Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 26. August 1905. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 68.) No. 17. 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).

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Über eine für chemische Zwecke geeignete Quecksilberbogenlampe mit Quarzeinsatz.

Von Franz Fischer.

Die neue Quecksilberbogenlampe wird erläutert durch Fig. 1 und 2, Fig. 3 zeigt den für die Behandlung von Gasen konstruierten Glaskühler. Die Lampe besteht aus dem äußeren Glaskörper *A* und dem inneren Gefäß *B* aus Quarzglas. Mittels des Schliffes *E* ist der Quarzzylinder mit Siegellackdichtung in das Glasgefäß eingesetzt. Bei *D* und D_1 sind Platindräthe eingeschmolzen, an welchen die Anode *K*, ein den Quarzzylinder umschließender Eisenring, hängt. *F* stellt die Verbindung mit der Luftpumpe her, *G* ist ein Hahn mit schiefer Bohrung, *H* ein Schliff zum Ansetzen. Unten in der Lampe befindet sich Quecksilber als Kathode.

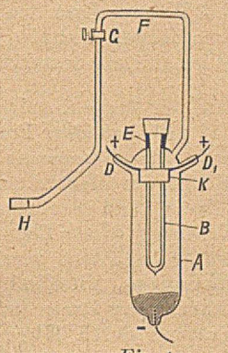


Fig. 1.

Die Lampe wird mittels eines Gummiringes *R* (Fig. 2) in den Hals einer umgekehrt aufgestellten Glasflasche, deren Boden abgesprengt ist, eingesetzt. Unterhalb des Gummiringes *R* umschließt die Lampe ein Stanniolring *S* mit umgelegtem Kupferdraht, um die Zündung durch ein Induktorium zu ermöglichen. Das untere Ende der Lampe taucht in einen Quecksilbernapf ein, der sowohl die Stromzuführung bewerkstelligen, als auch zur Abdichtung der Einschmelzstelle beitragen soll. Die Glasflasche wird bei *U* mit Wasser beschickt, durch ein in der Höhe von *U* angebrachtes Überlaufloch fließt das Kühlwasser wieder ab. Der Zweck der Kühlung ist, die Temperatur im Lampeninnern herabzudrücken und damit eine geringere Dichte des Quecksilberdampfes zu erzielen, bei welcher die Bildung ultravioletten Lichtes begünstigt wird. Dementsprechend brennt diese Lampe mit blauviolettem Lichte. Die Anode wird mit dem positiven Pole der Lichtleitung, der Quecksilbernapf mit dem negativen verbunden. J = 5 Amp., V = 20 V. Zur Vermeidung der Erwärmung der inneren Wand des Quarzgefäßes durch Wärmestrahlung wurde ein Glaskühler (Fig. 3) konstruiert, der mit geringem Abstande (1 mm) in das Gefäß hineinpaßte und oben mittels eines Stopfens abschloß. Weiteres lehrt die Figur. Das der Strahlung der Lampe auszusetzende Gas tritt bei *a* ein, bei *b* aus. Auch Flüssigkeiten können mit ihr bestrahlt werden. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. 38, 2630.) β

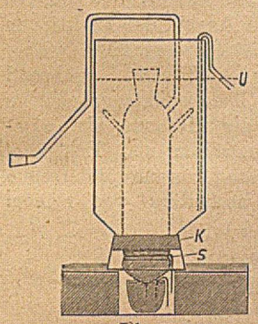


Fig. 2.

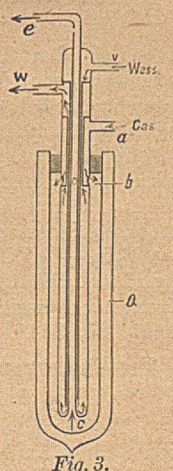


Fig. 3.

Über die Bildung des Ozons durch ultraviolettes Licht. (I. Mitteilung.)

Von Franz Fischer und Fritz Braehmer.

Mit Hülfe des oben beschriebenen Apparates wurde alsdann die Ozonisierung des Sauerstoffs durch ultraviolettes Licht studiert, eine Erscheinung, welche u. a. schon Lenard, Goldstein und Warburg beschäftigt hat. Es wurde untersucht 1. der Einfluß der Kühlung des Gases, 2. Einfluß der Lichtstärke der Lampe, 3. Einfluß der Geschwindigkeit des Gasstromes, 4. Einfluß des Reinheitsgrades des Gases. Die Resultate gipfeln darin, daß zunächst bei intensiverer Kühlung die Menge des gebildeten Ozons zunimmt; je kälter das Kühlwasser, desto größer wird die Ausbeute. Bei konstanter Kühlung und steigender Lichtstärke nimmt die Ausbeute an Ozon zunächst zu, späterhin aber wieder ab. Es wird dies bei einer Temperatur eintreten, welche die *(u. a. von Nernst studierte)* Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons besonders fördert. Verdoppelung der Geschwindigkeit des Gasstromes hat eine Verdoppelung der absoluten Menge des von der Lampe erzeugten Ozonquantums zur Folge. Über die Reinheit des angewandten Gases (Einfluß von Wasserdampf) sind die Versuche noch nicht abgeschlossen; dieselben harren einer späteren Veröffentlichung. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. 38, 2633.) β

Über die Farbe künstlicher Lichtquellen und über den Lichteffekt der Strahlung.

Von Voege.

Verf. wünscht, daß bei der Beurteilung von Lichtquellen ein größerer Wert der Farbe derselben beigelegt werde, welche bisher unberücksichtigt geblieben ist, und welche gerade für den praktischen Gebrauch von größter Wichtigkeit ist, da doch die Lichtquelle die beste ist, welche in der Farbe dem Tageslicht am nächsten kommt. Bei seinen Untersuchungen hat Verf. die Methode angewandt, das jeweilige Photometerbild durch ein gefärbtes Glas zu betrachten, und zwar dienten ihm dazu fünf Sorten Gläser: 1. äußerstes Rot, 2. rot, 3. gelbgrün, 4. grün, 5. blau. Nach jeder Messung wurden die gefundenen Kerzenstärken auf die im gelbgrünen Lichte gefundene reduziert. Verf. hat auf diese Weise 14 verschiedene Lichtsorten untersucht und in seinen Tabellen die einzelnen gefundenen Resultate zusammengestellt, wobei es sehr interessant ist zu beobachten, wie die einzelnen Lichtsorten in ihrem Verhalten gegen diese Lichtfilter differieren. Am Schlusse seines Aufsatzes wendet sich Verf. gegen das von Wedding seinerzeit angewandte Verfahren, durch das Bolometer allein den Lichteffekt der Strahlung beurteilen zu wollen, da dieser Apparat am empfindlichsten gegen die Einwirkung der langwelligen Wärmestrahlen ist, während das Auge hauptsächlich auf die gelbgrünen Strahlen reagiert. (Journ. Gasbeleucht. *1905*. 48, 513.) *w*

Über einen einfachen Nachweis von Helium aus Radiumbromid.

Von F. Giesel.

Verf. hat 2 Geißler-Röhren (1 und 2) gewöhnlicher Form mit Aluminiumelektroden mit je 50 mg wasserfreiem Radiumbromid beschickt und möglichst vollkommen evakuiert; einerseits, um Knallgasbildung zu vermeiden, und andererseits, um zu sehen, ob die Gegenwart von Wasser für die Bildung von Emanation bezw. Helium von Bedeutung ist. Rohr 1 (5 ccm Inhalt) enthielt in einem seitlichen Ansatz das zwecks Entwässerung nur unter seinem Schmelzpunkt erhitzte Salz, während dies in Rohr 2 (Inhalt 15 ccm) an einen Platindraht angeschmolzen war. Bei Rohr 1 konnte trotz stundenlangen Erhitzens bei eingeschaltetem Induktionsstrom kein solches Vakuum erzielt werden, daß das Leuchten der Gase im Kapillarrohr aufhörte, was bei Rohr 2 besser gelang. Nach dem Abschmelzen von der Pumpe waren sehr deutlich bei Rohr 1 (schwach bei Rohr 2) hauptsächlich die Wasserstoff- und Quecksilber-Linien sichtbar. Nach 2 Monaten kam bei Rohr 1 die Heliumlinie $D_3 = \lambda\, 587{,}6$ hinzu und erst nach $^1/_2$ Jahr erschien $\lambda\, 502$ und sehr schwach: $\lambda\, 495$, $\lambda\, 470$, $\lambda\, 446$. Bei Rohr 2, welches nur schwach leuchtet, konnte bisher nur die D_3-Linie beobachtet werden. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. 38, 2299.) *ϑ*

Über Löslichkeitsbeeinflussung des Silbernitrits durch Silbernitrat.

Von R. Abegg und H. Pick.

Über diesen Gegenstand veröffentlichten Naumann und Rücker einige Versuche mit dem Ergebnis, daß die Theorie der elektrolytischen Dissoziation und das Massenwirkungsgesetz nichts Besseres vermöchten, als ein annehmbares, übersichtliches Bild zu liefern, nicht aber die beobachteten Größenbeziehungen exakt darzustellen. Nach diesen Theorien müßte bei allen untersuchten Lösungen das Löslichkeitsprodukt $Ag^{\cdot}.NO_2'$ des Silbernitrits konstant sein. Die Verf. zeigen im Gegenteil auf Grund eingehender Versuche, daß die Löslichkeitsverhältnisse des Silbernitrits in einfacher und ganz exakter Weise durch die Nernstsche Theorie dargestellt werden. Dasselbe dürfte auch für das Silberacetat gelten. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. 38, 2571.) β

Über kolloidale Salze I. (Silbersalze).

Von A. Lottermoser.

Die flüssigen Hydrosole von Jod- und Bromsilber kann man nicht nur durch Einwirkung der entsprechenden Halogene in alkoholischer bezw. wässeriger Lösung auf das Hydrosol des Silbers gewinnen, sondern

auch durch Umsetzung von Silbernitrat mit Jodkalium bezw. Bromkalium darstellen, vorausgesetzt, daß man mit verdünnten, am besten 1-proz. Lösungen arbeitet und in dieser Konzentration stets das Halogenion vorwalten läßt, also immer die Silbernitratlösung in die Alkalisalzlösung eingießt. Bei Weiterverfolgung und quantitativer Prüfung dieser Reaktionen wurde gefunden, daß sich sämtliche amorphe Silbersalze nicht nur auf diesem Wege als flüssige Hydrosole gewinnen lassen, wenn man nur eine gewisse für die verschiedenen Hydrosole im allgemeinen auch verschiedene Konzentrationsgrenze nicht überschreitet, sondern daß man eine ganze Anzahl der Silbersalzhydrosole auch umgekehrt durch Vorwaltenlassen des Silberions darstellen kann. Die Versuche des Verf. bilden eine neue Stütze für die Theorie der Kolloide von J. Billitzer, welche heute wohl die größte Wahrscheinlichkeit für sich hat, da sie allen bisher beobachteten Tatsachen gerecht wird. Nach ihr führen alle Hydrosole eine, wenn auch sehr geringe, elektrostatische Ladung, welcher eine gleiche entgegengesetzte Ladung von Flüssigkeitsteilchen (Dissoziation der elektrischen Doppelschicht) entspricht. Bei der Fällung der Hydrosole durch Elektrolyte spielt nun ein Ion derselben die Rolle eines Kondensatorkernes, indem so viel Hydrosolteilchen sich um dieses scharen, bis dessen im Vergleiche zur Ladung des Hydrosoles, sehr hohe Ladung durch die entgegengesetzte der Kolloidteilchen aufgehoben ist; es bilden sich große, elektrisch neutrale Molekelkomplexe, die der Schwere folgen können und zu Boden sinken. Über das Verhalten der Silbersalze sei noch bemerkt, daß in beiden eingangs erwähnten Fällen etwa vorhandene OH'-Ionen (gegen welche Hydrosole besonders empfindlich sind) bei allen Konzentrationen viel zu zeitige Fällungen geben, ehe also der eigentliche Reaktionspunkt erreicht ist. Man vergegenwärtige sich indessen, daß Silberhydroxyd nicht unlöslich in Wasser ist und demselben alkalische Reaktion erteilt, also in geringem Maße elektrolytisch dissoziiert ist. Die eigentlich Gel bildenden Ionen sind daher schon lange vor dem Reaktionsende in der Lösung vorhanden. Wenn sie demnach nicht durch irgend welche Vorgänge zurückgedrängt werden, was im Falle eines Konzentrationsüberschusses an Halogen wie an Silber tatsächlich zunächst eintritt, so können sie sofort ihre Gel bildende Wirkung betätigen. (Journ. prakt. Chem. *1905.* **72**, 39.) *β*

Über zwei Modifikationen der Töplerschen Quecksilberluftpumpe. Von A. Stock. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2182.)

Zur periodischen Anordnung der Elemente. Von A. Werner. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2022.)

2. Anorganische Chemie.

Zur Konstitution der Ammoniumsalze.

Von A. Hantzsch.

Die Unmöglichkeit, die Bromide tertiärer Basen R_3NBr_2 in die Oxybromide $R_3N(OH)Br$, bezw. in die Aminooxyde $R_3N:O$ überzuführen, läßt sich mit der üblichen Auffassung aller dieser Verbindungen als Derivate des fünfwertigen Stickstoffes nicht in Übereinstimmung bringen. Verf. weist nun nach, daß diese und andere, durch die gewöhnlichen Ammoniumformeln unerklärlichen Erscheinungen durch Werners Auffassung der Ammoniumsalze ganz glatt und einfach erklärt werden, so daß die von ihm angeführten Tatsachen als experimentelle Beweise gegen die Fünfwertigkeit des Stickstoffes in den Ammoniumsalzen betrachtet werden können. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2164.) *ϑ*

Verwendbarkeit farbloser rauchender Salpetersäure an Stelle des Acidum nitricum fumans D. A.-B. IV.

Von K. Rumpf.

Es gelangt jetzt auch eine farblose rauchende Salpetersäure in den Handel, und Verf. prüfte, ob dieselbe an Stelle der roten rauchenden, die als wichtiges Reagens mehrfache Verwendung findet, benutzt werden kann. Aus den vergleichenden Versuchen des Verf., deren Ergebnisse tabellarisch wiedergegeben werden, ergibt sich, daß diese farblose rauchende Salpetersäure größtenteils statt der roten benutzt werden kann. (Pharm. Ztg. *1905.* **50**, 640.) *s*

Über die Auffindung des freien weißen Phosphors in industriellem Phosphorsulfid.

Von L. Vignon[1]).

Verf. untersucht lediglich aus hygienischen Gründen die Schwefelphosphorverbindungen des Handels auf ihren Gehalt an weißem Phosphor. Von allen angewandten Verfahren erscheint ihm nur dasjenige von Dalmon mit Sicherheit anwendbar zu sein. Diese durch Neubauer[2]) bestätigte Methode beruht auf der Einwirkung eines ganz reinen Wasserstoffstromes. Dieses Gas beläd sich mit Phosphor, sobald es über eine Substanz strömt, die freien weißen Phosphor enthält. In der Dunkelkammer gibt das Gas alsdann schöne Phosphoreszenz; es verbrennt mit grüner Flamme unter Bildung von Phosphorsäure, die kondensiert und nachgewiesen werden kann. (Bull. Soc. chim. *1905.* 3. Sér., 805.) *β*

[1]) Chem.-Ztg. *1905.* 29, 673.
[2]) Ztschr. analyt. Chem. *1871.* **10**, 132.

Über Silicatanalyse. I.

Von Eduard Jordis.

Verf. behandelt in dieser kleinen Notiz die üblichen Fehler bei der Silicatanalye. Der durch die Löslichkeit der Kieselsäure hervorgerufene Verlust erfährt eine Kompensation in dem stets vorhandenen Chlor und dem durch Waschen nie völlig zu entfernenden Alkali. Auch Eisen läßt sich bekanntlich nur schwer entfernen. Seine Rolle bei der Silicatanalyse ist noch unaufgeklärt. Von 130 ausgeführten Baryum-, Strontium- und Calciumsilicatanalysen zeigten die letzteren die größten Differenzen, was auf die größere Löslichkeit der Kieselsäure bei Gegenwart von Kalk zurückzuführen ist. (Ztschr. anorgan. Chem. *1905.* **45**, 362.) *β*

Spektrographische Untersuchungen über die Urbain-Lacombesche Methode zur Trennung von Samarium, Europium und Gadolinium.

Von G. Eberhard.

Die Trennung des Samariums vom Gadolinium war bisher mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, die sich aber noch bedeutend steigerten, wenn man die minimale Menge des zwischen jenen beiden Elementen liegenden Europiums gewinnnen oder jene von diesem rein erhalten wollte. Urbain und Lacombe kündigten nun ein neues Verfahren an, welches eine beinahe quantitative Trennung des Samariums vom Europium ermöglicht[3]). Es beruht auf der Beobachtung Bodmans[4]), daß Wismutnitrat den Nitraten der seltenen Erden isomorph ist; außerdem fanden Urbain und Lacombe, daß auch das Doppelnitrat des Wismuts mit dem Magnesium vom Typus

$$3\,Mg(NO_3)_2.2\,Bi(NO_3)_3.24\,H_2O$$

mit den Magnesiumdoppelnitraten der seltenen Erden isomorph ist, und daß sich bei einer Fraktionierung der Magnesiumdoppelnitrate der Roherden des Samariums und Gadoliniums, unter Zusatz einer geeigneten Menge des Magnesiumwismutdoppelnitrates, das Wismut zwischen Samarium und Europium einschiebt, so daß eine nahezu quantitative Trennung dieser Elemente ermöglicht wird. Die Anzahl der Fraktionen wurde bedeutend verringert; die der durch Kristallisation nicht weiter trennbaren Mittelfraktionen betrug nach Urbain drei, während Demarçay deren ihrer noch zwölf benötigte. Eine spektrographische Prüfung durch Eberhardt ergab nun, daß die Methode Urbain-Lacombe eine quantitative Trennung von Samarium und Europium gestattet und somit sehr geeignet ist zur Herstellung von europiumfreiem Samarium, samariumfreiem Gadolinium und besonders von reinem Europium. (Ztschr. anorg. Chem. *1905.* **45**, 374.) *β*

Versuche zur Darstellung von Vanadinmetall und einigen Vanadinverbindungen.

Von J. Koppel und A. Kaufmann.

Bei den Untersuchungen der Verf. wird zunächst die Gewinnung von Vanadinmetall nach Goldschmidt im Sinne der Gleichung: $3\,V_2O_5 + 10\,Al = 6\,V + 5\,Al_2O_3$ erörtert. Es bestätigt sich die Ansicht Goldschmidts, daß auf diesem Wege niemals völlig reines Metall ausgebracht werden kann. Zusatz von Calciumfluorid oder -carbid führte zu keiner Verbesserung des Endproduktes. Das oben erwähnte Vanadinoxytrichlorid, aus Vanadintrioxyd erhältlich im trocknen Chlorstrom, nach Roscoe gemäß der Gleichung: $3\,V_2O_3 + 6\,Cl_2 = V_2O_3 + 4\,VOCl_3$ läßt sich in ein alkoholhaltiges Vanadinoxytrichloridpyridiniumchlorid, $VOCl_3.C_5H_5N.HCl.C_2H_5OH$, umwandeln, das in braunen, grünschillernden Nädelchen kristallisiert. (Ztschr. anorg. Chem. *1905.* **45**, 354.) *β*

Verbindungen des vierwertigen Vanadins. (III. Mitteilung.)

Von J. Koppel, R. Goldmann und A. Kaufmann.

Nachdem zunächst (s. o.) nach dem aluminothermischen Verfahren von Goldschmidt das notwendige Rohvanadin gewonnen worden war, wurde eine bestimmte Menge desselben mit gut getrocknetem Chlor behandelt, wodurch ein Gemenge von (violettem) Oxytrichlorid und (braunem, Siedep. 154°) Tetrachlorid entstand, das durch fraktionierte Destillation geschieden werden konnte. Vanadintetrachlorid scheint auf wasserfreien Alkohol und trocknen Äther heftig einzuwirken; mit ersterem entsteht eine grüne, mit letzterem eine tiefrote Lösung. In rauchender Salzsäure löst es sich mit brauner, in Wasser mit blauer Farbe unter Bildung von Vanadylchlorid, $VOCl_2$. Versuche, aus blauen, wässerigen Vanadylchloridlösungen mit anorganischen Chloriden kristallisierte Doppelverbindungen herzustellen, ergaben keine Resultate; dagegen gelang es, aus alkoholischen Lösungen von Vanadylchlorid bei Anwendung alkohollöslicher Chloride organischer Basen (Pyridin, Chinolin) grüne und blaue Doppelchloride, $VOCl_2.4\,RHCl.xH_2O$ und $VOCl_2.2\,RHCl.xH_2O$, wo R entweder Pyridin oder Chinolin bedeutet, darzustellen. Die grünen Verbindungen bilden sich — Überschuß von R.HCl vorausgesetzt — aus Lösungsmitteln mit sehr geringer Dissoziationsfähigkeit (ganz absolutem Alkohol, Eisessig usw.), sobald aber das Dissoziationsvermögen des Alkohols durch Wasser wenig erhöht wird, treten blaue Verbindungen auf. Es werden ferner beschrieben:

[3]) Compt. rend. *1903.* **137**, 792. [4]) Ztschr. anorg. Chem. *1901.* **27**, 259.

Vanadylchlorid-Tetrapyridiniumchlorid, $VOCl_2.4\,C_5H_5N.HCl + 2\,H_2O$.
Vanadylchlorid-Dipyridiniumchlorid, $VOCl_2.2\,C_5H_5N.HCl + 3\,H_2O$.
Vanadylchlorid-Tetrachinoliniumchlorid, $VOCl_2.4\,C_9H_7N.HCl + 2{,}5\,H_2O$.
Vanadylchlorid-Dichinoliniumchlorid, $VOCl_2.2\,C_9H_7N.HCl + 4{,}5\,H_2O$.

An Doppelverbindungen des Vanadylcarbonates wurde nur eine, nachfolgender Zusammensetzung, in violetten Kristallen erhalten: $7\,VO_2.5\,CO_2.3\,(NH_4)_2O + 16\,H_2O$. (Ztschr. anorg. Chem. *1905*. **45**, 353.) β

Beitrag zur Kenntnis der Hydrolyse des Zinnchlorids und Zinnbromids.

Von P. Pfeiffer.

Als erste Zwischenglieder zwischen den Tetrahalogeniden $SnCl_4$ bezw. $SnBr_4$ und der Zinnsäure $Sn(OH_4)$, gelang es die wohldefinierten Verbindungen $SnCl_3OH$ und $SnBr_3OH$ darzustellen. Diesen kristallinischen ersten Produkten hydrolytischer Spaltung entsprechen die Verbindungen, $SnCl_3OC_2H_5$ bezw. $SnBr_3OC_2H_5$, die als erste Spaltungsprodukte eines als Alkoholyse zu bezeichnenden Vorganges aufzufassen sind. Bei der praktischen Darstellung werden die Produkte der Hydrolyse gewonnen in Form eines Wasser-Äther-Additionsproduktes von nachstehender Zusammensetzung: $SnCl_3(OH) + H_2O + (C_2H_5)_2O$ bezw. $SnBr_3(OH) + H_2O + (C_2H_5)_2O$. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 2466.) β

Über die Reduktion der Zirkonerde mit Magnesium und die spontane Bildung von Stickstoffzirkonium.

Von E. Wedekind.

Gegenstand der Mitteilung ist die Reduktion der Zirkonerde durch Magnesium und Aluminium. Erstere Methode, nach dem Schema $ZrO_2 + 2\,Mg = Zr + 2\,MgO$ verlaufend, wurde vom Verf. als Darstellungsmethode benutzt, während das Verfahren mit Aluminium (nach Goldschmidt) keine befriedigenden Resultate gab. Das bei der Reduktion mit Magnesium gewonnene Produkt stellt ein braunschwarzes, zusammengebackenes Pulver dar, das deutlich nach Ammoniak riecht; es wurde unter Wasser zerrieben und bei gelinder Wärme mit Chlorammonium digeriert, um das überschüssige Magnesium fortzuschaffen. Wenn die Gasentwickelung nachgelassen hatte, wurde warme verdünnte Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion zugegeben. Nachdem das dunkle Pulver sich abgesetzt hatte, wurde zweimal dekantiert, dann filtriert und mit Wasser ausgewaschen; in einem bestimmten Moment des Auswaschens ging ein Teil des Reaktionsproduktes kolloidal durchs Filter; die Lösung war im durchfallenden Lichte tiefblau, im auffallenden Lichte grau opaleszierend. Nach einiger Zeit hörte die Erscheinung auf, konnte jedoch von neuem hervorgerufen werden durch Behandlung mit warmer Salzsäure und nachherigem Waschen mit kaltem Wasser. Es handelt sich hier um eine periodische Erscheinung, die sich nach Bredig dadurch erklärt, daß bei der Einwirkung von Magnesium auf Zirkonerde zunächst eine Legierung oder Verbindung des Zirkoniums mit dem Magnesium gebildet wird, welche unter dem Einfluß von Säuren zerstört wird, worauf das Zirkonium, bezw. das Nitrit mit gewaltiger Oberflächenentwickelung, also kolloidal, zurückbleibt[5]). Wenn man annimmt, daß dieser Prozeß infolge teilweiser Einschließung der Legierung in unlösliche Substanz gehemmt und erst durch Anrühren mit frischer Säure wieder in Gang gebracht werden kann, so dürfte der periodische Gang bis zu einem gewissen Grade verständlich sein. Die wasserlösliche kolloidale Substanz ist elementares Zirkonium, während der schwarze Rückstand sich als Stickstoffzirkonium von der Zusammensetzung Zr_2N_3 erwies. (Ztschr. anorg. Chem. *1905*. **45**, 385.) β

Zur Kenntnis der Zirkonhalogenverbindungen.

Von Arthur Stähler und Bruno Denk.

Es handelt sich um die Reindarstellung der Körper:

Zirkonchloridammoniak, $ZrCl_4.8\,NH_3$.
Zirkonbromidammoniak, $ZrCl_4.10\,NH_3$.
Zirkontetrajodid, ZrJ_4.
Zirkonjodidammoniak, $ZrJ_4.8\,NH_3$.

Diese Additionsprodukte könnte man von ähnlichen Gesichtspunkten aus betrachten wie die Aufnahme von Kristallwasser in den sog. komplexen Salzen. Ähnlich jedoch wie Joannis bezüglich des Borchloridammoniaks und Blix und Wirbelbauer bezüglich des Siliciumchloridammoniaks die Gültigkeit der Gleichungen:

$$BCl_3.6\,NH_3 = 3\,B(NH_2)_3 + 3\,NH_4Cl,$$
$$2\,B(NH_2)_3 = B_2(NH_3)_3 + 3\,NH_3 \text{ und}$$
$$SiCl_4.6\,NH_3 = Si(NH_2)_2 + 4\,NH_4Cl$$

dargetan haben, so werden sich auch die Ammoniakverbindungen der Zirkonhalogenverbindungen aus dem Rahmen der komplexen Ammoniakverbindungen herausschälen lassen, so daß wir z. B. schreiben können:

$$ZrJ_4.8\,NH_3 = Zr.(NH_2)_4 + 4\,NH_4.$$

Das Verhalten dieses Körpers gegen Amine bestätigt, wie auch Matthews fand, diese Auffassung vollkommen. Die Verf. konnten eine Addition von 6 Mol. Äthylamin unter heftiger Wärmeentwickelung feststellen. Da Matthews für das Chlorid und Bromid eine Addition von nur 4 Mol. Amin angibt, so bleibt die Richtigkeit dieses Versuchsergebnisses vorläufig etwas unsicher. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 2611.) β

[5]) Ztschr. Elektrochem. *1903*. 9, 633; *1904*. **10**, 332.

Zur Kenntnis des Titans. II.[6])

Von Arthur Stähler.

Die Abhandlung beginnt mit der Darstellung reinen Titanmaterials. Es wurden nach Vermengen mit Kohle im elektrischen Ofen verarbeitet 1. Rutil, 2. Titaneisenerz, 3. Yttrotitanit. Das auf solche Weise erhaltene Carbid wurde mit trocknem Chlor behandelt. Aus den erhaltenen Chloriden ließ sich das Titantetrachlorid durch Destillation gewinnen (Siedep. unkorr. 136°). Die von Matignon empfohlene Methode, den Rutil direkt mit Schwefelchlorür aufzuschließen, hatte aus dem Grunde etwas Bedenkliches an sich, weil es am Schlusse der sich naheliegenden Siedepunkte wegen recht schwierig ist, das Tetrachlorid völlig vom Schwefelchlorür zu befreien. Außer den bereits früher beschriebenen violetten und grünen Titansesquichloridhydraten, $TiCl_3 6H_2O$, wurden nunmehr die folgenden Verbindungen angeführt:

Titansesquisulfatschwefelsäure $3\,Ti_2(SO_4)_3H_2SO_4 + 25\,H_2O$.
Ammoniumtitansesquisulfat $3\,Ti_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 + 18\,H_2O$.
Rubidiumtitansesquisulfat $3\,Ti_2(SO_4)_3 + Rb_2SO^4 + 24\,H_2O$.
Titansesquisulfat.

Ferner:

Titansesquioxalat $Ti_2(C_2O_4)_3.10\,H_2O$.
Titanammoniumoxalat $TiNH_4(C_2O_4)_2 + 2\,H_2O$
Titankaliumoxalat $TiK(C_2O_4)_2 + 2\,H_2O$.

Endlich (im Anschluß an die Zirkonhalogenammoniakverbindungen des vorigen Referates) das Titanchloridammoniak, $TiCl_4.8\,NH_3$, für welche ähnliche Betrachtungen gelten wie die dort ausgeführten. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 2619.) β

Über die Wasserlöslichkeit einiger Metalltartrate.

Von Cantoni und Zachoder.

Die Verf. beabsichtigen in dieser Notiz, neben der Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse von Tartraten des Ca, Sr, Ba, Pb, Cu, Zn in Wasser einige Angaben über die Art und Weise der Weinsäurebestimmung zu machen. Die diesbezüglichen Methoden waren: 1. Fällung der Weinsäure als saures Kaliumtartrat (Methode Goldenberg-Ganther); 2. als Calciumtartrat; 3. als Zinktartrat nach Hermann Ley. Letzteres Verfahren gab die genauesten Resultate. Jede Löslichkeitsbestimmung dauerte 8—10 Std. Von den drei Erdalkalitartraten zeigte das des Strontiums bei steigender Temperatur das stärkste Ansteigen der Löslichkeitskurve, dann kommt das Calcium und schließlich das Baryum. Von den drei Schwermetallen Pb, Cu, Zn ist das Bleitartrat so gut wie unlöslich in Wasser; die Tartrate von Cu und Zn zeigen eine zunächst ansteigende, dann aber wieder fallende Löslichkeitskurve. (Bull. Soc. Chim. *1905*. 3. Ser., 747.) β

Über die Einwirkung leicht alkalischer Wässer auf Eisen. Von C. H. Cribb und F. W. F. Arnaud. (Analyst *1905*. **30**, 225.)

Chromnatriumrhodanid. Von J. Koppel. (Ztschr. anorgan. Chem. *1905*. **45**, 359.)

Über die alkalischen Kobaltoxydullösungen. Von C. Tubandt. (Ztschr. anorgan. Chem. *1905*. **45**, 368.)

Über die Einwirkung von Ammoniak und oxydierenden Stoffen auf Metalle. Von Hodgkinson und Coote. (Chem. News *1905*. **92**, 38.)

Zur Kenntnis der Kupfer-Zinklegierungen. Von O. Sackur. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 2186.)

3. Organische Chemie.

Zur Kenntnis des Formaldehyds und der Formiatbildung.

Von Hans und Astrid Euler.

Formaldehyd verhält sich wie eine schwache Säure, deren Stärke genau gemessen werden kann; es liegt ein wirklicher Neutralisationsvorgang vor. Als Säure bildet er mit starken Basen Salze. Die Dissoziationskonstante des Formaldehyds als Säure beträgt bei 0° $1{,}10 \cdot 10^{-14}$. Des weiteren wird gezeigt, daß die Bildung von Natrium- und Baryumformiat aus Formaldehyd und Natriumhydroxyd bezw. Baryt eine Reaktion zweiter Ordnung, bei großem Überschuß an Formaldehyd aber eine solche erster Ordnung ist. Die Formiatbildung ist ein reiner Spaltungsprozeß ohne Oxydation, denn die Reaktion verläuft in einer Wasserstoffatmosphäre ebenso schnell wie unter Sauerstoff. Durch Kalk wird Formiat viel schneller gebildet als durch Natron und Baryt. Auch wenn keine Zuckerbildung stattfindet, besitzen die gelösten Basen ein spezifisches Formiatbildungsvermögen. Das Vermögen der verschiedenen Basen, Formaldehyd zu Zucker zu kondensieren, steht mit der Geschwindigkeit der Formiatbildung nicht in direktem Zusammenhange. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 2551.) β

Über Acetylierung in wässeriger Lösung.

Von A. und L. Lumière und H. Barbier.

Essigsäureanhydrid mischt sich vollkommen mit Eiswasser, und diese Lösung ist zu Acetylierungszwecken ebenso geeignet wie das reine Anhydrid, was an einer Reihe praktischer Beispiele in ausführlicher Weise dargetan wird. Man kann auch so verfahren, daß man zunächst

[6]) D. chem. Ges. Ber. *1904*. **37**, 4405.

die zu acetylierende Base in Essigsäure löst (z. B. 9,3 g Anilin in 6 gr kristallisierter Essigsäure + 100 H_2O) und dann das Anhydrid (12,3 g) hinzufügt; es findet eine sofortige Bildung von Acetanilid statt. (Bull. Soc. Chim. *1905.* 3. Sér., 783.) β

Über die wässerigen Acetollösungen.

Von A. Kling.

In einer früheren Arbeit[7]) war gezeigt worden, daß wässeriges Acetol, teilweise wenigstens, die Konstitution eines Hydroxydes von der Formel $CH_3C(OH)_2-CH_2$ (O) besitzt. Interessant erschien die Untersuchung, ob nicht dem wasserfreien Acetol dieselbe Konstitution zukomme, und wie alsdann der Vorgang seiner Auflösung in Wasser aufzufassen sei. Aus Viskositätsmessungen nach der Methode von Varenne und Godefroy folgert Verf. die Existenz wenig stabiler Hydroxyde, womit die Annahme einer Wasseraufnahme beim Lösen des Acetols in Wasser gerechtfertigt erscheint: $CH_3.CO.CH_2OH + H.OH = CH_3.C(OH)_2CH_2OH$, $CH_3C(OH)_2CH_2OH - H_2O = CH_3C(OH)-CH_2$ (O) $+ H_2O$. (Bull. Soc. chim. *1905.* 3. Sér., 755.) β

Über Äthylpropylessigsäure. Über Methylbutylessigsäure.

Von M. P. Rasetti.

Äthylpropylmalonsäurediäthylester, erhältlich durch Einwirkung *a*) von Jod- oder Bromäthyl auf Natriumpropylmalonsäurediäthylester, *b*) von Jod- oder Brompropyl auf Natriumäthylmalonsäurediäthylester, gibt beim Verseifen die Äthylpropylmalonsäure, deren Derivate näher beschrieben werden. Ebenso werden in einer weiteren Mitteilung Methylbutylessigsäure und ihre Derivate behandelt; die Säure wird in ähnlicher Weise wie die vorhin genannte erhalten. (Bull.Soc.chim. *1905.* 3.Sér. 684.) β

Über α-alkylsubstituierte Acrylsäuren.

Von E. E. Blaise und H. A. Luttringer.

Es werden in dieser Abhandlung Säuren vom Typus der α-Äthylacrylsäure $CH_2 = C(C_2H_5)-COOH$ dargestellt durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf den Äthylester der entsprechenden Äthylhydracrylsäure. Der durch Verlust einer Mol. Wasser entstandene Ester der ungesättigten Säure liefert beim Verseifen mit kaustischer Soda die freie Säure. Mit ihr werden neben der Darstellung von einigen Metallsalzen noch folgende Reaktionen ausgeführt: 1. Kondensation mit Acetylacetat, 2. Einwirkung von Anilin, 3. Kondensation mit Phenylhydrazin und Hydrazin, 4. Einwirkung von Hydroxylamin, 5. Kondensation mit Cyanessigester. Sämtliche Derivate wurden analysiert. (Bull. Soc. Chim. *1905.* 3. Sér., 760.) β

Wanderung der Äthylenbindung bei den ungesättigten Acrylsäuren.

Von E. E. Blaise und H. A. Luthinger.

Nachdem in einer früheren Mitteilung die Umwandlung von Estern des Hydracrylsäuretypus in ungesättigte Säuren der Acrylsäurereihe beschrieben worden war, wird nunmehr die Umwandlung der α-Äthylacrylsäure $C_2H_5.CH_2 = C-COOH$ in die isomere Tiglinsäure $CH_3-CH = C(CH_3)-COOH$ und die dabei eintretende Wanderung der Äthylenbindung einem eingehenderen Studium unterworfen. Die Arbeit erstreckt sich auf die Homologen der eben genannten Säure, wie auf deren letzthin beschriebene Kondensations- oder Umwandlungsprodukte. (Bull. Soc. chim. *1905.* 3. Sér., 816.) β

Neue Methode zur Darstellung von Aniliden.

Von F. Bodroux.

Mittels Grignards Methode der Organomagnesiumverbindungen lassen sich Anilide nach einem neuen Verfahren darstellen, das durch nachstehendes Beispiel charakterisiert wird:

$$CH_3.COOC_2H_5 + C_6H_5NHMgJ = CH_3C(OMgJ)NH.C_6H_5;\ O-C_2H_5$$

$$CH_3.C(OMgJ)NH.C_6H_5;\ OC_2H_5 + HOH = CH_3.C(NHC_6H_5) = O + Mg(OH)J + C_2H_5OH.$$

(Bull. Soc. Chim. *1905.* 3. Sér., 831.) β

Über die Bildung einiger Monosubstitutionsprodukte des Urethans.

Von M. F. Bodroux.

Mit Hilfe von Grignards Methode lassen sich auf folgende Weise phenylierte Urethanabkömmlinge gewinnen:

$$CO(OC_2H_5)_2 + (C_6H_5NH.MgJ)_2 = C_6H_5NH-C(NH.C_6H_5)(OC_2H_5)(O-Mg-J) + Mg(OC_2H_5)J;$$

[7]) Bull. Soc. chim. *1903.* 3. Sér., 92.

$$C_6H_5NH-C(NH.C_6H_5)(OC_2H_5)(O-Mg-J) + H_2O = C_6H_5NHCOOC_2H_5 + Mg(OH)J + C_6H_5NH_2.$$

Durch Einwirkung einer weiteren Molekel der Organomagnesiumverbindung kann das zweite $-OC_2H_5$ entfernt und durch $-C_6H_5NH$ ersetzt werden. (Bull. Soc. Chim. *1905.* 3. Sér., 834.) β

Über Konstitution, Verzuckerung und Rückgang der Stärkearten in den Mehlen.

Von Maquenne und Roux[8]).

Die natürliche Stärke ist nach Ansicht der Verf. eine Mischung von zwei wesentlich verschiedenen Substanzen. Der am meisten auftretende, in überhitztem Wasserdampf teilweise lösliche Anteil, der bei diesem Vorgange niemals verkleistert, ist identisch mit der Materie, die wir bereits unter dem Namen Amylocellulose kennen. In gelöstem Zustande wird dieselbe von Jod blau gefärbt und verwandelt sich bei niedriger Temperatur unter Einwirkung von Diastase gänzlich in Maltose; in festem Zustande widersteht sie sowohl chemischer wie physikalischer Veränderung (Farbe) durch diese beiden Reagentien. Der zweite Bestandteil, von den Verf. Amylopektin genannt, ist ein schleimiger Körper; er wird selbst im flüssigen Zustande nicht durch Jod gefärbt und löst sich in Diastaseextrakt, ohne Maltose zu geben. Wegen seiner Gegenwart in der natürlichen Stärke gelatinisiert sich diese in Wasser und Alkali. Die künstliche Stärke unterscheidet sich von der natürlichen nur durch die Abwesenheit von Amylopektin, sie stellt mithin den reinen Stärkestoff im eigentlichen Sinne dar. Amylocellulose kann innerhalb gewisser Temperaturgrenzen und bei einigem Wasserüberschuß in fester wie flüssiger Form existieren. Man kann von einem Zustand zum anderen gelangen dadurch, daß man etwa die feste Phase mit Wasser unter Druck erhitzt oder indem man konzentrierte Lösungen davon abkühlt. Diese letzte Veränderung stellt den sogen. „Rückgang" dar. Amylopektin kann diesen Rückgang der Amylocellulose in verkleisterten Produkten verzögern, wie solches in Naturstärke möglich ist. Umgekehrt fördert alles, was Amylopektin löst, den Rückgang, d. h. die Fällung von Amylocellulose. Die Wirkung lösender Diastase auf Stärkekleister erstreckt sich auf nur eine der Komponenten, nämlich auf die, welche man nicht als direkt verzuckerbar ansprechen kann; man sollte sie mithin klar von jenen Zucker liefernden Diastasen unterscheiden, die nur auf Amylocellulose einwirken. Der Name „Amylocellulose" hat also den Sinn, den man früher damit verband, völlig verloren und müßte aus der chemischen Literatur verschwinden; Verf. schlagen „Amylose" vor. Hiernach wäre natürliche Stärke ein Gemisch aus Amylose und Amylopektin. (Bull. Soc. chim. *1905.* 3. Ser., 723.) β

Rückgang und Verzuckerung künstlicher Stärkearten.

Von E. Roux.

Der „Rückgang" ist eine alle den Stärkearten gemeinsame Eigenschaft, welche durch Jod gebläut werden; er tritt schneller bei den künstlichen als bei den natürlichen Sorten ein. Das Rückgangsprodukt löst sich nur bei der Temperatur, bei der die ursprüngliche Stärke selbst, künstlich oder natürlich, löslich und verzuckerbar wird; es hat die gleichen Eigenschaften und stellt, wie Maquenne letzthin ausgeführt hat, eine Art Rückkehr zum Anfangszustande dar. Die künstlichen Stärkearten sind verzuckerbar durch Diastase und verdünnte Säuren, wie gewöhnliches Mehl. Sie geben die nämlichen Verzuckerungsprodukte, also im Falle der Diastase Dextrin und Maltose, deren gebildete Mengen von der Temperatur abhängen, bei der die Diastase wirkt. Unter gleichen Verzuckerungsbedingungen geben die künstlichen Stärkearten mehr Maltose als das Mehl, und die von ihnen gelieferten Dextrine sind völlig in Alkohol löslich. Diese Bildung eines Maltoseüberschusses ist eine Besonderheit, auf deren Wichtigkeit Verf. noch zurückkommen will. (Bull. Soc. Chim. *1905.* 3. Sér., 788.) β

Über Rhodeose.

Von Votoček.

Verf. kündigt an, daß er aus Rhodeose den zugehörigen Alkohol, Rhodeit, dargestellt hat, und bestätigt endgiltig, daß Rhodeose *l*-Fukose ist und sich mit gewöhnlicher *d*-Fukose zu einem Razemkörper vereinigt; es liegt hier der erste Fall vor, daß zu einem natürlich vorkommenden Zucker gleichfalls in der Natur sein Spiegelbild aufgefunden wurde. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1905.* **29**, 599.)

Was letztere Angabe betrifft, ist zu erwähnen, daß schon Winterstein, sowie Tollens und Oshima durch Hydrolyse natürlich vorkommender Gummiarten i-Galaktose erhielten, also neben d- auch l-Galaktose[9]); *Power und Tutin geben auch an, aus den Blättern von Gymnema sylvestre i-Glykose isoliert zu haben. — Seit längerem bekannt ist ferner das Auftreten von i-Arabinose im menschlichen Harne*[10]). λ

[8]) Chem.-Ztg. *1905.* 29, 264, 477, 619.
[9]) Lippmann, Chemie der Zuckerarten *1904*, S. 768.
[10]) Lippmann, Chemie der Zuckerarten *1904*, S. 110.

Farbenreaktionen der Brenztraubensäure mit α- und β-Naphthol in schwefelsaurer Lösung.

Von E. P. Alvarez.

Nachstehende Reaktionen dienen nicht nur zur Kennzeichnung der Brenztraubensäure zum Unterschiede von Zitronensäure, Weinsäure, Malonsäure usw., sondern auch zur genauen Unterscheidung der beiden Phenole. Man bereitet sich eine frische Lösung von α- oder β-Naphthol in Schwefelsäure (0,02—0,05 g auf 1 ccm Säure, spez. Gew. 1,83). Mischt man jetzt einen Tropfen der Brenztraubensäure mit etwa 10 Tropfen der Reagensflüssigkeit auf einer Porzellanplatte, die gelinde Erwärmung verträgt, so kann man der Reihe nach folgende Erscheinungen beobachten: β-Naphthol färbt sich in der Kälte hellrot; in mäßiger Wärme tiefblau; bei Zusatz von Wasser oder noch besser konzentriertem Alkohol tritt vorübergehende Gelbfärbung auf. α-Naphthol wird bei gewöhnlicher Temperatur gelb, bei höherer Temperatur tief orange gefärbt. Zusatz von Wasser oder Alkohol hat hier keinen Einfluß. (Chem. News. *1905.* **91**, 209.) β

Einwirkung von Schwefel auf die parabromierten Organomagnesiumverbindungen des Anisols und des Phenetols.

Von F. Taboury.

Mit den genannten parabromierten Organomagnesiumverbindungen reagiert Schwefel in sehr energischer Weise nach folgender Gleichung:

$$Mg(Br)-C_6H_4OCH_3 + S = Mg(Br)-S-C_6H_4OCH_3$$

und

$$Mg(Br)C_6H_4OC_2H_5 + S = Mg(Br)-S-C_6H_4OC_2H_5.$$

Es werden sodann die analogen Schwefelderivate verwandter Körper beschrieben. (Bull. Soc. Chim. *1905.* 3. Sér., 836.) β

Über einen Weg zur Umwandlung von primären Diaminen in gechlorte Amine und in Dichloride.

Von J. v. Braun und C. Müller.

Entsprechend den monoalkylierten Amiden der Benzoesäure usw., die sich in Form der zugehörigen, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehenden Imidchloride $C_6H_5:C(Cl):NR$ in Nitril, C_6H_5CN, und Chloralkyl, ClR, spalten, glaubten die Verf., daß Verbindungen, in denen sich die Amidgruppe zweimal wiederholt, $C_6H_5.CO.NH.R.NH.CO.C_6H_5$, in Form der zugehörigen Imidchloride $C_6H_5C(Cl):N.R.N:C(Cl).C_6H_5$, gleichfalls einer intramolekularen Spaltung anheimfallen würden. Diese Spaltung müßte entweder unter Abspaltung einer Molekel Nitril:

1. $C_6H_5.C(Cl):N:R.N:C(Cl).C_6H_5 = C_6H_5.C(Cl):N.R.Cl + NC.C_6H_5$,

oder unter zweimaliger Nitrilspaltung.

2. $C_6H_5.CCl:N.R.N:CCl.C_6H_5 = Cl.R.Cl + 2NC.C_6H_5$.

Die erste Art der Spaltung, die zu Imidchloriden der gechlorten Basen $NH_2.R.Cl$ und durch nachfolgende Verseifung zu den Basen selbst führen mußte, war bei verhältnismäßig niederer Temperatur, die zweite Art der Spaltung, durch welche Dichloride Cl.R.Cl gebildet werden mußten, bei höherer Temperatur zu erwarten. Die ersten, mit dem einfachsten Diamin der Fettreihe, dem Äthylendiamin, ausgeführten Versuche schienen die Erwartungen nicht zu rechtfertigen. Steigt man zum Pentamethylendiamin hinauf, so findet glatte Überführung in das Imidchlorid, $C_6H_5C(Cl):N.(CH_2)_5.N:C(Cl).C_6H_5$, statt, und dieses letztere erleidet eine ebenso glatte intramolekulare Veränderung. Analog verhalten sich die nächst höheren Glieder, bei welchen das Gelingen der Reaktion von großem praktischem Interesse ist. Sie liefern bei entsprechender Behandlung die zugehörigen Dichloride in einer Ausbeute von rund 60 Proz. der Theorie und zwar in absolut reiner Form. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2340.) ϑ

Über aromatische Nitrocarbonsäureester und ihre Reduktionsprodukte. Über Einwirkung von Diäthylchloroformamid auf Nitrophenole und Reduktion der entsprechenden Derivate.

Von A. und L. Lumière und F. Perrin.

Die leicht reduzierbaren aromatischen Carbonsäureester mit einer Nitrogruppe liefern beim Reduktionsvorgange Basen. Um die therapeutischen Eigenschaften und die ihrer Derivate zu studieren, wurden einige praktische Fälle durchgearbeitet.

$$\text{I. } C_6H_4<^{OCOOC_2H_5}_{NO_2} \xrightarrow[SnCl_2]{salzs.} C_6H_4<^{OCOOC_2H_5}_{NH_2}.$$

Schmp. 65—66° Schmp. 118°

Das Acetyl- und Harnstoffderivat dieses Amides war zusammengesetzt:

$$C_6H_4<^{OCOOC_2H_5}_{NH.COCH_3} \qquad C_6H_4<^{OCOOC_2H_5}_{NH.CO-NH_2}$$

Schmp. 118—119° Schmp. 151—152°

$$\text{II. } C_6H_3<^{OCOOC_2H_5\,(1)}_{O-CH_3\,(2)}_{NO_2} \xrightarrow[SnCl_2]{salzs.} C_6H_3<^{OCOOC_2H_5\,(1)}_{OCH_3\,(2)}_{NH_2}$$

Schmp. 98—99° Schmp. 69—70°

$$C_6H_3<^{OCOOC_2H_5\,(1)}_{O-CH_3\,(2)}_{NHCOCH_3} \qquad C_6H_3<^{OCOOC_2H_5\,(1)}_{OCH_3\,(2)}_{NHCONH_2}$$

Schmp. 118° Schmp. 161—162°

Im Anschluß hieran werden Reduktionsversuche besprochen, ausgeführt an Körpern, die durch Einwirkung von Diäthylchloroformamid auf Nitrophenole entstanden waren. Die Methode ist bereits früher beschrieben worden[11]). Angeführt sei folgendes:

$$\text{I. } C_6H_4<^{OCON(C_2H_5)_2\,(1)}_{NH_2\,(4)}.$$

Das Acetyl- und Harnstoffderivat dieses, mittels salzsauren Zinnchlorürs aus dem Nitrokörper erhaltenen Produktes, schmelzen bei 90—91° bezw. 159—160°.

$$\text{II. } C_6H_3<^{OCON(C_2H_5)_2\,(1)}_{OCH_2\,(2)}_{NO_2} \longrightarrow C_6H_3<^{OCON(C_2H_5)_2\,(1)}_{OCH_3\,(2)}_{NH_2}.$$

Schmp. 83°

Die entsprechenden Acetyl- und Harnstoffverbindungen schmelzen bei 122—123° bezw. 170—171°. (Bull. Soc. Chim. *1905.* 3. Sér., 710.) β

Über eine neue synthetische Methode zur Gewinnung von Alkylderivaten gewisser gesättigter zyklischer Alkohole. Darstellung von Homologen des Menthols.

Von A. Haller und F. March.

Läßt man Natriumpropylat, -butylat oder -amylat auf Camphore einwirken, so bilden sich außer dem Gemisch der beiden Camphole Öle, die ihrer Zusammensetzung nach zwischen den Camphoren und den alkoholsubstituierten Borneolen stehen:

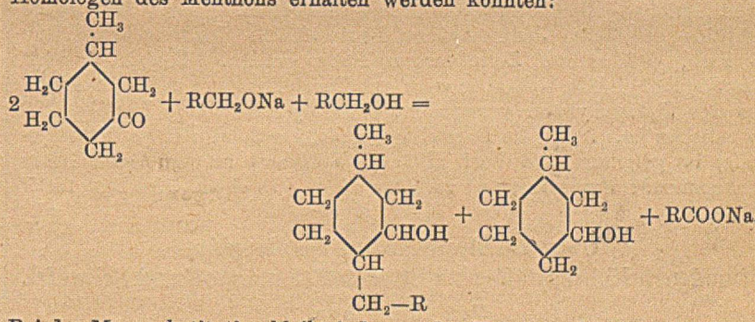
$$C_8H_{14}<^{CH-C_nH_{n2}+1}_{CO} \text{ und } C_8H_{14}<^{CH-C_nH_{2n}+1}_{CHOH}.$$

Noch besser verläuft die Reaktion mit Natriumbenzylalkohol:

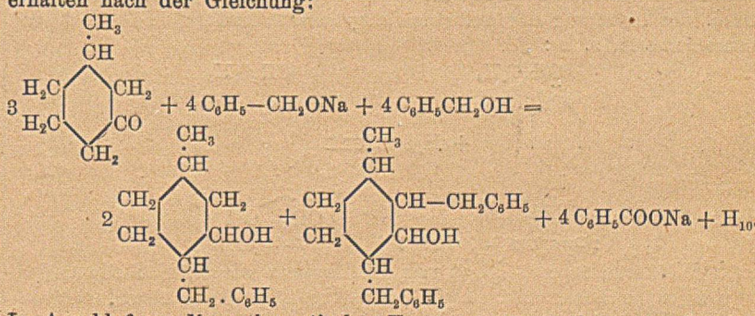
$$C_8H_{14}<^{CH_2}_{CO} + C_6H_5CH_2ONa + C_6H_5CH_2OH =$$

$$C_8H_{14}<^{CH-CH_2-C_6H_5}_{CO} + C_6H_5COONa + H_4.$$

Diese interessante Reaktion wurde ausgedehnt auf andere Körper, die den Komplex $<^{CH_2}_{CO}$ enthielten, besonders auf das β-Methylzyklohexanon, durch welche neue Methode die bereits früher von Haller[12]) beschriebenen Homologen des Menthons erhalten werden konnten:



Bei der Monosubstitution bleibt indessen der Vorgang nicht bestehen; im Falle des Benzylalkohols gelang es z. B., Bisubstitutionsprodukte zu erhalten nach der Gleichung:



Im Anschluß an diese theoretischen Erörterungen werden nunmehr eine ganze Reihe Verbindungen beschrieben, alle Homologe des Menthols. (Bull. Soc. Chim. *1905.* 3. Sér. 695.) β

Die Zusammensetzung des Latex verschiedener Kautschukpflanzen mit Rücksicht auf die Bildung des Kautschuks in der Pflanze, ein Beitrag zur Kautschuksynthese.

Von Rudolf Ditmar.

An Hand einer reichhaltigen Sammlung bezüglicher Literaturbelege stellt Verf. die sich teilweise sehr widersprechenden Untersuchungsergebnisse über die Zusammensetzung der Latices und über die Natur

[11]) Bull. Soc. Chim. *1905.* **31**, 689.
[12]) Compt. rend. *1905.* **140**, 127; Chem.-Ztg. *1905.* **29**, 143, 312.

der darin gefundenen Zuckerarten, stickstoffhaltigen Körper, über die Einwirkung von Chemikalien auf die Latices, über das Wesen der Koaleszierung der in den Milchsäften enthaltenen Kautschukkügelchen, über die Präexistenz des Kautschuks im Latex, über die Beziehungen des Kautschukkohlenwasserstoffs zu Cellulose und Pentosen, über den Zweck, den der Milchsaft in der Pflanze hat — Schutzmittel zum Wundabschluß oder Nährstoffüberträger und Reservestoff — zusammen. Gegen die Auffassung von Harries, daß der Kautschukkohlenwasserstoff seine Entstehung einer Reduktion von Pentosen zum Reste C_5H_8 und dessen Kondensation in statu nascendi zum Komplex $C_{10}H_{16}$ verdanke, macht Verf. das Bedenken geltend, daß unter den in Kautschukmilchsäften bisher gefundenen Zuckerarten überhaupt noch keine Pentosen gefunden worden sind, wohl aber Methyl- und Dimethylinosit. Die wichtigste Frage, nämlich ob der Kautschuk im Latex in den Kügelchen als solcher präexistiert oder noch als ein Körper von ölig syrupöser Konsistenz vorhanden ist, der an der Luft zu Kautschuk polymerisiert werde, hält Verf. im Gegensatz zu C. O. Weber, W. Esch und A. Chwolles noch für unentschieden. (Gummi-Ztg. *1905.* **19**, 901, 928.) *ch*

Über einige Ammoniumverbindungen.

Bildung und Zerfall quartärer Ammoniumsalze der inerten Basen.

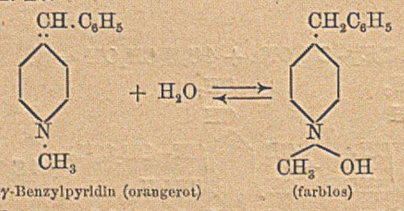
Von H. Decker.

Die Addition von Dimethylsulfat und Diäthylsulfat findet allgemein an inerten Basen statt. Sogar das mit negativen Gruppen beladene 6,8-Dinitrochinolin kann in ein quartäres Salz verwandelt werden. Folgende inerte Basen gaben außerdem mit Diäthylsulfat die quartären Salze: 5-Nitro-8-toluchinolin, 3-Brom-8-nitrochinolin, 6,8-Dibromchinolin, 5,8-Dibromchinolin, 3-Chlor-8-nitrochinolin. — Das Diäthylsulfut reagiert ebenfalls mit dem inerten 8-Nitrochinolin. Es werden demnach mittels der Dialkylsulfate Verbindungen gebildet, die mit den gebräuchlichen Alkylierungsmethoden darzustellen nicht gelang, und an deren Existenzfähigkeit gezweifelt werden konnte. Die Schwefelsäureester sind, also für alle diese Fälle nicht nur ein Ersatz der bekannten Alkylierungsmittel, der sich seiner Bequemlichkeit halber empfiehlt, sondern ein vorläufig unumgängliches Reagens. Mit Phenyldinaphthacridin ist das Dimethylsulfat ebenfalls nicht in Reaktion zu bringen. Die meisten leicht zerfließlichen Dimethylsulfate lassen sich stets in die lebhafter gefärbten unschön kristallisierenden, schwer löslichen Jodide durch Jodkalium überführen. Beim Erwärmen zerfallen aber diese inerten Jodmethylate in ihre Komponenten, und dieses Verhalten läßt sich als quantitative Bestimmungsmethode verwenden. Bei den durch Addition gebildeten Jodmethylaten liegt oft die Spaltungstemperatur so hoch, daß andere Zersetzungen Platz greifen. Die Abspaltung von Jodmethyl läßt sich aber auch zur Darstellung von tertiären Basen aus den Jodmethylaten verwenden, wobei jedoch unter Luftabschluß zu arbeiten ist. Auch die Darstellung quartärer Salze mittels Dimethylsulfat ist gelungen und Verf. gibt ein Verfahren an, wie dabei leicht vorkommende Explosionen zu verhüten sind. (D. chem. Ges. Bez. *1905.* **38**, 1144.) *γ*

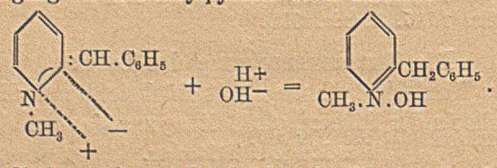
Über die Beziehungen des doppelt gebundenen Kohlenstoffs zum Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel.

Von H. Decker.

Die allgemeine Reaktion (Pyridinreihe, Isochinolinreihe, Chinolinreihe, Indolinreihe, Chinoxalinreihe, Acridinreihe, Xanthonreihe, Thioxanthonreihe), der Übergang der gefärbten Alkylidenverbindung in das farblose Ammoniumsalz, z. B.:



durch Wasseraufnahme, hängt mit der überaus wichtigen Stellung der Äthylengruppe zusammen. Ihre Bedeutung tritt bei Anwendung von Thieles Theorie der Partialvalenzen erst recht deutlich zu Tage, wobei sich der Vorgang für α-Benzylpyridin etwa darstellt:

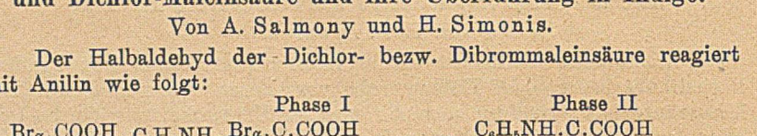


Es sind also die Restvalenzen des Stickstoffs (Sauerstoffs oder Schwefels) den Partialvalenzen der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome paarweise konjugiert. Nach einigen Nomenklaturvorschlägen werden eine ganze Reihe Beispiele aus den oben angeführten Reihen praktisch durchgearbeitet. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2493.) *β*

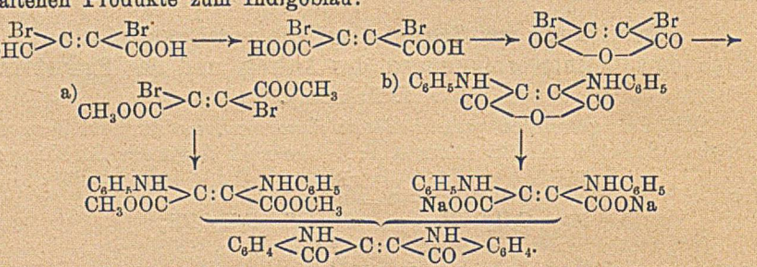
Über einige Verbindungen der Dibrom- und Dichlor-Maleinsäure und ihre Überführung in Indigo.

Von A. Salmony und H. Simonis.

Der Halbaldehyd der Dichlor- bezw. Dibrommaleinsäure reagiert mit Anilin wie folgt:



Es wird also in erster Phase ein Anil gebildet, in zweiter nur das α-Halogenatom substituiert. Eine Substitution auch des β-Halogenatoms wurde nur für die eigentlichen Dibrom- bezw. Dichlormaleinsäuren für möglich erachtet. Die Darstellung der Dianilidomaleinsäure gelang endlich nach Überwindung großer technischer Schwierigkeiten durch Einwirkung von überschüssigem Anilin auf die Anhydride und Ester, nicht aber auf die freien Dihalogenmaleinsäuren. Nachstehendes Schema verdeutlicht diese Methode sowie die genetischen Beziehungen der erhaltenen Produkte zum Indigoblau:



Bezüglich der präparativen Seite sei auf das Original verwiesen. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2580.) *β*

Über Naphthoylbenzoesäure. Von C. Graebe. (Lieb. Ann. Chem. *1905.* **340**, 249.)

Über Tetrachlor- und Dichlornaphthoylbenzoesäure. Von E. Graebe und W. Peter. (Lieb. Ann. Chem. *1905.* **340**, 259.)

Die optischen Eigenschaften vom Rizinusöl, Lebertran, Klauenfett und einigen ätherischen Ölen. Von H. C. Lythgoe. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1905.* **27**, 887.)

Über die Kondensation von Brenzkatechin mit Ketonen. Von R. Fabinyi und T. Széky. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2307.)

Zur Kenntnis der β-Aminosäuren. Von Th. Posner. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2316.)

Zur Darstellung der halogenhaltigen Aufspaltungsprodukte des Piperidins. Von J. v. Braun und A. Steindorff. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2336.)

Über die Oxydation des *o*-Phenylendiamins. Von R. Willstätter und A. Pfannenstiel. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2348.)

Zur Kenntnis des Kondensationsproduktes aus Semicarbazid und Diazetbernsteinsäureester. Von C. Bülow. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2366.)

Über Triphenylmethyl. Von M. Gomberg und L. H. Cone. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2447.)

Über das Methylcamphenilol. Von St. Moycho und Fr. Zienkowski. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2461.)

Über den Einfluß indifferenter Lösungsmittel bei der Alkylierung organischer Basen. Von N. Menschutkin. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2465.)

Über die Einwirkung des Formaldehydes auf N-Methyl-Δ^2-tetrahydropikolin. II. Mitteilung: N-Methyl-β-acetopiperidin (N-Methyl-β-piperylmethylketon). Von A. Lipp und E. Widmann. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2471.)

Über Dicyanbernsteinsäureäthylester. Von P. Engler und Julius Meyer. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2486.)

Über Chinaldinsäurechlorid. Von Hans Meyer. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2488.)

Über die Verwendung von Phenyläther bei der Friedel-Craftschen Reaktion. Von Hermann Kipper. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2490.)

Zur Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoniumsalze. Von John Cannell Cain. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2511.)

Über die Umlagerung der Azoxybenzaldehyde. Von Friedrich J. Alway und Walter D. Bonner. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2518.)

Zur Frage über den Verlauf der Claisenschen Zimtsäureestersynthese. Von Arthur Michael. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2523.)

Zur Kenntnis der fünf isomeren Säuren $C_4H_6O_2$. Von W. Autenrieth. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2534.)

Über Pilocarpin und dessen Umwandlung in eine neue Modifikation. Von A. Pinner. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2560.)

Über die Bildung von Liebermanns Isozimtsäure bei der Trennung der Allozimtsäure mit Hilfe von Brucin. Von E. Erlenmeyer jun. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2562.)

Zur Kenntnis des Trimethylentrisulfons und -disulfonsulfids. Von Walter Peters, (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2565.)

Über das Verhalten aromatischer Sulfinsäuren gegen Merkurisalze. Von Walter Peters. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2567.)

Über die Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Naphthophenoxazon. Von F. Kehrmann und H. de Grottau. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. 38, 2574.)

Über ein Kondensationsprodukt des Phenylmethylpyrazolons. Von E. Mohr. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. 38, 2578.)

Über die *p*-Chloracetylphenoxylessigsäure und den *p*-Chloracetylphenylessigsäureäthylester. Von Franz Kunckell. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. 38, 2609.)

Über Indolfarbstoffe. Von Martin Freund und Gustav Lebach. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. 38, 2640.)

Über α-Methyltetrahydroberberin. Von Martin Freund und Fritz Mayer. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. 38, 2652.)

Über die Konstitution des Hexyljodids des Mannits. Von M. P. Rasetti. (Bull. Soc. Chim. *1905*. 3. Sér., 691.)

Über die Einwirkung von Methyl- und Äthyloxalylchlorid auf Acetylaceton. M. R. Trimbach. (Bull. Soc. Chim. *1905*. 3. Sér., 693.)

Beobachtungen über Diphenylamin als Reagens auf Nitrite, Nitrate, Chlorate und Nützlichkeit seiner Anwendung, wenn es mit Resorcin und β-Naphthol gemischt ist. Von M. P. Alvarez. (Bull. Soc. Chim. *1905*. 3. Sér., 717.)

Über die Darstellung von Dimethylacrylsäure. Von Ph. Barbier und G. Léser. (Bull. Soc. Chim. *1905*. 3. Sér. 815.)

Eine neue Darstellungsmethode des Pyramidons. Von M. G. Paten. (Bull. Soc. Chim. *1905* 3. Sér., 845.)

Monomethylarseniat des Piperazins. Von M. A. Astruc. (Bull. Soc. Chim. *19 5*. 3. Sér., 839.)

Ein Reagens auf Körper vom Charakter der Phenole. Von M. Aloy und F. Laprade. (Bull. Soc. Chim *1905*. 3. Sér., 860.)

Über die Überführung von Zimtaldehyd in Zimtalkohol (Styron). Von Ph. Barbier und G. Léser. (Bull. Soc. Chim. *1995*. 3. Sér., 858.)

4. Analytische Chemie.

Bestimmung des Ammoniaks in Trinkwasser.

Von Cavalier und Artus.

Die Verf. haben das Verfahren von Trillat und Turchet, mit Hilfe von Jodtrichlorid in statu nascendi das Ammoniak in Jodstickstoff überzuführen und die dadurch entstehende Färbung zu quantitativen kolorimetrischen Messungen zu benutzen, für die Ermittelung des Ammoniaks im Trinkwasser zu verwerten versucht, jedoch fanden sie, daß die Reaktion für die meisten Wässer eine zu empfindliche war. Es bietet mithin dieser Weg keinerlei Vorteile vor den sonst üblichen Verfahren. (Bull. Soc. chim. *1905*. 3. Sér., 747.) β

Über ein neues empfindliches Reagens auf Nickel.

Von L. Tschugaeff.

Verf. hat beobachtet, daß in dem α-Dimethylglykoxime ein außerordentlich empfindliches und charakteristisches Reagens auf Nickel vorliegt. Die Reaktion wird so ausgeführt, daß man die betreffende Lösung zunächst von überschüssiger Säure durch Alkalizusatz befreit (noch zweckmäßiger mit überschüssigem Ammoniak oder mit Natriumacetatlösung versetzt), alsdann etwas gepulvertes Dioxim hineingeschüttet und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Ist die Lösung nicht allzu verdünnt, so entsteht sofort ein schön scharlachroter Niederschlag von der Zusammensetzung $NiD.DH_2$ (D = Dioxim). Die Reaktion ist so empfindlich, daß man in einer Lösung von 1 T. Nickel auf 400000 T. Wasser noch sehr deutliche Resultate erhält. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. 38, 2520.) β

Zum qualitativen Nachweis von Formaldehyd.

Von M. Nierenstein.

Zum Unterschiede von Acrylaldehyd gibt Formaldehyd bei einer Abänderung der Lebbinschen Reaktion[13]), wenn nämlich an Stelle von Resorzin eine ½-proz. Phlorogluzinlösung benutzt wird, eine braunrote, Akrylaldehyd eine blaugrüne Färbung. Durch diese Reaktion läßt sich auch formaldehydgares von fettgarem Leder unterscheiden. (Ledermarkt, Collegium *1905*, 158, 159.) π

Eine Kritik der Schwefelbestimmung im Eisen.

Von C. Krug.

Die Bestimmungsmethoden für Schwefel im Eisen beruhen darauf, Eisen in Salz- oder Schwefelsäure zu lösen, den entweichenden Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure zu oxydieren und diese durch Chlorbaryum zu fällen, oder den Schwefelwasserstoff in Metallsalzlösungen zu leiten und aus der Menge des Sulfids den Schwefel zu bestimmen. Die hierauf gegründeten Reaktionen leiden an zwei Ungenauigkeiten: es entweicht nicht aller Schwefel als Schwefelwasserstoff, weil ein Teil desselben bei der Einwirkung der Säure auf Eisencarbid und -sulfid in Methylsulfid umgewandelt wird, das dann weder durch Oxydationsmittel noch durch Metallsalze zerlegt wird; es bleibt auch Schwefel im Rückstande. Die Bestimmung des als Schwefelsäure vorhandenen Schwefels bietet dann weitere Schwierigkeiten dadurch, daß Baryumsulfat bei Gegenwart großer Mengen von Eisensalzen zum Teil in Lösung gehalten wird, und andererseits der Baryumniederschlag durch Eisen sich verunreinigt. Will man das Mitfallen von Eisen verhindern, so ist zu bedenken, daß Salzsäure Baryumsulfat etwas löst und auch große Mengen Chloralkalien die vollständige Fällung der Schwefelsäure verhindern. Um diese letzteren Fehler zu vermeiden, bringt Verf. 2 Methoden in Vorschlag: a) Man fällt eine Silberlösung mit Kalilauge, wäscht das Silberoxyd gut aus und fällt die salzsaure Eisenchloridlösung, welche Schwefelsäure enthält, mit einem Überschuß von aufgeschlämmten Silberoxyd; Eisen und Salzsäure werden ausgefällt, man wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser so lange aus, bis alles Silbersulfat entfernt ist, engt das Filtrat auf 50 ccm ein, fällt das gelöste Silber durch einige Tropfen Salzsäure und bestimmt nach dem Abfiltrieren desselben die Schwefelsäure mit Baryum. b) Die schwefelsäurehaltige Eisenchloridlösung wird stark konzentriert und nach der Methode von Rothe mit ungefähr 60 ccm Salzsäure (1,1 spez. Gew.), 30 ccm rauchender Äthersalzsäure und 100 ccm Äther ausgeschüttelt, die ätherische Eisenlösung wiederholt von der salzsauren Schwefelsäurelösung getrennt und in letzterer nach Abscheidung von etwas Kieselsäure die Schwefelsäure bestimmt. Die Resultate bei Anwendung reiner Substanzen waren gut. Verf. behandelt dann Eisen- und Stahlproben mit konz. Salpetersäure (1,4 spez. Gew.), dampft unter Zusatz von Kaliumnitrat zur Trockne, glüht, nimmt mit Salzsäure auf, dampft noch 2—3 mal ein, filtriert dann von Kohlenstoff und Kieselsäure ab und bestimmt den Schwefel nach der Äthermethode gleichzeitig in denselben Proben nach Johnstons Brommethode. Bei Roheisensorten differieren die Werte um 0,02—0,03 Proz., bei Stahl stimmen sie überein. Für die Untersuchung von Stahlsorten liegt also kein Grund vor, die bisher übliche Methode, Lösen in Salz- oder Schwefelsäure und Oxydation des entweichenden Schwefelwasserstoffs durch Brom oder Umsetzung mit Metallsalzlösungen, zu verlassen, da der Fehler, durch Methylsulfid veranlaßt, bei Eisensorten mit geringen Kohlenstoffgehalten verschwindend klein ist. (Stahl u. Eisen *1905*. 25, 887.)

Von einer „Kritik" hat der Ref. in dem Artikel nichts bemerkt, denn es sind nur 2 Methoden zur Bestimmung von Schwefelsäure in Gegenwart von viel Eisen angegeben, und ein Vergleich der einen Methode mit einer einzigen anderen. Nicht einmal ein Vergleich mit der in der Praxis allgemein angewandten Schulteschen Methode ist ausgeführt. u

Die Bestimmung der Borsäure.

Von K. Windisch.

Der ungünstige Einfluß der Phosphorsäure, welchen verschiedene Autoren bei der maßanalytischen Bestimmung der Borsäure in den Aschen von Nahrungsmitteln unter Verwendung eines mehrwertigen Alkohols beobachtet haben, rührt einzig und allein davon her, daß 2 Indikatoren, Methylorange und Phenolphthalein verwendet wurden; denn wie bereits R. Thomson nachgewiesen hat, verhält sich Methylorange gegen primäre Phosphate, Phenolphthalein dagegen erst sekundären Phosphaten gegenüber annähernd neutral. Neutralisiert man also die Borsäurelösung erst nach Zusatz von Methylorange, gibt hierauf den mehrwertigen Alkohol und Phenolphthalein hinzu und titriert wieder bis zum Eintritt der Rotfärbung, so muß nach obigem zu viel Borsäure gefunden werden. Gute Resultate bei der Bestimmung der Borsäure erhält man nach folgender Arbeitsweise: 50 ccm Wein, Bier, Fruchtsaft usw. werden mit Kalilauge alkalisch gemacht, nach dem Eindampfen verkohlt und in der für Wein vorgeschriebenen Weise verascht. Die Asche nimmt man mit wenig heißem Wasser auf, filtriert die Lösung und erhitzt diese nach dem Ansäuern mit Salzsäure einige Minuten am Rückflußkühler, um die Kohlensäure zu verjagen. Nach dem Erkalten wird die borsäurehaltige Flüssigkeit mit Phenolphthaleinlösung versetzt und mit $\frac{n}{10}$-Barytwasser bis zur deutlichen Rotfärbung titriert; alsdann fügt man 1—2 g reinen, gepulverten Mannit hinzu und titriert die jetzt wieder farblose Lösung mit $\frac{n}{10}$-Barytwasser. Die schwach rotgefärbte Flüssigkeit wird jetzt abermals mit einer Messerspitze voll Mannit versetzt; bleibt die rote Färbung bestehen, so ist die Titration beendet, andernfalls muß mit dem Zusatz von $\frac{n}{10}$-Barytwasser so lange fortgefahren werden, bis nach Hinzugabe einer weiteren Portion Mannit die rote Färbung der Lösung nicht mehr verschwindet. Den Borsäuregehalt des angewendeten Nahrungsmittels findet man durch Multiplikation von 0,0062 mit den Kubikzentimetern $\frac{n}{10}$-Barytwasser, welche nach dem ersten Zusatz von Mannit verbraucht wurden. Die Verwendung von Mannit statt Glyzerin empfiehlt sich deshalb, weil viel geringere Mengen des ersteren erforderlich sind, und weil Mannit stets neutral ist. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. *1905*. 9, 641.) st

Manganbestimmung nach dem Persulfatverfahren in Stahl- und Eisensorten.

Von Hans Rubricius.

Das vorgeschlagene Verfahren ist eine Modifikation eines Vorschlages von Procter Smith. Bei Stahlsorten löst man 0,25 g in einem Becherglase in 25 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) und kocht die Lösung bis auf 12—15 ccm ein; dann setzt man 10 ccm einer $\frac{n}{10}$-Silberlösung hinzu, mischt, bringt in einem 500—600 ccm fassenden Erlenmeyerkolben, verdünnt auf 300 ccm, kocht auf freiem Feuer auf,

[13]) Lebblin, Chem. Zentralbl. *1896*. 2, 930.

setzt 10 ccm einer 10-proz. Ammoniumpersulfatlösung hinzu und läßt erkalten. Man titriert mit einer Lösung, welche 3 g arsenige Säure und 9 g Bicarbonat in 6 l Wasser enthält, bis zur Grünfärbung. Die erhaltenen Werte stimmen untereinander gut überein, sie sind um 0,02—0,03 Proz. niedriger als bei der Volhardschen Methode. — Bei Roheisen löst man 1 g Feilspäne in 50—60 ccm Salpetersäure in einem hohen Becherglase, kocht zur Entfernung der nitrosen Dämpfe, bringt in eine $^1/_2$ l Flasche, füllt zur Marke auf und nimmt 50 ccm = 0,1 g Eisen zur Titration. Diese 10 ccm bringt man in einen großen Erlenmeyerkolben, setzt 10 ccm $\frac{n}{10}$-Silberlösung hinzu, verdünnt auf 300 ccm, versetzt die kochende Lösung mit 10 ccm einer 5-proz. Ammoniumpersulfatlösung und titriert die erkaltete Flüssigkeit wie vorher. Die Methode läßt sich bei Weißeisen wie bei Graueisen anwenden. Der Umschlag von Rot auf Grün ist sehr scharf. (Stahl u. Eisen *1905.* **25**, 890.) *u*

Die jodometrische Bestimmung des Kupfers.

Von T. Brown jr.

Verf. empfiehlt folgende Kombination zweier Methoden, die sich Jahre lang bewährt hat. Je nach dem Gehalte wägt man 2,5 g, 1 g oder von Kupferstein 0,5 g Substanz in einen Erlenmeyerkolben, schlämmt mit etwas Wasser an, setzt 15 ccm konz. Salpetersäure und 3 ccm Salzsäure zu und kocht auf etwa 5 ccm ein. Nach dem Abkühlen setzt man vorsichtig 10 ccm konz. Schwefelsäure zu und erhitzt bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Man kühlt ab, setzt 25 ccm Wasser zu, und kocht, bis alle Sulfate gelöst sind. Beim Filtrieren bleiben Gangart, Kalk- und Bleisulfat auf dem Filter, Blei kann dann noch mit Ammoniummolybdat titriert werden. Das Filtrat versetzt man mit 20 ccm gesättigter Thiosulfatlösung, kocht $^1/_2$ Stunde, bis die Sulfide sich klar absetzen. (Bei armen Erzen muß länger gekocht werden.) Man filtriert ab, wäscht mit heißem Wasser gut aus und verbrennt Filter und Niederschlag in einem Porzellantiegel in der Muffel bei Dunkelrotglut. Dabei gehen Schwefel und Arsen weg, die anderen Sulfide gehen in Oxyde über. Der Rückstand enthält noch Wismut, Antimon, Silber. Man bringt denselben in ein Kölbchen, indem man den Tiegel mit Salpetersäure ausspült und mit Wasser nachwäscht, gibt $^1/_2$ g Kaliumchlorat hinzu, dampft ein, jedoch nicht so weit, daß Chlorentwickelung eintritt (in diesem Falle verdünnt man mit einigen ccm Wasser und kocht das Chlor heraus), kühlt, setzt 10 ccm Wasser und etwas überschüssiges Ammoniak zu und kocht wieder einige Minuten. (Hierdurch soll der Endpunkt der Titration schärfer ausfallen.) Nach dem Erkalten setzt man überschüssige Essigsäure zu, außerdem mehrere Gramm Jodkalium und titriert schließlich mit Thiosulfat unter Zusatz von Stärke zurück. Die Thiosulfatlösung enthält 39,75 g in 2 l, sie wird auf reines Kupfer eingestellt; 1 ccm entspricht 0,005 g Kupfer. Die Methode gibt mit anderen Methoden gut übereinstimmende Resultate. Die Jodtitration ist namentlich im Westen von Amerika zu Hause. (Eng. and Min. Journ. *1905.* **79**, 1102.) *u*

Über quantitative Trennungen bei Gegenwart von Hydroxylamin.

Von P. Jannasch und W. Cohen.

In dieser Mitteilung wird zunächst festgestellt, daß die Wirkung des Hydroxylamins einerseits beruht auf seiner starken Reduktionsfähigkeit, andererseits auf der Bildung sich eigenartig verhaltender Doppelsalze, sowie der Erhöhung der Unlöslichkeit der Ammoniakniederschläge im Überschusse des Fällungsmittels. Im allgemeinen arbeitet man in salzsaurer Lösung; Gegenwart von Schwefelsäure verlangsamt das Auswaschen, dagegen verhält sich Salpetersäure völlig indifferent. Das Vorhandensein von Ameisensäure hindert die Fällung nicht, dagegen ist Essigsäure nur unter Benutzung gewisser Vorsichtsmaßregeln als Lösungsmittel brauchbar. Oxalsäure, Zitronensäure und Weinsäure halten die Niederschläge ganz oder teilweise zurück. Im Anschluß an diese allgemeinen Erörterungen wird beschrieben die Trennung des Aluminiums und Chroms von Kupfer, sowie diejenige des Eisens von Kupfer und Zink. (Journ. prakt. Chem. *1905.* **72**, 14.) *β*

Über die Trennung des Eisens von Mangan und Magnesium, sowie diejenige des Aluminiums und Chroms von Mangan, Zink, Nickel und Magnesium durch Hydroxylamin in ammoniakalischer Flüssigkeit.

Von P. Jannasch und F. Rühl.

Die Eigenschaft des Mangans, bei Gegenwart von Hydroxylamin durch Ammoniak selbst bei anhaltendem Kochen nicht gefällt zu werden, war die Veranlassung, auf Grund dieses Verhaltens hin eine quantitative Trennung des Eisens vom Mangan zu bewerkstelligen. Zu diesem Zwecke wurden etwa 0,3—0,4 g Mohrsches Salz mit ungefähr der gleichen Menge Mangan-Ammoniumsulfat gemischt und zusammen mit 5—6 g Hydroxylaminchlorid in heißem Wasser mit 5—6 ccm konz. Salzsäure gelöst. Zu der völlig farblosen Lösung wurden in der Hitze 30 ccm konz. Ammoniak hinzugefügt, worauf sofort ein feinpulveriger, hochroter Niederschlag ausfällt, der sich auch bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade nicht vollkommen zusammenballt. Bei der Filtration ist es daher zweckmäßig, ein Doppelfilter zu verwenden. Nach gehörigem Auswaschen wird der Niederschlag in bekannter Weise verascht und schließlich als Fe_2O_3 gewogen. Das Filtrat wurde zur Vertreibung aller Ammonium- bezw. Hydroxylaminsalze eingeengt und schwach geglüht, der Glührückstand mit wenig verdünnter Salzsäure in der Wärme aufgenommen und nach Filtration etwaiger Verunreinigungen das Mangan nach der bewährten Wasserstoffsuperoxydmethode des einen der Verf. gefällt. In ähnlicher Weise gelang die Trennung des Eisens vom Magnesium. Nur empfahl sich hier eine doppelte Fällung des ersteren, da bei einmaliger Abscheidung der Niederschlag nie völlig magnesiumfrei war. Da sich Aluminium und Chrom in analytischer Beziehung eng dem Eisen anschließen, so war zu erwarten, die bei der Eisenfällung mit Hydroxylamin gewonnenen Erfahrungen auch für die Trennungen des Aluminiums und Chroms von Mangan, Zink, Nickel und Magnesium bestätigt zu finden. Die diesbezüglichen Versuche werden beschrieben und mit praktischen Beispielen belegt. (Journ. prakt. Chem. *1905.* **72**, 1.) *β*

Über die quantitative Trennung des Eisens und Thoriums von Uran in ammoniakalischer Lösung.

Von P. Jannasch und J. Schilling.

Zur Trennung des Thoriums vom Uran wird ein Gemenge von Salzen beider Metalle (die reinen Nitrate) in heißem Wasser gelöst, mit der fünffachen Menge salzsauren Hydroxylamins versetzt und zu der kochenden Flüssigkeit konzentriertes Ammoniak gegeben. Es fällt unter lebhafter Stickstoffentwickelung ein weißer, voluminöser Niederschlag hydratischer Thorerde aus, den man durch Kochen auf dem Wasserbade bis zur völligen Klärung heiß erhält. Das Thorium wird im Platintiegel als weißes Oxyd gewogen. Wären im Filtrate nur Nitrate vorhanden, so könnte das Uran darin durch bloßes Eintrocknen und nachheriges Glühen bis zur Gewichtskonstanz direkt isoliert und bestimmt werden. Des salzsauren Hydroxylamins wegen muß nun letzteres durch Eindampfen und Glühen erst aus der Flüssigkeit entfernt werden; dann wird von neuem mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und in der Kochhitze das Uran mit Ammoniak gefällt. Das Uran wird stets als U_3O_8 und nach dem Glühen desselben im Wasserstoffstrome als UO_2 gewogen. (Journ. prakt. Chem. *1905.* **72**, 26.) *β*

Über die Trennung von Wolframtrioxyd und Siliciumdioxyd mittels gasförmiger Chlorwasserstoffsäure und die Analyse der Silicowolframate.

Von C. Friedheim, W. H. Henderson und A. Pinagel.

Gelegentlich früherer Untersuchungen über Silicovanadiummolybdate haben Friedheim und Castendyck[14]) zur Trennung der Kieselsäure folgendes Verfahren benutzt. Das Gemenge der drei Säuren wird in einem Platinschiffchen in einem mit angeschliffener Vorlage versehenen Rohre unter Durchleiten trocknen Chlorwasserstoffgases bei eben beginnender Rotglut erhitzt. Acichloride des Vanadins und des Molybdäns destillieren über und zersetzen sich in der mit Wasser beschickten Vorlage, ihre Trennung kann nach bekannter Methode erfolgen. Das zurückbleibende SiO_2 wird für sich gewogen. Die Verf. übertragen diese Methode nun auf die Trennung von Wolframsäure und Kieselsäure. Der Apparat bleibt derselbe, nur beschickt man vorteilhaft von Anfang an die Vorlage mit starker Chlorwasserstoffsäure. Vor den Verf. hat sich schon Périllon[15]) des Verfahrens bedient. Die Anwendung auf die Analyse der verschiedensten Silicowolframate zeigte, daß eine getrennte Wägung beider Komponenten bei vorangehender Trennung im Salzsäurestrom ebenso genaue Resultate lieferte als die sonst übliche Totalwägung von $[SiO_2 + WO_3]$. Die Trennung beider Körper mittels Flußsäure wird beanstandet wegen angeblicher Notwendigkeit einer 20—30-maligen Wiederholung der Operation. (Ztschr. anorg. Chem. *1905.* **45**, 396.)

Sollte das nicht zu zeitraubend und zu kostspielig sein? *β*

Notiz über die angebliche Flüchtigkeit des Siliciumdioxyds im Momente seiner Abscheidung durch starke Säuren.

Von C. Friedheim und A. Pinagel.

In einer weiteren Notiz wenden sich die Verf. gegen eine Behauptung von Kehrmann[16]) und Flürsheim[17]), wonach ein bei ihren Analysen öfters beobachteter Verlust an SiO_2 bei dessen Abscheidung aus alkalischen Lösungen mittels Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure durch Verflüchtigung des SiO_2 in statu nascendi hervorgerufen werden soll. Da bei Richtigkeit dieses Tausende von Silicatanalysen falsch sein müßten, so wurden Nachprüfungen vorgenommen mit dem Ergebnis, daß der angebliche Verlust an SiO_2 bei Kehrmann und Flürsheim nur zu erklären sei als hervorgerufen durch etwas Alkaligehalt der Kieselsäure oder durch Wägefehler (richtige Kontrolle der angewandten Platintiegel). Am allerwahrscheinlichsten sei jedoch, daß das auf dem Wasserbade abgeschiedene hydratische Siliciumdioxyd nicht auf höhere Temperatur gebracht und nicht mit angesäuertem Wasser ausgewaschen wurde. (Ztschr. anorg. Chem. *1905.* **45**, 410.) *β*

[14]) D. chem. Ges. Ber. *1901.* **33**, 1611.
[15]) Bull. Soc. l'Industrie min. *1884.* Heft 1.
[16]) Ztschr. anorg. Chem. *1899.* **39**, 98.
[17]) Ztschr. anorg. Chem. *1899.* **39**, 106.

Über einen neuen Indikator.

Von E. Fuld.

Verf. empfiehlt Rotkohlextrakt, mit Wasser oder mit Alkohol bereitet. Derselbe ist in saurer Lösung schön rot, in alkalischer prachtvoll grün. Er besitzt eine gute mittlere Empfindlichkeit bei gut unterscheidbaren, ungefähr komplementären Farbentönen. (Münch. medizin. Wochenschr. *1905.* **52**, 1197.) *sp*

Über den Gebrauch des Natriumsuperoxydes zur quantitativen Analyse organischer Verbindungen.

Von H. H. Pringsheim und J. A. Gibson.

Der Aufsatz enthält die Fortsetzung des bereits an dieser Stelle[18]) über die Analyse organischer Halogenverbindungen durch Oxydation mittels Natriumsuperoxyd Mitgeteilten. Die Methode läßt sich auch zur Schwefelbestimmung benutzen. Es werden die kompliziertesten organischen Verbindungen mit Leichtigkeit analysiert, auch solche, bei denen das bekannte Verfahren nach Carius erhebliche Schwierigkeiten bereitet. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2459.)

Die neue Methode dürfte mithin in Handhabung wie Resultaten wesentliche Vorzüge vor dieser älteren Methode der Schwefelbeestimmung besitzen und sehr zu empfehlen sein. *β*

Verfahren die Reinheit des Kokosöls zu bestimmen. Von M. Ernest Millian. (Corps gras ind. *1905.* **32**, 18.)

5. Nahrungsmittelchemie.

Untersuchungen über verschiedene Methoden zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch.

Von E. Holm und A. V. Krarup.

Vergleichende Analysen ergaben, daß das Ausschütteln der Milch nach Röse-Gottlieb mitunter größere Werte zeigte als eine Extraktion mit Äther der auf porösem Material eingetrockneten Milch. Nähere Untersuchung bestätigte die von Chr. Barthel gemachte Angabe, daß das Fett einer bei 40—50° C mechanisch behandelten (z. B. gebutterten) Milch sich nach deren Eintrocknung nicht mehr vollständig extrahieren läßt, während die Ausschüttelungsmethode vor wie nach dem Buttern dasselbe Resultat gab. Es zeigte sich ferner, daß die Extraktionsmethode um so kleinere Werte für den Fettgehalt lieferte, je länger die Milch dem Eintrocknen ausgesetzt war. Die Ursache hiervon ist darin zu suchen, daß die Fettkügelchen der Milch während der mechanischen Behandlung bei erhöhter Temperatur eine Teilung in kleinere Kügelchen erleiden; dieselben werden beim Eintrocknungsprozeß teils in der Weise von den anderen Milchbestandteilen eingehüllt, daß sie sich der Extraktion mit Äther entziehen, teils durch ein andauerndes Trocknen oxydiert und hierbei in Äther unlöslich werden. Wenn man die zu analysierende Milch vor dem Eintrocknen mit ihrem gleichen oder doppelten Volumen Wasser verdünnt, läßt sich dem erstgenannten der beiden Umstände entgegenwirken, beim Eintrocknen im Leuchtgasstrom wird der letztere Umstand meistens beseitigt. Obgleich das Ausschütteln nach Röse-Gottlieb stets die höheren Resultate gibt, muß man doch, um exakte Werte zu bekommen, das Ausschütteln wenigstens einmal mit neuem Äther oder Benzin wiederholen. Das zweite Ausschütteln gibt bei Vollmilch gewöhnlich noch 0,02—0,03 Proz. Fett. Ein drittes Ausschütteln gibt gewöhnlich kein Fett mehr. — Die Ausschüttelungsmethode ist augenblicklich als die genaueste Fettbestimmugsmethode der Milch anzusehen, namentlich, wo es sich um Magermilch und Buttermilch handelt. — Die über die sogen. Sinacidmethode von Sichler[19]) angestellten Untersuchungen ergaben[1]), daß diese Methode in der veröffentlichten Form noch verbesserungsfähig ist, indem sie mit Bezug auf Genauigkeit der Methode von Gerber bedeutend unterlegen ist. (56. Beretning fra den kgl. Veterin- og Landbohöjskoles Laboratorium for landökon. Forsög. Kjöbenhavn 1905.) *n*

Chemischer Nachweis des Ranzigseins der Butter.

Von P. Soltsien.

Günstiger als die Sinnenprüfung des Ranzigseins der Butter ist die chemische Reaktion. Den riechenden Stoff stellt man in konzentrierterer und reinerer Form her durch Destillation der Butter mit Wasserdampf, Übersättigung des Destillates zur Bindung der flüchtigen Fettsäuren und abermalige Destillation. Mischt man dieses Destillat mit Welmans Reagens[20]), so tritt keine Grünfärbung auf; wird diese Mischung mit Ammoniak übersättigt, so tritt je nach dem Grade des Ranzigseins schwächere oder stärkere Blaufärbung auf. — Bei farbloser Butter kann man meistens die Prüfung mit Welmans Reagens ohne Destillation vornehmen. — Es läßt sich mit obiger Prüfung eine Bestimmung der freien flüchtigen Fettsäuren verbinden, indem man das erste Destillat titriert, dann übersättigt und wieder destilliert. (Chem. Rev. *1905.* **12**, 177) *p*

[18]) Chem.-Ztg. Repert. *1904.* 28, 36.
[19]) Vergl. Chem.-Ztg. *1905.* 29, 690.
[20]) Ztschr. öffentl. Chem. *1899*, 230; *1900.* 187.

Luxemburger Naturweine des Jahrganges 1902.

Von J. Weiwers.

Der Luxemburger 1902er Wein blieb nicht nur der Qualität sondern auch der Quantität nach weit hinter früheren Jahrgängen zurück. Bei 50 vom Verf. untersuchten Jungweinen schwankte der Alkoholgehalt zwischen 3,35 und 6,62 g in 100 ccm; das Extrakt betrug 2,28 bis 3,17; die Asche 0,1626 bis 0,366; die freie Säure 0,84 bis 1,87; die flüchtige Säure 0,02 bis 0,128; der Zucker 0,069 bis 0,184; das Glycerin 0,284 bis 0,558; die Gesamtweinsäure 0,297 bis 0,477; der Chlorgehalt 0,0026 bis 0,0298; die Alkalinität der Asche 1,80 bis 3,93 ccm $\frac{n}{1}$-Kalilauge. Das Verhältnis von Alkohol zu Glycerin schwankte zwischen 100:6,8 bis 100:12,07, das Verhältnis von Extrakt zu Asche zwischen 100:6,19 bis 100:11,73, blieb jedoch bei 49 Weinen unter 100:10. Auffallend ist der hohe Chlorgehalt der Luxemburger Weine, welcher bei 40 Proz. der untersuchten Weine mehr als 0,0091 g in 100 ccm betrug. Die Ursache des abnorm hohen Chlorgehalts läßt sich jedoch auf die Bodenbeschaffenheit, einen Salz führenden Keupermergel, auf welchem die Luxemburgischen Weine wachsen, zurückführen. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. *1905.* **9**, 661.) *st*

Über refraktrometrische Bieranalyse.

Von E. Ackermann.

Barth[21]) brachte vor kurzem 2 Formeln zur Mitteilung, durch deren Benutzung der Ackermannsche Rechenapparat[22]) einigermaßen entbehrlich gemacht wird. Verf. macht aufmerksam, daß sich in diese Formeln ein Schreib- oder Druckfehler eingeschlichen hat, indem es an der Stelle von x = dem Alkoholgehalt des Bieres y = Extraktgehalt des Bieres und umgekehrt heißen soll. Die richtige Formel lautet mithin:

Alkoholgehalt des Bieres (x) = 0,007598 r—0,002923 s
Extraktgehalt des Bieres (y) = 0,003366 r + 0,001303 s.

(Ztschr. ges. Brauw. *1905.* **28**, 441.)

Da die beiden Formeln in der irrtümlichen Form auch in das Referat über die Arbeit Barths[23]) übergegangen sind, so soll hier besonders auf die Berichtigung aufmerksam gemacht werden. *e*

Über die Selbstverdauung der Bierhefe. Von J. Effront. (Bull. Soc. Chim. *1905.* 3. Sér., 847.)

Die Proteide der Sahne, Milch und Buttermilch inbezug zur gefleckten Butter. Von L. L. van Slyke und E. B. Hart. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1905.* **27**, 679.)

Fettbestimmung in Nahrungsmitteln für Kinder und Kranke. Von C. B. Cochran. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1905.* **27**, 906.)

Die Wirkungen der Dialyse auf den Alkoholgehalt der Weine. Von F. Marre. (Rev. génér. Chim. pure et appliq. *1905.* **7**, 253.)

Giftiger Honig. Von W. Kühn. (Pharm. Ztg. *1905.* **50**, 642.)

Alkoholfreie Getränke. Von Flach. (Pharm. Ztg. *1905.* **50**, 643.)

6. Agrikulturchemie.

Über den Ursprung, die Menge und die Bedeutung des Kohlendioxyds im Boden.

Von Julius Stoklasa und Adolf Ernest.

Als sehr erhebliche Quellen der Kohlensäurebildung im Boden erweisen die Verf. einerseits die Bakterien, andererseits das Wurzelsystem der höheren Pflanzen, von denen beiden Kohlensäure ausgeatmet wird. Die so entstehenden großen Mengen Kohlendioxyd bewirken die Verwitterung der Silicate, und es bilden sich wasserhaltige Silicate und Carbonate von Kalium und Natrium, ferner von Calcium und Magnesium; ferner verursachen sie die Umwandlung der im Wasser unlöslichen Phosphate des Calciums, Magnesiums, Eisens und Aluminiums in die lösliche Form. So bereitet sich die Pflanze durch ihr Wurzelsystem die ihr nötigen Stoffe in löslichem Zustande. (Zentralbl. Bakteriol. *1905.* [II] **14**, 723.) *sp*

Über den Einfluß verschiedener Düngungsmittel auf den Brauwert der Gerste.

Von C. Bleisch und P. Regensburger.

Es wurden vergleichende Versuche über den Einfluß verschiedener Düngemittel auf Ertrag, Qualität des Produktes und hauptsächlich eine eingehende Untersuchung über den Brauwert der unter so verschiedenen Kulturbedingungen erzeugten Gerste durch genaue Verfolgung während der Produktion im praktischen Betriebe angestellt. Insbesondere wurden alle diejenigen Daten festgelegt, welchen sowohl hinsichtlich der Erscheinungen bei der Verarbeitung als auch hinsichtlich der Rentabilitätsfrage Bedeutung beizumessen ist. Die Parzellen wurden behandelt: 1. mit einer Düngung von Ammoniaksuperphosphat, 2. mit Ammoniaksuperphosphat und 40-proz. Kali und 3. ohne Düngung. Der Eiweißgehalt, der bei den Gersten sehr verschieden war, hatte sich bei den Bieren ausgeglichen, auch die Kostproben der Biere ließen bemerkenswerte Unterschiede nicht erkennen. Aus dem gesamten Material geht ohne Zweifel hervor, daß, wenn Unterschiede auftreten, der vorstehende

[21]) Ztschr. ges. Brauw. *1905.* 28, 305.
[22]) Chem.-Ztg. Repert. *1905.* 29, 49. [23]) Chem.-Ztg. Repert. *1905.* 29, 164.

Versuch vor allem darauf hinweist, daß viel weniger die Art und Weise der Düngung als viel mehr die Provenienz Unterschiede in der Qualität der Gersten bedingt, welche für den Brauer von Bedeutung sind. (Ztschr. ges. Brauw. *1905.* 28, 481.) *ρ*

Die Bestimmung der stickstoffhalt. Substanzen der Futtermittel.

Von V. Storch.

Die völlig wertlose Bestimmung des Rohproteins ist durch eine Bestimmung des wirklichen Eiweißgehaltes zu ersetzen. In 25 verschiedenen Futterstoffen (wovon Verf. insgesamt 186 Analysen gemacht) schwankt der durchschnittliche Gehalt des Eiweißstickstoffes von 39,2 Proz. (Melassefutter) bis 98,3 Proz. (Palmkernkuchen) des Gesamtstickstoffes. Da aber der gewöhnliche Faktor 6,25 ohne Zweifel für die hier in Betracht kommenden Stoffe viel zu hoch ist, ist der genau ermittelte Gehalt an Eiweißstickstoff mit einem Faktor zu multiplizieren, der sich nach dem betreffenden Futterstoffe richten muß. Es ist hierfür der schon von Ritthausen gemachte Vorschlag aufzunehmen und etwas zu modifizieren und zu erweitern, so daß der Faktor zur Berechnung des Eiweißgehaltes aus folgender Tabelle zu entnehmen ist:

6,0	5,7	5,5
Mais, Hafer	Weizen, Roggen, Gerste	Erdnußkuchen
Buchweizen	Weizen- u. Roggenkleie	Baumwollsaatkuchen
Weiße Bohnen	Erbsen, Wicken	Sonnenblumenkuchen
Sojabohnen	Pferdebohnen	Leinsaatkuchen
Raps- u. Rübskuchen	Sesamkuchen	Hanfsamenkuchen
Kartoffeln u. Rüben	Candlenußkuchen	Mandelkuchen
Heu u. Stroh		Kokos- u. Paranußkuchen

Beim Berechnen des Eiweißes als Gesamtstickstoff × 6,25 anstatt in hier angedeuteter Weise, begeht man einen Fehler, der für die tägliche Futterration für 1 Kuh 0,5—0,8, unter Umständen sogar gegen 1 Pfd. „Eiweißsubstanz" betragen kann. Da man bei Verdauungsversuchen mit Tieren den Proteingehalt sowohl des Futters wie des Düngers als „Rohprotein" berechnet, geht auch die völlige Wertlosigkeit der üblichen Verdauungskoeffizienten des Rohproteins, die in keiner Verbindung mit der Verdaulichkeit der wirklichen, in den Futterstoffen enthaltenen Eiweißsubstanz stehen, hervor. (58. Beretning fra den kgl. Veterin- og Landbohöjskoles Laborat. for landökonom. Forsög, Kjöbenhavn 1905.) *n*

Die Bestimmung des Rohfasergehaltes in den Futtermitteln.

Von V. Storch.

Die aus einer Reihe verschiedener Futtermittel nach der üblichen Weender Methode dargestellten Rohfaser enthielten je nach der Abstammung 0,082 Proz. (Stroh) bis 1,190 Proz. (Hanfsaatkuchen) Stickstoff. Die aus denselben Rohfasern entwickelten Furfurolmengen schwankten von Spuren (Sesamkuchen) bis 18,3 Proz. (Hanfsaatkuchen). Für eine etwas kleinere Anzahl Futtermittel wurde die Rohfaser nach Schulzes Methode (durch Henneberg geändert) dargestellt, und hierin war der Gehalt an Stickstoff zwischen 0,158 Proz. (Stroh) und 1,433 Proz. (Baumwollensamenkuchen), der Furfurolgehalt zwischen 5,83 Proz. (Palmkernkuchen) und 22,16 Proz. (Mengsaat). Ein Parallellismus in der Zusammensetzung der nach den beiden Methoden dargestellten Rohfaser war nicht vorhanden, und es schwankte für 20 verschiedene Futterstoffe in zusammen 71 Analysen der Prozent-Rohfasergehalt nach der Weender Methode von 54,2 Proz. (Kartoffel) bis 162,4 Proz. (Rapskuchen), auf den gleichzeitig nach Schulze ermittelten Rohfasergehalt = 100 berechnet. Wenn man dagegen die Rohfaser aus Futterstoffen derselben Art, aber aus verschiedenen Jahrgängen und Lokalitäten nach einer und derselben Methode darstellt, scheint es, als wenn der Stickstoffgehalt und die Furfurolergiebigkeit von den genannten Umständen unabhängig sind. Der direkt gefundene Rohfasergehalt läßt sich also korrigieren, wenn man in Abzug bringt: teils den Eiweißgehalt, der aus dem Stickstoffgehalte mit Hilfe eines von der Natur des betreffenden Futterstoffes abhängigen Faktors berechnet werden kann, teils auch die aus der Furfurolmenge berechneten Pentosane. Doch wird eine Annäherung an einen wirklichen Cellulosegehalt auch durch eine solche Korrektion nur illusorisch, namentlich weil die reine Cellulose durch die Darstellung der Rohfaser teilweise, und zwar in verschieden hohem Grade, in Lösung geht. Die Bestimmung des Rohfasergehaltes ist deshalb am besten gänzlich aus der Futteranalyse zu streichen. Verf. versuchte die wertlose Rohfaserbestimmung durch eine Bestimmung des Zellstoffgehaltes nach indirekter Methode zu ersetzen. Aus dem Futtermittel werden durch Verkleisterung der Stärke mit Wasser und darauf folgende Behandlung mit Malzauszug und nachherigem Auswaschen und Trocknen sog. „Schalenteile" dargestellt und hierin Stickstoff, Aschensubstanz und Furfurolergiebigkeit bestimmt, wonach man Eiweiß, Asche und Pentosane in Abzug bringt. Auf diese Weise wurde in Gerste 8,29 Proz. Cellulose gefunden, während die Methode Schulze 5,16 Proz. und die Weender Methode nur etwa 4 Proz. Cellulose gab, wenn die obige Korrektion angewendet wurde. Doch wird auch diese indirekte Methode nicht fehlerfreie Resultate geben, namentlich da die Natur der furfurolgebenden Substanz gewöhnlich nicht bekannt ist. (58. Beretning fra den kgl. Veterin- og Landbohöjskoles Laborat. for landökonom. Forsög, Kjöbenhavn 1905.) *n*

7. Pharmazie. Pharmakognosie.

Metakalin, ein festes Kresolseifenpräparat.

Von Wesenberg.

Um Trockenpräparate konstanter Zusammensetzung zu haben, wurden von Gentsch Gemische von je 3 Mol. Phenol oder Kresol mit 1 Mol. der entsprechenden Kaliumverbindung, oder von je 2 Mol. Phenol bezw. Kresol mit 1 Mol. der entsprechenden Natriumverbindung hergestellt. Die Kaliumverbindungen, mit Ausnahme der von *o*-Kresol, sind im Gegensatze zu den Natriumverbindungen feste, gut kristallisierende Körper. Die Phenolverbindung ist in Wasser in jedem Verhältnisse klar löslich. Die Kresolverbindungen lösen sich klar in etwa der gleichen Menge Wasser, bei weiterem Wasserzusatze erfolgt eine Trübung durch ölige Tropfen, aber wieder völlige Auflösung bei einem Gehalte von 2—2,5 Proz. Beim Phenol erfolgt durch die Umwandlung in die Kaliumverbindung keine wesentliche Änderung des Desinfektionsvermögens. *m*-Kresol erscheint in seiner Wirksamkeit gegenüber Staphylococcus aureus gleichfalls nicht verändert, gegenüber Typhus aber gesteigert. Eine weitere Steigerung wird in beiden Fällen durch einen Zusatz von Seifenpulver erreicht, das zugleich die Lösung erleichtert. Eine Mischung von kristallinischem *m*-Kresolkalium mit 25 Proz. seines Gewichtes Seifenpulver wird unter dem Namen „Metakalin" von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in den Handel gebracht. Man kann davon leicht und schnell 10-proz. Lösungen herstellen. Die Wirksamkeit wurde an Kulturen von Typhus, Bact. aerogenes, Streptococcus scarlatinae und Milzbrandsporen geprüft. Dabei zeigte sich das Metakalin dem Lysol und auch dem Nizolysol als Desinfiziens (auf gleichen Kresolgehalt berechnet) völlig gleichwertig. Das gleiche gilt von der entwickelungshemmenden Kraft. Giftigkeit und Reizwirkung sind geringer als beim Lysol. Auf Nähmaterial (Seide) hat das Metakalin keinen schädigenden Einfluß. (Zentralbl. Bakteriol. *1905.* [I] **38**, 612, 740.) *sp*

Müglitzol.

Von F. Zernik.

Müglitzol ist ein von den Chemischen Werken Mügeln bei Dresden hergestelltes Mittel gegen Fußschweiß. Eine runde Blechflasche enthält 280 ccm einer bräunlichen, trüben Flüssigkeit von stechendem Geruch. Spez. Gew. 0,857 bei 21°, Reaktion neutral. Müglitzol erwies sich als eine mit ätherischen Ölen parfümierte und mit geringen Mengen eines ichthyolartigen Stoffes versetzte etwa 6-proz. Lösung von Formaldehyd in denaturiertem Spiritus. (Apoth.-Ztg. *1905.* **20**, 600.) *s*

Lazarus-, Gicht- und Rheumatismus-Seife.

Von F. Zernik.

Wird von K. Fritsch-Dresden in den Handel gebracht und zwar das Stück von 71 g zu 1 M. Sie erwies sich bei der Untersuchung als eine mit geringen Mengen eines nicht näher charakterisierbaren ätherischen Öles versetzte Natronseife von ziemlich geringer Qualität. (Apoth.-Ztg. *1905.* **20**, 608.) *s*

Smiths Gloria Tonic.

Von F. Zernik.

Ein englisches Mittel gegen Gicht und Rheumatismus. Tabletten von 0,75 g Jodkalium mit etwas Guajakharz. (Apoth.-Ztg. *1905.* **20**, 603.) *s*

Über Radioaktivierung und ein neues Radiumpräparat (Radiophor).

Von Axmann.

Dem Verf. ist es gelungen, eine Masse herzustellen, welche an jede Stelle des menschlichen Körpers gebracht werden kann, unter die Haut, in Geschwülste oder Körperhöhlen, ebenso aber auch zum Überziehen der Haut oder von Instrumenten dienen kann, ohne besonderen Schaden sogar Auskochungen von kürzerer Dauer verträgt und die ihr induzierte Strahlung unbegrenzt beibehalten soll. Diese nicht näher beschriebene Masse wird unter dem Namen Radiophor von der Firma P. Beyersdorf & Co., in den Handel gebracht. (D. med. Wochenschr. *1905.* **31**, 1192.) *sp*

Darstellung von Hamamelis-Extrakt oder „Witch Hazel". Von J. Katz. (Pharm. Ztg. *1905.* **50**, 642.)

Eine neue Methode zur Untersuchung des Pyramidons. Von G. Patein. (Bull. gén. de Thérap. *1905.* **150**, 103.)

8. Physiologische, medizinische Chemie.

Die Isolierung der Aminosäuren.

Von C. Neuberg und A. Manasse.

Zu einer geeigneten Methode, die von den Nachteilen der bisher benutzten frei ist, gelangten die Verf. durch Ausbildung des Verfahrens, das die Aminosäuren in substituierte Harnstoffe überführt, und zwar unter Berücksichtigung des Prinzipes, durch Vergrößerung des Molekulargewichtes eine Erhöhung der Schwerlöslichkeit zu erreichen. Der eine Weg war, statt durch Behandlung mit Isocyanaten die Aminosäuren mit Harnstoffchloriden in substituierte Carbamide zu verwandeln. Der zweite,

bequemere, und daher allein ausgearbeitete Weg besteht darin, daß man das Phenylisocyanat durch das α-Naphthylisocyanat, $C_{10}H_7.N:CO$ ersetzt. Durch diese so geringfügig erscheinende Änderung erreichten die Verf. ganz überraschende Resultate. Es scheiden sich nämlich die Reaktionsprodukte von α-Naphthylcyanat mit den Aminosäuren in fester, kristallinischer Form und in allen bisher untersuchten Fällen, auch bei erheblichen Verdünnungen (1—2 Proz.), quantitativ aus. — Die Methode ist bei α- und β-Aminosäuren, Aminoaldehyden, Oxyaminosäuren, Diaminosäuren und Peptiden anwendbar; sie läßt an Schnelligkeit, Einfachheit und Genauigkeit nichts zu wünschen übrig und hat sich auch in der physiologischen Praxis durchaus bewährt. Erwähnt sei nur, daß die Anwendung auf Harn, Ödemflüssigkeit, Exsudate usw. genau so einfach ist. Die Flüssigkeiten können — natürlich nach Enteiweißung — ohne jede Vorbearbeitung direkt oder bei geringem Aminosäuregehalt nach einfacher Konzentration auf dem Wasserbade, bei Gegenwart von Alkali mit dem Reagens behandelt werden. Die Untersuchung des normalen Harns hat übrigens das interessante Resultat ergeben, daß man in kleiner Menge das α-Naphthylcyanatadditionsprodukt einer höher molekularen Substanz erhält, die vermutlich Peptidcharakter besitzt. — Es werden von den Verf. dann einige auch für die rein chemische Praxis wichtige Verbindungen beschrieben. (D. chem. Ges. Ber. *1905*. **38**, 2359.) ϑ

Über den Einfluß verschiedener Eiweißkörper und einiger Derivate derselben auf den Stickstoffumsatz mit besonderer Berücksichtigung des Asparagins.

Von W. Völtz.

Wenn versucht wurde, die Frage nach der physiologischen Gleichwertigkeit einiger Proteine bezw. deren Spaltungsprodukte von neuem zu beantworten, so geschah das vorwiegend deshalb, um festzustellen, ob die Ausnutzung des Asparagins durch den tierischen Organismus die gleiche ist, wenn neben diesem Amid eine im Stickstoffgehalt gleiche Menge des einen oder des anderen Eiweißkörpers unter im übrigen gleichen Ernährungsbedingungen verabreicht wird. Bevor zu diesen Versuchen geschritten werden konnte, mußte eben der Einfluß der gewählten Proteine auf den Stickstoffumsatz ohne gleichzeitige Amidzufuhr studiert werden. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß Paranucleinstickstoff zu einem etwas höheren Prozentsatze resorbiert wird als Serumalbuminstickstoff; dagegen gelangt etwas mehr Serumalbuminstickstoff zum Ansatz. Das Asparagin wird nach diesen Versuchen in Übereinstimmung mit denen von Munck und anderen scheinbar nicht vollständig resorbiert; es erschienen 4,6 bis 12,9 Proz. des aufgenommenen Asparaginstickstoffs im Kot wieder. Asparagin erwies sich bei sämtlichen Versuchen in Bezug auf die Erhaltung und Vermehrung des Eiweißbestandes Eiweißkörpern gegenüber als minderwertig. Bei gleichzeitiger Zufuhr von Paranuclein bezw. Nuclein und Asparagin im Verhältnis Paranuclein- bezw. Nucleinstickstoff zu Asparaginstickstoff = 1:1 wird die Eiweißzersetzung erheblich gesteigert. Bei gleichzeitiger Zufuhr von Casein und Asparagin in dem Verhältnis 1:1 ist die Steigerung der Eiweißzersetzung so bedeutend, daß sich das Tier trotz reichlicher Eiweißzufuhr kaum ins Stickstoffgleichgewicht zu setzen vermag, sondern von seinem Körperbestande an Eiweiß noch etwas einbüßt, in diesem Falle täglich eine 0,07 g Stickstoff entsprechende Menge, trotzdem nur 11,11 Proz. des Stickstoffs der Nahrung in Form von Asparaginstickstoff verabreicht wurden, und trotzdem der Organismus das Bestreben hatte, noch mehr Eiweiß anzusetzen. Bei gleichzeitiger Zufuhr von Asparagin und Serumalbumin im Verhältnis Asparaginstickstoff: Albuminstickstoff = 1:1 tritt die eiweißzersetzende Wirkung des Asparagins weniger hervor als bei gleicher Asparagin- und Paranuclein- bezw. Nucleinzufuhr, und zwar selbst dann, wenn der Organismus nach starkem Eiweißansatz die Tendenz hat, sich allmälich dem Stickstoffgleichgewicht zu nähern, also an sich schon eine Steigerung der Eiweißzersetzung vorhanden ist. Unter Umständen kann Asparaginstickstoff bei gleichzeitiger Serumalbuminzufuhr zum Ansatz gelangen, bezw. eine entsprechende Eiweißmenge vor dem Zerfall geschützt werden. Allerdings sind Eiweißkörper dem Asparagin in dieser Hinsicht weit überlegen. (Arch. Physiol. *1905*. **107**, 360.) ω

Über den Einfluß des Lecithins auf den Eiweißumsatz ohne gleichzeitige Asparaginzufuhr und bei Gegenwart dieses Amids.

Von W. Völtz.

Im Anschluß an die früheren Versuche erschien es wünschenswert, zu untersuchen, ob und inwieweit das Lecithin eine Steigerung des Stickstoffumsatzes bei gleichzeitiger Albumin- und Asparaginzufuhr zur Folge hat. Bei dieser Gelegenheit wiederholte Verf. auch die Versuche mit gleichzeitiger Casein- und Asparaginzufuhr zwecks Bestätigung der früher gefundenen Resultate. Das Lecithin wurde aus Pferdehirn hergestellt (Fällung aus Chloroform mit Aceton). Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß der Stickstoffumsatz bei demselben Individuum in erwachsenem Zustande bei gleicher Nahrung und Haltung recht erheblichen Schwankungen unterworfen sein kann. In Übereinstimmung mit früheren Befunden hat sich herausgestellt, daß die Steigerung des Stickstoffumsatzes bei gleichzeitiger Casein- und Asparaginzufuhr erheblich größer ist als bei gleichzeitiger Albumin- und Asparaginzufuhr. Durch Ersatz eines Teiles Albuminstickstoff ($^1/_5$ des Albumins) durch dieselbe Menge Lecithinstickstoff wird der Eiweißansatz begünstigt. Das Lecithin läßt selbst dann einen günstigen Einfluß auf den Stickstoffumsatz erkennen, wenn weitere $^2/_5$ des Albumins, und zwar durch eine im Stickstoffgehalt gleiche Menge Asparagin ersetzt werden. Die bei gleichzeitiger Zufuhr von Asparagin und Paranuclein bezw. Asparagin und Casein bezw. Asparagin und Hirn wiederholt konstatierte Steigerung des Stickstoffumsatzes gegenüber den Versuchen, bei denen die phosphorhaltigen Eiweißkörper durch eine im Stickstoffgehalt gleiche Menge Albumin ersetzt wurden, ist auf das Vorhandensein der phosphorhaltigen Komponenten in den Molekeln der genannten Proteine, also auf die Paranucleinsäure bezw. Nucleinsäure zurückzuführen. (Arch. Physiol. *1905*. **107**, 297.) ω

Über die Bedingungen der autolytischen Eiweißspaltung in der Leber.

Von Julius Baer und Adam Loeb.

Die Autolyse in entbluteter Leber wird durch geringe Mengen Blutserum gehemmt, durch größere völlig verhindert. Der hemmende Körper des Serums ist hitzebeständig, also kein wahres spezifisches Antiferment. Kleine Mengen Alkali hemmen die Autolyse nur unbedeutend, die nahezu salzfrei dialysierten Eiweißkörper des Serums lassen noch Wirkung erkennen; diese ist also keinesfalls allein auf das Alkali zu beziehen. Sie erscheint vielmehr als eine Funktion des Albumins, vielleicht auch des Fibrinogens. Durch geringe Mengen Albumin läßt sich sogar eine viel bedeutendere Hemmung der Autolyse erzielen als durch entsprechende Mengen Serum. Dies erklärt sich leicht durch die Beobachtung, daß Globulin umgekehrt die Autolyse beschleunigt. Diese Wirkung des Globulins wird durch Erhitzen nicht nur aufgehoben, sondern sogar in eine hemmende verwandelt. Gemenge von Albumin und Globulin stehen in ihrem Einfluß auf die Leberautolyse zwischen beiden Komponenten. (Arch. experiment. Pathol u. Pharmakol. *1905*. **53**, 1.) *sp*

Zur Frage nach dem glykolytischen Prinzip des Blutfibrins.

Von N. Sieber.

Darauf fußend, daß bei der Glykolyse durch Einwirkung der aus Fibrin erhaltenen Auszüge bezw. der in diesen enthaltenen Stoffe Sauerstoffverbrauch und Kohlensäurebildung zu konstatieren war, sowie darauf, daß im Fibrin selbst und auch in dessen Auszügen verschiedene Oxydationsfermente bezw. Oxydasen gefunden worden sind, welchen die Fähigkeit, Zucker im Blut zu zersetzen, durch einige Forscher zugedacht wurde, ist die Glykolyse als Oxydationsprozeß aufgefaßt worden. Weitere Untersuchungen sollten aber entscheiden, inwieweit die Zuckerzersetzung ein rein oxydativer Prozeß ist, und inwieweit an derselben auch andere, vielleicht noch nicht aufgeklärte Vorgänge beteiligt sind. Aus den Untersuchungen des Verf. ergibt sich, daß das Zustandekommen der Glykolyse von einem strengen relativen Verhältnis zwischen dem glykolytischen Prinzip und dem Objekt, d. h. dem Zucker abhängig ist. Dieses Ergebnis schließt die Mitwirkung der Bakterien bei der Glykolyse aus und rechtfertigt die Beobachtungen früherer Forscher. Die Mitwirkung der Bakterien bei der Glykolyse ist außerdem durch direkten Beweis der bakterienfeindlichen Stoffe im Fibrin definitiv ausgeschlossen. (Ztschr. f. physiol. Chem. *1905*. **44**, 560.) ω

Das Fett wird als Quelle des Zuckers sichergestellt und Magnus-Levys mathematischer Beweis, daß das Eiweiß und nicht das Fett den diabetischen Zucker liefert, widerlegt.

Von Ed. Pflüger.

Verf. zeigt, daß die Beweisführung von Magnus-Levy von zwei großen Fehlern behaftet ist, welche das von ihm erhaltene Ergebnis verschulden. Letzterer behauptet, daß aus 100 g Eiweiß „nach den zur Zeit herrschenden Vorstellungen" in maximo 60 g Zucker entstehen können; nach den Ausführungen des Verf. können 100 Teile Eiweiß in maximo nur 36,4 g Zucker bilden und in minimo 24,2 g, da der von Magnus-Levy benutzte Quotient (3,67) zu hoch ist. Ferner macht Magnus-Levy bei seinen Rechnungen die Voraussetzung, daß aller Sauerstoff, welcher zur Zuckerbildung aus Eiweiß und zur Oxydation des Eiweißes nötig ist, aus der Athmosphäre stammt. Er hat sich die Mechanik der chemischen Reaktionen, die hierbei in Betracht kommen, nicht klar gemacht und kennt die wichtigsten physiologischen Arbeiten nicht, die hier in Betracht kommen. Der Sauerstoff stammt nicht aus der Atmosphäre, sondern aus dem Wasser. Aber ganz abgesehen von den vorliegenden Versuchen hat Magnus-Levy nicht bedacht, daß der Stickstoff im Eiweiß nur entweder an C oder an H gebunden ist. Da nun fast aller Stickstoff aus dem Eiweiß bei dessen Zerfall als NH_3 austritt, so folgt, daß das Wasser den notwendigen Wasserstoff liefert. Dann wird natürlich Sauerstoff frei und hilft bei der Oxydation mit. So versteht man auch die merkwürdige Tatsache, wie das Eiweiß zerfällt. Ein Teil der Molekel wird oxydiert, der andere reduziert; denn der Stickstoff verbindet sich nicht mit Sauerstoff, welcher vielmehr nur den Kohlenstoff und Wasserstoff angreift. Sogar der am Stickstoff stehende Wasserstoff ist vor der Oxydation geschützt. — Daß die Aminogruppe der Aminosäuren und auch die noch fester an C gebundenen Stickstoffatome beim Zerfallen des Eiweißes eine Art

hydrolytischer Spaltung erfahren, erklärt sich am leichtesten durch die Vorstellung, daß die Oxydation der Eiweißmolekel zertrümmert wird, und daß dann die Stickstoffatome in statu nascendi sich durch Hydrolyse sättigen. Nach den Ausführungen des Verf., d. h. wenn man daran festhält, daß die Aminogruppe des Eiweißes die zuckerliefernde Komponente einschließt, ist der heiße Streit entschieden. Das Fett ist die Quelle des diabetischen Zuckers. Nicht aber widerlegt ist, daß das Eiweiß sich bei der Zuckerbildung auch beteiligt. Da aber alle Tatsachen sich erklären, ohne daß man dem Eiweiß eine Zuckerbildung zuschreibt, und da alle sicheren Untersuchungen dagegen sprechen, bleibt es in hohem Grade wahrscheinlich, daß das Eiweiß mit dem Zuckerstoffwechsel nichts zu tun hat. (Arch. Physiol. *1905.* **108**, 473.) *ω*

Über weitgehende Spezifität einiger Verdauungsfermente.

Von K. Kiesel.

Daß die Fermente spezifisch wirken, d. h. nur die Vertreter bestimmter, genau umgrenzter Stoffgruppen anzugreifen imstande sind, andere Stoffe dagegen nicht, ist eine Tatsache, die schon früher festgestellt ist. Aus den Untersuchungen des Verf. ergibt sich, daß, wenn man den Begriff der Spezifität entsprechend faßt, die proteolytischen und milchkoagulierenden Verdauungsfermente des Hundes und des Rindes je spezifisch in ihrer Wirkung auf das Casein des das Ferment liefernden Tieres sind, mit Ausnahme des Trypsins und Pankreaslabs vom Hund. Diese beiden Fermente zeigen konstant eine größere Affinität zum Casein des Rindes als zu dem des Hundes. Aus diesem Verhalten geht hervor, daß sowohl die Fermente wie die Caseine der verschiedenen Tiergruppen verschiedener Art sind, zum mindesten eine verschiedene Struktur ihrer Molekeln besitzen. Während das Casein des Rindes durch Erhitzen auf Temperaturen von 90° C. aufwärts zum Teil alkaliunlöslich wird, behält das Hundecasein unter derselben Prozedur seine Alkalilöslichkeit vollständig bei. Dagegen verändert sich das Hundecasein durch Erhitzen auf 90° C. und darüber in der Weise, daß es nun mehr Alkali zu binden imstande ist als das unerhitzte Casein. Das Hundecasein ist also durch das Erhitzen sauer geworden. Auch das Pankreaslab folgt in seiner Wirkung dem von Segelke und Storck für das Magenlab festgestellten Zeitgesetz. (Arch. Physiol. *1905.* **108**, 343.) *ω*

Die Wirkung des Lecithins auf die Leukozyten.

Von Ladislaus Detre und Josef Sellet.

Durch subkutane Einspritzung von wässeriger, besonders aber von serumhaltiger Lecithinlösung gelang es, einen großen Prozentsatz von Versuchstieren gegen Sublimat wirksam zu schützen. Die Untersuchung bei der Sektion der so behandelten Tiere zeigte an der Injektionsstelle des Lecithins eine gelblich weiße, butterartige Masse, die neben angeschwollenen, konzentrisch geschichteten Lecithinformen hauptsächlich aus Leukozyten bestand. Diese waren vollgepfropft mit Lecithinkugeln, die auch in die Kerne eingedrungen waren, was bisher von keinem Fremdkörper beobachtet war. Die Zellen erscheinen dabei nicht krank. Es scheint sich bei dieser Aufnahme von Lecithin um eine besondere aktive Tätigkeit des Kernes zu handeln. (Berl. klin. Wochenschr. *1905.* **42**, 940.) *sp*

Leukozytose unter Einwirkung der Bestandteile der Folia Digitalis.

Von Ch. Herzig.

Die Versuche wurden bei Kaninchen angestellt. Obwohl die Änderung der Leukozytenzahl unter chemotaktischem Reize bei diesen Tieren überhaupt und besonders auch individuell nicht unerhebliche Schwankungen aufweist, ließ sich doch folgendes feststellen: Nach subkutaner Injektion verursachten Digitoxin, Digalen und amorphes Digitonin stets in 24 Std. eine mehr oder weniger starke Leukozytose, wobei keine Proportionalität zwischen der Größe der angewandten Dosis und der Stärke der Leukozytenvermehrung besteht. Die leukozytäre Wirkung des Digitalinum verum ist gering, die des kristallisierten Digitonins gleich null. Versuche mit innerlicher Darreichung von Digitalisinfus und Digitoxin gaben bezüglich der Leukozytose so unsichere und widersprechende Resultate, daß keine Schlüsse daraus gezogen werden können. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. *1905.* **53**, 157.) *sp*

Welche Bestandteile des Kaffees sind die Träger der erregenden Wirkung?

Von M. Geiser.

Um der Lösung der Frage näher zu kommen, benutzt Verf. Kaffee der aus nach Entfernung des Öles bezw. des Kaffeins geröstetem, grünen Kaffee hergestellt war. Die erregende Wirkung wurde teils durch psychologische Experimente, teils durch Blutdruckmessungen bestimmt. Beide Methoden führten übereinstimmend zu dem Schlusse, daß die erregende Wirkung wesentlich auf das Kaffein zurückzuführen ist. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. *1905.* **53**, 112.) *sp*

Der Mechanismus der natürlichen Immunität auf physiologischer Grundlage.

Von R. Turró und A. Pi y Suñer.

Es wird festgestellt, daß Injektion von Kochsalzlösung in großen Dosen die Widerstandskraft der Kaninchen gegen Infektion mit Milzbrand und Streptokokken steigert. Dieser Vorgang wird als eine Freimachung der Alexine durch gesteigerte Plasmolyse gedeutet; auf solcher könnte auch die natürliche Immunität beruhen. (Zentralbl. Bakteriol. *1905.* [I] **39**, 55, 149.) *sp*

Die Wirkung der Radiumstrahlen auf das Virus rabiei in vitro und im tierischen Organismus.

Von Guido Tizzoni und Alessandro Bongiovanni.

Die Versuche wurden an Kaninchen unter Benutzung von fixem Virus angestellt. In vitro zeigte sich bei 12—15° eine rasche Einwirkung der Radiumbestrahlung. Das so behandelte Virus war nach 2 Std. völlig unschädlich und schon nach 1 Std. sehr geschwächt. Wurden mit dem unbehandelten Virus infizierte Tiere der Strahlung ausgesetzt, so konnte, wenn die Bestrahlung sofort mit der Infektion begann und 8 Std. während 8 Tage in das Auge erfolgte, selbst bei Infektion durch den Nervus ischiaticus die Erkrankung stets vermieden werden. Der gleiche Erfolg wurde auch noch erzielt, wenn die Bestrahlung 1 Std. nach der Infektion begann, während der Beginn erst nach 24 Std. keinen Erfolg mehr brachte. Die Grenzen der Wirksamkeit sollen noch genauer ermittelt werden. (Zentralbl. Bakteriol. *1905.*]I] **39**, 187.) *sp*

Über die Hefekatalase.

Von W. Issajew.

Die beschriebenen Versuche sind eine Ergänzung der bereits früher mitgeteilten; sie berühren hauptsächlich die Frage nach der Wirkung einiger Substanzen auf die Reaktion der Wasserstoffsuperoxydzersetzung. Die Versuche wurden im allgemeinen in der früher beschriebenen Weise ausgeführt, um den Einfluß von Salzen, Alkalien und Säuren zu studieren. Auf Grund dieser Untersuchungen fügt Verf. den früher gezogenen Schlüssen noch die folgenden hinzu: 1. Salze und Alkalien wirken auf die Reaktion katalytisch; es existiert für sie eine Optimalkonzentration. 2. Kaliumverbindungen wirken auf die Reaktion günstiger als Natriumverbindungen. 3. Schwache Alkalien extrahieren aus der Hefe mehr Katalase als Wasser. 4. Säure und Jod zerstören die Katalase. 5. Die Wirkung der Katalase steigt mit deren Menge, aber viel langsamer als die letztere. (Ztschr. physiol. Chem. *1905.* **44**, 546.) *ω*

Entstehung und Wesen der Gicht.

Von H. Kionka.

Im Anschlusse an die früher publizierten Versuche an Hühnern wurden auch an Kaninchen und Mäusen solche mit reiner Fleischfütterung angestellt. Überall zeigten sich, ebenso wie bei den Versuchen Kochmanns am Hunde, als Folgen Nekrosen in Leber und Nieren. Beim Menschen kann auch bei schwerer Gelenkgicht die Leber materiell unverändert sein; es besteht aber doch die Möglichkeit einer funktionellen Störung, für welche vielerlei, besonders die Änderung des Harnsäurestoffwechsels, spricht. Um weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, wurden die Beziehungen zwischen Harnsäure, Harnstoff und Glykokoll geprüft. Es zeigte sich, daß Glykokoll die Ausscheidung von saurem Urat aus neutralem durch Sodalösung befördert, während Harnstoff den umgekehrten Einfluß ausübt. Im normalen Organismus wird die Anhäufung von Glykokoll durch die Tätigkeit eines Fermentes verhindert, die beim Gichtiker ganz oder zum großen Teile fehlt, so daß hier die Möglichkeit zur Anhäufung von Glykokoll in größeren Mengen gegeben ist. Dasselbe ist aber auch bei der Leukämie der Fall, ohne daß es zu Harnsäureablagerungen kommt; bei der Gicht kommt wahrscheinlich noch eine Störung der Harnsäureausscheidung durch die Nieren dazu. Das Glykokoll entsteht sowohl als Zerfallsprodukt der Harnsäure wie auch aus Bindegewebe und Knorpel unter dem Einflusse traumatischer Schädigungen; daher erklärt sich vielleicht die besondere Disposition der Gelenke für die Bildung der Harnsäureablagerungen. Die „spezifisch" wirkenden Mittel, Salicylsäure, Chinasäure, bezw. die daraus im Organismus entstehende Benzoesäure und Colchicin, sind starke Cholagoga, und zwar tritt unter ihrem Einfluß nicht nur eine Vermehrung der Gallenflüssigkeit ein, sondern bei längerer Anwendung auch eine Vermehrung der Gallensäuren, also offenbar eine Beeinflussung der Lebertätigkeit. Benzoesäure und Salicylsäure gelangen außerdem als Paarlinge mit Glykokoll zur Ausscheidung, vermindern also den Gehalt des Organismus an dieser Substanz. So steht die Heilwirkung der erprobten Gichtmittel durchaus im Einklange mit den Annahmen des Verf. über die Ursachen dieser Krankheit. (D. med. Wochenschr. *1905.* **31**, 1141.) *sp*

Über Lokalanästhesie.

Von E. Impens.

Von den Ersatzmitteln des Kokains beansprucht bisher wesentlich das Stovain, Benzoyldimethylaminodimethyläthylcarbinol, Interesse, das sehr wirksam und dabei weit weniger giftig als Kokain ist. Es besitzt indessen noch einige Nachteile: 1. Lösungen der Salze reagieren sauer, nicht neutral. 2. Die Base selbst ist in Wasser schlecht löslich und wird schon durch schwache Alkalien aus den Lösungen der Salze gefällt. 3. Die anästhesierende Wirkung ist etwas geringer als die des Kokains. 4. Bei Anwendung 2-proz. Lösungen läßt sich eine geringe,

wenn auch unbedeutende, Mydriasis mit schwacher Akkomodationsstörung nachweisen. Verf. hat deshalb gemeinsam mit Fritz Hofmann, der den chemischen Teil der Arbeit ausführte, nach von diesen Mängeln freien Derivaten geforscht, und ein solches in einem Körper gefunden, der sich vom Stovain durch Ersatz eines Wasserstoffatoms in einem Alkyl durch eine zweite Dimethylaminogruppe ableitet, also Benzoyltetramethyldiaminoäthyldimethylcarbinol ist und als Alypin bezeichnet wird. Das salzsaure Salz ist schön kristallisiert, nicht hygroskopisch, vom Schmp. 169°, in Wasser äußerst leicht löslich. Es anästhesiert eher in noch etwas schwächerer Lösung als Kokain. Nach der Instillation in den Bindehautsack macht sich ein nur kurzdauerndes Brennen bemerkbar. Fernen wird durch Gefäßerweiterung eine Hyperämie der Bindehaut hervorgerufen, die aber mit dem Abklingen der anästhesierenden Wirkung auch wieder dem normalen Zustande Platz macht. Es tritt keine Mydriasis oder Akkomodationsstörung ein. Das Alypin ist gleich dem Stovain bedeutend weniger giftig als Kokain. Die Art der Vergiftung ist in großen Zügen dieselbe, doch ist die Dosis letalis bei Hund und Katze annähernd doppelt so groß als die des Kokains, während Pflanzenfresser die ihnen gegenüber Kokain eigene Immunität dem neuen Mittel gegenüber vermissen lassen. Störungen der Atmung oder des Kreislaufs treten erst nach großen Dosen auf. Der Unterschied gegenüber der Wirkung des Kokains macht sich besonders in der schon erwähnten Erweiterung der Gefäße bemerklich. Andere Funktionen, wie Temperaturregelung, Gaswechsel, Hautsekretion, erscheinen nur wenig beeinflußt. Schädigungen der Nieren (Eiweiß im Harn) wurden nach mittleren Gaben nie beobachtet. Das Blut wird nicht modifiziert, hämolytische Wirkung besitzt Alypin in 0,1-proz. Lösung nicht. Dagegen wirkt es schwach lähmend auf das Protoplasma; so wird die Gärung durch Bierhefe in 2-proz. Lösung völlig verhindert. Die Ausscheidung des Alipyns erfolgt durch die Nieren. (D. med. Wochenschr. *1905*. **31**, 1154.) *sp*

Über eine physiologische Wertbestimmung des Adrenalins und seinen Nachweis im Blut. Von Rud. Ehrmann. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. *1905*. **53**, 97.)

Experimentelle Studien über die Wirkung des Nebennierenextraktes. Beschreibung der histologischen Veränderungen in den Gefäßwandungen. Von Külbs. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. *1905*. **53**, 140.)

Experimentelle Untersuchungen über die Kuhpockenlymphe. Von H. de Waele und E. Sugg. (Zentralbl. Bakteriol. *1905*. [I] **39**, 142.)

Über Urine und Urinsedimente bei chronischen und lokalen Stauungen, in Endzuständen und im Kollaps. Von Carl Klieneberger. (Münchener medizin. Wochenschr. *1905*. **52**, 1194, 1249, 1292.)

Ist zur Guajakreaktion die Gegenwart einer Katalase notwendig? Von Leo Liebermann und Paul Liebermann. (Arch. Physiol. *1905*. **108**, 489.)

Über Thalassin. Von Ch. Richet. (Arch. Physiol. *1905*. **108**, 388.)

Über „Philothion"-Wasserstoff. Von M. J. de Ray Palhade. (Bull. Soc. Chim. *1905*. 3. Sér., 850.)

Über fluoriertes *m*-Hämoglobin. Von M. Ville und E. Derrieu[24]). (Bull. Soc. Chim. *1905*. 3. Sér., 854.)

Speicherung von gewissen Schwermetallsalzen in den Zellen. Von Th. Bokorny. (Pharm. Zentralh. *1905*. **46**, 605.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Kontrolle des Wertes Jennerscher Impfstoffe durch Zählung der virulenten Elemente.

Von C. Guérin.

Wenn Kaninchen an der Rückenfläche mit guter Lymphe in bestimmter Weise geimpft werden, so entsteht eine konfluierende Masse von Pusteln. Durch fortgesetzte Verdünnung des Impfstoffes gelangt man aber schließlich zu dem Auftreten getrennter, leicht zählbarer Pusteln, deren Zahl der Anzahl virulenter Keime in der verdünnten Lymphe entspricht, woraus man unter Berücksichtigung der Verdünnung auch die Zahl in der ursprünglichen Lymphe berechnen kann. Diese Zahl steht aber zu dem Impfwerte in nächster Beziehung; es wird deshalb diese Art der Wertermittelung angelegentlich empfohlen. (Ann. de l'Institut Pasteur *1905*. **19**, 317.) *sp*

Alsol, ein neues Tonerdepräparat.

Von Heinrich W. E. Ehlers.

Das von Athenstädt & Redeker in Hemelingen hergestellte Präparat soll eine Doppelverbindung von Tonerde mit Essigsäure und Weinsäure sein, wird demgemäß auch als Aluminium aceto-tartaricum bezeichnet. Die Prüfung des Desinfektionswertes erfolgte an Kulturen von sporenfreien Milzbrandbazillen, Typhus, Cholera und Staphylococcus pyogenes aureus im Vergleich zu essigsaurer Tonerde und Carbolsäure. Während diese sich in allen Fällen den beiden Tonerdepräparaten erheblich überlegen zeigte, war Alsol im allgemeinen der essigsauren Tonerde ziemlich gleichwertig, etwas überlegen gegenüber Typhus und mehr noch gegenüber Cholera. Immerhin ist der Unterschied in der Wirkung beider Tonerdepräparate zu gering, um für den Praktiker große Bedeutung beanspruchen zu können. (Zentralbl. Bakteriol. *1905*. [I] **39**, 190.) *sp*

[24]) Vergl. Chem.-Ztg. *1905*. **29**, 387.

Zur Entstehung von Essigsäure bei der alkoholischen Gärung.

Von Rudolf Reisch.

Die Bildung von Essigsäure erfolgte in sterilisiertem Traubenmost mit reingezüchteter Hefe ungefähr ebenso bei Luftabschluß wie bei Zutritt von Luft oder selbst bei Durchlüftung, ist also von dem Sauerstoff unabhängig und an die Lebenstätigkeit der Hefe geknüpft. Und zwar hängt sie mit dem als Gärung bezeichneten Lebensprozeß zusammen, denn bei Wachstum der Hefe ohne solche war nur eine geringe, innerhalb der Versuchsfehlergrenze liegende Vermehrung der flüchtigen Säuren festzustellen. Des ferneren zeigte sich, daß die Essigsäurebildung in dem Stadium, wo noch keine merkliche Alkoholbildung, wohl aber ein der Vermehrung der Hefe zugute kommender Zuckerverbrauch stattfindet, nicht nennenswert ist, aber beim Einsetzen der eigentlichen Gärung sofort stark ansteigt, um bald eine starke Abschwächung zu erleiden und ganz aufzuhören. Zusatz von Alkohol bis etwa 8 Proz. vor der Gärung scheint die Bildung von Essigsäure kaum zu beeinflussen. Sehr merklich ist hingegen der vorherige Zusatz von Essigsäure, wonach schon bei etwa 1 Proz. meist keine Vermehrung, mehrfach sogar und bei höheren Essigsäuremengen regelmäßig ein Rückgang beobachtet wurde. Es ergab sich übrigens, daß die Essigsäurebildung bei verschiedenen Weinhefen gewissen, allerdings nicht sehr großen Schwankungen unterliegt, wobei die gärkräftigste Rasse am meisten bildet. Der beobachtete Rückgang der Essigsäure, wenn solche vorher vorhanden, gab zu Versuchen in größerem Maßstabe Anlaß, vorhandenen Essigstich durch Umgärung mit Reinhefen zu beseitigen. Dabei ergab sich aber im Gegensatz zu den Versuchen im Kleinen eine weitere Vermehrung der Säure. Auf die merkwürdig teleologischen theoretischen Erörterungen des Verf. über die theoretische Bedeutung kann hier nicht eingegangen werden. (Zentralbl. Bakteriol. *1905*. [II] **14**, 572.) *sp*

Versuche über Mukorineengärung.

Von C. Wehmer.

Entgegen der herrschenden Ansicht ergab sich, daß Mucor racemosus und Mucor japanicus bei ungehindertem Luftzutritt und selbst bei direkter Durchlüftung ebenso reichlich Alkohol bilden, als bei Luftabschluß, und daß dieser Vorgang von dem Auftreten der „Kugelhefe" unabhängig ist. Es bleibt nur bei Luftzutritt das eigentliche Gärungssymptom, die Gasbildung, aus. (Zentralbl. Bakteriol. *1905*. [II] **14**, 556.) *sp*

Über einige nicht invertierende Hefen.

Von Henri van Laer.

Man hat eine Klassifikation der Hefen auf Anwesenheit oder Fehlen von Sukrase begründen wollen. Es zeigt sich aber, daß diese Eigenschaft, wie andere, Schwankungen unterworfen ist. Bei mehreren zweifellos reinen Stämmen nicht invertierender Hefen konnte gelegentlich auch Inversion des in Lösung vorhandenen Zuckers und Auftreten invertierenden Enzyms in den Zellen festgestellt werden. Es waren dies zum Teil Arten, welche in ihrem sonstigen Verhalten Mycoderma cerevisiae sehr nahestehen. Bei diesem selbst gelang es nicht, eine Bildung von Sukrase nachzuweisen; dies dürfte an dem in diesem Falle besonders hohen Oxydationsvermögen liegen. (Zentralbl. Bakteriol. *1905*. [II], **14**, 550.) *sp*

Über einen eigenartigen Mikroorganismus im Präputialsekret (Bacillus involutus).

Von Ludwig Waelsch.

Auf Glycerinagar- und Gelatineplatten vom Präputialsmegma nicht venerisch Kranker wurden nach 24 Std. stark glänzende, hirsekorngroße, tautropfenartige Kolonien, leicht halbkugelförmig über das Niveau erhoben, von eigentümlich fadenziehender Konsistenz, beobachtet. Bei weiterem Wachstum werden sie flacher, die Ränder ausgefranst, nach 8—10 Tagen tritt feinste, radiäre Streifung auf; das Zentrum zeigt manchmal Andeutungen konzentrischer Schichtung, meist ist es glänzend mit kleinsten Erhebungen in der Mitte. Unter dem Mikroskop erscheinen die Kolonien erfüllt mit stark lichtbrechenden Körnchen, bei starker Vergrößerung aufgelöst in kurze Stäbchen, die in verschiedenen Richtungen gelagert sind. Tiefe Kolonien erscheinen bräunlich und wetzstein-, manchmal auch herzförmig. Im Klatschpräparate ganz junger Kolonien sieht man einen Gram-beständigen Mikroorganismus von ungemein verschiedenen Formen: Kurze und dicke Stäbchen mit abgerundeten Enden oder solche von gleichmäßig ovaler Gestalt, ferner auch zu zwei und mehreren hintereinander gelagerten, wobei an einem Ende kolbenförmige Verdickungen auftreten; ferner 8-Formen, Sanduhrformen, geldbörsenförmige Gebilde mit schmaler Brücke, die zwei kolbenförmig verdickte Bazillen zusammenhält (die Kolben sind dann immer dunkelviolett gefärbt); ferner Fäden aus mehreren rundlichen, kokkenartigen, perlenschnurartig aneinander gereihten Gebilden, daneben lange, dicke Stäbchen, dünne, auf kürzere oder längere Strecken gegliederte Fäden, die förmlich an Konidienketten erinnern, gleichmäßig gefärbte längere Fäden, die an manchen Stellen aufgequollen erscheinen, dann wieder andere längere wurst- und spindelförmige Gebilde, in der Mitte stark aufgequollen und verdickt, deren Enden in dünne Fäden auslaufen (die Verdickung erscheint bei Gram-Färbung tief dunkelviolett, während die dünnen Fäden die Safraninfärbung angenommen

haben). — Färbung mit Löfflers Methylenblau zeigt in blau tingiertem Leibe zahlreiche tief dunkelblaue Körnchen, deren Färbung bei Entfärbung des Leibes mit Lugolscher Lösung nicht leidet. — Aus der eingehenden Beschreibung der Kulturen, welche bei Weiterzüchtung dieses vielgestaltigen Organismus auf den gebräuchlichen Nährböden erhalten werden, sei nur das biologisch Interessante hervorgehoben: Gelatine wird nicht verflüssigt. Im Traubenzuckeragarstich findet keine Gasentwickelung statt. In Lackmusmilch erfolgt deutliches Wachstum ohne Gerinnung der Milch, die neutrale Lackmustinktur wird dabei entfärbt, ebenso auch mit Methylenblau gefärbte Milch. Auf der Kartoffel erfolgt nur ein sehr langsames und spärliches Wachstum. Für Kaninchen, Meerschweinchen, Ratten und weiße Mäuse zeigte der Bazillus keine pathogenen Eigenschaften. (Zentralbl. Bakteriol. *1905.* [I] **38**, 645.) *sp*

Die Reifung des Harzkäses.

Von C. H. Eckles und Otto Rahn.

Bei diesem Vertreter der Sauermilchkäse wird der Reifungsprozeß, wie bei den Weichkäsen, durch eine Zerstörung der Milchsäure durch Schimmelpilze eingeleitet. Da diese nur aerob wachsen, beginnt die Reifung an der Oberfläche der Käse und schreitet mit dem Fortwachsen des Schimmelmycels von außen nach innen fort. Dabei sinkt die Azidität nicht unter eine gewisse Grenze, und nur die äußerste Schmierschicht reagiert alkalisch gegen Lackmus, aber sauer gegen Phenolphthalein. Der reife Käse ist fast vollständig wasserlöslich, die Zersetzungsprodukte sind peptonartig. Amide und Ammoniak waren nur in geringer Menge gebildet. Nach den zum Vergleich herangezogenen Analysen anderer Käse von Stutzer hat Harzkäse den größten Gehalt an leichtverdaulichen Eiweißstoffen, da der Stickstoff der Albumosen und Peptone 86,2 Proz. des Gesamtstickstoffgehaltes ausmacht. An Organismen wurden aus dem Käse isoliert: zwei Oidiumvarietäten, wahrscheinlich identisch mit den von Grimm beschriebenen gewöhnlichen Oidium lactis und Oidium lactis cerebriforme; ferner vier Hefearten und zwar eine Milchzuckerhefe von elliptischer Form und drei fast kugelige Arten, von denen eine auf Milchsäurelösung als Kahmhaut, die andere in kleinen Körnchen am Boden des Glases, die dritte gar nicht wuchs. Von Bakterien waren überwiegend Milchsäurebakterien, dann ein Streptokokkus vorhanden. Ab und zu wurden ein Stäbchen, welches die Milch langsam peptonisiert, ferner ein Kokkus und ein Stäbchen, welche die Milch gar nicht veränderten, gefunden. Außerdem enthielt die Schmierschicht zwei farbstoffbildende Kokkenarten in großer Zahl. Die Rolle der einzelnen Mikroben bei der Reifung konnte noch nicht sicher festgestellt werden. Es scheint außer dem Oidium noch eine Hefeart sowohl bei der Milchsäurezersetzung, wie bei der Aromabildung wesentlich beteiligt zu sein. (Zentralbl. Bakteriol. *1905.* [II] **14**, 676.) *sp*

Ein neues Bakterienfilter. Von Ferdinand Kern. (Zentralbl. Bakteriol. *1905.* [I] **39**, 214.)

Ein Beitrag zur Biologie und Agglutination des Diplococcus pneumoniae. Von J. Heirovsky. (Zentralbl. Bakteriol. *1905.* [I] **38**, 704.)

Beobachtungen über die einheitliche Natur hämolytischer Immunkörper und über die Existenz sogen. „Komplementoide". Von Frederick P. Gay. (Zentralbl. Bakteriol. *1905.* [I] **39**, 172.)

Zur diagnostischen Verwertung der Rotzagglutination. Von Josef Schnürer. (Zentralbl. Bakteriol. *1905.* [I] **39**, 180.)

Erfahrungen mit der Gruber-Vidalschen Reaktion bei Berücksichtigung der Mitagglutination von Paratyphusbazillen. Von P. Manteufel. (Münchener medizin. Wochenschr. *1905.* **52**, 1329.)

Kritische Bemerkungen zur Spirochaete pallida. Von Curt Thesing. (Münchener medizin. Wochenschr. *1905.* **52**, 1337.)

Der Mikrococcus meningitidis cerebrospinalis als Erreger von Endokarditis, sowie sein Vorkommen in der Nasenhöhle Gesunder und Kranker. Von A. Weichselbaum und A. Ghon. (Wiener klin. Wochenschr. *1905.* **18**, 625.)

Über die fragliche Fähigkeit gewisser Hefestämme, Neubildungen im Tierkörper hervorzurufen. Von F. Henke und F. Miodowski. (Virch. Arch. *1905.* **181**, 135.)

Experimentelle Beiträge zur Frage kongenitaler Tuberkelbazillenübertragung und kongenitaler Tuberkulose. Von Friedrich Franz Friedmann. (Virch. Arch. *1905.* **181**, 150.)

12. Technologie.

Die Schnellkaustizierung der Alkalien.

Bei guter Durchführung der Kaustizierung von Alkalicarbonaten durch Ätzkalk kommt es vor allem auf die Qualität des Kalkes an; derselbe soll möglichst 90—95 Proz. CaO enthalten. Der Kalk wird in einem Behälter mit Wasser gelöscht und durch weiteres Hinzusetzen von Wasser auf eine Konzentration von 1,090 spez. Gew. gebracht. Bei dieser Konzentration wird eine fast vollständige Kaustizierung erreicht. Unter dem Behälter steht ein anderer, in welchem eine 10-proz. Alkalicarbonatlösung hergestellt ist. Diese Lösung wird mittels Dampf auf 90° F. erhitzt. Unter Hineinleiten von Luft wird die Flüssigkeit in lebhafte Bewegung versetzt, und nun leitet man langsam die Kalkmilch aus dem oberen Behälter hinein. Das Einleiten von Luft wird dann noch 15 Min. fortgesetzt. Der ganze Prozeß dauert 1 Stunde. (Oil and Colour Journ. *1905.* **28**, 262.)

Die Schnellkaustizierung wird wegen der sehr verdünnten Laugen allerdings ziemlich quantitativ verlaufen, denn die Kaustizierung ist nach Bodländer und Lucas[25]) *um so weniger vollständig, je konzentrierter die Lösung ist. Man wird dieses Verfahren daher auch nur da anwenden können, wo keine allzu konzentrierten Laugen von kaustischen Alkalien verarbeitet werden, wie z. B. in den Seifensiedereien und ähnlichen Betrieben. — Auffällig ist, daß die Kaustizierung bei 90° F. vorgenommen wird, da man doch sonst bei der Kaustizierung 100° C. anwendet.* *p*

Ammoniumoxalat, seine Formel und Stabilität.

Von P. Dupré.

Das neue (*englische*) Gesetz über den Gebrauch von Sprengstoffen in Kohlenminen schreibt eine Vermengung dieser Körper mit anderen Stoffen zwecks Herabsetzung der Explosionstemperatur vor. Ammoniumoxalat erscheint für diese Zwecke von hervorragender Bedeutung werden zu sollen, obgleich es in gewöhnlichem Zustande 1 Mol. Kristallwasser, also etwas Feuchtigkeit, enthält. Eine sorgfältige analytische Prüfung von seiten des Verf. bestätigt, entgegen den Angaben einiger (*englischer*) Lehrbücher, diesen Wassergehalt. Zugleich zeigt sich, daß vollkommen lufttrockenes Salz schon bei 12° Wasser verliert; bei 40° geht dieser Vorgang schneller vor sich, so daß er nach zwei Tagen als vollständig bezeichnet werden muß. Bezüglich des Einflusses auf die Temperatur der Explosion eines mit Ammoniumoxalat gemischten Sprengstoffes stellte sich heraus, daß dieser Zusatz sich bei Körpern mit hoher Explosionstemperatur sehr bemerkbar macht, im entgegengesetzten Falle jedoch kaum von einer praktischen Bedeutung ist. (Analyst *1905.* **30**, 266.) *β*

Über Ultramarinblau.

Von K. A. Hofmann und W. Metzmer.

Während Ultramarinblau von verdünnten Säuren und sauren Salzlösungen schnell zersetzt wird, zeigt es in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Eisessig eine ganz erstaunliche Stabilität. Die Beantwortung der Frage, ob hier die Ultramarinmolekel als Ganzes unangegriffen bleibt, oder ob etwa die farblose „Silicatseite" aus ihm entfernt werden kann, wobei der eigentliche Farbkörper isoliert wird, läuft darauf hinaus, daß weder das Kieselsäure-Tonerdegerüst noch etwas vom Farbstoff selbst durch Eisessig bezw. Säure verändert werden kann. Nächstliegende Analogien zum Verständnis dieser Erscheinungen erblicken die Verf. in den Verbindungen des Schwefels mit Anhydriden, von denen bislang nur das S_2O_3 von Weber bekannt ist. Letzteres ist in der Farbe dem Ultramarin sehr ähnlich. (D. chem. Ges. Ber. *1905.* **38**, 2482.) *β*

Wie ermittelt man die Bestandteile ungebrannter Massen?

Von H. Hecht.

Für die Kenntnis der Zusammensetzung der Schamottemassen und ähnlicher Erzeugnisse ist es von großem Werte, den Gehalt derselben an Quarz und gebranntem Ton kennen zu lernen, wozu die chemischen Untersuchungsmethoden nicht ausreichen. Verf. untersuchte eine Reihe von ungebrannten, mit Quarz bezw. Sand und gebranntem Ton versetzten Massen, sowie auch die Korngrößen des Quarzes und gebrannten Tones, und stellte fest, daß man durch Trennung mittels einzelner Siebe bis zu 5000 Maschen auf 1 qcm die den Tonmassen zugesetzten Magerungsmittel aushalten und durch Siebe in eine Reihe von bestimmt unterscheidbaren Korngrößen zerlegen kann. Diejenige Gewichtsmenge feinstkörniger Bestandteile, welche von dem 5000-Maschensieb nicht zurückgehalten wird, schwankt im Schamotte- und Sandmehl zwischen 3,34 und 17,04 Proz. Verf. führte die Trennung von Quarz und Schamotte bis zum 900-Maschensieb quantitativ durch und berichtet, daß nach vorliegenden Versuchen mit dem sehr fetten Hettenleidelheimer Ton ein Gehalt von 10—15 Proz. feinem Sand bezw. Schamotte, welcher das 900-Maschensieb passiert hätte, eine wesentliche Veränderung der physikalischen Eigenschaften dieses Tones nicht herbeigeführt hätten. Die Versuche sollen fortgesetzt werden. (Tonind.-Ztg. *1905.* **29**, 869.) *τ*

Über die mangelhafte Widerstandsfähigkeit der Flaschengläser.

Von Hennigk-Lorenz.

Verf. stellt zunächst fest, daß die fehlerhafte Zusammensetzung der Flaschengläser der Anlaß ihrer geringen Widerstandsfähigkeit sei und bespricht sodann an Hand der chemischen Untersuchung an verschieden zusammengesetzten Gläsern die normale Zusammensetzung, welche ein Flaschenglas haben müsse, um widerstandsfähig gegen die im Haushalt verwendeten Flüssigkeiten zu sein; Verf. kommt zu dem Schluß, daß ein Glas von der Zusammensetzung: 64,63 Proz. SiO_2, 7,77 Proz. Al_2O_3, Fe_2O_3, 16,19 Proz. CaO und 9,33 Proz. KNaO allen Anforderungen entsprechen würde, die man an Flaschengläser stellen könne. Bedingung ist natürlich, daß man beim Schmelzen die nötige Sorgfalt beobachtet, möglichste Feinheit der einzelnen, hauptsächlich festen Materialien, genügende Hitze beim Schmelzen und rasche Verarbeitung des Schmelzgutes und tunlichst lange Kühlung befördern die guten Eigenschaften des Glases wesentlich. (Sprechsaal *1905.* **38**, 961.) *τ*

[25]) Ztschr. angew. Chem. *1905.* **18**, 1138.

Marmorierte Textilkernseifen.

Von W. Eberg.

Um gute, marmorierte, auf Mandel oder Blumen gerührte Textilkernseifen zu erhalten, kommt es vor allem auf den richtigen Ansatz an. Man kann nur stearinhaltige und zwar verschiedenartige Fette zum Verseifen verwenden. Flüssige Öle müssen fortgelassen werden, da sie die Seife zu flüssig machen. Ein vorzüglicher Ansatz für weiße mormorierte Kernseife ist folgender: 500 kg Talg, 250 kg helles Knochenfett, 150 kg Schmalz oder Kammfett; ein solcher für gelbliche Kernseife: 600 kg gebleichtes Palmöl, 300 kg Knochenfett, 50 kg rohes Palmöl. Die zweite Hauptbedingung zur Erzielung einer haltbaren Kernseife ist eine gute Verseifung. Die Fette werden mit einer 12 bis 15-grädigen Ätzlauge zu einem gut spinnenden Leim vorgesotten; beim Sieden wird allmählich stärkere Lauge bis 26° Bé. hinzugefügt. Siedet der Leim zu dick, so wird 20-grädiges Salzwasser hinzugesetzt. Ist ein deutlicher Zungenstich vorhanden, so salzt man mit 7—8 Proz. trocknem Salz ab; die Unterlauge fließt klar ab, es verbleibt im Kessel ein schöner runder Kern. Jetzt werden die Abschnitte hinzugesetzt und mit Dampf geschmolzen. Das richtigste Erkennungszeichen für eine gute Marmorierung ist das Aussehen der Seife, ob sie genügend strotzig oder noch flüssig ist. In diesem Falle hört man mit Erhitzen auf und läßt eine halbe Stunde stehen. Je nachdem die Seife zu strotzig oder zu flüssig ist, setzt man noch Wasser oder Salz hinzu. Nach 2-stündigem Stehen wird die Seife nun in hohe Holzformen von 30 bis 50 Ztr. Inhalt gebracht und mit großen Rührscheiten gut durchgezogen, damit sie recht geschmeidig wird und die noch anhaftende Unterlauge zu Boden geht. Die Mandeln mit der Hand einzuziehen, erfordert viel Geschicklichkeit, man bedient sich am besten der sogenannten Mandeleinziehmaschinen. Es wird die Form erst der Länge nach, dann quer alle 2 cm durchzogen; dann deckt man sie mit Brettern und Säcken zu und läßt erkalten. (Seifensieder-Ztg. *1905*. **32**, 582.) *p*

Welche Ursachen bewirken das Nachdunkeln und Schwitzen der abgesetzten Kernseifen?

Von M. in M.

Das Nachdunkeln und Schwitzen der abgesetzten Kernseifen ist einer der größten Fehler, welche eine solche Seife haben kann. Das Nachdunkeln der Seifen ist stets auf eine mangelhafte Verseifung zurückzuführen; die äußere Kante dergleichen Seifen ist fettsauer, wogegen der innere Teil alkalisch reagiert. Schwitzende Seifen weisen stets einen zu hohen Salzgehalt auf. Die schlechte Verseifung entsteht hauptsächlich, wenn die Fette mit zu starken Laugen verseift und auf direktem Wege mit Palmkernöl oder Kokosöl fertig gesotten werden. Bessere Resultate erzielt man, wenn die Fette mit 15—20-proz. kaustischer Sodalauge zu Kern gesotten werden, diesen nach 12—24-stünd. Stehenlassen auf die zum Palmkernöl oder Kokosöl notwendige 30- oder 40-gräd. Lauge schöpft und nach 1—2-stünd. Stehen mit dem fehlenden Fett verleimt. Das Schwitzen entsteht meistens dadurch, daß der Leimkern zu strotzig ausgesalzen wird, oder daß die Seife beim Absalzen zu stark getrennt wird. Ersterer Übelstand wird dadurch gehoben, daß man nur so weit aussalzt, daß die Salzlauge noch etwas leimig bleibt und erst nach Entfernung des Kernes diese leimige Lauge weiter mit Salz trennt. Der zweite Übelstand wird vermieden, wenn die Seife vor dem Absalzen dick genug siedet. Als Ursache des Nachdunkelns wird häufig die Klumpsche Kühlpresse angesehen; Verf. hofft, daß nach genauer Innehaltung obiger Angaben dieses Vorurteil bald schwinden wird. (Seifenfabrikant *1905*. **25**, 749.) *p*

Die Zuckerindustrie in Martinique und Guadeloupe.

Von Légier.

Rohranbau und -verarbeitung dieser Inseln sind völlig rückständig und unrentabel und bedürfen, sollen sie weiterdauern, einer vollständigen Reformation; die großen, hierzu nötigen Kapitalien dürften aber nur zu beschaffen sein, falls höhere Zuckerpreise eine dauernde Verzinsung in Aussicht stellen. (D. Zuckerind. *1905*. **30**, 1165.) *λ*

Die Zuckerindustrie der Antillen.

Von Naudet.

Kuba bietet der Fabrikation alle Aussichten, da schon jetzt das unkultivierte und fast ungedüngte Rohr oft 15—16 Proz. Zucker enthält *(im Rohr oder im Safte? D. Ref.)* dem Lieferanten für 1 dz Rohr meist nur der Wert von 5,5 bis 6,5 kg Rohzucker von 96 Pol. vergütet wird, auf 1 dz Rohzucker etwa 4 Fr. amerikanische Prämie entfallen und amerikanisches Kapital in Massen zufließt. Die Amerikaner denken an eine baldige Produktion von 2 Mill. t Zucker und errichten große, trefflich ausgestattete Fabriken von 5000 t Rohr und mehr Tagesleistung. Die Gefahren dieser Entwickelung hinsichtlich Länge und Schwierigkeit der Transporte, Konzentration der in Unzufriedenheit und Rassenfeindschaft lebenden Arbeiter und Mangel an Arbeitskräften sind indessen sehr groß und werden meist völlig unterschätzt. — Günstigere Aussichten für die fernere Zukunft bietet daher Portorico; es ist amerikanisches Reichsgebiet mit stabilen Verhältnissen und kann bis 500000 t Zucker produzieren, da die Erträge schon jetzt bis 1000 dz Rohr auf 1 ha ansteigen und die Qualität (jetzt 13—14 Proz. Zucker, s. oben!) leicht zu verbessern ist, z. B. durch das Anbauverfahren von Zayas, bei dem in weiten Reihen gepflanzt wird, so daß die Rohre Luft und Licht in Fülle erhalten. (Journ. fabr. sucre *1905*. **46**, 31.)

Als „Reichsgebiet" empfängt Portorico für 1 dz Rohzucker den vollen Betrag der amerikanischen Hochschutzzölle, d. i. 20 Fr.! *λ*

Rohr- und Rübenzucker in den Vereinigten Staaten.

Von Légier.

Für die zwölf rohrbauenden Staaten der Union ist der Rohrertrag im Mittel für 1 ha nur 24,6 t, daher der Kostenpreis von 1 t Rohr 19,70 Fr., und auch die Ausbeuten sind äußerst geringe. Für die 53 Rübenzuckerfabriken sind diese zwar besser, nämlich 12,8 Proz. der Rübe (falls die Wägungen zuverlässig sind) im Mittel, dagegen ist der Rübenertrag von nur 156,9 dz auf 1 ha ganz unzureichend; Schuld hieran trägt die sehr teure und schlechte, dabei häufig im rechten Momente ganz fehlende Handarbeit und der Mangel an Bewässerung. Ohne die ungeheuren Prämien des Schutzzoll-Systems wären daher diese Industrien nicht lebensfähig. (Sucr. indigène *1905*. **65**, 131.) *λ*

Das Naudetsche Verfahren.

Von Naudet.

Den Prioritätsreklamationen Riffards und anderer gegenüber betont Verf., daß er als wesentlich neu beansprucht: die durch Zwangszirkulation des Saftes erreichbare, fast momentane Anheizung von Rohr und Saft im ersten Diffuseur, wobei Sterilisierung der Bagasse eintritt, die nun eine rasche (5—6 Min. dauernde) und wirksame Filtration der Säfte ermöglicht. Diese Kombination war bisher unbekannt. (Bull. Ass. Chim. *1905*. **22**, 1125.) *λ*

Rendementhöhe und Rentabilität.

Von Wennekes.

Verf. bespricht die Umstände, unter denen die Herstellung niedrig rendierender Zucker für Rohzuckerfabriken Vorteile bieten kann, und zeigt zahlenmäßig, daß solche bei weitem nicht in solchem Maße vorhanden und möglich sind, wie man, ohne nähere Prüfung, ziemlich allgemein anzunehmen pflegt. Für den Raffineur ist das Rendement eine Zahl ohne Wert, die weder mit Quantität noch Qualität reiner Produkte in irgend einem direkten Zusammenhange steht. (Zentralbl. Zuckerind. *1905*. **13**, 1141.) *λ*

Reinigung der Zuckerfabriks-Abflußwässer.

Von Liesse.

Verf. beschreibt eine biologische Reinigung mit Hilfe eines automatisch rotierenden Verteilers, System Fiddian, und rühmt deren Erfolge, ohne jedoch analytische Nachweise erbringen zu können. (Bull. Ass. Chim. *1905*. **22**, 1126.) *λ*

Das Äschern.

Von E. E. Munro Payne.

Richtiges Äschern (oder Kalken) ist von höchster Wichtigkeit für den Ausfall der Gerbung. Die verschiedenen wesentlichen Stufen oder Prozesse beim Äschern können unter die folgenden Gesichtspunkte klassifiziert werden: 1. Äschereffekt. Die Hautsubstanz erleidet eine innere molekulare Veränderung, welche wenigstens eine doppelte ist, indem Kohlenstoffdioxyd abgespalten wird und gleichzeitig Hydrolyse stattfindet. 2. Verbindung von Kalk mit der Hautsubstanz. Der gebundene Kalk kann durch Waschen nicht vollständig entfernt werden, aber durch geeignete Säuren, wie Essigsäure oder Milchsäure, in die entsprechenden Kalksalze übergeführt und in dieser Form ausgewaschen werden. 3. Bildung von Kalksalzen; sie ist abhängig von den Bestandteilen, hauptsächlich den natürlichen Salzen der Haut. Hierher gehört auch die überaus wichtige lösliche Verbindung von Calciumhydrat mit der Hautsubstanz. 4. Enthaarende Wirkung, welche durch ein Enzym hervorgerufen wird und an und für sich oder in Verbindung mit Calciumhydrosulfid das Haarlassen bewirkt. 5. Verflüssigende Wirkung, welche die Hautsubstanz erweicht, die Haarzellen löst und die Fettzellen freilegt, so daß sie mit dem Messer oder der Maschine entfernt werden können. 6. Fleischlösende Wirkung. Beim Äschern wird das Unterhautbindegewebe mehr angegriffen als die Haut selbst, so daß sich das Fleisch leicht ablösen läßt. Die Narben, sowie die hyaline Schicht sind gegen zu starken Äscherns sehr empfindlich. 7. Entfettende und nährende Wirkung. Die entstehende Kalkseife emulgiert sich mit dem Kalkwasser, wird aber zum Teil von der Hautsubstanz gebunden und zurückgehalten und bildet oft die natürliche Nahrung des fertigen Leders. 8. Absorption von Kalk durch Haut. Direkt aus dem Äscher kommende Häute enthielten im Durchschnitt 3,347 Proz. Kalksalze berechnet als $Ca(OH)_2$ vom Trockengewicht der Haut (bei 100° C.) Bei der Wichtigkeit der Äscher sollte eine chemische Kontrolle derselben nicht unterlassen werden. (Ledermarkt, Collegium *1905*. **179**, 181.) *π*

Zur Beurteilung der Farbe von Gerbmaterialien und Gerbextrakten.

Von Johannes Paessler.

An Stelle von dünnen Narbenspalten von Kalb- und Schaffellen, wie sie nach Procter[26]) zur quantitativen Ausfärbung von Gerbstoffen dienen, läßt sich auch Rindsnarbenspalt verwenden, wenn man gegen-

[26]) Procter-Paessler, Leitf. gerbereichem. Unters. S. 143.

über der Procterschen Vorschrift die Gerbdauer verlängert und zuletzt eine noch höhere Konzentration der Lösung verwendet. Die erhaltenen Lederstücke eignen sich auch sehr gut zu Belichtungsproben. (D. Gerber-Ztg. *1905.* 48, 60, 61.) *π*

Berechnung des Druckes der Zuckerrohrmühlen. Von H. und L. Pellet. (Bull. Ass. Chim. *1905.* **22**, 1129, 1148.)

Verwendung des Rübenzuckers in der Nahrungsmittelindustrie. Von Strohmer. (Österr. Ztschr. Zuckerind. *1905.* **34**, 451.)

Zuckerfabrikation in Persien. Von Saïgan. (Journ. fabr. sucre *1905.* **46**, 31.)

Über Feinsodafabrikation. (Seifensieder-Ztg. *1905.* **32**, 582.)

14. Berg- und Hüttenwesen.

Einwirkung von Hochofengasen auf das Schachtmauerwerk.

Von Th. Ludwig.

Frank Firmstone gab vor einiger Zeit Analysen von Schachtsteinen, die stark angegriffen waren; sie waren fest zusammengesintert und mit einem gelblichen Glase überzogen. Die Analyeen ergaben

	Ungebrauchter Ziegel	Veränderter Ziegel	Glasige Masse
Al_2O_3	38,55	31,64	12,22
SiO_2	55,62	57,63	40,23
FeO	4,17	3,78	11,93
CaO	0,24	0,24	10,92
MgO	0,24	0,11	4,31
K_2O	0,95	2,59	9,39
Na_2O	0,29	0,51	8,43

Der veränderte Stein enthielt noch 0,59 ZnO und 1,51 metallisches Eisen. Die Veränderung hat also ein Fallen des Tonerdegehaltes und ein Steigen des Gehaltes an Kieselsäure und Flußmitteln herbeigeführt. Verf. geht den Ursachen weiter nach. Da Tonerde bei jenen Temperaturen nicht verdampfen kann, so nimmt Verf. diesen Gehalt als feststehend an, rechnet die Analyse auf Molekeln um und erhält dann in den 3 Substanzen auf 1 Al_2O_3 2,453, 3,096 und 5,597 SiO_2 und 0,219, 0,306 und 5,558 Flußmittel; es hat also in dem veränderten Ziegel eine merkliche Zunahme an Kieselsäure und Alkalien stattgefunden. Es wird nun untersucht, wie die hinzugekommenen Bestandteile dem Mauerwerk zugeführt worden sein können. Durch Versuche wird bestätigt, daß Alkalien und Magnesia bei jener Temperatur flüchtig sind, ebenso Eisenoxyd, so daß also sehr wohl Mengen davon in Dampfform im Hochofengase sich befinden können. Schwer erklärlich ist die Sublimation von Kalk und das Auftreten so großer Mengen Kieselsäure in Dampfform. In Betreff des letzteren vermutet er eine Bildung von Siliciumcyanid, welches nur bei hoher Temperatur beständig sei, bei niederer Temperatur aber Kieselsäure abspalte. (Stahl u. Eisen *1905.* **25**, 870.) *u*

Verfahren zur Verhütung der Lunkerbildung in schweren Rohstahlblöcken.

Von F. O. Beikirch.

Bei jedem „ruhig", d. h. mit Zusatz von Ferrosilicium vergossenem Stahlblocke bilden sich im oberen Teile Hohlräume, sogen. Lunker. Diese erzeugen bei schweren Schmiedeblöcken einen Abfall am oberen Kopfe von 25—30 Proz. Es gibt nun verschiedene Einrichtungen, um den Stahl im verlorenen Kopfe möglichst lange flüssig zu erhalten, die einen (Abdecken mit Koks, Schlacken usw.) bringen aber andere Übelstände mit sich, die anderen (Anwendung mit hydraulischem Druck) sind sehr teuer. Auf „Gutehoffnungshütte" steht ein neues Verfahren in Anwendung. Man hält hier den verlorenen Kopf dadurch heiß, daß man einen fahrbaren Aufsatz auf die Kokille setzt, in welchem eine Koksschicht in dem umschließenden Behälter durch Hindurchpressen von kalter, atmosphärischer Luft zum lebhaften Glühen, und das entstehende Kohlenoxyd oberhalb des Blockes zur vollständigen Verbrennung gebracht wird. Die Einrichtung wird an Zeichnungen erläutert. Abbildungen von durchschnittenen Blöcken zeigen den Erfolg; die Kosten betragen 0,60 bis 1,00 M für 1 t Blöcke. (Stahl u. Eisen *1905.* **25**, 865.) *u*

Neue Methoden für die metallurg. Behandlung von Kupfererzen.

Von N. S. Keith.

In einigen triadischen Kupfererzvorkommen an der Ostküste Nordamerikas (von der kanadischen Grenze bis nach Karolina hinunter) ist der Gehalt des Gesteins an gewinnbarem Metall ein so geringer, daß es sich nicht lohnen würde, Brennmaterial oder Zuschläge von auswärts zwecks Einrichtung eines geordneten Hüttenbetriebes an diese Plätze zu schaffen. Zur Ausbeutung dieser Kupferfunde kommen also zunächst nur Laugenverfahren in Betracht, und zwar werden beschrieben 1. ein solches, bestehend in der Behandlung des fein gepulverten Gutes mit Ferrisalzlösungen mit nachfolgender elektrolytischer Raffination (Pb-Anode, Cu-Kathode); 2. ein dem vorigen ähnliches, bei dem zunächst ein oxydierendes Rösten des Materials stattfindet mit anschließender Lösung desselben in Salz- oder Schwefelsäure. Da eine Zementation des Kupfers aus diesen Lösungen durch Alteisen zu kostspielig sein würde, so empfiehlt Verf. auch hier einen elektrolytischen Raffinationsprozeß. Beide Laugenverfahren haben indessen den Nachteil, daß das stets vorhandene Silber und Gold auf diese Weise nicht mit ausgebracht werden kann. Um nun neben Kupfer auch diese beiden Edelmetalle gewinnen zu können, beschreibt Keith ein drittes von ihm ausgeprobtes Schachtofenverfahren (oxydierendes Schmelzen des gemahlenen mit Kohle vermischten Gutes), bei welchem Silber völlig und Gold teilweise als Metall gewonnen werden. Das auf solchem Wege gewonnene Konzentrat wird dann umgeschmolzen und in verkäufliche Formen gegossen, um in elektrolytische Raffinerien versandt zu werden, in welchen Silber, Gold neben Kupfer nach bekannten Verfahren gewonnen werden können. (Journ. Franklin Institute *1905.* **160**, 147.) *β*

Autogene Schweißung. (Stahl u. Eisen *1905.* **25**, 880.)

Neuere Entwickelung des Bertrand-Thiel-Prozesses. Von Darby & Hatton. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1905.* **53**, 387.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Vorläufige Mitteilung über den Einfluß der Korngröße auf das elektromotorische Verhalten des Mercurosulfats.

Von H. v. Steinwehr.

Den Grund der bei dem Cadmium- und Zinknormalelement auftretenden Verschiedenheiten der elektromotorischen Kraft hatten Jaeger und Lindeck in dem als Depolarisator angewendeten Mercurosulfat gefunden, die zur Erklärung dieses Verhaltens bisher gemachten Annahmen erwiesen sich aber als unhaltbar. Verf. zeigt nun, daß dieses auf die verschiedene Korngröße des angewendeten Salzes zurückzuführen ist. In der Tat zeigten Salze von verschiedener Feinheit und demnach verschiedener Löslichkeit einen merklichen Unterschied der elektromotorischen Kraft, der sich verminderte, wenn das gröbere Salz fein gerieben wurde. Auch gelang es Verf. Präparate von fast gleichem Verhalten zu erzielen, indem bei Herstellung der Kristalle für die Entfernung der ganz kleinen gesorgt wurde. Die Annahme, daß die Unterschiede der Mercurosulfate von der Gegenwart basischen Salzes herrührten, erwies sich als unstatthaft. (Ztschr. Instrumentenk. *1905.* **25**, 205.) *d*

Zur Oxydation des Luftstickstoffs mit Hilfe des elektrischen Flammenbogens.

Von F. v. Lepel.

Verf. beschreibt zunächst ausführlich die von ihm benutzten Apparate. Er benutzt rotierende Elektroden, und zwar bewegen sich Kathode und Anode im entgegengesetzten Sinne. Die Anodenspitzen sind oxydierte Kupferstäbchen, als Kathodenmaterial dient Braunstein. Die Farbe der Flamme soll blaß grüngelb bis grünlich weiß sein, was durch vorsichtiges Zutröpfeln und Zerstäuben gewisser Metallsalzlösungen verstärkt werden kann. Der Ofen muß geräumig sein; die Luftzufuhr erfolgt am besten schräg (etwa 180 l die Stunde). Die Absorptionsvorrichtung faßt 120 l, in ihr tritt Wasserdampf und warmes Wasser (letzteres ist notwendig!) mit dem Reaktionsgemisch in Berührung. Von größter Bedeutung ist der wassergekühlte Wehneltunterbrecher, der den gleichgerichteten, hochgespannten Flammenbogen zustande bringt. Versuche ergaben, daß Kohle als Kathodenmaterial dem Braunsteine überlegen ist, ebenso sind gemischte Metallsalzlösungen als Zerstäubungsflüssigkeiten einfacheren vorzuziehen. Die Luft muß sehr stark erhitzt werden (gute Öfen), was auf die Ausbeute von wesentlichem Einfluß ist. (D.chem.Ges.Ber.*1905.***38**,2524.) *β*

Chemie der Elektroplattierung.

Von W. D. Bancroft.

Als guten Niederschlag definieren Elektroanalytiker wie Galvanoplastiker einen solchen, in welchem das Metall in festhaftendem, regulinischem und reinem Zustande abgeschieden wird. Meistenteils verdankt ein schlechter Niederschlag seine Entstehung der Mitfällung von Metallsalz, gewöhnlich in der Form von Oxyd oder Hydroxyd, auch von Cyanid, falls in solchen Lösungen gearbeitet wird. Eine Wasserstoffentwickelung ist nicht so schädlich als dieses von einigen Seiten angenommen wird. Höhere Stromdichte verbessert bei Anwendung einer Rührvorrichtung die Qualität des Niederschlages, denn hierdurch wird derselbe feinkörniger. Verf. gibt eine Zusammenstellung der für Analyse und Galvanotechnik wichtigsten Lösungsmittel für Zink, Zinn, Nickel, Kupfer, Blei und Silber. Im allgemeinen kann man sagen, daß, je größer die Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung ist, desto feiner der Niederschlag wird. Zufügung eines Kolloids macht die Abscheidung feinkörniger; so verbessert ein Zusatz von Leim zu Bleifluorosilikat das Aussehen des Metalles ganz bedeutend, ähnlich wie dies für Lösungen von Kupfer, Zink, Zinn gilt (Erhöhung der Feinkörnigkeit). Helle glänzende (fast amorphe) Niederschläge werden durch Anwendung einer rotierenden Kathode bei Anwendung großer Stromdichten gewonnen. Man kann sagen, daß man an galvanische Niederschläge dieselben Anforderungen stellen muß wie an Metallgüsse; keine Luftblasen, keine eingeschlossene Mutterflüssigkeit usw. darf vorhanden sein, da alles schädlich wirkt. (Journ. Franklin Institute *1905.* **160**, 139.) *β*

Zur Kenntnis der Fällung von Legierungen aus gemischten Lösungen. Von Ch. B. Jacobs. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1905.* **27**, 972.)

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