Preise der Firma A. M. Shukow eine Konkurrenz zulassen. (Westnik shirow. weschtsch. *1905.* **5**, 49.) *a*

Die sogenannte Rückverbesserung der Weine.

Von K. Windisch.

Im Gegensatze zu den Ansichten von R. Kaiser, W. Möslinger, W. Fresenius u. a. steht der Verf. auf dem Standpunkte, daß die sog. Rückverbesserung überstreckter Weine nach dem Weingesetze verboten sei; denn nur der Verschnitt von Wein mit Wein ist gestattet. Die Gründe, welche Kaiser für die Zulassung der Rückverbesserung vorgebracht hat, sind absolut nicht stichhaltig, denn der Sinn der Kaiserschen Anschauung kann nur der sein, daß als genuß- und verkehrsfähiges Getränk nur ein solcher gezuckerter Wein betrachtet werden soll, welcher dem Weingesetze in jeder Beziehung genügt, daß dagegen jeder überstreckte gezuckerte Wein als ein noch unfertiges Produkt zum Zwecke der Herstellung von Wein aufzufassen sei und als solches verschnitten werden dürfe. Würde die Kaisersche Ansicht allgemeine Geltung finden, so hätte die Kellerkontrolle überhaupt keinen Wert mehr, da jeder überstreckte Wein durch die Bezeichnung „unfertiges Vergärungsprodukt" der Kontrolle entzogen werden könnte. Auch der von W. Fresenius und L. Grünhut vertretenen Ansicht, die Erlaubnis des Zuckerns sei ohne Rückverbesserung wertlos, kann Verf. nicht beistimmen und hält an der schon früher empfohlenen Vorverbesserung, d. h. Verschneiden des vergorenen sauren Mostes mit einem Naturweine, welcher neben viel Extrakt wenig Säure enthält, und event. Verbesserung der so erhaltenen Mischung fest. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genußm. *1905.* **9**, 385.) *st*

Zur Bieranalyse mittels des Refraktometers.

Von G. Barth.

Zur Berechnung von Extrakt und Alkohol aus den Angaben des Zeißschen Refraktometers ist eine Rechenscheibe erforderlich, die von Ackermann[6]) konstruiert wurde. Um nun jene Rechenscheibe einigermaßen entbehrlich zu machen, sowie auch die Analyse von Bieren zu ermöglichen, welche außerhalb des Bereiches jener Scheibe liegen, hat Verf. sich der dankenswerten Aufgabe unterzogen, eine einfache Formel hierfür aufzustellen. Dieselbe lautet:

$$\text{Alkoholgehalt des Bieres} = \frac{170\,r + 66{,}2 . s}{386 . 66{,}2 + 148{,}5 . 170} = 0{,}003366\,r + 0{,}001303\,s,$$

$$\text{Extraktgehalt des Bieres} = \frac{386 . r - 148{,}5 . s}{386 . 66{,}2 + 148{,}5 . 170} = 0{,}007598\,r - 0{,}002923\,s,$$

wobei r die Refraktionsdifferenz und s die spezifische Gewichtsdifferenz des betreffenden Bieres gegenüber Wasser bedeutet. Man ist also in der Lage, durch Ausrechnung der beiden auch logarithmisch brauchbaren Ausdrücke den Alkohol- und Extraktgehalt des Bieres sofort zu ermitteln. Um die Richtigkeit der Formel zu prüfen, wurden 16 Biere refraktometrisch und nach der Destillationsmethode untersucht. Es ergab sich, daß die Differenzen der refraktometrischen Zahlen gegenüber den mittels Destillation gefundenen Werten keine erheblicheren waren, als solche auch bei der Verwendung der Ackermannschen Rechenscheibe gefunden wurden. (Ztschr. ges. Brauw. *1905.* **28**, 305.) *ϱ*

Kolorimetrische Bestimmung der Salicylsäure in Nahrungsmitteln.

Von F. T. Harry und W. R. Mummery.

Bei der Verwendung der jetzt gebräuchlichen Bestimmungsmethoden geringer Mengen Salicylsäure in Nahrungsmitteln haben sich bei denen, die Tanninstoffe enthalten, der Erzielung eines guten Farbtones mit Fe_2Cl_6 große Schwierigkeiten entgegengestellt. Die Verf. schlagen daher einen neuen Weg vor und geben eine ausführliche Schilderung desselben. Die angegebene Prüfung beruht einerseits darauf, daß das Bleitannat in kaustischen Alkalien unlöslich ist, während Bleisalicylat sich leicht löst, und besteht andererseits in der Abscheidung der Bleisalze beider Säuren mittels Kalium- und Natriumhydroxydes. Auf Grund der beigegebenen Tabelle ersieht man, daß mit dieser Methode von den Verf. bei Untersuchungen von Fruchtkonserven, Fruchtschalen und Marmeladen recht genaue Ergebnisse erzielt wurden. (Analyst *1905.* **30**, 124.) *9*

[6]) Chem.-Ztg. Repert. *1905.* **29**, 49.

6. Agrikulturchemie.

Über die Wirkung einer starken Magnesiadüngung in Form von Bittersalz.

Von T. Nakamura.

Es handelte sich um einen Boden, dessen Kalkgehalt 17 mal größer war als der Magnesiagehalt. Um nun für die meisten Cerealien ein günstiges Verhältnis zwischen dem Kalk- und Magnesiagehalt des Bodens herzustellen, wäre es nötig gewesen, soviel Magnesia dem Boden zuzufügen, daß der Gehalt davon dem Kalkgehalt gleich geworden wäre, und zwar hätte die Magnesia in solcher Form zugesetzt werden müssen, daß die Löslichkeitsverhältnisse gegenüber Wasser und verdünnten Säuren die gleichen gewesen wären wie bei dem Kalkgehalt. Von einem leichter löslichen Salz wäre zur Bodenkorrektur weit weniger nötig, um dasselbe beste Verhältnis von CaO:MgO im Pflanzenkörper zu erzeugen wie vorher. Verf. wandte daher bei seinen Versuchen Magnesiumsulfat an und versuchte festzustellen, wieviel von diesem Salz dem kalkreichen Boden zugesetzt werden mußte. Er fand, daß bei einer Zugabe von 78,72 g Magnesiumsulfat auf 1 Topf (9653 g Erde) die höchsten Erträge und zwar 69 Proz. mehr als in dem nicht mit Magnesia gedüngten Gefäße geerntet wurden. Es ergibt sich hieraus wiederum, wie notwendig es ist, einerseits den Charakter des Bodens, andererseits die Beziehungen zwischen dem Kalk- und Magnesiagehalt zu berücksichtigen. Der absolute Magnesiagehalt des Versuchsbodens an sich hätte für eine Anzahl Ernten gereicht, aber der große Überschuß an Kalk hätte die physiologischen Funktionen der Magnesia im Pflanzenkörper stark beeinträchtigt. (Landw. Jahrb. *1905*. **34**, 141.) ω

Über das Kalkbedürfnis der Pflanzen.

Von O. Löw.

Verf. wendet sich gegen die Kritik, welche Meyer an seinen früheren Versuchen ausgeübt hat, und beweist von neuem, daß die Pflanzen am besten bei einem ganz bestimmten Verhältnisse zwischen Kalk und Magnesia gedeihen. Oft gerät in die Pflanzen mehr Kalk als Magnesia, dann wird bei den meisten Arten dieser Kalküberschuß teilweise als Oxalat abgeschieden. Ist andererseits in die Pflanzen ein ungehöriger Überschuß von Magnesia gelangt, so wird sich dieser Umstand in dem Zurückbleiben der Entwicklung äußern, da die Pflanzen weder in den Blättern noch in der Wurzel sehr schwer lösliche Magnesiasalze abscheiden. Meyers Versuche sind zum Teil auf Böden ausgeführt, auf welchen kleine Mengen Ätzkalk und Ätzmagnesia oder künstliches Magnesiumcarbonat gewisse günstige Wirkungen ausübten; diese Bodenwirkungen dürfen jedoch mit der physiologischen Wirkung eines bestimmten Verhältnisses zwischen Kalk und Magnesia nicht verwechselt werden. (Landw. Jahrb. *1905*. **34**, 131.) ω

Der wechselseitige Einfluß des Lichtes und der Kupferkalkbrühen auf den Stoffwechsel der Pflanzen.

Von Ewert.

Nach einer Reihe wissenschaftlicher Untersuchungen hatte es große Wahrscheinlichkeit gewonnen, daß chlorophyllführende Pflanzen durch Behandlung mit Kupferkalkbrühen zu einer erhöhten Assimilationstätigkeit angeregt werden könnten. Verf. hat daher von neuem Untersuchungen über diese Frage angestellt, durch welche die physiologische Wirkung der Bordeauxbrühe auf die höheren chlorophyllführenden Pflanzen in ihren wesentlichen Punkten erklärt wird. Bei den früheren Versuchen begnügte man sich meist, Stärkeproben an bordelaisierten Blättern vorzunehmen und schloß aus einem größeren Stärkegehalt einfach auf eine erhöhte Assimilationstätigkeit der Pflanzen. Verf. stellt dagegen die vollen Ernteergebnisse fest und fand bei allen Versuchen, daß durch Bordelaisieren das organische Leben keinen Anreiz, sondern im Gegenteil eine Hemmung erfährt. Die Vegetationsversuche gaben unter allen Umständen bei den bordelaisierten Pflanzen einen geringeren Ertrag, gleichgültig, ob man die Menge der produzierten Stärke oder das Eiweiß oder ganz allgemein das Gewicht der Trockensubstanz als Maßstab wählte. Dieser Niedergang tritt bei schwacher Belichtung am wenigsten hervor, er wird aber um so deutlicher, je mehr die Intensität des Lichtes wächst. Ebenso zeigten die Atmungsversuche, daß die Atmungsenergie der bordelaisierten Pflanzen gerade nach sonnigen Tagen nachläßt. Die Versuche des Verf. zwingen zu dem Schluß, daß die Lebensvorgänge im pflanzlichen Organismus um so mehr eine Abschwächung erleiden, je mehr die von der Sonne zugestrahlte Energie von der an den Blättern haftenden Brühe zurückgehalten wird. Mit diesem Satz ist auch zugleich die Wechselbeziehung zwischen dem Einfluß des Lichtes und der Kupferkalkbrühen auf die Pflanzen charakterisiert. Die physiologische Wirkung der Bordeauxbrühe beruht jedoch nicht allein auf der Schattenwirkung, sondern jedenfalls auch auf einer Giftwirkung durch Kupfer. Hierbei wirken Regen, Tau oder auch das künstliche Aufspritzen von Wasser günstig, d. h. alle Faktoren, welche für die Lösung und das Eindringen des Kupfers von Bedeutung sind. Zum Schluß hat Verf. festzustellen versucht, inwiefern eine Behandlung der Pflanzen mit Kupferkalkbrühe noch von praktischem Wert sein kann, und wie vor allem die schädigenden Wirkungen zu verhindern oder auf ein geringes Maß herabzudrücken sind. (Landw. Jahrb. *1905*. **34**, 233.) ω

Düngeversuche in Guiana.

Von Harrison.

Die Versuche erstreckten sich auf Zuckerrohr und ergaben gewisse Minimalgrenzen, unter die in den Böden Britisch-Guianas Kali, Kalk, Phosphorsäure und Stickstoff nicht sinken dürfen, ohne Menge und Güte der Ernte zu gefährden. (Int. Sugar Journ. *1905*. **7**, 243.) λ

Über „trunkenes" Getreide.

Von A. A. Jatschewski.

Mit „trunkenem" Getreide bezeichnet man Roggen, welcher unter besonderen Umständen eine sehr gefährliche und giftige Eigenschaft annimmt. Der Genuß des Mehles von „trunkenem" Getreide ruft schon in einigen Stunden Schwindel, starke Kopfschmerzen, Erbrechen, Störung des Sehvermögens usw. hervor, welche Erscheinungen einige Tage anhalten können und bisweilen mit dem Tode enden. Dieselben Erscheinungen werden bei den Haustieren beoachtet. Die Entwickelung dieses giftigen Roggens tritt vorzugsweise in feuchten Gegenden und in regnerischen Jahren auf. Alljährlich wird sie im Süd-Ussurigebiet beobachtet. Die Körner des „trunkenen" Roggens sind schlecht entwickelt und mit verschiedenen Pilzen bedeckt. In der phythopathologischen Station des Petersburger Botanischen Gartens gelang es festzustellen, daß in den meisten Fällen der Pilz „Fusarium roseum" auf den Körnern angetroffen wurde. Dieser Pilz pflanzt sich durch Sporen fort und gelangt mit der Aussaat auf den Acker. Ein Kampf gegen das Umsichgreifen dieser Getreidekrankheit ist bisher erfolglos gewesen, wie es auch nicht gelungen ist, den „trunkenen" Roggen zum Genuß brauchbar zu machen. (Russki Wratsch *1905*. **4**, 403.) a

Zuckerrohr aus Samen.

Von d'Albuquerque.

Verf. versuchte die künstliche Befruchtung von Individuen beiderseits bekannter Art und gelangte zu Resultaten, die zwar nicht entscheidend sind, aber bessere Ergebnisse doch in Aussicht stellen. (Int. Sugar Journ. *1905*. **7**, 246.) λ

Aschenanalyse ägyptischen Zuckerrohres.

Von Pellet.

Wie aus Arbeiten von Maxwell, Rouff, Bonâme u. a. hervorgeht, zeigen die Rohre in verschiedenen Teilen und in verschiedenen Reifezuständen sehr abweichende Aschengehalte, daher hat Verf., um ein einheitliches Resultat zu erhalten, während der ganzen Kampagne regelmäßige Proben vom gesamten zur Verarbeitung gelangten Rohre (668848 dz) gesammelt, durch Verbrennung allmählich 558 g Asche erhalten und diese nachträglich analysiert. Es enthielten 100 T. Asche: 26,30 Proz. SiO_2, 6,83 Proz. P_2O_5, 6,91 Proz. SO_3, 7,41 Proz. Cl, 1,84 Proz. Fe_2O_3, 0,00 Proz. Al_2O_3, 0,32 Proz. MnO, 3,42 Proz. CaO, 3,96 Proz. MgO, 38,25 Proz. K_2O, 2,70 Proz. Na_2O, 3,74 Proz. Unlösliches, zusammen 101,67, und abzüglich 1,66 für Chlor 100,01 Proz.; in 100 T. Unlöslichem waren vorhanden 82,7 Proz. SiO_2 (in Alkali löslich), 11,8 Proz. SiO_2 und Sand (in Alkali unlöslich), 0,3 Proz. TiO_2, 0,1 Proz. CaO, 2,11 Proz. K_2O und Na_2O, 2,6 Proz. Fe_3O_4, zusammen 99,9 Proz. Betreffs der Anwesenheit von Titan und der Abwesenheit von Tonerde sind noch weitere Untersuchungen im Gange. (Bull. Ass. Chim. *1905*. **22**, 908.)

Die Asche von Zuckerrüben enthält, wie Lippmann zuerst nachgewiesen hat, ebenfalls Titan. λ

Rübenblätter-Trocknung.

Von Gerland.

Trockenanlagen sind rentabel, wo große Mengen Rüben angebaut werden, und liefern ein gutes und wertvolles Futter, obwohl es scheint, daß das Trocknen gerade die kostbaren Protein- und Fettstoffe relativ stärker angreift, während z. B. die Oxalsäure nicht verändert wird und das Trocknen gewisse Grenzen bei der Verfütterung bedingt. Die Unkosten einer Anlage in Dingelbe betrugen 1904 auf 1 Ztr. trockne Ware 1,65 M, also 34 Proz. weniger als noch vor 2 Jahren; hergestellt wurden in 100 Schichten aus 22750 dz grünen Blättern 4080 dz trockne (also 5,6 : 1), und die Zusammensetzung ist im Mittel etwa: 9,25 Proz. Protein, 0,99 Proz. Fett, 46,94 Proz. stickstofffreie Extraktstoffe, 8,60 Proz. Rohfaser, zusammen 65,78 Proz. organ. Substanz, nebst 23,07 Proz. Asche und 11,13 Proz. Wasser. Die Verwertung, auf 1 Ztr. grüne Blätter berechnet, ist: bei frischer Verfütterung 50 Pf, bei Einsäuerung (infolge der großen Verluste) 19 Pf, bei Trocknung 38 Pf, bei Gründüngung 10 Pf. Nimmt man an, daß ein größerer Betrieb $^1/_4$ der Blätter frisch verfüttern kann und $^3/_4$ trocknet, so können (bei 240 dz Blätterernte auf 1 ha) die Erzeugungskosten von 1 dz Rüben um 24,4 Pf vermindert worden, was wirtschaftlich von größter Bedeutung ist. (Bl. Rübenbau. *1905*. **12**, 141.) λ

Die Haarwurzeln der Zuckerrübe.

Von Andrlik.

Verf. macht eine vorläufige Mitteilung über seine einschlägigen mühevollen Untersuchungen und teilt Analysen der Haarwurzeln selbst und ihrer Asche mit. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1905*. **29**, 403.) λ

Rübenschäden in Böhmen 1904.

Von Uzel.

Als Schädiger der Rübe traten auf: Runkelfliege, Milbenspinne, Erdflöhe, Blattläuse, Erdraupen, Drahtwürmer, Larven des Aas- und Moosknopfkäfers, Nematoden. Von Infektionskrankheiten waren bemerklich: Rotfäule, Mosaik- und Weißblättrigkeit, Herz- und Trockenfäule. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1905.* **29**, 399.) λ

Über Wurzelbrand.

Von Gonnermann.

Für die Hauptursache dieser Krankheit hält Verf. Mikroben, die sich im eigentlichen Rübensamen vorfinden; die Bodenbeschaffenheit soll nur sekundär einwirken. Bestimmte Beweise seiner Ansicht erhofft er noch zu erbringen. (Bl. f. Rübenbau *1905.* **12**, 131.)

Nach den umfassenden Forschungen und Erfahrungen anderer Forscher, namentlich Hollrungs, den Verf. nur ganz kurz erwähnt, ist „Wurzelbrand" ein Sammelname für die verschiedensten Krankheitszustände, betreffs derer in erster Linie die Bodenbeschaffenheit in Frage kommt, während Infektionen erst durch Mängel, die diese aufweist, von entscheidender Bedeutung werden. λ

Über verschiedene Grade der Ausnützung von Pflanzennährstoffen. Von O. Loew und K. Aso. (Bull. Coll. Agr. Tokyo Univers. *1905.* (VI) **4**, 335.)

Über den nachteiligen Einfluß eines Überschusses von Kalk auf den Boden. Von S. Suzuki. (Bull. Coll. Agr. Tokyo Univers. *1905.* (VI) **4**, 347.)

Ist die Ausnutzbarkeit der Knochenaschenphosphorsäure durch Gegenwart von Gips erhöht? Von J. Katayama. (Bull. Coll. Agr. Tokyo Univers. *1905.* (VI) **4**, 353.)

Über das Blühen von Bambus. Von O. Loew. (Bull. Coll. Agr. Tokyo Univers. *1905.* (VI) **4**, 365.)

Über Kainitdüngung. Von S. Suzuki. (Bull. Coll. Agr. Tokyo Univers. *1905.* (VI) **4**, 405.)

Ist Keimung auch in Abwesenheit von Luft möglich. Von T. Takahashi. (Bull. Coll. Agr. Tokyo Univers. *1905.* (VI) **4**, 439.)

7. Pharmazie. Pharmakognosie.

Kaiser-Borax.

Von F. Zernik.

Der mit so enormer Reklame angepriesene sogen. „Kaiser-Borax" erwies sich als ein den Anforderungen des Arzneibuches genügender Borax. Er ist in nichts verschieden von dem in jeder Apotheke vorrätigen offizinellen Borax. (Apoth.-Ztg. *1905.* **20**, 382.) *s*

Über Naphthalan.

Von Kupzis.

Naphthalan ist ein mittels Seife hergestelltes Produkt aus der Naphtha von Jelisawetpol und hat in letzter Zeit eine recht große Verbreitung gefunden. Bis vor kurzem wurde aller im Jelisawetpolschen Gouvernement hergestellte Naphthalan nach Magdeburg gesandt, wo die Fabrikanten den Preis bis auf 2 Rbl. für 1 Pfd. steigerten, obgleich der Preis für die rohe Naphthalan-Naphtha einige Jahre zurück 15 bis 20 Kop. für 1 Pud betrug. Verf. hebt den Umstand besonders hervor, daß das Präparat, welches in der Nähe von Tiflis hergestellt wird, nur aus dem Auslande bezogen werden kann. In der ersten Zeit war es freilich auch auf der Fabrik erhältlich, fand aber, trotzdem es von einer Reihe russischer Ärzte als brauchbar anerkannt wurde, in Rußland wenig Anwendung. Jetzt aber, wo es ins Ausland geht und dort viel Reklame gemacht wird, ist es in Rußland verbreitet und das russische Produkt muß aus dem Auslande bezogen werden. Das vom Verf. untersuchte käufliche Naphthalan enthält 5—6 Proz. Seife. Bei der Untersuchung der rohen Naphthalan-Naphtha, ohne Zusatz von Seife, ergab es sich, daß weiße Eiterkokken von einer 5-proz. Emulsion in 24 Std. abgetötet werden. Die antiseptischen Eigenschaften des Naphthalans beruhen auf der Gegenwart von im Alkohol löslichen Naphthensäuren und Phenolen. Zum Neutralisieren von 100 g Naphthalan-Naphtha wurden 126 ccm $\frac{n}{10}$-Natronlauge verbraucht, während die Naphtha von Bibieibat und Balachani gewöhnlich nur 25 ccm und die von Grosni 40—50 ccm beansprucht. Durch Zusatz von Seife werden die antiseptischen Eigenschaften des käuflichen Naphthalans herabgesetzt, da die Seife freies Alkali enthält, wodurch die Säuren und Phenole neutralisiert werden. Rationeller wäre es zur Erlangung einer festen Konsistenz einer natürlichen Naphthalan-Naphtha, nicht einen Zusatz von Seife, sondern von $2\frac{1}{2}$—3 Proz. stearinsaurem Natrium zu machen. Das spezifische Gewicht der Naphthalan-Naphtha beträgt 0,960 und hat alle Eigenschaften eines hochsiedenden Schmieröles. Niedrig siedende Produkte wie Benzin, Kerosin und niedrig siedendes Schmieröl, sowie Paraffin sind nicht vorhanden. Eine Naphtha dieses Typus ist im Kaukasus nicht selten, doch wird sie nicht in großen Mengen angetroffen und hat daher für die Petroleumfabrikation keine Bedeutung, und zur Herstellung von Schmieröl ist ihre Menge zu gering. Aus einigen Mustern von Naphtha aus der Umgegend von Tiflis, des Jelisawetpolschen Gouvernements und des Dagestangebietes stellte Verf. auf folgende Weise Naphthalan her. Die Naphtha wurde im Vakuum erhitzt, damit etwa vorhandene leicht flüchtige Bestandteile abdestillierten und der Rückstand trotzdem keinen brenzlichen Geruch des Masut erhält; der Rückstand hat ein spezifisches Gewicht von 0,94—0,97, in ihm wurden 6—8 Proz. vollständig neutraler Seife oder $2\frac{1}{2}$—3 Proz. stearinsaures Natrium gelöst. Hierdurch wurde ein Produkt erhalten, das dem käuflichen Naphthalan in physikalischen und chemischen Eigenschaften gleich ist. Jede Naphtha, die frei von Benzin und Kerosin ist, enthält Naphthensäuren, und die Wirkung beruht grade hierauf und nicht auf den Kohlenwasserstoffen. Zur Herstellung von Naphthalan müssen die rohen Naphtha, welche von flüchtigen Anteilen befreit sind, oder die ungereinigten Schmieröle benutzt werden, aber nicht die gereinigten hochsiedenden Schmieröle, denn diese sind durch die Fabrikation von Säuren und Phenolen bereits vollständig befreit. (Farmaz. Journ. *1905.* **44**, 527.) *a*

Verwendung des fetten Senföles zu pharmazeutischen Zwecken.

Von P. Fahlberg.

Verf. empfiehlt es als vorzüglich geeignet zur Darstellung von Linimentum ammoniatum und Linim. ammon. camphoratum. Beide Linimente verdicken nie, sondern zeigen noch nach Wochen dieselbe Konsistenz. Ferner läßt es sich vorzüglich verwerten zur Darstellung von Seifenspiritus und flüssigen Seifen, die vollkommen klar bleiben. (Pharm. Ztg. *1905.* **50**, 390.) *s*

Citron-Tabletten.

Von Aufrecht.

Die von G. Stambach in Kolmar in den Handel gebrachten Tabletten sollen angeblich als wirksamen Bestandteil Paraphthalein enthalten und als blutreinigendes, abführendes Mittel dienen. Die Untersuchung des Verf. ergab Phenolphthalein 15, Kakao 15, Zucker 70 Proz., außerdem geringe Mengen von Menthol und Vanilin. (Pharm. Ztg. *1905.* **50**, 397.) *s*

Thermiol.

Von F. Zernik.

Unter diesem Namen bringt die Chem. Fabrik Th. Schuchardt in Görlitz eine 25-prozentige wässerige Lösung von phenylpropiolsaurem Natrium in den Handel. Das Mittel soll zur Inhalation bei Kehlkopf- und Lungentuberkulose Anwendung finden. Identitätsreaktion: wird 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure mit 1 ccm Thermiol überschichtet, so entsteht an der Berührungsfläche eine braune Zone; beim Mischen und nachfolgenden gelinden Erwärmen färbt sich das Gemisch erst braun, dann grün unter Gasentwickelung, Abscheidung öliger Tropfen und Geruch nach Bittermandelöl. Die aus dem Thermiol durch verdünnte Salzsäure abgeschiedene Phenylpropiolsäure muß nach dem Auswaschen und Trocknen bei 136—137° schmelzen. (Apoth.-Ztg. *1905.* **20**, 382.) *s*

Über Alkaloidbestimmungen für die neue österreichische Pharmakopöe.

Von G. Fromme.

Verf. bemängelt verschiedene, für die neue österreichische Pharmakopöe vorgesehene Methoden der Alkaloidbestimmungen und gibt die an, welche sich nach seiner Erfahrung als die zur Zeit empfehlenswertesten erwiesen haben. (Pharm. Zentralh. *1905.* **46**, 367.) *s.*

Die Alkaloide des Krautes von Corydalis cava.

Von O. Haars.

Die Untersuchung führte zu dem Endergebnis, daß das Kraut von Corydalis cava außer amorphen Basen von den bekannten Corydalisalkaloiden nur Bulbocapnin enthält und zwei bisher nicht aufgefundene Basen der Formel $C_{21}H_{21}NO_8$ und $C_{21}H_{23}NO_7$. Diese beiden Basen sind noch nicht genau charakterisiert, und Verf. hat deshalb auch noch keine Namen für sie gewählt. — Protopin hat sich im Kraute von Corydalis cava auch nicht auffinden lassen. (Arch. Pharm. *1905.* **243**, 161.) *s*

Über ätherisches Birkenknospenöl. Von H. v. Soden und Fr. Elze. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 1638.)

Bemerkungen über Cannabis indica. Von E. M. Holmes. (Pharm. Journ. *1905.* **74**, 550.)

Über einen weißen Perubalsam. Von A. Hellström. (Arch. Pharm. *1905.* **243**, 218.)

Prüfung der Kresolseifenlösungen. Von O. Schmatolla. (Pharm. Ztg. *1905.* **50**, 410.)

Erprobte Vorschriften zu Eisenflüssigkeiten. Von W. Bruns. (Pharm. Ztg. *1905.* **50**, 411.)

Über den sogen. Balsam von Honduras. Von A. Tschirch. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. *1905.* **43**, 238.)

Über einen neuen Dampf- und Druckperkolator. Von W. Lenz. (D. pharm. Ges. Ber. *1905.* **15**, 136.)

Über die Extraktion unter Anwendung von Druck. Von W. Bruns. (D. pharm. Ges. Ber. *1905.* **15**, 143.)

8. Physiologische, medizinische Chemie.

Beiträge zur Kenntnis der Blutfermente.

Von Adolf Jolles und Moritz Oppenheim.

Die Mitteilung beschäftigt sich mit der Katalase, d. h. demjenigen Enzym, welches die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd bewirkt. Zu dessen Bestimmung wird eine Probe frisch entnommenen Blutes in geeigneter Verdünnung mit 1-proz. Wasserstoffsuperoxydlösung stehen gelassen, dann mit Jodkalium und Schwefelsäure versetzt, worauf das durch unzersetztes Wasserstoffsuperoxyd ausgeschiedene Jod nach Zusatz von Stärkekleister mit Natriumhyposulfitlösung titriert wird. Es werden hierbei keine absoluten Werte, sondern nur relative erhalten, die nur dann konstant sind, wenn das Verhältnis der Menge Blutlösung zu jener der Wasserstoffsuperoxydlösung ein konstantes ist. Durch Zusatz von Säure werden die Werte der Zersetzung erheblich herabgemindert, durch Lauge nicht beeinflußt. ½-stünd. Erwärmen der Blutlösung auf 70° vermindert ihre Zersetzungskraft, und Kochen hebt sie ganz oder nahezu vollständig auf. Auch Temperaturerniedrigung vermindert die Menge des zersetzten Wasserstoffsuperoxyds. Arterielles und venöses Blut zeigten keine Unterschiede, wohl aber war Blutlösung, die längere Zeit gestanden hatte, weit weniger wirksam als frische. Essigsäure, Alkohol, Phenol und auch Borsäure beeinflussen die Zersetzungskraft wenig, Chlornatrium und Chloroform gar nicht; Sublimat und Salicylsäure üben dagegen eine stark hemmende Wirkung auf die Katalasen aus. Ferner hemmen Chlorzink und Fluornatrium bedeutend, Kupfersulfat wenig, Zinnchlorür hebt die Zersetzung vollständig auf. In Äther ist das Enzym nicht löslich. Blutserum vermag Wasserstoffsuperoxyd nicht zu zerlegen, wirkt aber nicht hemmend auf das den roten Blutkörperchen anhaftende Enzym. Die Menge des von dem Blute verschiedener gesunder menschlicher Individuen unter gleichen Bedingungen zersetzten Wasserstoffsuperoxyds schwankt innerhalb nicht zu weiter Grenzen, zwischen 18,58 und 30,85 g für 1 ccm, der mittlere Wert ergab sich zu etwa 23. Aus einer Anzahl Untersuchungen in pathologischen Fällen scheint hervorzugehen, daß bei Krankheiten das Zersetzungsvermögen des Blutes für Wasserstoffsuperoxyd erheblich herabgesetzt sein kann, und daß besonders Tuberkulose, Nephritis und Karzinom in dieser Richtung sich geltend machen. Von verschiedenen Tierarten zeigen Amphibien eine niedrigere Wasserstoffsuperoxydzahl als der Mensch, Wassertiere eine äußerst geringe. Zu erwähnen ist noch, daß Kohlenoxyd- oder Kohlensäuregehalt des Blutes seinen Zersetzungswert nicht beeinträchtigt. Im Laufe der Untersuchung hat sich ferner ergeben, daß die Menge des unzersetzten Wasserstoffsuperoxyds ebenso gut mit Permanganat wie jodometrisch ermittelt werden kann. (Virchows Arch. *1905*. **180**, 185.) *sp*

Über die Möglichkeit, isolierte Eiweißkörper bezw. eiweißhaltige Flüssigkeiten, welche aus einem und demselben Organismus stammen, durch die Präzipitinreaktion zu differenzieren.

Von G. Forssner.

Diese Möglichkeit ist durch zwei Umstände gegeben. Die Eiweißsubstanzen einzelner Organe reagieren stärker als die anderer gegen Immunserum, das durch Injektion eben dieses Organes erzeugt wurde. Ferner zeigt die eingehende Prüfung solcher Immunsera mehrfach das Vorhandensein von Partialpräzipitinen, so daß ein Teil derselben zwar durch alle Eiweißkörper des betreffenden Organismus abgesättigt werden kann, ein weiterer durch die Eiweißkörper mehrerer Organe, der Rest aber nur durch die des zur Injektion verwendeten Organs. (Münchener med. Wochenschr. *1905*. **52**, 892.) *sp*

Über die Wirkung des Uresins auf Harnsäure und ihre Salze.

Von L. L. Sspaski.

Aus der Arbeit ergab sich, daß das Urotropin den Stickstoffwechsel nicht beeinflußt und auf Harnsäure nur als Lösungsmittel wirkt, während unter dem Einfluß von Zitronensäure, Urotropincitrat, Lithiumcitrat und Uresin der Stickstoffwechsel geändert und die Menge der durch den Harn abgeschiedenen Oxalsäure vergrößert wird. Hierbei kann als wahrscheinlich angenommen werden, daß die Vermehrung der Oxalsäure auf Rechnung der Harnsäure geschieht. Als geeignetstes Mittel muß Uresin angesehen werden, dessen Vorzüge darin bestehen, daß es beständiger ist als Urotropincitrat und weniger hygroskopisch als Lithiumcitrat. (Russki Wratsch. *1905*. **4**, 424.) *a*

Über den therapeutischen Wert des Antitoxins im Antidiphtherieserum.

Von L. Cruveilhier.

Der therapeutische Wert des Serums könnte außer vom Antitoxingehalte, der bei der üblichen Wertbestimmung allein in Betracht gezogen wird, auch durch die außerdem darin vorhandenen Substanzen bedingt sein. Um diese Frage zu lösen, hat Verf. mit Sera von verschiedenem Antitoxingehalte vergleichende Versuche an Tieren inbezug auf Schutz- und Heilwirkung angestellt. Dabei zeigte sich, daß an Antitoxineinheiten ärmere Sera verhältnismäßig viel stärker wirkten als die antitoxinreichen. Der bisherige Prüfungsmodus ist daher nicht maßgebend, es muß vielmehr der Wert der Sera durch therapeutische Versuche am Tier festgestellt werden. (Ann. de l'Institut Pasteur *1905*. **19**, 249.) *sp*

Zur Schutzimpfung gegen Typhus.

Von R. Bassenge und Martin Mayer.

Die bisher verwendeten Impfstoffe, wesentlich Suspensionen abgetöteter Bakterien, rufen sehr starke lokale und allgemeine Störungen im Organismus hervor. Die Verf. versuchten, um diese Nebenwirkungen auszuschalten, die Immunisierung mit einem Impfstoff, der gemäß der früher von Brieger und Mayer veröffentlichten Methode durch Schütteln der lebenden Bakterien mit destilliertem Wasser gewonnen war. Die Ausschüttelung wurde keimfrei filtriert und vermochte in der Tat nach Injektion im menschlichen Körper die Bildung von Schutzstoffen hervorzurufen. Der Impfstoff ist klar, gelblich, etwas opaleszierend und frei von Suspensionen, so daß die Reinheit leicht, selbst von Laien, kontrolliert werden kann. Er ist haltbar und genau dosierbar. Die durch seine Injektion hervorgerufene lokale und allgemeine Reaktion ist auf ein durchaus erträgliches Maß beschränkt. Einmalige Injektion des genügend konzentrierten Impfstoffes ruft in hohem Maße die Bildung bakteriolytischer Stoffe hervor, die noch nach längerer Zeit (6 Mon.) nachgewiesen werden konnten. (D. med. Wochenschr. *1905*. **31**, 697.) *sp*

Experimentelle Untersuchungen über das Adrenalin.

Von B. Wolownik-Charkow.

I. Die Glykosurie nach Adrenalin. Die Lebern von mit Adrenalin behandelten Kaninchen zeigten sich viel ärmer an Glykogen als die der Kontrolltiere. Verfütterung von Lävulose oder Rohrzucker zugleich mit Adrenalindarreichung läßt nur ausnahmsweise geringe Mengen Lävulose im Harn erscheinen, meist tritt auch in diesen Fällen nur Dextrose auf. Beides spricht für den hepatogenen Ursprung der Adrenalinglykosurie. Durch Spermin läßt sich diese Glykosurie insofern beeinflussen, als ihr Eintritt verzögert wird; eine Verminderung der Ausscheidung von Zucker scheint hingegen nicht mit Sicherheit dadurch herbeigeführt zu werden. II. Die Beeinflussung der Temperatur durch Adrenalin. Die Herabsetzung der Temperatur nach Adrenalin konnte Verf. feststellen, wenn auch nicht so regelmäßig und in so hohem Grade, wie Poehl angibt. Sie zeigt sich auch nach künstlicher Temperaturerhöhung, besonders nach solcher durch den Wärmestich, während sie bei Fieber durch Bakterieninfektion sehr gering ist. Der Mechanismus dieser Temperaturherabsetzung konnte noch nicht aufgeklärt werden. Jedenfalls ist eine Beeinflussung der Eiweißzersetzung nicht die Ursache, da eine solche durch Stoffwechsel- und Respirationsversuche sich nicht feststellen ließ. Auch der Glykogenschwund scheint nicht, oder wenigstens nicht erheblich, daran beteiligt zu sein, da reichliche Zuckerzufuhr die Herabsetzung nicht aufzuheben vermochte. (Virchows Arch. *1905*. **180**, 225.) *sp*

Zur chemischen Imitation der biologischen Strahlenwirkung.

Von Julius Schlachta.

Die Versuchsergebnisse des Verf. dienen teils als Bestätigung, teils als Ergänzung der Wernerschen Resultate. Ozonosiertes Lecithin enthält Cholin, dieses läßt sich aber bei der üblichen Methode des Cholinnachweises auch aus unverändertem Ovolecithin gewinnen, das im Tierversuche keine gewebsauflösende Wirkung zeigt. Versuche, ob nicht Lecithin auch bei Abwesenheit von Sauerstoff durch Röntgenbestrahlung wirksam gemacht werden kann, sind noch im Gange. Eine, allerdings geringe, Wirksamkeit wurde auch bei Lecithin beobachtet, das längere Zeit hindurch mit Wasser erwärmt war. (Münchener med. Wochenschr. *1905*. **52**, 911.) *sp*

Bakteriolytische und anticytasische Eigenschaften des Kobragiftes.

Von F. Noc.

Das Kobragift besitzt gegenüber vielen Bakterienarten ein mehr oder weniger ausgesprochenes bakterizides Vermögen auf Grund eines Bakteriolysins, das nicht mit dem Cytolysin für tierische Zellen identisch ist, da es in dem Grade der Widerstandsfähigkeit gegen höhere Temperatur deutlich davon verschieden ist. Die Bakterien, selbst die ursprünglich gegen das neue Cytolysin empfindlichsten Arten, vermögen sich an dasselbe zu gewöhnen. Dieses Cytolysin wird durch das Antiserum neutralisiert. Es besitzt ferner die Eigenschaft, das Alexin normaler Sera in wechselnden Verhältnissen zu binden; dieser Umstand erklärt die außerordentliche Vermehrung der Fäulnismikroben, die bei den mit Kobragift getöteten Tieren alsbald nach dem Tode eintritt. (Ann. de l'Institut Pasteur *1905*. **19**, 209.) *sp*

Die Bedeutung der Fettsynthese, Fettphagozytose, Fettsekretion und Fettdegeneration für die Milch- und Kolostrumbildung. Von Julius Arnold. (Münchener med. Wochenschr. *1905*. **52**, 841.)

Über die Alkaleszenz des Blutes bei akuten exanthematischen Infektionskrankheiten. Von M. Kireeff. (Zentralbl. inn. Med. *1905*. **26**, 473.)

Kardiovaskuläre Wirkungen des Dormiols und des Hedonals. Experimentelle Studie. Von A. Mayor. (Bull. gén. de Thérap. *1905*. **149**, 531.)

Betrachtung der Purinbasen des Kotes. Von Oefele. (Pharm. Zentralh. *1905*. **46**, 369.)

Über den Kalkgehalt verschiedener tierischer Organe. Von M. Toyonaga. (Bull. Coll. Agr. Tokyo Univers. *1905.* (VI) **4**, 357.)

Über das Verhalten von Fluornatrium zum Blut. Von M. Toyonaga. (Bull. Coll. Agr. Tokyo Univers. *1905.* (VI) **4**, 361.)

Weitere Beobachtungen über Oxydase. Von K. Aso. (Bull. Coll. Agr. Tokyo Univers. *1905.* (VI) **4**, 371.)

Über das Zusammenwirken normaler und immunisatorisch erzeugter Ambozeptoren bei der Hämolyse. Von Hans Sachs. (D. med. Wochenschr. *1905.* **31**, 705.)

Über Plasmolyse und Turgorregulation der Preßhefe. Von N. H. Swellengrebel. (Zentralbl. Bakteriol. *1905.* [II] **14**, 374, 481.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Über die Sterilisation des Wassers mittels Ozons.

Von W. Diehl.

Die Mitteilung enthält ein reichliches Material über den augenblicklichen Stand der Ozontechnik in ihrer Anwendung für die Wassersterilisation. Ihr sind Zeichnungen von Apparaten und Anlagepläne beigegeben. (Prot. St. Petersb. Polyt. Verein *1904.* 207.) *a*

Untersuchungen über den antiseptischen Wert der gewöhnlichen Seife. Bemerkungen über die Wirkungen der Antiseptika im allgemeinen und über die Biologie des Staphylokokkus.

Von A. Rodet.

Verf. stellte seine Untersuchungen mit einer von überschüssigem Alkali freien Marseiller Seife bei Staphylokokkus und bei dem Eberthschen Bazillus an und konstatierte eine zweifellose antiseptische Wirksamkeit der Seife, besonders gegenüber dem Eberthschen Bazillus. Einem Nährboden zugesetzt, behindert die Seife selbst in schwachen Dosen das Wachstum, ohne allerdings selbst in sehr viel höheren Dosen dasselbe ganz zu unterdrücken. Reine Seifenlösung vermag beide Bakterienarten zu zerstören. Bei 1 Proz. ist sie wenig wirksam, immerhin aber fähig, den Staphylokokkus, oder wenigstens seine empfindlichsten Elemente, in einigen Stunden zu töten, während sie gegen den Eberthschen Bazillus schon innerhalb einiger Minuten bakterizide Wirkung zu entfalten vermag. Bei 5 Prozent ist sie bei weitem wirksamer. Ferner zeigt sich, daß die Wirkung bei höherer Temperatur, bei 35 oder besser noch bei 37°, energischer ist als bei 20—25°. Im Laufe der Untersuchungen wurde die für Bewertung der Antiseptika im allgemeinen wichtige Beobachtung gemacht, daß ein Teil der Bakterienindividuen schon bei niederen Konzentrationen der antiseptischen Wirkung erliegt, während ein anderer noch bei beträchtlich höheren keine Beeinflussung erkennen läßt. Diese Erscheinung tritt besonders beim Staphylokokkus sehr deutlich hervor und bringt Verf. zu der Vermutung, daß diese Bakterienart eine besondere, inbezug auf Resistenz den Sporen anderer Arten entprechende Lebensform bilden kann. Die verschiedene Resistenz der einzelnen Individuen beeinträchtigt ferner den Wert zahlenmäßiger Angaben über Konzentration und Wirkungszeit der verschiedenen Antiseptika. (Rev. d'Hygiène *1905.* **27**, 301.) *sp*

Eine vergleichende Studie von 66 Varietäten in Milch aufgefundener gasbildender Bakterien.

Von F. C. Harrison.

Die aufgefundenen Arten gehörten sämtlich zu einer großen Gruppe, die sich durch folgende Besonderheiten auszeichnet: Kurze bis mittellange Stäbchen, einzeln oder paarweise liegend, selten in Ketten, mit abgerundeten Enden, häufig mit ausgesprochener Körnung, ungleichmäßig färbbar, Gram-negativ, auf allen gewöhnlichen Nährböden gut bei Zimmertemperatur, aber noch besser bei 37° wachsend, Gelatine nicht verflüssigend, saure Reaktion und meist Koagulation in der Milch hervorrufend, fakultativ anaerob, Nitrate reduzierend, Laktose und Glykose, häufig auch Saccharose vergärend. Einige Varietäten waren typische B. coli, andere typische B. lactis aerogenes, die übrigen bildeten alle Stufen von Übergängen zwischen diesen beiden Endformen. Es werden danach 7 Untergruppen und bei einigen von diesen wieder Unterabteilungen unterschieden. Die Neutralrotreaktion erwies sich als ungeeignet zur Trennung der Glieder der Coligruppe. Einige Varietäten zeigten sich unfähig, bei 4,4° C. zu wachsen. Die Agglutinationsprobe hatte nur beschränkten Wert für die Unterscheidung nahestehender Arten von B. coli und B. lactis aerogenes. Bei einigen Arten konnte das Gasbildungsvermögen durch mehrere Passagen durch sterilisierte Milch erheblich gesteigert werden. Die Zahl gasbildender Keime in der eingelieferten Milch war oft sehr groß, häufig über 1 Mill. in 1 ccm. Der Prozentgehalt inbezug auf die Gesamtbakterienmenge wechselte von weniger als 1 Proz. bis zu 34,3 Proz. Diese Organismen entstammten wahrscheinlich dem Dung, von Fliegen und in 2 Beispielen auch dem Euter der Kühe, welche nicht mastitiskrank waren. B. acidi lactici (Esten) verzögerte das Wachstum der Gasbildner. Einige von diesen produzierten in der Milch einen Geruch, der von den Käsemachern als „gashaltig" bezeichnet wird, andere einen entschiedenen „Kuh"-Geruch. Der Geschmack von Milch, die solche Bakterien enthielt, war sehr unangenehm. Gasbildende Bakterien machten in der Käserei den Käse fleckig und farbigen Käse „scheckig", letzteres wahrscheinlich infolge der Bleichwirkung der gebildeten Gase. „Gashaltiger" Käse ließ sich auch durch Lagern bei 4,4° C. nicht verbessern. Wenn man pasteurisierten Rahm mit Kulturen verschiedener gasbildender Bakterien reifen ließ, ergab sich Butter von bitterem unangenehmem Geschmack. (Zentralbl. Bakteriol. *1905.* [II] **14**, 359, 472.) *sp*

Über Spirochaetenbefunde im Lymphdrüsensaft Syphilitischer.

Von Fritz Schandinn und Erich Hoffmann.

Mit Hülfe der Giemsaschen Eosin-Azurmischung lassen sich sehr zarte äußerst schwierig färbbare Spirochaeten zur Anschauung bringen, die als Sp. pallida bezeichnet werden zum Unterschiede von der als Sp. refringens bezeichneten gröberen dunkel färbbaren Form. Sp. pallida ist im Leben sehr schwach lichtbrechend, lebhaft beweglich, spiralig gewunden, lang fadenförmig, an den Enden zugespitzt, 4—14 μ lang und höchstens bis $^1/_4$ μ breit. Die Windungen, 6—14 an der Zahl, sind sehr eng und steil, korkzieherartig. Diese Spirochaete wurde in dem mittels Pravazspritze gewonnenen Lymphdrüsensafte geschwollener Leistendrüsen in acht Fällen unzweifelhafter Syphilis aufgefunden. Doch enthalten sich die Verf. bislang noch eines Urteils über die ätiologische Bedeutung. (D. med. Wochenschr. *1905.* **31**, 711.) *sp*

Über die sogenannten „Schwefelkörnchen", die man bei der Familie der „Beggiatoaceae" antrifft. Von Andrea Corsini. (Zentralbl. Bakteriol. *1905.* [II] **14**, 272.)

Über hämophile Bazillen. Von Carl Klieneberger. (D. med. Wochenschr. *1905.* **31**, 584.)

Die Bakterienbefunde bei Scharlach und ihre Bedeutung für den Krankheitsprozeß. Von G. Jochmann. (Z. klin. Med. *1905.* **56**, 316.)

Der Anteil der Biochemie an der Abwässerreinigung; die Bakteriolyse von Peptonen und Nitraten. Von St. de M. Gage. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1905.* **27**, 327.)

Über die Bakterien der Milch und die Sterilisation des Kumys und Kefir. Von J. M. Lurge. (Pharm. Journ. *1905.* **44**, 507.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Temperaturen im Erdinnern.

Von James Stirling.

Verf. hat in den Gruben von Bendigo (Victoria) in der „180 Grube" Messungen der Temperatur bis zu 3250 Fuß gemacht, er fand, daß in einer Tiefe von 454 Fuß die Temperatur für je 100 Fuß um 1° F. (= 0,555° C.) zunahm, bei 1294 für je 182, bei 1750 für je 173, bei 2295 für je 152, bei 2701 für je 137, bei 3110 für je 110, bei 3250 Fuß für je 111 Fuß; im Mittel also nimmt für je 135 Fuß die Temperatur um 1° F., oder für 243 Fuß um 1° C. zu. Die Untersuchungen sollten zur Entscheidung der Frage dienen, bis zu welcher Tiefe der Bergbau betrieben werden könnte. Die Schwierigkeiten für einen Abbau in sehr großen Tiefen liegen seiner Ansicht nach weniger in Förderungsschwierigkeiten als in dem ungeheuren Druck und der Temperatur. Er gibt noch folgende Zusammenstellung: Zur Erhöhung der Temperatur um 1° C. sind erforderlich auf den Gruben:

Calumet & Hecla (Agassiz)	402,6 Fuß,
Bendigo (180 Grube) (Stirling)	243 „
Maldons (Jenkins)	145 „
Ballarat „	144 „
Bendigo „	139 „
Someurty	118 „
Schladebach	114 „
Pittsburg	111 „
Spirenberg	105 „
Ruhrgruben	92 „
Saargruben	90 „

Der Durchschnitt ist 154,5 Fuß. Verf. meint, der für die Mehrzahl europäischer und amerikanischer Gruben giltige Durchschnitt von 108 Fuß für 1° C. treffe jedenfalls für die Verhältnisse in Victoria nicht zu. (Eng. and Min. Journ. *1905.* **79**, 745.) *u*

Zinn in Kalifornien.

Von H. E. West.

Verf. beschreibt das Zinnvorkommen von Temescal in Süd-Kalifornien, bekannt unter dem Namen San Jacinto Zinngruben. Die Ausbeutung wurde 1889—92 und 20 Jahr früher schon einmal versucht. Auf dem San Jacinto-Gebiet sind rund 70 Adern, die zinnhaltig sein sollen, bekannt, Abbau fand aber nur an einer Stelle statt, dem Cojalco-Gang. Das Gestein ist ein grobkristallinischer saurer Granit. 1890 wurde ein 5-stempeliges Pochwerk und ein kleiner Flammofen aufgestellt. Man gelangte zu täglichen Förderungen von 40—50 t, plötzlich wurde das Vorkommen aber nach unten ärmer und gab kein Zinn mehr. Das Erz enthielt rund 5 Proz. Schwarzzinn; bei der Aufbereitung wurden vielleicht 70 Proz. des Metalles in den Konzentraten gewonnen, die kaum mehr als 55 Proz. Zinn enthielten. In einem mit Öl geheizten Ofen wurde das Anreicherungsprodukt reduziert. Im ganzen sind vielleicht 7000 t Erz verarbeitet worden, die rund 100—125 t Blockzinn ergeben haben. (Eng. and Min. Journ. *1905.* **79**, 853.) *u*

Der Clinton-Hämatit.

Von Edwin C. Eckel.

Nordamerika erzeugt rund 35 Mill. t Eisenerze, dazu liefert der Obere See 76 Proz., dann folgt der Clinton-Distrikt mit 9,6 Proz. Diese Hämatitlager von Clinton sind die bedeutendsten Eisenerzlager der östlichen Staaten; sie ziehen sich von New York bis Alabama. Früher verarbeitete man diese Erze in New York und Pennsylvanien, jetzt gehen sie hauptsächlich in den Birmingham-Distrikt nach Alabama. Die Lager sind auch geologisch dadurch interessant, daß sie das einzige Beispiel für Erzlager in Sedimentärgesteinen sind, die sich gleichzeitig mit den Gesteinen gebildet haben, die sie umschliessen. Bei der Lagerung wechseln immer Schiefer- und Kalkschichten mit Lagen von Eisenerzen. Die beiden Erzschichten sind aber von einander durchaus verschieden in Aussehen, Zusammensetzung und Ursprung. Das obere Erzlager ist das sogen. Fossilienerz, das untere Oolithisches Eisenerz. Die chemische Zusammensetzuug der beiden Erzsorten ist die folgende: a) Fossilerz, b) oolithisches Erz: SiO_2 a) 8,71 Proz., b) 16,82 Proz. Al_2O_3 3,67 bezw. 3,54 Proz., Fe_2O_3 30,24 bezw. 46,04 Proz., CaO 20,64 bezw. 9,96 Proz., MgO 7,84 bezw. 3,41 Proz., P_2O_5 0,75 bezw. 1,29 Proz., SO_3 0,15 bezw. 0,20 Proz., CO_2 24,78 bezw. 13,62 Proz. Das Fossilerz enthält viel Kalk- und Magnesiumcarbonat, das oolithische mehr Kieselsäure. C. H. Smith nimmt an, daß die oolithischen Erze durch einen Niederschlag von Eisen, welcher in Lösung durch Tagewässer zugeführt wurde, um Sandkörner in einem geschlossenen Bassin entstanden sind. Die Fossilerze entstanden zum Teil in ähnlicher Weise, zum Teil durch Ersatz des Kalkes durch Eisen. Die Clintonlager sind primären Ursprungs. Verf. gibt noch eine Anzahl Analysen. (Eng. and Min. Journ. *1905*. **79**, 897.) *u*

Über einen Brasil-Monazitsand aus Bahia.

Von Friedr. Kratzer.

Brasilien deckt heute $^3/_4$ des Weltbedarfs an Monazit, daneben kommt nur noch Nord- und Süd-Carolina in Betracht. Die ergiebigsten Monazitvorkommen liegen in Brasilien an der Küste und über diese Strandregion verfügt die Zentralregierung, welche die ausschließliche Konzession zur Monazitgewinnung 1902 einer deutschen Firma übertragen hat. Verf. beschäftigt sich nun näher mit einem Monazitsand von Curumuchatiba im Distrikt Prado, südlich von Bahia. Dort kommt ein 2—3 km langer Streifen vor, welcher bei Hochflut immer überschwemmt wird. Dieser Sand bildet aber keine anhaltenden Schichten, sondern nur Anhäufungen sehr verschiedener Mächtigkeit und Reinheit. Der mit Hand gewonnene Sand wurde früher nur durch eine Behandlung in Waschschüsseln aus Eisenblech angereichert, jetzt geht man zu Waschrinnen und Setzkästen über. Die Korngröße beträgt 0,1—0,3 mm, die Hälfte des Rohsandes besteht aus Monazitbestandteilen, die andre Hälfte aus Zirkon, Granat und Quarz. Die schwarzen Körnchen hält Verf. für Staurolith, Orthit oder Thorit, die gelben und honigbraunen Körnchen sind reiner Monazit. Durch Bestimmung der Phosphorsäure gelangt Verf. zu der Annahme, daß im Rohsande ungefähr $^1/_3$, im angereicherten Produkte $^1/_2$—$^3/_4$ reinen Monazites sich befinden. Der Rohsand wäre also schon reicher wie anderer, der nur 5 Proz. Monazit enthalten soll, aber bis auf 80—85 Proz. angereichert wird. Monazit ist ein autigener Bestandteil kristallinischer Gesteine, wie Granit, Pegmatit, Gneis, Porphyr usw. (Österr. Ztschr. Berg.- u. Hüttenw. *1905*. **53**, 231.) *u*

Über den Ursprung des Goldes am Witwatersrand. Von Fred. Hatsch und S. Corstorphine. (Österr. Ztschr. Berg- und Hüttenwesen *1905*. **53**, 236.)

Die Mesabi-Eisenerz-Zone. Von D. Woodbridge. (Eng. and Min. Journ. *1905*. **78**, 892.)

12. Technologie.

Beitrag zur Aufklärung des Knallquecksilberprozesses.

Von L. Wöhler und K. Theodorovits.

Lignon, das Stahlschmidt[7]) statt Alkohol zur Darstellung des Knallquecksilbers verwendete, ist im Rohzustande ein nur wenig wertvolles Abfallprodukt und erschien von einiger Bedeutung für die Knallquecksilberfabrikation, weil Alkohol für diese Zwecke erst mit Tieröl verunreinigt wurde, und das so erhaltene Fulminat dann so verunreinigt ist, daß es sich zur mechanischen Füllung von Sprengkapseln mit den üblichen Füllmaschinen als unbrauchbar erwies. Der Versuch jedoch, aus Rohlignon Knallquecksilber darzustellen, ergab nur eine sehr unbedeutende Ausbeute, und dies erklärt sich aus der größeren Menge darin enthaltenen Methylalkohols, der nach Versuchen von Dumas, Peligot und Stahlschmidt (a. a. O.) kein Fulminat erzeugt. Da Dimethylacetat Knallquecksilber bildet, während der durch Verseifung daraus neben Aldehyd entstehende Methylalkohol kein Fulminat bildet, so liegt es nahe, im Aldehyd die Ursache der Entstehung zu erblicken. Bei Ersatz der Methyl- durch Äthylgruppen steigt die Ausbeute, weshalb man denn auch reinen Acetaldehyd verwendete. Paraldehyd und Metaldehyd verhalten sich völlig analog, da in der sauren Lösung ihrer Einwirkung Spaltung in Aldehyd vorausgeht. Für die Bildung der Knallsäure ist eine dicarbone Kette erforderlich, ferner wurde festgestellt, daß beim Fehlen der Methylgruppe im Alkohol, in Acetalen, im Aldehyd und seinen Polymeren kein Knallquecksilber entsteht. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1345). *γ*

[7]) Pogg. Ann. *1860*. 20, 547.

Der Einfluß von Si-Stoff-Zusatz auf die Verbesserungsfähigkeit von Portlandzementen im Vergleich zu Traßmehl und Infusorienerde.

Von H. Burchartz.

Die Untersuchungen über den Einfluß des Si-Stoff-Zusatzes (der Si-Stoff ist ein Abfallprodukt der Alaunerzeugung und besteht hauptsächlich aus löslicher, verbindungsfähiger Kieselsäure) auf die Verbesserung von Portlandzement im Vergleich zu Traßmehl und Infusorienerde wurden vom Verf. auf Antrag des Kgl. Ingenieur-Komitees zu Berlin unternommen. Das Ergebnis dieser fast 5 Jahre währenden Prüfungen wird ausführlich vom Verf. angegeben und ist kurz folgendes. Wenn man von der Festigkeitserhöhung bei Seewasserlagerung in der festen Mischung absieht, so ist die Zusatzwirkung des Si-Stoffes doch derartig, daß der Zusatz bei Lufterhärtung bis zu etwa 20 Proz. in fetten Mischungen und im Falle feuchter Lagerung oder völliger Wasserlagerung selbst bis zu $33^1/_3$ Proz. in Mischungen betragen kann, unbeschadet der Festigkeit. In fetter Mischung wirkt Traßmehl weniger günstig als Si-Stoff, in magerer Mischung jedoch für alle 3 Erhärtungsarten in gleich günstiger Weise. Am geringsten ist die Wirkung der Infusorienerde. Ebenso ließ sich aus den Ergebnissen schließen, daß, da infolge gleicher Korngröße der 3 Zusatzstoffe die Verschiedenheit der Ergebnisse keine physikalische sein kann, die verschiedene Wirkung auf die Erhärtung auf chemische Vorgänge zurückzuführen ist. (Mitteil. des Kgl. Mat. Prüf. Amt. *1904*. **21**, 220.) *ϑ*

Über die Untersuchung und Bewertung von Gaskohlen.

Von Edwards.

Um den Wert einer Kohle von dem Gesichtspunkt des Gasfachmannes aus zu bestimmen, erkennt Verf. nur 2 Untersuchungsmethoden durch Vergasung an; die eine im kleinen Maßstabe mit eisernen Retorten, ohne Teervorlage, Wäscher und Exhaustoren, die andere vollkommen dem Großbetriebe angepaßt mit einem Ofen mit mindesten 6 Retorten; von dem erzeugten Gase wird in einem bestimmten Verhältnisse das nötige Quantum zur Untersuchung in kleine Gasbehälter abgesaugt. Nach Erörterung der beiderseitigen Nachteile und Vorzüge dieser Methoden entscheidet sich Verf. für die erstere wegen der Schnelligkeit, mit der sie Resultate liefert. Verf. beschreibt die Einrichtung und Arbeitsweise einer derartigen Versuchsanstalt. Eine besondere Kondensation durch Wasserkühlung findet darin nicht statt; der Teer bleibt in beständiger Berührung mit dem Gas und setzt sich allmählich ab. Einen Wäscher hält Verf. für überflüssig. Den gezogenen Koks breitet er entweder auf einer großen eisernen Platte aus und läßt ihn an der Luft abkühlen, oder er füllt ihn in einen kleinen eisernen mit luftdicht schließendem Deckel versehenen Kasten. Zum Schluß gibt Verf. an, wie er den Wert einer Kohle aus der Gasausbeute und der Leuchtkraft des Gases berechnet. (Journ. gaslight. *1905*. **57**, 169.)

In der Lösung der Frage, wie man auf die zweckmäßigste Art und Weise auf dem Wege der Vergasung den Wert einer Gaskohle bestimmt, ist Edwards nicht besonders glücklich gewesen. Man kann sich nicht energisch genug gegen eine Anlage im Sinne des Verf. wehren. Zunächst muß unter allen Umständen darauf gehalten werden, daß eine Versuchsanlage einigermaßen den Bedingungen des Großbetriebes angepaßt wird, da sonst die erzielten Ergebnisse vollkommen wertlos sind. Für den Verf. ist offenbar die Schnelligkeit, mit welcher Vergasungsergebnisse erhalten werden können, der maßgebende Faktor gewesen. Damit kommen wir aber auf die Laboratoriumsversuche, die für den Gasfachmann nur einen untergeordneten Wert besitzen. Bei einer derartigen Anlage kommt es vor allen Dingen darauf an, mit Sicherheit Aufschlüsse über die zu erwartende Ausbeute an Gas, Koks, Wasser und Teer zu erhalten. Beim Gase spielt dann noch sein Heizwert und der Gehalt an Schwefel eine hervorragende Rolle. Außerdem will man die geeignetste Vergasungsart der betreffenden Kohle erfahren. Alle diese Faktoren werden bei der vom Verf. empfohlenen Methode vollkommen vernachlässigt. Er selbst gibt zu, daß die Leuchtkraft des Gases, der er unberechtigterweise den Vorzug vor dem Heizwert gibt, durch die ständige Berührung mit dem Teer bedeutend beeinträchtigt wird. Die Ausbeute des Wassers wird überhaupt nicht bestimmt. Der Koks wird, wie Verf. ebenfalls zugibt, in einer vom Großbetriebe verschiedenen Form erhalten. Die Frage des Schwefelgehaltes einer Kohle, die für ein Gaswerk wegen der Belastung der Reiniger von großer Bedeutung ist, berührt Verf. ganz und gar nicht. Auf der vorjährigen Versammlung der Gas- und Wasserfachmänner zu Hannover wurde von Prof. Drehschmidt ein Vortrag[8]) über ein ähnliches Thema gehalten, welcher in einwandfreier Weise eine zweckmäßige Einrichtung einer solchen Versuchsanstalt darlegt. *w*

Über die Zusammensetzung des Petroleums.

Von Ch. F. Mabery.

I. Die Kohlenwasserstoffe im Ohio-Trenton-Kalksteinpetroleum.

Von Ch. F. Mabery und O. H. Palm.

Das Ohiopetroleum besteht hauptsächlich aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4}. Im Verhältnis der großen Menge fester Paraffinkohlenwasserstoffe ähnelt es dem Pennsyl-

[8]) Chem.-Ztg. Repert. *1904*. 28, 241.

vaniapetroleum. Die größere Menge der über 216° siedenden Fraktionen besteht aber aus den C_nH_{2n}-Reihen, die in Gemeinschaft mit den wasserstoffärmeren Reihen das höhere spezifische Gewicht erklären, das das Rohöl und dessen Destillate besitzen. Folgende Tabelle enthält die aus dem Ohio-Trenton-Kalksteinpetroleum abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe:

Reihe	Formel	Siedepunkt		Spez. Gew. bei 20°
C_nH_{2n}	$C_{12}H_{24}$	211—213°	Atm. Druck	0,7970
„	$C_{13}H_{26}$	223—225°	„	0,8055
„	$C_{14}H_{28}$	138—140°	30 mm	0,8129
„	$C_{15}H_{30}$	152—154°	„	0,8204
„	$C_{16}H_{32}$	164—168°	„	0,8254
„	$C_{17}H_{34}$	177—179°	„	0,8335
C_nH_{2n-2}	$C_{19}H_{36}$	198—202°	„	0,8364
„	$C_{21}H_{40}$	213—217°	„	0,8417
„	$C_{22}H_{42}$	224—227°	„	0,8614
„	$C_{24}H_{46}$	237—240°	„	0,8639
C_nH_{2n-4}	$C_{23}H_{42}$	253—255°	„	0,8842
„	$C_{24}H_{44}$	263—265°	„	0,8864
„	$C_{25}H_{46}$	275—278°	„	0,8912

II. Die hochsiedenden Kohlenwasserstoffe des Kanada-Petroleums.

Von Ch. F. Mabery.

Die vom Verf. beschriebenen Kohlenwasserstoffe, die den Hauptbestandteil des Kanadapetroleums darstellen, entsprechen im Siedepunkt und der Zusammensetzung den in der ersten Arbeit (Ohiopetroleum) beschriebenen. Auch hier ist die Höhe des spez. Gewichtes durch das Vorherrschen der C_nH_{2n} und der wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe zu erklären. Beim Kanadarohöl beginnt die Fraktion dieser Reihen bei 196°, einer Temperatur, die weit unter der anderer Petrole liegt. Nachstehende Aufstellung bringt die aus dem Kanadapetroleum abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe und die daraus dargestellten Chloride:

Formel	Siedepunkt		Spez. Gew.
$C_{12}H_{24}$	216°		
$C_{12}H_{23}Cl$	160°	15 mm	0,9145
$C_{13}H_{26}$	228—230°		0,8087
$C_{13}H_{25}Cl$	165°	15 „	0,9221
$C_{14}H_{28}$	141—143°	50 „	0,8096
$C_{14}H_{27}Cl$	180°	15 „	0,9288
$C_{15}H_{30}$	159—169°	50 „	0,8192
$C_{15}H_{29}Cl$	190°	15 „	0,9358

III. Kohlenwasserstoffe im Santa Barbara-Rohöl.

Die vom Verf. bisher noch bei keinem Petroleum beobachtete eigenartige Natur dieses Öles wird durch die Reihen der Kohlenwasserstoffe, aus denen das Santa Barbara-Petroleum besteht, genügend erklärt. Die am meisten flüchtigen Destillate bestehen aus den Reihen C_nH_{2n+2}, und der Gehalt an Wasserstoff nimmt dann gleichmäßig ab durch die Reihen C_nH_{2n-4} und C_nH_{2n-8}. Dieser Wechsel steht im Zusammenhange mit einem entsprechenden Wachsen des spez. Gewichtes. Diese dickflüssigen Kohlenwasserstoffe nähern sich stark den die Asphaltöle und Naturteere bildenden Körpern. Es läßt sich leicht zeigen, wie Petroleum beim langsamen Verdampfen unter natürlichen Verhältnissen in große Teer- und Asphaltschichten übergeht. Die aus dem Santa Barbara-Petroleum abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe sind folgende:

Formel	Siedepunkt		Spez. Gew.
$C_{13}H_{24}$	150—155°	60 mm	0,8621
$C_{16}H_{30}$	175—180°	„	0,8803
$C_{17}H_{30}$	190—195°	„	0,8919
$C_{18}H_{32}$	210—215°	„	0,8996
$C_{24}H_{44}$	250—255°	„	0,9299
$C_{27}H_{46}$	310—315°	„	0,9451
$C_{29}H_{50}$	340—345°	„	0,9778

IV. Abscheidung der festen Paraffinkohlenwasserstoffe aus dem Petroleum ohne Destillation.

Von Ch. F. Mabery und O. J. Sieplein.

Bei der Destillation war es den Verf. nicht möglich zu unterscheiden, ob die festen Paraffinkohlenwasserstoffe im Rohöl enthalten sind, oder ob sie erst durch Zersetzung entstehen. Sie haben daher Rohpetroleum in einer flachen Schale 30 Tage lang zwecks Verdunstung einem starken Luftzuge ausgesetzt und dabei die gleiche Menge an Rückstand erhalten wie bei einer Destillation von über 300°. Durch ihre Untersuchungen fanden die Verf. dann, daß das beim Destillieren erhaltene Paraffin nicht erst gebildet wird, sondern im Rohöle enthalten ist.

V. Die festen Paraffinkohlenwasserstoffe, die sich in gewissen Ölbrunnen Pennsylvaniens sammeln.

Es wurden folgende feste Kohlenwasserstoffe abgeschieden und bestimmt:

	Formel	Schmelzpunkt	Spez. Gew.
Tetrakosan	$C_{24}H_{50}$	50—51°	0,7900 bei 60°
Hentriakontan	$C_{31}H_{64}$	66°	0,7997 „ 70°
Dotriakontan	$C_{32}H_{66}$	67—68°	0,8005 „ 75°
Tetratriakontan	$C_{34}H_{68}$ (?)	71—72°	0,8009 „ 80°
Pentatriakontan	$C_{35}H_{72}$	76°	0,8052 „ 80°

Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n+2} sind jetzt im pennsylvanischen Petroleum in fortlaufenden Reihen nachgewiesen worden mit Ausnahme nur weniger Glieder, vom Butan C_4H_{10} (Siedep. —10°) bis zum Pentatriakontan $C_{35}H_{72}$ (Siedep. 380—384°, 50 mm).

VI. Zusammensetzung des Handelsparaffins.

Diese ergab folgende Kohlenwasserstoffe:

	Formel	Schmelzpunkt	Spez. Gew.
Trikosan	$C_{23}H_{48}$	48°	0,7886 bei 60°
Tetrakosan	$C_{24}H_{50}$	50—51°	—
Pentakosan	$C_{25}H_{52}$	53—54°	0,7941 „ 60°
Hexakosan	$C_{26}H_{54}$	55—56°	0,7968 „ 60°
Octokosan	$C_{28}H_{58}$	60°	—
Nonokosan	$C_{29}H_{60}$	62—63°	—

VII. Zusammensetzung von Handelsvaselin, Cosmoline und ähnlichen Produkten.

Aus den Untersuchungen ergab sich, daß das Vaselin aus schweren Ölen besteht, wie sie als Bestandteile des Pennsylvania-Petroleums mit hohen Siedepunkten gefunden wurden: Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4} in Verbindung mit festen Paraffinkohlenwasserstoffen. Die Menge der letzteren genügt zur Sättigung des Öles und in kleinem Überschuß zur Bildung der gewünschten Konsistenz. Das bekannte Schuppenparaffin ist eine Masse fester Kohlenwasserstoffe mit genügend schwerem Öl zur Bildung eines Fettkörpers. — Verf. hebt am Ende seiner Arbeit nochmals hervor, daß deren Beginn bereits 10 Jahre zurückliegt. (Amer. Chem. Journ. *1905.* **33**, 251.) ϑ

Zuckerrohr-Diffusion.

Von Naudet.

Das Verfahren des Verf. hat sich auch bei einigen Neuanlagen auf den Antillen bestens bewährt und liefert konzentrierte, chemisch und mechanisch sehr reine Säfte. (Sucr. indigène *1905.* **65**, 581.) λ

Zuckerverluste bei der Diffusion.

Von Münz.

Die im Großen angestellten und sehr ausführlich beschriebenen Versuche ergeben, daß bei normalen Rüben und normaler Arbeit niemals Verluste von irgend welchem Belange entstehen, und daß die entgegengesetzten Behauptungen von Steffen ganz unzutreffend sind. Bei abnormen Rüben und verdorbenen Säften können zwar Verluste entstehen, doch betragen diese nur Bruchteile der z. B. von Brendel angegebenen, und die Natur der Mikroben, die bei dessen Versuchen den Zucker rascher vergoren haben müßten, als dies nach Maercker bei der Spiritusfabrikation erfolgt, bleibt noch zu untersuchen. (D. Zuckerind. *1905.* **30**, 741.) λ

Mechanische Saftreinigung.

Von Rassmus.

Der Vortrag gibt eine Übersicht über Konstruktion und Resultate der verschiedenen neueren Vorrichtungen, die zur Filtration von Säften und Sirupen vorgeschlagen und benutzt werden. (Centralbl. Zuckerind. *1905.* **13**, 884.) λ

Zwischenfiltration während des Verdampfens.

Von Kuntze.

Kuntze beschreibt eine einfache, zu genanntem Zwecke von ihm getroffene Einrichtung, die sich praktisch sehr gut bewährt hat. (Ztschr. Zuckerind. *1905.* **55**, 625.) λ

Über Rohzucker-Affination.

Von Molenda.

Verf. bespricht in eingehender und übersichtlicher Weise die verschiedenen Methoden der Affination, ihre Vor- und Nachteile und ihre Anpassung an die verschiedenen Arten der Rohstoffe und fertigen Produkte. (D. Zuckerind. *1905.* **30**, 705.) λ

Zusammensetzung und Bewertung der Rohzucker.

Von Molenda.

Verf. prüfte 28 böhmische und mährische Rohzucker der Kampagne 1904/5 sowie die zugehörigen Grünsirupe auf ihre Zusammensetzung, und fand dabei zwischen direkter und Inversions-Polarisation der Zucker im Mittel nur 0,12 Proz. Differenz (die sich der Fehlergrenze der Methoden nähert), und für die Sirupe im Mittel 0,60 Proz. Differenz. Was die Bewertung der Rohzucker anbelangt, so bezeichnet auch er (bei einem Verhältnisse Asche : Organisches = 1:2 und darüber) das sog. Aschen-Rendement als völlig ungeeignet, und als einen ganz unbrauchbaren Wertmesser für den Raffineriebetrieb; eine allgemeingültige Bewertung ist überhaupt unmöglich, da für jede Fabrik nur die aus ihrem eigenen Verhältnisse geschöpften Zahlen maßgebend sein können. (Österr. Ztg. Zuckerind. *1905.* **34**, 198.)

Auf die ausführlichen interessanten Zahlenangaben und auf die kritischen, Koydl meist beistimmenden, Gröger meist widersprechenden Ausführungen kann an dieser Stelle leider nur hingewiesen werden. — Was die Differenz zwischen direkter und Inversions-Polarisation der Rohzucker anbelangt, so ist diese um das Mehrfache niedriger, als die bei analogen Untersuchungen im Laufe mehrerer Jahre in Deutschland gefundene. λ

Bewertung der Rohzucker.

Von Segalevič.

Verf. bespricht die Angaben von Gröger und Koydl und findet, daß jeder von diesen für seinen eigenen Betrieb Recht hat, daß aber Koydls Angaben zugleich mehr den allgemein herrschenden Verhältnissen entsprechen, die darauf hindeuten, daß im Laufe der Raffination

eine Vermehrung des Nichtzuckers stattfindet; wo diese, ceteris paribus, vermieden werden kann, würde allerdings eine bessere Arbeit der Raffinerie anzunehmen sein. Im übrigen muß jeder Betrieb mit seinen eigenen Zahlen rechnen, und die Zahlen und Erfahrungen des Verf. stimmen bestens mit denen Lippmanns überein. (Österr. Ztg. Zuckerindustrie *1905*. **34**. 225.)

Die Möglichkeit einer Konstanterhaltung des Nichtzuckers ist keineswegs bloß von der Arbeitsweise abhängig, sondern auch in hohem Grade von der Beschaffenheit und Zusammensetzung des Rohzuckers, namentlich von der Menge des organischen Nichtzuckers und seinem Verhältnisse zur Menge der Asche. λ

Technische Bewertung des Rohzuckers.

Von Koydl.

Verf. betont gegenüber Grögers Angaben nochmals, daß und weshalb eine allgemein giltige Bewertung der Rohzucker nicht möglich ist, und daß und weshalb eine solche höchstens für eine gegebene Fabrik, gemäß den in dieser für einen bestimmten Arbeitsgang ermittelten Zahlen, tunlich sein kann. Wenn Gröger berichtet, in seinem Betriebe (der zum großen Teile selbst erzeugten Rohzucker verarbeitet, dessen Analyse übrigens nicht angegeben ist) das Rohzucker-Rendement auch ohne Osmose einige Male voll herausgeholt zu haben, so ist Koydl weit davon entfernt, dies zu bezweifeln; unbedingten Protest muß er aber gegen den hieraus gezogenen Schluß einlegen, „die Ausbringbarkeit des vollen Rendements sei im allgemeinen eine gerechtfertigte Annahme", da diese Behauptung technisch völlig unrichtig ist und kalkulatorisch zu den größten Fehlern führt. Verf. schließt sich in dieser Hinsicht vollkommen dem von Lippmann seit Jahren gewahrten Standpunkte an und bedauert, daß dessen Argumente, die „von unantastbarer Wahrheit" seien, so wenig Beachtung gefunden haben, insbesondere in Österreich. (Österr. Ztschr. Zuckerind. *1905*. **34**, 183.) λ

Trocken- und Kühl-Apparat für Kornzucker.

Von Bendel.

Der Apparat besteht aus einem stehenden eisernen Zylinder, in dem, event. durch eine zweckmäßig verengte Einlauföffnung eintretend, die Zuckerkörner einem heißen oder kalten Luftstrom entgegen frei herabfallen. (Ztschr. Zuckerind. *1905*. **55**, 568.)

Solche Apparate sind in zahlreichen Exemplaren seit vielen Jahren in Betrieb; daß daher auf sie ein D. R. P. erteilt werden konnte, in dessen Text u. a. behauptet wird, „bisher habe es nur liegende Granulatoren gegeben", ist schwer zu begreifen! λ

Einfluß des organischen Nichtzuckers im Rohzucker auf den Raffineriebetrieb.

Von Mrasek.

Das sog. Aschen-Rendement hat heutzutage jede Bedeutung verloren und ist, angesichts des auf 1 : 2 und darüber gestiegenen Verhältnisses zwischen Asche und organischem Nichtzucker, technisch und finanziell so unzutreffend geworden, daß alle technischen Verbesserungen zusammengenommen nicht hinreichen, um den Ausfall an Ausbeute und die Mehrkosten des Betriebes wettzumachen; es wäre dringend zu wünschen, daß ein Maximalverhältnis zwischen Organischem und Asche festgestellt würde. (Österr. Zuckerind. *1905*. **34**, 233.) λ

Mühlberger Luftrührverfahren für Nachprodukte.

Von Heinze.

Dieses Verfahren benutzt auf je 0,5—0,6 qm Bassinbodenfläche ein mit einem inneren Ventile ausgestattetes Rohr, durch das die Luft (von 3 at) schußähnlich in großen Blasen in die Füllmassen eindringt und sie gründlich und gleichmäßig umrührt; binnen 18—20 Tage fließt die Füllmasse tadellos schleuderfähig ab und gibt, bei 70—74 Reinheit, Melasse von etwa 60 Quotient und gutes Nachprodukt. (D. Zuckerind. *1905*. **30**, 737.) λ

Aufbesserung der Melassen und Syrupe.

Von H. R. Langen.

Der Nährwert der „Zuckerschnitte" des Steffenschen Brühverfahrens steht in keinem Verhältnis zum Geldwerte des in ihnen enthaltenen Zuckers. Man kann daher zweckmäßiger Weise die Preßschnitzel einmal, oder auch wiederholt nach dem Gegenstromprinzip, mit verdünnten (event. neutralisierten oder schwach angesäuerten) Abläufen oder Melassen durchtränken und abermals auspressen, wobei man eine aufgebesserte, immer reinere Lösung, sowie Schnitzel von fast unverändertem Nährwerte erhält. (Ztschr. Zuckerind. *1905*. **55**, 621.)

Es ist von Interesse, daß jetzt eine der das Brühverfahren benutzenden Firmen das Mißverhältnis zwischen Zuckergehalt und Bewertung der Schnitte ganz offen ebenso zugibt, wie dies die „Chemiker-Zeitung" von Anfang an behauptete! Über die Zweckmäßigkeit und Wirksamkeit der Abhilfe wird erst die Erfahrung lehren können. — Auffällig ist, daß ein Patent des nämlichen Inhaltes, das sich nur dem Titel nach vom Langenschen unterscheidet, zu gleicher Zeit auch an Steffen gegeben werden konnte. (Ztschr. Zuckerind. 1905. 55, 622.) λ

Die Zuckerindustrie Westindiens.

Von Ld.

Die Zukunft dieser Industrie, sowie überhaupt die Entfaltung der westindischen Kolonien ist vor allem davon abhängig, daß die leitenden Verwaltungsstellen nicht mit Parteigängern der jeweiligen Ministerien besetzt werden, sondern mit Fachleuten, die Sachverständnis und positive Kenntnisse besitzen und nicht politische Zwecke verfolgen, sondern wirtschaftliche; Verf. glaubt freilich selbst nicht an die Erreichung dieses Zieles. (Int. Sugar Journ. *1905*. **7**, 218.) λ

Zur Reform der Extraktbestimmung im Malz.

Von C. Bleisch und P. Regensburger.

Die Verf. haben in einer früheren Arbeit[9]) konstatiert und wiederholt bestätigt gefunden, daß unter Umständen der Extraktrest in den Trebern der Praxis niedriger liegt als der in den Trebern der Feinschrotanalyse des Laboratoriums; es wird deshalb nötig sein, die Laboratoriumsausbeute der theoretischen Ausbeute möglichst nahe zu bringen. Die Verf. haben eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung ausgeführt, um den beim gewöhnlichen Laboratoriumsmaischverfahren noch in den Trebern bleibenden Extraktrest zu gewinnen bezw. zu bestimmen. Die höchste Extraktausbeute ergibt das Wiedervermaischen der ausgewaschenen und getrockneten Treber. Aber dieses Verfahren ist zu umständlich und zeitraubend. Das Verfahren, der verzuckerten Würze einen Teil der überstehenden klaren Würze zu entnehmen, die Dickmaische zu kochen und dann später mit der klaren Würze nachzuverzuckern, gibt bedeutend geringere Extraktausbeute. Die besten Resultate, dem ersteren Verfahren nahestehende, bekommen die Verf., wenn sie das auf gewöhnliche Weise gemaischte Malz nach der Verzuckerung (die ganze Maische) 20 Min. kochen und nach dem Abkühlen auf 65° C. mit 10 g eines frisch bereiteten Grünmalzauszuges bis zur vollständigen Verzuckerung bei 65—70° C. stehen lassen. Der Extrakt des Grünmalzauszugs (1 T. Grünmalz auf 3 T. Wasser) muß durch einen besonderen Versuch bestimmt und in Rechnung gezogen werden. (Ztschr. ges. Brauw. *1905*. **28**, 313.) ϱ

Über Malettorinde.

Von Johannes Paessler.

Als Malettorinde kommt das Fleisch der Rinde von Eucalyptus occidentalis Endl. in 5—30 cm langen Bruchstücken von licht- bis dunkelbrauner Farbe in den Handel. Wenn die Rinde nicht ordentlich getrocknet zum Versand kommt, so erhitzt sich das Material auf dem Transport, wobei Einbuße an Gerbstoff und Dunkelfärbung eintritt. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Malettorinde ist: Gerbende Substanzen 42,0 (35—52), Nichtgerbstoffe 7,0, Unlösliches 36,5, Wasser 14,5 Proz. Einschließlich Mahlkosten und Fracht stellt sich die Rinde in Mitteldeutschland auf höchstens 21 M für 100 kg, so daß 1 kg gerbende Substanz etwa 0,50 M kostet. Die Malettorinde ist demnach augenblicklich das billigste Gerbmaterial. Der Gerbstoff läßt sich leicht, zum größten Teil schon mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, extrahieren. Man kann bei diesem Material ohne weiteres Brühen von 8—10° Bé. erhalten. Bei Anwendung von höherem Dampfdruck finden beträchtliche Gerbstoffzersetzungen und wesentliche Verschlechterung der Farbe statt, welche die so erhaltenen Brühen dem Leder erteilen. Die Malettorinde verleiht dem Leder eine sehr helle Farbe, ähnlich wie reine Eichenlohgerbung; bei längerer Belichtung nimmt das Leder aber einen ausgesprochen roten Ton, etwa den der Mangrovengerbung, an. Die Malettorinde besitzt nur in geringem Maße die Eigenschaft, in Brühen Säuren zu bilden, da sie nur wenig zuckerartige Stoffe (etwa 9 Teile auf 100 Teile gerbende Substanz) enthält. Nach einigen Gerbversuchen scheint die Malettorinde hinsichtlich ihrer Gerbewirkung keine nachteiligen Eigenschaften zu besitzen, welche dies Material für die eine oder andere Lederart ungeeignet machen würde. Nur wo eine helle Farbe des Leders erhalten bleiben soll, darf die Malettorinde nicht in größerer Menge verwendet werden. Auch Malettoextrakte, und zwar reguläre und kaltlösliche, befinden sich schon im Handel. Bei 22—24° Bé. enthalten dieselben 30—36 Proz. gerbende Substanz. Da die Malettobestände Australiens nach Mitteilungen von Dr. Diels nicht so umfangreich und unerschöpflich wie die Quebrachoholzbestände Südamerikas zu sein scheinen, wäre es von größtem Interesse, Anbauversuche mit Eucalyptus occidentalis in den deutschen Kolonien anzustellen, da hier ein höchst beachtenswertes Gerbmaterial vorliegt. (D. Gerber-Ztg. *1905*. **48**, Nr. 53—58). π

Zur Kenntnis des Quebrachogerbstoffes I.

Von M. Nierenstein.

Quebracho colorado (Lexopterygenium Lorenzii, Sr.) enthält nach den bisherigen Forschungen etwa 20 Proz. eines für die Technik sehr wertvollen Pyrocatechingerbstoffes, außerdem Ellagsäure und Gallussäure. Der nach H. Trimble[10]) gewonnene Gerbstoff (1 g) wurde mit 10 g Ätzkali und wenig Wasser 35 Min. lang auf 210—220° erhitzt; als Spaltungsprodukte konnten einerseits Protocatechusäure, andererseits Phloroglucin, Resorcin und Chinon, aus primär gebildetem Hydrochinon entstanden, wahrscheinlich gemacht werden. Durch Einwirkung von Bromwasser ließ sich ein Monobrom-Quebrachopyrocatechin-Gerbstoff $C_{16}H_{14}BrO_8$ mit 2 CH_3-Gruppen erhalten, welcher bei der Einwirkung von alkoholischem Kali Isovanillinsäure und „Monobromquebrachylsäure" $C_8H_7BrO_4$ gab. Bei der Kalischmelze lieferte letztere anscheinend Monobromresorcin. (Ledermarkt, Collegium *1905*. 69.) π

[9]) Chem.-Ztg. Repert. *1905*. **29**, 79. [10]) H. Trimble, The Tannins.

Zur Technologie des Quebrachoextraktes.

Von A. Junghahn.

Das durch Extraktion des Quebrachoholzes gewonnene Extrakt kommt in flüssiger, teigiger und fester Form in den Handel und enthält teils in kaltem Wasser leicht löslichen Gerbstoff, teils schwer lösliche Phlobaphene (anhydridartige Verbindungen), das sogenannte Quebrachoharz. Letzteres, obwohl im allgemeinen für den Gerbprozeß wertvoll, kommt wegen der Schwerlöslichkeit wenig zur Wirkung und ist, falls in zu großer Menge vorhanden, infolge Behinderung des Diffusionsprozesses bei den neueren Schnellgerbverfahren, namentlich der Faßgerbung, nachteilig. Das Bestreben der Extraktfabrikanten mußte demnach darauf gerichtet sein, ein an Phlobaphenen armes oder sogenanntes „kaltlösliches“ Quebrachoextrakt zu erzeugen, entweder durch Ausscheidung der schwer löslichen Verbindungen oder durch Überführung derselben in leichtlösliche Gerbstoffe. Beim Absitzenlassen der Phlobaphene durch Abkühlung der verdünnten Brühen im Klärbottich entstehen hohe Gerbstoffverluste, ebenso bei der Fällung des Harzes durch Chemikalien, namentlich durch Metallsalze (zum Teil mit gleichzeitiger Ausscheidung der roten Farbstoffe in Form unlöslicher Farblacke). Deswegen beschritt man den zweiten Weg, die Löslichmachung der Phlobaphene. Durch Zugabe von Soda, Borax, Pottasche, Ammoniak usw. erhielt man zwar etwas löslichere Extrakte, welche aber im übrigen ihre dickflüssige, harzige Beschaffenheit und rotbraune Farbe behielten und bei Säurezusatz eine starke Ausscheidung von unlöslichem Gerbstoff gaben. Wirklich brauchbare leichtlösliche Extrakte wurden erst durch Verwendung von Sulfiten erzielt. Zwar wurden schon 1876 in den amerikanischen Patenten No. 178919 und No. 193443 von James Foley Sulfite zum Zweck der Konservierung und Entfärbung der Gerbbrühen vorgeschlagen, und freie schweflige Säure wurde zuerst von Earnshaw Brandley (Amer. Patent No. 174110) zum Bleichen von Hemlock-Extrakt verwendet, aber erst 1897 gelang es Lepetit, Dollfus und Gansser in Mailand nach dem D. R. P. 91603 und der Zusatzanmeldung L. 16890 durch Einwirkung von Sulfiten auf gewöhnliches schwerlösliches Quebrachoextrakt leichtlösliches, säurebeständiges Extrakt zu erzeugen. Eine mit Rücksicht auf das technische und patentrechtliche Interesse des Gegenstandes angestellte Versuchsreihe ergab, daß es weder mit den in den amerikanischen Patenten 178919 und 193443 angegebenen Mengen von Sulfiten, noch auch mit erheblich größeren Sulfitzusätzen möglich ist, nach diesen Verfahren eine Umwandlung der schwerlöslichen Gerbstoffe des Quebrachoholzes in kaltlösliche, säurebeständige Verbindungen herbeizuführen, sondern daß dies nur geschehen kann durch Erhitzen des gewöhnlichen Quebrachoextraktes a) direkt mit Natriumbisulfit in genügender Menge unter Druck auf erheblich über 100° liegende Temperaturen (D. R. P. 91603) oder b) mit Natriumsulfit in genügender Menge auf über 75° liegende Temperaturen und nachträgliches Ansäuern (Anmeldung L. 16890). In diesen kaltlöslichen Extrakten sind die Gerbstoffe in Form neuer Verbindungen, wahrscheinlich Sulfonsäuren, enthalten. Das Verfahren von Dr. Georg Klenk (Österr. Patentanmeldung A 6058/01) zur Darstellung von entfärbten kaltlöslichen Gerbstoffextrakten, welches die Wirkung von Aluminiumsalzen und Sulfiten zu kombinieren sucht, erreicht nach den Versuchen des Verf. den beabsichtigten Zweck auf diesem Wege nur in unvollkommener Weise. (Chem. Ind. *1904.* **27**, 617.) *π*

Tannogène.

Als Ersatz der seitherigen Entkalkungsmittel und bakteriellen Beizen bringt die Firma Cordier-Souvestre unter dem Namen „Tannogène“ ein Produkt in den Handel, welches die „chemisch rekonstruierten“ Absonderungs- und Zersetzungsprodukte der in den Beizen tätigen, nützlichen Mikroorganismen enthalten soll. Tannogène ist ein vollkommenes, schnell wirkendes Entkalkungsmittel, besitzt stark antiseptische Eigenschaften und erhält der Haut das Coriin und ihre „gelatinösen“ Bestandteile. (D. Gerber-Ztg. *1905.* **48**, Nr. 43.) *π*

Lentisk.

Von W. Eitner.

Lentisk stellt die gemahlenen Blätter von Pistacia lentiscus vor, ist dem Sumach äußerlich sehr ähnlich und wird zur Verfälschung des letzteren benutzt. Der Gerbstoffgehalt der reinen Blätter beträgt etwa 15 Proz., der des Handelsproduktes nur 13 Proz.; Lentisk stellt sich deswegen trotz des billigeren Preises ungünstiger als reiner Sumach mit 26 Proz. gerbender Substanz, liefert nie so starke Brühen wie letzterer, geht leichter in Gährung und Zersetzung über und gibt eine weniger helle Farbe als Sizilianer Sumach. (Gerber *1905.* **31**, 63.) *π*

Avis für die Gerbung von Treibriemenleder im Faß.

Von W. Eitner.

In neuerer Zeit kamen auffallend viele Riemenleder zur Untersuchung und zwar teils noch ungebrauchte, teils bereits in Verwendung gewesene, welche entweder schon in oder nach der Zurichtung oder auch nach relativ kurzem Gebrauch spröde und brüchig wurden. Hauptsächlich zeigten faßgegerbte Leder diesen Fehler. Bei den schwersten Fällen enthielt das Leder im Inneren eine schwarze, glänzende, bröcklige Substanz, wie sie entsteht, wenn auf noch wenig gare Haut höhere Hitzegrade einwirken, wodurch die rohe Hautsubstanz unter Zerstörung der Gewebestruktur in Leim umgewandelt wird. Derartige Verleimungen der Hautsubstanz können durch Trockenstehen der Häute in der Grube oder durch anderweitige Selbsterhitzungen, beim „Einbrennen“ in der Zurichtung, wenn die Haut sehr schlecht durchgegerbt war, bei Gebrauch auf schnelllaufenden Maschinen, durch anhaltende Erwärmung der Riemen usw. entstehen. Ausschließlich oder großenteils mit Quebrachoextrakt im Faß gegerbte Leder zeigen ein Verleimen oder Hart- und Brüchigwerden schon beim Einbrennen, obgleich das Leder dem Schnitt nach durchgegerbt erscheint. Dieses Anzeichen ist aber trügerisch, zumal, wenn Mangroveextrakt, welcher jetzt oft als billiger Verschnitt bei Quebracho- und Mimosaextrakten dient, mitverwendet wurde, da dies Material zwar eine starke Färbekraft aber ein sehr geringes Gerbvermögen besitzt und deswegen in der Faßgerbung dunkel erscheinende Schnitte hervorbringt, wobei aber die eigentliche Durchgerbung noch weit zurück ist. Bei Herstellung von Treibriemenleder durch Faßgerbung ist deswegen der Qualität der dafür benützten Extracte besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden und nicht mehr als 30 Proz. Quebrachoextrakt auf 70 Proz. Kastanien-, Eichen- oder Mimosaextrakt zu nehmen. (Gerber *1905.* **31**, 93.) *π*

Parallele zwischen der Gerbung mittels hydrodynamischen Druckes und den gebräuchlichen Gerbstoffsystemen.

Von Henri de Marneffe.

Verf. hält das Verfahren der Gerbung mittels hydrodynamischen Druckes in seinem Apparat, wissenschaftlich und praktisch betrachtet, allen anderen Gerbmethoden gegenüber für überlegen. (Ledermarkt, Collegium *1905*, 96.) *π*

Über Kolophonium im Fichtenharz (Pinus abies).

Von P. Klason und J. Köhler.

Aus dem experimentellen Teile der vorliegenden längeren Arbeit soll hier nur die Herstellung usw. der α- und β- Kolophonsäuren erwähnt werden. Aus einer von mehreren Fichten stammenden Harzmasse wird erst das Terpentinöl mittels Wasserdampfes abdestilliert — es macht ungefähr 5 Proz. der ganzen Masse aus, Siedepunkt 158 bis 168° C. — Der Rückstand bildet eine trübe harte Masse, die bei 140° schmilzt und beim Erstarren dem Kolophonium sehr ähnlich ist. Außer den genannten Säuren enthält sie andere Oxydationsprodukte, Verunreinigungen usw. Die Oxydationsprodukte werden durch Petroläther entfernt, indem letzterer so gut wie alle Harzsäuren auflöst. Äthylalkohol und Chloroform lösen dagegen die ganze Masse, während die Unreinigungen zurückbleiben. Die Harzsäuren werden nun aus dem getrockneten und pulverisierten Harz erhalten, indem letzteres wiederholt mit Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur behandelt wird. Die Lösung wird einer fraktionierten Destillation unterworfen, um die Oxydationsprodukte zu entfernen, da letztere die Kristallisation der Harzsäuren verhindern können. Die Harzsäure führende Fraktion destilliert bei 250—300° über und erstarrt später als eine prachtvolle gelbe Masse. Diese wird in Alkohol gelöst, und aus dieser Lösung wird die α-Kolophonsäure auskristallisiert, sie ist rechtsdrehend und schmilzt bei 198—199° C. Aus der Mutterlauge wird die β-Kolophonsäure gewonnen und durch Umkristallisieren aus Eisessig als weiße Nadeln erhalten, die bei 167° C. schmelzen. Die Zusammensetzung wurde zu $C_{20}H_{30}O_2$ bestimmt. Diese zwei Säuren bilden schöne Salze mit Ammonium und Baryum und treten dann als monokline, weiße Nadeln auf. (Schwed. Teknisk Tidsskrift *1905.* **33**, 61.) *h.*

Über die verschiedenen Nachbildungen der natürlichen Seide. Von R. Bernard. (Monit. scient. *1905.* 4. Sér. **19**, 321.)

Unsere Kohlenquellen und deren Verbrauch. (Journ. gaslight *1905.* **57**, 223.)

14. Berg- und Hüttenwesen.

Über das Rösten von Eisenerzen.

Von O. Simmersbach.

Durch das Rösten einzelner Eisenerze bezweckt man besonders eine Erhöhung der Reduzierbarkeit, wodurch regelmäßigerer Ofengang und eine Ersparnis an Koks gleichzeitig erreicht werden können. Die Erhöhung der Reduzierbarkeit geht Hand in Hand mit der Erhöhung der Oxydationsstufe des Eisens, man röstet daher unter Luftzutritt bei niederer Rotglut. Kalkhaltige Roteisensteine sind stärker zu erhitzen, sie dürfen aber nicht lange lagern, da sie hygroskopisch werden. Bei Brauneisensteinen ist eine Röstung ohne Nutzen, See- und Sumpferze werden dabei staubig. Eisencarbonaterze röstet man vor der Verhüttung in oxydierender Atmosphäre und erhält als Endprodukt Eisenoxyd, dagegen röstet man Kohleneisensteine am besten unter Luftabschluß. Magneteisensteine werden seltener geröstet, obwohl sich ihre Reduzierbarkeit dadurch steigert. Auch die Eisenoxydulsilicate, Puddel-, Schweiß- und Frischschlacken erfahren bei der Röstung durch Sauerstoffaufnahme eine Erhöhung ihrer Reduzierbarkeit. Die andere Veranlassung zum Rösten ist die Zersetzung von Schwefelmetallen. Eingeschlossene Kies-

brocken, Pyritknollen werden bei mittlerer Temperatur durch die chemische Wirkung des umgebenden oxydischen Eisens oxydiert, dabei wandelt sich der Schwefelkies aber nur in Magnetkies um. Verf. bespricht dann noch das Verhalten von Kupferkies, Zinkblende, Arsenkies, Bleiglanz, Gips. (Glückauf *1905*. **41**, 504.) *u*

Verwendung von kalt erblasenem Roheisen zur Flußeisendarstellung.

Von Geilenkirchen.

Die Flußeisenerzeugung ist bestrebt, neben billiger Herstellung des Produktes sich von der Qualität des Einsatzroheisens frei zu machen. Dies kann geschehen durch Verwendung eines kalt erblasenen Roheisens, d. h. eines solchen mit möglichst geringem Gehalte an Nebenbestandteilen, wie Silicium, Phosphor, Kohlenstoff. Ein solches Eisen würde für die Stahldarstellung sehr vorteilhaft sein, da die Entfernung der wenigen Verunreinigungen schneller, billiger und mit weniger Abbrand geschehen könnte. Das schwerwiegendste Bedenken gegen Verwendung kalt erblasenen Roheisens liegt in dem gefährlichen Gehalte an Schwefel, der sich jedoch durch Einschaltung eines Mischers beseitigen läßt. Verf. untersuchte nun genauer, wie sich solches Eisen bei den verschiedenen Stahlprozessen verhält. Beim Windfrischprozesse dienen Silicium und Mangan, bezw. Phosphor und Mangan als Wärmeerzeuger, bei Verwendung kalt erblasenen Roheisens würde also ein Ersatz an Wärme nötig werden, der durch Erhitzung des Gebläsewindes, durch Überhitzung des flüssigen Roheisens, oder durch Stickstoffverminderung im Winde aufgebracht werden könnte. Für das Herdschmelzverfahren würde die Verwendung solchen Eisens sogar sehr vorteilhaft sein. Verf. untersuchte die einzelnen Fälle, wenn die Zuschläge vorher geschmolzen werden, beim kontinuierlichen Herdschmelzen, beim Vorfrischverfahren, bei Kombinationen von Konverter und Martinofen. Er kommt zu dem Schlusse, daß für die Verarbeitung solchen Roheisens der Martinprozeß sehr vorteilhaft ist. Durch Ausbreitung des Martinerzprozesses wird für den Konverterprozeß der Wettbewerb immer schwieriger. Die Schwierigkeiten, die der Mangel an Phosphorerzen mit sich bringt, könnten durch Verarbeitung des Roheisens mit erhitztem Winde oder angereicherter Luft behoben werden. Eine Verbilligung des Konverterbetriebes ist nur von der maschinellen Seite zu erwarten. (Stahl u. Eisen *1905*. **25**, 328, 407, 463.) *u*

Zinkbergbau und Hüttenbetrieb in Südwest-Virginien.

von Edwin Higgings.

Der größte Zinkproduzent in Südwest-Virginien ist die Bertha Mineral Co. Die Gruben liegen bei Detton, Bertha und Austinville, mehrere Meilen südwestlich von Pulaski City. Die Erze bestehen hauptsächlich aus Zinkcarbonaten und -silicaten und enthalten nur wenig Verunreinigungen. Daneben kommen noch Limonitlager vor. Aus den Bertha-Gruben kommen die Erze mit einem Zinkgehalt von 26 Proz. Zink, sie werden mechanisch aufbereitet und enthalten dann 38,08 Proz. Zink, daneben 29,37 Proz. Kieselsäure, 9,23 Proz. Eisenoxyd und Tonerde, 6,61 Proz. Kalk- und Magnesiumcarbonat, aber nur Spuren von Blei. Bei Austinville finden sich Zink- und Bleierze. Die Bleierze sind Bleiocker und -carbonat, die Zinkerze Silicat und Carbonat. Diese Zinkerze enthalten 28—30 Proz. Zn, 8—10 Proz. Pb, 8—10 Proz. Fe. Die Gangart besteht aus zinkhaltigem Ton. Durch Aufbereitung erhält man Bleikonzentrate mit 65 Proz. Blei, 7 Proz. Zink und 5 Proz. Eisen, und Zink-Eisenkonzentrate, die magnetisch geschieden werden und dann Zinkkonzentrate mit 44 Proz. Zn, 1,5 Proz. Pb und 5 Proz. Fe geben, und Eisenerze mit 48 Proz. Fe und 5—6 Proz. Zn. Hier ist eine Zinkoxydhütte mit 12 Öfen errichtet, in welchen arme Zinkerze und Abgänge mit 15—20 Proz. Zink auf Zinkweiß verarbeitet werden. Die Zinkverhüttung geschieht in Pulaski City. Hier sind 10 Schmelzöfen belgischen Systems in 5 Blocks zusammengebaut. Jeder Ofen hat 140 Retorten in 7 Reihen übereinander, welche kreisförmigen Querschnitt haben, während nur die untere Reihe aus Muffeln oder elliptischen Retorten besteht. Die Länge der Röhren beträgt 1,25 m, der innere Durchmesser 25 cm. Die Vorlagen sind 45 cm lang und am einen Ende 9 cm weit, am andern schmäler. Zur Verhüttung gelangen die eignen Silicate und Carbonate, seltener Willemit aus New Jersey. Das Erz wird mit einer Mischung von $^1/_4$ Koks und $^3/_4$ Kohlenstaub und zwar im Verhältnis 2—3 Erz zu 1—3 Brennstoff gemischt. Das Chargieren beginnt früh von 7—8 Uhr, um 3 wird das erste Mal, um 11 das zweite Mal und zuletzt um 4 Uhr früh gezogen. Die Rückstände halten 1,5—4 Proz. Zink. Im Durchschnitt geben die 10 Öfen in 24 Stunden 9000 kg Zink. Das Ausbringen beträgt 85—90 Proz. Das Zink geht in 3 Marken in den Handel: Bertha Pure Spelter mit 99,96—99,98 Proz. Zn, 0,012—0,019 Fe und 0,0—0,02 Pb. „Old Dominion" enthält 0,4 Proz. Pb, „Southern" 0,8—1 Proz. Pb. Man hat jetzt auch einen dreiherdigen Röstofen zum versuchsweisen Abrösten von Blende aufgestellt. (Eng. and Min. Journ. *1905*. **79**, 608, 658.) *u*

Die Fällung des Goldes aus Cyanidlösungen.

Von W. J. Sharwood.

Die Ausfällung des Goldes aus Cyanidlösungen bereitet deshalb Schwierigkeiten, weil es sich meist um sehr große Verdünnungen, 1:1000000, handelt. Für die Ausfällung kommen in Betracht: 1. Salze und Säuren oder Gase (hierdurch kann die Lauge nachher nicht weiter gebraucht werden), 2. Filtration durch Holzkohle (Australien), 3. Elektrolyse, 4. Aluminium, Natriumamalgam und Zink, wovon nur Zink und Legierungen in Gebrauch sind. Die Elektrolyse arbeitet nach Ansicht des Verf. mit 6—12 Proz. Stromausbeute *(was viel zu hoch angenommen ist)*, hat aber den Vorteil, außer Gold und Silber auch das Kupfer zu fällen, wodurch ein Teil der Lauge wieder regeneriert wird. Aluminium und Natriumamalgam sind kaum in Gebrauch gekommen. Am meisten werden Zinkdrehspäne benutzt, in Kalifornien auf einigen Anlagen auch Zinkstaub; die Zinkspäne werden in Kästen gepackt, durch welche die zu entgoldende Lauge fließt; der Zinkstaub wird auf die Lösung aufgestreut, die Lösung durchgerührt und mittels Pumpe durch eine Filterpresse getrieben. Man nimmt $^1/_6$—$^1/_3$ Pfd. Zinkstaub auf 1 t Lösung. Zink reichert sich auch bei langem Gebrauche nicht in den Laugen an. Verf. machte folgenden Versuch mit einer Lösung, welche etwa 4 g Gold, 10 g Silber für 1 t, 0,015 Proz. Kupfer und 0,05 Proz. freies Cyankalium enthielt: durch Schwefelwasserstoff fielen vom Gold 2 Proz., Silber 97 Proz., vom Kupfer 3 Proz., mit Säure 65 Proz. Au, 90 Proz. Ag, 75 Proz. Cu, durch Elektrolyse in 24 Std. 100 Proz. Au, 100 Proz. Ag, 100 Proz. Cu, mit Zinkstaub bei 15 Min. Bewegung 25 Proz. Au, 60 Proz. Ag, 3 Proz. Cu, mit Zinkstaub mit Rühren und Filterpresse 94 Proz. Au, 97 Proz. Ag und 4 Proz. Cu. Als Resultat einer 6-monatigen Zinkstaubfällung ergab sich bei Lösungen von 0,04 Proz. KCN eine Ausbeute von 98—99 Proz. Au, über 96 Proz. Ag und 2—4 Proz. Cu, bei Lösungen von 0,08—0,1 Proz. KCN 98—99 Proz. Au, über 96 Proz. Ag und 0,5—1 Proz. Cu. Als Ergebnis aus dem Betriebe, berechnet für ein Quantum Lauge von 100 T. für 1 Tag, macht Verf. folgende Angaben: Elektrolyse erfordert 5—6 P.-S. und gab 90 Proz. der Metallwerte; Zinkspäne, 25—30 Pfd., fällen unter günstigen Bedingungen 90—95 Proz., Zinkstaub, 20—30 Pfd., 95—98 Proz. der Edelmetalle. Die Elektrolyse ist aber, ebenso wie der Zinkstaubprozeß, durch die Maschinerie teurer als die Zinkspäne-Entgoldung. (Eng. and Mining Journ. *1905*. **79**, 753.) *u*

Betrieb im sauren Martinofen.

Von Andrew Mc William und William Hatfield.

Die Verf. hatten früher in einer Arbeit bei sauren Martinchargen festgestellt, daß eine Erzeugung und Unterhaltung abnorm hoher Temperatur nötig sei, wenn der Siliciumgehalt des Metallbades steigen soll, oder wenn hohe Siliciumgehalte im Bade aufrecht erhalten werden sollen. Durch weitere Versuche sind die Verf. nun zu der Ansicht gekommen, daß höhere Temperatur die Reaktion zwischen dem Kohlenstoff des Stahles und der Kieselsäure der Schlacke beschleunigt, daß bei der üblichen Temperatur im Martinofen aber der Säuregrad der Schlacke den Hauptausschlag gibt, ob der Siliciumgehalt im Stahlbade steigt oder fällt. $SiO_2 + 2C = Si + 2CO$. Die Verf. besprechen mehrere Versuche. Bei dem ersten wurden nach dem Erzzusatz mehrere Zentner rote Ziegelsteine (mit 78,9 Proz. SiO_2) zugesetzt, der Siliciumgehalt des Bades stieg, trotzdem sich die Temperatur abkühlte. Bei zwei anderen Chargen wurde einmal Kalk, einmal Magnesia zugesetzt. Der Zusatz machte die Schlacke flüssiger, auch hierbei nahm bei einer Schlacke von 53,5 Proz. der Siliciumgehalt des Metallbades etwas zu, und zwar bei Kalk ausgesprochener als bei Magnesia. Schließlich wurde noch bei einer Charge Pyrolusit zugesetzt, der Kohlenstoffgehalt des Bades fiel auch hier regelmäßig, der Siliciumgehalt fiel zwar zunächst erst etwas, stieg dann aber auch. Tabellen und Kurven veranschaulichen den Verlauf der Chargen. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng. *1905*, 279.) *u*

Die Michigan-Schmelzwerke.

Von R. T. White.

Die Hütte liegt am Südufer des Portage Sees, einige Meilen westlich von Hougthon, sie wurde erbaut zur Verhüttung von „Mineral" vom Oberen See. Das „Mineral" ist das Aufbereitungsprodukt des dortigen Kupfervorkommens. Bei der Scheidung entstehen verschiedene Produkte, mit durchschnittlich 68 Proz. Kupfer und reine Kupferstücke mit 90 Proz. Das getrocknete „Mineral" hat rund 72 Proz. Kupfer, es gelangt in 2 Flammöfen (35 × 16 Fuß), die in 24 Std. 60—80 t aufnehmen. Nach dem Einschmelzen wird die Schlacke abgezogen und das Kupfer in Raffinier-Flammöfen abgestochen. Diese liegen 7 Fuß tiefer und messen 23 × 14 Fuß. In das erhitzte Kupfer bläst man zur Beseitigung der Verunreinigungen Preßluft. Wenn die Oxydation soweit fortgeschritten ist, daß etwa 6 Proz. Kupferoxyd im Kupfer gelöst sind, schäumt man ab, und polt $1^1/_2$—2 Std.; dann wird das Kupfer in Blöcke gegossen. Die Schlackenmenge von Schmelz- und Raffinieröfen beträgt rund 35 Proz. der Erzmenge. Die Schmelzschlacken enthalten 40 Proz. SiO_2, 16 FeO, 11 CaO, 13 Al_2O_3, 5 MgO, 12—15 Cu; die Raffinierschlacken 30 bis 35 Proz. Kupfer. Sie werden gebrochen und mit Kalk und Eisenerz im Wassermantelofen verschmolzen, wobei eine Schlacke mit 40 SiO_2, 20 FeO, 16 CaO und 14 Al_2O_3 fällt, die nur 0,75 Proz. Kupfer noch enthält. Das Schachtofenkupfer geht wieder zum Raffinierofen. Der Brennstoffverbrauch im Schachtofen beträgt 10—15 Proz. des Chargengewichtes und zwar nimmt man $^1/_5$ Koks und $^4/_5$ Anthracit. Der zuerst gebaute Flammofen hatte eine Herdfläche von 50 × 18 Fuß, er bewährte sich aber nicht, man verkleinerte deshalb mit Erfolg die Herdfläche auf 35 × 16 Fuß. (Eng. and Min. Journ. *1905*. **79**, 843.) *u*

Amerikanische Ofenkonstruktion unter besonderer Berücksichtigung ihres Mauerwerks.

Von Bernhard Osann.

Die amerikanischen Hochöfen sind alle ziemlich gleichartig, sie haben alle einen hochliegenden Tragkranz und einen Schachtpanzer, welcher den doppelten Trichterverschluß und das Ende des Schrägaufzugs aufnimmt. Bei uns verwirft man den Schachtpanzer, legt dafür Bänder um das durch Entfernung des Rauhgemäuers geschwächte Mauerwerk und muß deshalb die Last der Gichtplattform durch ein besonderes Säulengerüst aufnehmen. Die amerikanischen Öfen haben etwa 1400 mm Wandstärke (wir etwa 800 mm), zwischen Panzer und Mauerwerk kommt eine Schicht von 60 mm granulierter Schlacke. Das starke Mauerwerk nimmt die Seitenkräfte des Schiefaufzugs leicht auf; außerdem kann die Abnutzung des Mauerwerkes (unten durch Cyanalkalien, oben durch Kohlenstoff) sehr weit gehen, ohne daß der Ofen zum Erliegen kommt. Das Rastmauerwerk gliedert sich direkt an das Schachtmauerwerk an (während man bei uns meist einen Spielraum läßt), hierdurch wird die höhere Lage des Tragkranzes und die größere Weite des Tragkranzsäulenringes bedingt. Diese Hochöfen mit dem schlanken Profil haben andauernd Tageserzeugungen von 550—600 t, als Erfahrungszahl ergibt sich von den 3 großen Werken die Gesamtleistung eines Hochofens zu 1 Mill. t in etwa fünfjähriger Hochofenreise. Verf. kommt zum Resultat, daß die Kostenrechnung sich für den amerikanischen Ofen billiger stellt. Bei den Flammöfen liegen in Amerika die Regeneratoren immer neben (nicht unter) dem Ofen und zwar an der Rückseite unter der Beschickungsbühne. In der Pittsburger Gegend betreibt man viele Martinöfen mit Naturgas, in diesem Falle sind nur Luftkammern nötig, das Gas wird ohne Vorwärmung in die Züge des Ofens eingeführt. Die amerikanischen Martinöfen und Wärmöfen haben keine eigentliche Verankerung, sondern ein regelrechtes eisernes Fachwerk, wodurch ein leichtes Auswechseln von Wandteilen möglich wird. Die Haltbarkeit steht hinter unseren Martinöfen zurück. Kippbare Martinöfen sind verhältnismäßig selten. Neuerdings legt man Stoßöfen unmittelbar vor das erste Walzengerüst, so daß das hinausgeschobene Stück direkt in das Kaliber geht. (Stahl u. Eisen *1905*. **25**, 528.) *u*

Metallschmelzöfen.

Ölofen ohne Tiegel und Tiegelofen mit Koksfeuerung.

Von Fr. Meyer.

Verf. vergleicht die von Amerika kommenden Ölöfen ohne Tiegel hinsichtlich ihrer Leistung und Wirtschaftlichkeit mit neueren Tiegelöfen, speziell den Piat-Baumann Tiegelöfen. Im Ölofen sind zum Schmelzen von 100 kg Bronze 12,6—28,8 l, im Mittel also 20 l Öl nötig, die bei uns 1,60 M kosten. Der Abbrand steigt bis 3,58 Proz., erreicht im Mittel rund 2 Proz., macht bei einem Metallwert von 1,25 M 2,50 M für 100 kg. Ein Piat-Baumann-Ofen macht in 10 Std. 16 Schmelzungen und braucht einschl. Anwärmung höchstens 12 kg Koks für 100 kg, der Abbrand beträgt kaum $^1/_2$ Proz., der Tiegel hält 80 Güsse aus. Bei der Berechnung sollen aber angesetzt werden 15 Proz. Koksverbrauch, 1 Proz. Abbrand, Haltbarkeit des Tiegels 60 Güsse. Dann betragen die Feuerungs-, Abbrand- und Tiegelkosten a) beim Ölofen: Ölkosten für 1000 kg geschmolzener Bronze 16 M, Abbrand 25 M, zusammen 41 M, b) beim Tiegelofen neuster Konstruktion: Kokskosten 3 M, Abbrand 12,50 M, Tiegelkosten 3 M, zusammen 18,50 M. Die Ölöfen halten also höchstens einen Vergleich mit den alten Tiegelschachtöfen aus; außerdem spielen in Amerika die billigen Brennölpreise eine Rolle. Für Metallschmelzöfen ohne Tiegel ist die Ölfeuerung des großen Abbrandes und der Schlackenmengen wegen nicht empfehlenswert. (Stahl u. Eisen *1905*. **25**, 605.) *u*

Südafrikanische Methoden. Von Th. U. Leggett. (Eng. and Mining Journ. *1905*. **79**, 754.)

Neue Probierutensilien. Von Edward Keller. (Eng. and Mining Journ. *1905*. **79**, 757.)

Aufbereitungsweise auf der Camp Bird-Grube. Von S. L. Goodale. (Eng. and Mining Journ. *1905*. **79**, 850.)

Muntz-Metall. Von G. A. Rhodin. (Eng. and Mining Journ. *1905*. **79**, 851.)

Metallurgisch-chemische Prozesse bei oxydierendem Rösten. Von F. Janda. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1905*. **53**, 223, 234.)

Einige neuere Bleihüttenprozesse. Von G. Kroupa. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1905*. **53**, 250.)

Die Eisenindustrie des Minettebezirks. (Stahl u. Eisen *1905*. **25**, 529.)

Zur Entwickelung der Emaillierung auf Gußeisen. Von J. Schlemmer. (Stahl u. Eisen *1905*. **25**, 548.)

Die Vorwärmzone im Hochofen. Von Fr. Schraml. (Stahl u. Eisen *1905*. **25**, 581.)

Das Kalibrieren der Walzen. Von Alex. Sattmann. (Stahl u. Eisen *1905*. **25**, 590.)

Schwindungserscheinungen und Nachgießmethoden. Von Th. West. (Stahl u. Eisen *1905*. **25**, 602.)

Die Hochofenanlage in Portoferraio, Elba. Von Carlo Massa. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng. *1905*, 411.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Zur Kenntnis der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks. Weitere Versuche über die elektrolytische Reduktion der Nitrate zu Nitriten.

Von E. Müller und F. Spitzer.

Die Verf. stellen zunächst fest, daß sie entgegen der von Traube und Biltz gemachten Behauptung deren Reaktion $NH_3—NO'_2$ überhaupt nicht zu ihrem speziellen Studium gemacht haben, sondern vielmehr die Reaktion $NO'_2—NO'_3$, betonen aber, daß ihnen bei diesen Versuchen auch natürlich die die Reaktion $NH_3—NO'_2$ begleitenden Erscheinungen nicht verborgen bleiben konnten. Die Mitteilung geschah aber nur zur Berichtigung der von Traube und Biltz gemachten Beobachtungen, die teils falsch waren, bei denen teils manches übersehen war. Die Frage, wie weit sich ein Nitrat in Nitrit umwandeln läßt bezw. bei welcher Konzentration von Nitrit die Reduktion des letzteren zu Ammoniak einen solchen Umfang annimmt, daß die elektrolytische Erzeugung von Nitrit aus Nitrat nicht mehr lukrativ erscheint, löst sich dahin, daß in Nitratlösungen, die bereits über 30 Proz. Nitrit enthalten, noch mit über 80 Proz. Stromausbeute Nitrit erzeugt werden kann, wenn nicht zu hohe Stromdichten und Temperaturen verwendet werden. Damit die Oxydation von Nitrit zu Nitrat möglichst ausbleibt, ist es nur nötig, daß die Hydroxylionenkonzentration einen bestimmten Wert hat und behält, was sich bei der Elektrolyse ohne Diaphragma sehr leicht erreichen läßt. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1188, 1190.) *γ*

Über die elektrolytische Reinigung von Blei und die Behandlung der dabei gebildeten Schlämme.

Von Robert L. Whitehead.

Das von Betts ausgearbeitete Verfahren der elektrolytischen Bleiraffination ist bisher mit wechselndem Erfolge betrieben worden. Verf. hat die Anlage ganz umgebaut und auf 82 Bäder erweitert, die 20 t raffiniertes Blei täglich liefern würden, es wird aber jetzt nur mit 28 Bädern gearbeitet. Die 28 Bäder erhalten einen Strom von 4000 Amp. und $12^1/_2$ Volt. Der Elektrolyt enthält 10 Proz. freie Kieselfluorwasserstoffsäure und 5 Proz. Blei als Bleisilicumfluorid. Jedes Bad hat 20 Anoden (2,5 cm dick) und 21 Kathoden (0,15 cm). Die Anoden wiegen je 300 Pfd. und brauchen 6 Tage zur Aufzehrung, wobei 22 Proz. Abfall sich bilden. Durch Eingießen von Kupferhaken ging der Abfall auf 10 Proz. herunter. Die Bäder messen innen 2,15 m in der Länge, 0,75 m in der Breite und 1,05 m in der Tiefe. Durch Änderung der Zirkulation des Elektrolyten ließ sich dessen Zusammensetzung viel gleichmäßiger halten. Sobald der Unterschied in verschiedenen Schichten der Lauge im Bleigehalt mehr als 1 Proz. beträgt, treten Verästelungen auf, und Silber geht in das raffinierte Blei. Der Elektrolyt muß täglich durch Zusatz von Säure und Bleiweiß wieder ergänzt werden. Der Leimzusatz beträgt täglich rund 3 Pfd. Verf. bespricht die Nachteile und Vorteile des Verfahrens. Durch Kochen der gewaschenen Schlämme mit Natronlauge geht die Hälfte des Antimons in Lösung, woraus es durch den elektrischen Strom auf Kathoden von Eisen oder Blei ausgeschieden werden soll. Dann folgt eine Säurebehandlung mit 15 Proz. Schwefelsäure, um Kupfer, Eisen und Wismut auszuziehen, worauf die getrockneten Schlämme mit Soda und Salpeter eingeschmolzen werden. Die Natriumantimonat-Schlacke wird abgeschöpft, das Blei oxydiert, es bleibt ein Rohsilber von weniger als $^{900}/_{1000}$ Feinheit zurück, welches durch Aufblasen von Wind auf $^{950}/_{1000}$ gebracht wird. Es folgt dann die Scheidung vom Gold durch Schwefelsäure. Die Schlacken enthalten noch viel Edelmetall. Verf. gibt auch Analysen des Elektrolyten und der Bleischlämme. Das raffinierte Blei enthält 99,996 Proz. Pb, daneben nur 0,0005 Proz. Ct, 0,001 Proz. Fe, 0,0006 Proz. Sb und 20—55 Unzen Silber für 1 t. (Metallurgie. *1905*. **2**, 163.) *u*

Über die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Chlor.

Von F. Russ.

Durch die gleichzeitige Einwirkung der stillen elektrischen Entladung und des Lichtes auf Chlor entsteht aktives Chlor. Die Aktivität wird stark vermindert, wenn einer dieser Faktoren, Licht oder Entladung, fortfällt. Der Grad der Aktivität ist von der Größe des Dielektrikums und von der Trockung abhängig. Das entladene Chlor behält seine Aktivität bei gewöhnlicher Temperatur auch auf lange Strecken. Die Aktivität geht durch Erhitzen oder durch Berührung mit Wasser verloren. Die Frage, ob das durch die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung und des Lichtes gebildete Chlor eine neue Modifikation desselben darstellt, oder ob die Aktivität auf der Bildung von Zwischenkörpern beruht, ist noch zu entscheiden. Das Maximum der Wirkung des Tageslichtes auf ein Gemenge von Chlor und Benzol liegt im ultravioletten Teile des Spektrums. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1310.) *γ*

Über die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Chlor.

Von G. W. A. Foster.

Sämtliche Versuche des Verf. haben keinen Anhalt dafür gegeben, daß schwefelsäuretrocknes Chlor durch die stille Entladung irgend eine

Veränderung erleidet. Dabei wirkte zugleich — von dem Selbstleuchten des Rohres unter der Wirkung der Entladung abgesehen — Tages- oder Auerlicht. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1781.) *r*

Über den Einfluß des Radiums auf den elektrischen Widerstand von Metallen.

Von Br. Sabat.

Verf. hat Drähte von 0,1—1,1 mm Dicke der Einwirkung der Radiumstrahlen ausgesetzt und gefunden, daß deren Widerstand in dem Augenblicke abnahm, in dem sie die Radiumstrahlen trafen, da Erwärmung diese Wirkung nicht hervorrufen konnte. Nach einer Bestrahlung von einigen Minuten näherte sich der Widerstand einem konstanten Werte. Seine Zunahme betrug bei einem Eisendraht von 0,1 mm Dicke 0,776 Proz. des ursprünglichen Widerstandes, bei Platindraht 0,257 Proz., bei Neusilberdraht 0,092 Proz. und bei Wismut 0,284 Proz. Die durch die Bestrahlung bewirkte Temperaturerhöhung betrug nur 0,3—0,4° C. Verf. nimmt an, daß die Metalle die β-Strahlen absorbieren und diese die kinetische Energie an die Molekeln der Metalle abgeben, wodurch sie in Wärmeenergie umgewandelt wird. (Österr. Ztschr. Elektrotechn. *1905*. **23**, 316.) *d*

Über Elektrolyse des Glykokolls.

Von O. Kühling.

Den Verf. interessierte es, folgende Punkte festzustellen: 1. Ob das Wanderungsbestreben der Ionen unter dem Einfluß des Stromes groß genug ist, um die Molekel des Glykokolls zu sprengen. 2. In welcher Weise der Zerfall eintritt, der nach folgendem Schema erfolgen könnte: $H_3N.CH_2.COO'$ und $.H_3N.CH_2.NOO'$. Im ersteren Falle würde an der Kathode Ammoniak auftreten, der nach der Anode wandernde Rest $CH_2.COO$ würde bei der Entladung Kohlendioxyd abspalten und die restierende Methylengruppe entweder direkt oder nach vorheriger Polymerisation zu Äthylen verbrannt werden, wobei dann ebenfalls Kohlensäure entsteht. Oder es entsteht an der Anode durch Entladung des Ions COO' wieder Kohlensäure, zur Kathode wandert die Gruppe $.H_3N.CH_2$—; letztere spaltet hier Wasserstoff ab und bildet den Rest $H_2N.CH_2.$, der sich mit einem gleichen Rest zu Äthylendiamin vereinigen müßte. Nach dem Verf. haben inbezug auf Punkt 1 die Untersuchungen ergeben, daß wässerige Glykokolllösungen den Strom, wenn auch sehr schlecht, leiten. Die Leitfähigkeit verstärkt sich aber im Laufe der Elektrolyse infolge Entstehung von besser leitenden Zersetzungsprodukten. Die Frage nach der Art des Zerfalles der Glykokollmolekel ist nicht mit voller Sicherheit entschieden worden, wenngleich als Hauptprodukte der Elektrolyse stets Kohlendioxyd und Ammoniak auftraten; außerdem wurden aber noch Kohlenoxyd, Stickstoff und Ameisensäure nachgewiesen. Die Hauptmenge der Anodengase bilden Sauerstoff und Kohlensäure, in geringen Mengen Wasserstoff, der von der Kathode hinüberdiffundiert. Die Kathodengase bestehen größtenteils aus Wasserstoff. Das Entstehen von Ameisensäure ist durch elektrolytische Reaktion wässeriger Kohlensäure begründet. Auffallender ist das Auftreten von Kohlenoxyd, das zwar aus Ameisensäure entstehen kann, bei der elektrolytischen Zersetzung derselben aber noch nicht konstatiert wurde. Die Annahme, daß Kohlenoxyd neben Ameisensäure als Reduktionsprodukt der Kohlensäure auftritt, erscheint ausgeschlossen, da es sich nur an der Anode findet. Im experimentellen Teile folgt die Besprechung der Untersuchung der Gase, der Lösungen usw. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1638.) *r*

Die elektrolytische Reduktion aromatischer Carbonsäuren zu den entsprechenden Alkoholen.

Von C. Mettler.

Aromatische Ester werden durch elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff von hoher Überspannung derart an der Carboxylgruppe reduziert, daß nach folgender Gleichung Alkohole und deren Äther entstehen: $C_6H_5.COOR + 4H \begin{cases} \nearrow C_6H_5.CH_2.OH + R.OH \\ \searrow C_6H_5.CH_2.OR + H_2O \end{cases}$. Bei richtiger Reaktionsausführung läßt sich leicht eine Ausbeute von 75—85 Proz. erzielen; die Reaktion verläuft auch nach obigem Schema, wenn die aromatische Säure mit Phenol oder Benzylalkohol gepaart ist. So läßt sich Phenylbenzoat in Phenylbenzyläther und Benzoesäurebenzylester in Dibenzyläther überführen. Man braucht nicht einmal von Estern auszugehen, sondern unter geeigneten Bedingungen werden auch die freien aromatischen Säuen reduziert; z. B. gelingt es überraschend leicht, aus Benzoesäure Benzylalkohol zu gewinnen, ohne daß hydrierte Benzoesäuren als Nebenprodukt auftreten. Das Verfahren hat sich auch zur Darstellung von Halogenbenzylalkoholen bewährt, da der Wasserstoff von hoher Überspannung bei der elektrolytischen Reduktion nur auf die Carboxylgruppe wirkt, ohne daß ein Ersatz des Chlors durch Wasserstoff bedingt wird. Anthranilsäure wird leicht in *o*-Amidobenzylalkohol übergeführt, während zur Darstellung des *m*-Amidobenzylalkohols die *m*-Nitrobenzoesäure erforderlich ist. Weniger lebhaft ist die Einwirkung des reaktionsfähigen Wasserstoffes auf manche Oxybenzoesäuren, speziell Salicylsäure; dagegen gelingt es leicht. aus *m*-Oxybenzoesäure den entsprechenden Alkohol zu erhalten. Die Untersuchungen werden fortgesetzt. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 1745.) *r*

Fabrikation der Alkalien.

Nach Heibling.

Die eine Elektrode besteht aus Kohle, die andere aus einer durchlochten Bleiplatte, die mit einer Schicht porösen Silbers überzogen ist. Der Elektrolyt ist Chlornatrium- oder Chlorkaliumlösung. Indem zuerst die Bleielektroden als Anoden dienen, wird das Silber in Chlorsilber verwandelt, während an der Kohle das Alkali und Wasserstoff auftreten. Darauf wird der Elektrolyseur geleert, von neuem mit einer Lösung des Chloralkalis gefüllt, nun aber der Strom in entgegengesetzter Richtung hindurchgeschickt. Dadurch wird an der nunmehrigen Kohlenanode Chlor frei, während der an der Kathode auftretende Wasserstoff das Chlorsilber reduziert und Chlorwasserstoffsäure bildet, die die Chloralkalilösung wieder herstellt. Der anfängliche Zustand ist dann wieder eingetreten, und der Strom wird wieder umgekehrt. Der Wasserstoff dient als Brennmaterial zur Konzentrierung der Alkalilösungen. Das Verfahren ist billig, da es nur einer Spannung von 2,25 V. bedarf, auch die erhaltenen Alkalien sehr rein sind. Obwohl das Chlorsilber ein wenig in den Chloralkalilösungen löslich ist, so hat sich in den Lösungen doch kein Silber nachweisen lassen, wohl weil auch das gelöste Chlorsilber wieder durch den Strom zersetzt wird. (Electr. Rev. London *1904*. **55**, 1075.) *d*

Alkalische Akkumulatoren mit unveränderlichem Elektrolyten.

Von W. Jüngner.

Das Grundprinzip solcher Akkumulatoren kann durch folgende Formeln ausgedrückt werden: $M.(OH) + K(OH) + M_1 = M + OHK + OHM_1$, wo M und M_1 einwertige Radikale sind. Es ist deutlich, daß der Elektrolyt hier nur als Leiter dient, und man kann deshalb $M(OH) + M_1 = M + M_1(OH)$ setzen. Natürlich kann die Anzahl von Radikalen anders als 0 und 1 sein, und die allgemeine Formel wird deshalb $M_m(OH)_n + M_p(OH)_q = M_m(OH)_{(n-r)} + M_p(OH)_{(q+r)}$. Falls die Hydrate auf beiden Seiten durch das Alkali in Anhydrid und Wasser gespalten werden, wird erst die folgende Reaktion in statu nascendi vorgehen: $MO + 2KOH + M_1 = M + K_2O + M_1(OH)_2$, wo M und M_1 zweiwertige Radikale sind, und danach $K_2O + H_2O = 2KOH$ und $M_1(OH)_2 = M_1O + H_2O$. Die Schlußreaktion wird danach $MO + M_1 = M + M_1O$, oder allgemein $M_mO_n + M_pO_q = M_mO_{n-r} + M_pO_{(q+r)}$. Die Säure und das Hydroxyl werden ganz einfach von dem einen Pole nach dem anderen versetzt. Der Vorteil dieses Systems liegt darin, daß der Elektrolyt auf ein Minimum beschränkt werden kann, indem er, vom praktischen Standpunkte gesehen, nicht an der Reaktion teilnimmt, und man kann deshalb auch von seinem Gewichte absehen, was sonst bei den gewöhnlichen Stromquellen nicht der Fall ist. Weiter geht die Erfindung des Verf. darauf hinaus, inaktive metallische Träger anwenden zu können, was große Vorteile bieten wird. Da auf diese Weise das Gewicht des Elektrolyten und der inaktiven Träger auf ein Minimum beschränkt ist, und deshalb die aktive Masse hinsichtlich des Gewichtes von Bedeutung wird, so können große Mengen Elektrizität inbezug auf Ampèrestundenzahl aufgenommen und abgegeben werden. Schädliche Nebenwirkungen werden nur in geringem Grade entstehen. Der Elektrolyt kann trocken dargestellt und in einem porösen Körper angebracht werden, und der Akkumulator kann längere Zeit unwirksam stehen, ohne die Kraft zu verlieren, auch läßt er sich leicht transportieren. Verf. stellt schließlich eine Tensionskette über solche Stoffe auf, die innerhalb des Systems fallen:

1. Oxyde von Platin, Gold und edlen Metallen
2. Silberdioxyd (Ag_2O_2)
3. Nickelsuperoxydhydrat ($Ni_2O.2(OH)_3$
4. Silberoxyd (Ag_2O)
5. Quecksilberoxyd (HgO)
6. Palladiumoxyd (PdO)
7. Quecksilberoxydul (Hg_2O)
8. Superoxydhydrate von Mangan, Baryum und Wismut
9. Kupferoxyd (CuO)
10. Kupferoxydul (Cu_2O)
11. Verbindungen, wie $Fe(OH)_3$, $Mn(OH)_3$, BiO(OH)
12. Kupfer
13. Wismut
14. $Fe_2(OH)_2$
15. Nickel
16. Kobalt
17. Cadmium
18. $Fe_4(OH)_2$
19. Eisen.

Es können jedoch auch andere Verbindungen eingeschoben werden. (Schwed. Teknisk Tidsskrift *1905*, 35.) *h*

Die Akkumulatoren Tribelhorn.

Von De Kermond.

Die Platten dieses Akkumulators haben die Form eines die Spitze nach unten kehrenden Trichters. Die positive Masse befindet sich, um das Herausfallen zu vermeiden, auf der oberen, die negative auf der unteren Fläche des Trichters, wo letztere durch besonders geformte Vertiefungen festgehalten wird. Die positiven sind von den negativen Platten durch Glaskugeln isoliert, den Zwischenraum füllt der Elektrolyt an. Der negative Pol der so gebildeten Zelle ist mit dem positiven der benachbarten durch die Bleiseele des ersteren verbunden, welche auf der des letzteren aufsteht. Die Trichter haben Ansätze zur Befestigung von Klemmschrauben, um jeden Teil der Batterie für sich in Benutzung nehmen zu können. Transportable Akkumulatoren stellt die sie vertreibende Gesellschaft her, indem sie pyramidenförmige Platten, die spitze Seite nach oben, in ein Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure einlegt. Ihnen hat sie den Namen „Vulcan“ gegeben. (L'Electricien *1905*. **29**, 289.) *d*

Vernickelung von Zinkblech.

Fehlerlose Zinkplatten werden zunächst mit einer Mischung von Kalk und Öl, dann mit Wiener Kalk sorgfältig poliert, darauf nach sorgfältiger Abwaschung auf der einen Seite mit Kupfer auf elektrolytischem Wege überzogen, wozu man zwei Platten, mit dem Rücken gegeneinander gelegt, für 2 Min. in das Kupferbad bringt. Nachdem durch abermalige Waschung jede Spur des Kupfersalzes entfernt ist, kommen beide Platten, zwischen die nun Banden von Kautschuk gelegt werden, wenn man nicht vorzieht, die nicht zu vernickelnde Seite mit Paraffin zu überziehen, in das Vernickelungsbad. Die folgende Zusammensetzung desselben gibt gute Resultate. 600 g Nickel-Ammonium-Sulfat, 250 g Borsäure, 10 kg destilliertes Wasser. Die Stromdichte muß 1,2 A/qdm betragen. Nach der Vernickelung wird die Platte kräftig poliert. (L'Ind. électro-chim. *1905.* **9**, 16.) *d*

Messungen an Tantallampen,

Von E. Siedeck.

Verf. hat an 4 Tantallampen für 110 V. Kerzenstärke, Wattverbrauch und Ökonomie gemessen und mit den entsprechenden Werten einer Kohlenfadenlampe verglichen. Er folgert aus seinen Messungen, daß Spannungsschwankungen im Netz auf die Ökonomie und Lebensdauer der Tantallampe von bedeutend geringerem Einfluß sind, als auf die der Lampe mit Kohlefaden, und daß, da dasselbe über den gesammten Wattverbrauch gesagt werden kann, auch die Lebensdauer der ersteren Lampe von den Netzschwankungen viel unabhängiger ist als die der letzteren. (Österr. Ztschr. Elektrotechn. *1905.* **23**,296.) *d*

Einige Versuche an Tantallampen.

Von A. E. Kenelly und S. E. Whiting.

Die Verf. haben gefunden, daß der Kohlefaden einer 16 kerzigen für 110 V. Spannung bestimmten Glühlampe der bei Zimmertemperatur und ganz geringer Spannung einen Widerstand von 600 Ω besaß, bei 75 V. einen solchen von 288,2 Ω zeigte, der bis 90 V. konstant blieb, bei 140 V. aber wieder auf 293 Ω stieg. Der Widerstand des Fadens einer Tantallampe für 25 Kerzen und 110 V. stieg dagegen von etwa 55 Ω im Anfange zunächst rasch, dann langsamer und zeigte einen größten Wert von 316,8 Ω bei 143,3 V. Spannung. In der Nähe der normalen Arbeitsspannung wächst der Widerstand des Tantalfadens bei der Vergrößerung der Spannung um 1 V. um $^1/_5$ Proz. Eine Zunahme der Spannung um 5 Proz. würde also eine Änderung der Stromstärke um $3^3/_4$ Proz. bedingen. Bei 9,5 V. beginnt die Tantallampe bereits zu glühen, der Kohlefaden erst bei 24 V. Bei 110 V. verbrauchte die Tantallampe 2,2 W. für eine Kerze, die Lampe mit Kohlefaden 4,3 W. Erhöht man die Spannung um 1 Proz., so gibt die Tantallampe eine um 0,7 Proz., die Kohlefadenlampe eine um 0,6 Proz. vermehrte Lichtstärke. Die mittlere hemisphärische Lichtstärke der Tantallampe mit matter Birne betrug 13,55 Kerzen. (El. World and Engin. *1905.* **45**, 590.) *d*

Öl- und Luftkühlung bei Transformatoren.

Von A. Sammett.

Verf. kommt an der Hand einer Reihe von Beobachtungen zu dem Ergebnis, daß Öltransformatoren als durchaus betriebssichere Apparate betrachtet werden können, sofern sie nur in besonderen feuersicheren Räumlichkeiten aufgestellt werden, und eine Vorrichtung vorhanden ist, die im Falle eines Brandes das Öl aus den Gefäßen zu entfernen gestattet. Dazu würde man Druckwasser in den Behälter einpressen und so das Öl wegdrängen können. (Elektrotechn. Ztschr. *1905.* **26**, 433.) *d*

Betriebsergebnisse einiger elektrischer Eisen- und Stahlprozesse.

Von B. Neumann.

Verf. beschäftigt sich hauptsächlich mit den von der kanadischen Kommission mitgeteilten Beobachtungen. Roheisen wird in Europa nirgends betriebsmäßig hergestellt. Die Anlagen in Gysinge (Kjellin-Verfahren), Kortfors, La Praz (Héroultprozeß) sind nur für die Erzeugung von Stahl aus Schrott eingerichtet, der Stassanoprozeß scheint nicht mehr in Betrieb zu sein, am besten für Roheisenschmelzung ist Livet (Keller-Verfahren) ausgerüstet, obwohl auch hier die Öfen gewöhnlich zur Erzeugung von Ferrolegierungen dienen. Die zum Roheisenschmelzen benutzten Öfen bestehen aus einem gefütterten Eisenkasten mit einer Kohlenplatte als Bodenplatte und einem vertikal bewegbaren Kohlenblock als Elektrode. Keller verbindet mehrere solcher Öfen durch einen gemeinsamen Sammelkanal für das flüssige Eisen. Die Versuche haben ergeben, daß auch im elektrischen Ofen aller Phosphor in das Eisen geht, und daß man auch hier ganz nach Wunsch graues, halbiertes oder weißes Roheisen erzeugen kann. Analysen der Produkte, Energieaufwand und Kosten sind angegeben. Mit dem Kjellinofen wurden harte, mittlere und weiche Stahlqualitäten hergestellt, der Induktionsofen eignet sich hauptsächlich für hochgekohlten Werkzeugstahl, er müßte für andere Sorten mit Abstichöffnung versehen werden. Die Blöcke wiesen eine außerordentliche Gleichmäßigkeit der Zusammensetzung auf. Der Héroultsche Ofen in Kortfors faßt 4 t. Bei diesem Prozesse geht man von fast kohlenstofffreiem Schrott aus und nimmt für harte Sorten nachher die Kohlung vor. Der Ofen ist kippbar wie ein Martinofen. Keller benutzt ebenfalls kippbare Öfen. Alle drei Verfahren geben unter Umständen ein dem besten Sheffielder Tiegelstahl ähnliches Produkt. Der Energieverbrauch beim Roheisenschmelzen belief sich auf 3400 KW.-Std. im Mittel, beim Stahlschmelzen auf 922 K.W.-Std. (Stahl u. Eisen. *1905.* **25**, 542.) *u*

Einfluß der Wärme auf die elektrischen und mechanischen Eigenschaften von Isolationsmaterialien.

Auf Veranlassung des „Engineering Standard Committee" wurden im physikalischen Nationallaboratorium in London umfassende Versuche angestellt über die Veränderungen, denen die gebräuchlichsten Isolationsmaterialien durch Erwärmung unterworfen sind. Beobachtet wurde der Einfluß der zunehmenden Temperatur 1. auf die Durchschlags- und Biegungsfestigkeit und 2. auf den Isolationswiderstand. Die Versuchsergebnisse sind in einer ausgedehnten Tabelle zusammengestellt. Zur Prüfung gelangten Preßspahn, Öltuch, Ölpapier, geöltes Leinen, Excelsiorpapier, -leinen und -seide, graue und rote Fiber, und es ergab sich, daß genügende Erwärmung den Isolationswiderstand in viel stärkerem Maße erhöht als bloße Trocknung. (Österr. Ztschr. Elektrotechn. *1905.* **23**,297.) *d*

Über Leitungen sparende Zellenschalter für Akkumulatorenbatterien. Von C. Liebenow. (Elektrotechn. Ztschr. *1905.* **29**, 437.)

Neue amerikanische Lampen. Von A. Feldmann. (Elektrotechn. Ztschr. *1905.* **26**, 448.)

Anwendung des elektrischen Ofens für die Metallurgie des Eisens und des Stahles. Von P. M. Bennie. (L'Ind. électro-chim. *1905.* **9**, 17, nach La Revue électr. *1905*, 213.)

Elektrostatische und elektromagnetische Erzscheidung. Von Korda. (L'Ind. électro-chim. *1905.* **9**, 18.)

Fabrikation von Mineralwolle im elektrischen Ofen. Von H. Becker. (L'Ind. électro-chim. *1905.* **9**, 25.)

Abscheiden des Zinns aus seinen Erzen auf elektrometallurgischem Wege. (L'Ind. électro-chim. *1905.* **9**, 26.)

16. Photochemie. Photographie.

Über die Einwirkung von Zinnchlorür auf Bromsilberplatten und Papiere.

Von R. Namias.

Verf. ging von der Tatsache aus, daß auf einer rein geputzten Glasplatte das Silber aus einer weinsauren Silberammoniaklösung sich viel rascher niederschlägt, wenn man die Glasplatte vorher mit einer Zinnchlorürlösung 1 : 100000 und dann mit destilliertem Wasser abwäscht. Die auf der Platte zurückbleibende, unendlich kleine Menge Zinnchlorür genügt, die Reduktion des Silbers bedeutend zu erleichtern; das labile Gleichgewicht der ammoniakalischen weinsauren Silberlösung wird sofort gestört durch die Einwirkung unendlich kleiner Spuren dieses mächtigen Reduktionsmittels. Bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf Bromsilber fand Verf., daß schon eine Lösung 1 : 200000 (destilliertes, vollständig luftfreies Wasser) genügt, um in einigen Minuten eine Wirkung hervorzurufen, wie man sie bei der Entwicklung mit einem gewöhnlichen Entwickler beobachtet, und welche derjenigen des Lichtes vollkommen zu gleichen scheint. Nimmt man konzentriertere Zinnchlorürlösungen und läßt genügend lange einwirken, so wird eine der durch die Überexposition hervorgerufenen analoge Wirkung erzielt; die Platte schleiert und man erhält keine Schärfe. Nach Verf. sind diese Versuche ein Beweis gegen die Silbersubhaloidtheorie, da durch eine so stark verdünnte Zinnchlorürlösung nur ein sehr kleiner Teil des Bromsilbers zu Subbromid reduziert werden kann (im Maximum nur $^1/_{1000}$ des Totalgewichts des Silberbromids). Ferner fand Verf., daß eine in eine 3-proz. Zinnchlorürlösung getauchte Platte oder Bromsilberpapier nach dem Trocknen einen direkten Druck liefert, wenn sie hinlängliche Zeit dem Licht ausgesetzt wird. Das so erzeugte Bild widersteht dem Fixiernatron. Man kann auf diese Weise Platten und Papiere zur Erzeugung von direkten Kopien verwenden. Da man mit Oxalsäure in letzterem Falle nicht so gute Bilder erhält wie mit Zinnchlorür, so glaubt Verf., daß sich im ersteren Falle im Licht nur Silberbromür, im zweiten Fall aber metallisches Silber bildet. (Phot. Korr. *1905.* **42**, 155.) *f*

Nachweis von Gold in Tonbädern.

Von Julius Donau.

Um die Rückstände der Tonbäder auf den Gehalt von Gold zu prüfen, verwendet Verf. einen feinen von einem Kokon gewonnenen Seidenfaden, und präpariert diesen mit einem Gemisch von Pyrogallollösung und Zinnchlorür, worauf der Faden nur leicht auszuwaschen ist. Bringt man darauf einen Tropfen einer goldhaltigen Flüssigkeit (Tonbad), dann färbt sich die betreffende Stelle des Fadens rot, weil sich kolloidales Gold bildet. Der Nachweis ist noch in Lösungen möglich, die in einem Tropfen nur einige Milliontel Milligramme von gelöstem Chlorgold enthalten. (Phot. Wochenbl. *1905.* **31**, 197.) *f*

Verlag der Chemiker-Zeitung in Cöthen (Anhalt). Druck von August Preuß in Cöthen (Anhalt).