

Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 28. April 1906.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 34.)

No. 12. Jahrgang XXX.

Chef-Redakteur: Dr. v. Vietinghoff-Scheel in Cöthen.

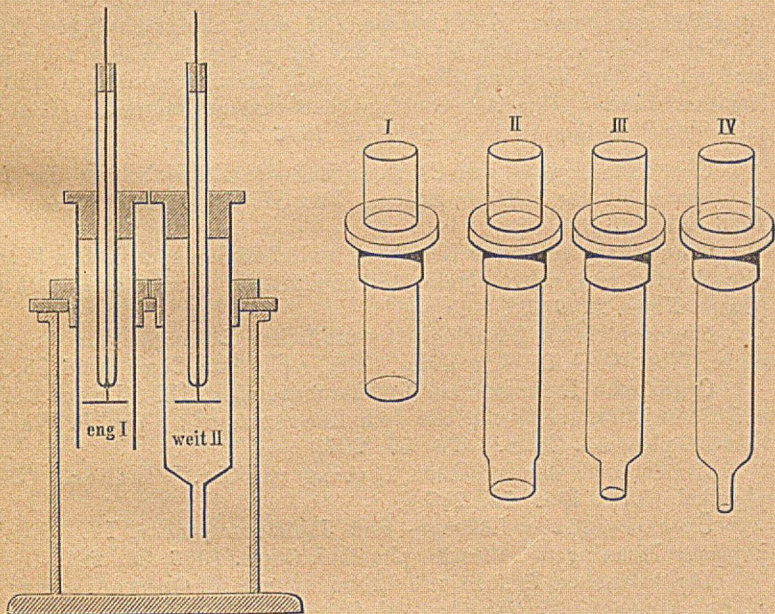
Abdruck dieser Original-Exzerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium“ gestattet (Gesetz vom 19. Juni 1901).

I. Physik und physikalische Chemie.

Ein neues Widerstandsgefäß zur Bestimmung des Leitvermögens von Flüssigkeiten.

Von A. Magnus.

Prof. Nernst hat einen Apparat zur Leitfähigkeitsbestimmung konstruiert, der den bisher gebräuchlichen vor allem durch die bequeme Veränderung seiner Widerstandskapazität entschieden überlegen ist. Auf einem zylindrischen Gefäß von etwa 120 ccm Inhalt liegt ein Hartgummiendeckel auf, der zwei weite Öffnungen besitzt. In diese können Glasröhren von etwa 15 mm Durchmesser, die aufge kittete Hartgummiringe tragen, fest eingesetzt werden. Die Glasröhren nehmen die Elektroden auf, die aus kleinen runden, gut platinieren Platinblechen von etwa 12 mm Durchmesser bestehen und an dünnen Glasröhren durch Einschmelzen ihres Stieles, eines angeschweißten Platindrahtes, befestigt sind. Auf diesen Röhren sind Hartgummistopfen



festgekittet, die gut in die vorher erwähnten Glasröhren hineinpassen. Letztere waren zunächst in 5 Exemplaren vorhanden, die zum Teil unten Verengungen trugen. Röhre I war dabei in zwei völlig gleichen Stücken vertreten. Von diesen fünf Röhren wurden nun stets zwei in den Apparat und in sie wiederum die Elektroden eingesetzt. Durch verschiedene Kombination war natürlich die Widerstandskapazität in hohem Grade variabel, so daß man sowohl große als auch geringe Leitfähigkeiten damit messen konnte. Zur Temperaturbestimmung diente ein in $1/5$ -Grade geteiltes Thermometer, das durch ein drittes engeres Loch des Deckels in die Lösung gesteckt wurde, während aus einer vierten kleinen Öffnung der Stiel eines kleinen Glasrührers herausragte. Der Apparat ist stets sehr schnell auseinanderzunehmen, zu reinigen, zu trocknen, wieder zu füllen und mit derselben oder einer anderen Widerstandskapazität zusammenzusetzen. (D. physikal. Ges. Ber. 1906, 1.) β

Drehungsvermögen optisch aktiver Körper.

Von P. Walden.

Die allgemein wichtigen Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen: 1. Die Rotationsdispersion ist eine in hervorragendem Maße konstitutive Eigenschaft, welche die Natur und Stabilität der am asymmetrischen Kohlenstoffatome befindlichen Radikale und Elemente widerspiegelt; wenn wir die Rotationsdispersion durch die „Dispersionskoeffizienten“ bzw. durch die „relative“, „spezifische“ und „molekulare Rotationsdispersion“ zahlenmäßig ausdrücken, so äußert sich in der Größenordnung aller dieser Werte insbesondere der Einfluß der Doppelbindung, der geometrischen Isomerie, der ungesättigten und gesättigten Kohlenstoffringe, der Halogenatome usw. 2. Für jeden

homogenen aktiven Körper sind die Dispersionskoeffizienten $\frac{\alpha_v}{\alpha_r}$, $\frac{\alpha_{bl}}{\alpha_r}$, $\frac{\alpha_{gr}}{\alpha_r}$ und $\frac{\alpha^D}{\alpha_r}$, sowie die relative Rotationsdispersion $\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$ von der Temperatur nahezu unabhängig. 3. In homologen Reihen aktiver Körper weisen die einzelnen Glieder praktisch die gleichen Dispersionskoeffizienten und relativen Rotationsdispersionen auf. Die spezifische Rotationsdispersion kann in homologen Reihen sowohl nahezu konstant, als auch abnehmend bzw. zunehmend sein; im Zusammenhange damit erweist sich die molekulare Rotationsdispersion entweder nahezu konstant oder einem Maximalwert zustrebend. 4. Bezüglich des Temperatureinflusses auf die Rotationsdispersion gilt die Regel, daß dieselbe gleich groß ist für alle Farben eines gegebenen Körpers, d. h.:

$$\frac{[\alpha]_v^{100}}{[\alpha]_v^{20}} = \frac{[\alpha]_{bl}^{100}}{[\alpha]_{bl}^{20}} = \frac{[\alpha]_{gr}^{100}}{[\alpha]_{gr}^{20}} = \frac{[\alpha]_r^{100}}{[\alpha]_r^{20}} \text{ bzw. } t(\alpha)_v = t(\alpha)_{bl} \dots = t(\alpha)_r.$$

Jedoch ist dieser Temperatureinfluß charakteristisch für jeden einzelnen Typus; die Größe und das Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten $t(\alpha)$ werden durch konstitutive Faktoren bedingt. (Ztschr. physikal. Chem. 1906. 55, 1.) β

Halogenwasserstoffsäuren als leitende Lösungsmittel.

Von R. D. Steele, D. Mc Intosh und E. H. Archibald.

Die Arbeit enthält einen Bericht über die Messung der Dampfdrucke, Dichtigkeiten, Oberflächenenergien und Zähigkeiten der verflüssigten Wasserstoffverbindungen von Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Phosphor. Die lösende Kraft dieser Stoffe wurde untersucht und die Verf. haben gezeigt, daß alle mit Ausnahme von Phosphorwasserstoff als ionisierende Lösungsmittel auftreten können. Auch wurde die Leitfähigkeit, das Molekulargewicht und die Überföhrungszahl einiger gelöster Stoffe gemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind, obgleich anormal, mit der Ionentheorie nicht unvereinbar. Die Leitung organischer Stoffe, wenn sie in den Halogenwasserstoffsäuren gelöst sind, wird am besten durch die Bildung elektrolytischer Verbindungen des organischen Stoffes mit dem Lösungsmittel erklärt. Messungen der Überföhrungszahlen haben gezeigt, daß der organische Stoff als ein Bestandteil des komplexen Kations zur Kathode geführt wird. (Ztschr. physikal. Chem. 1906. 55, 129.) β

Über die Natur der osmotischen Vorgänge und des osmotischen Druckes, verbunden mit Beobachtungen über die Dialyse.

Von L. Kahlenberg.

Zweck dieser interessanten Abhandlung war es, die Natur der Osmose und des osmotischen Druckes zu erforschen und zu prüfen, ob derselbe wirklich den Gasgesetzen folgt. Zu diesem Zwecke wurde eine beträchtliche Anzahl osmotischer Versuche ausgeführt, bei welchen Flüssigkeiten von gleichem oder verschiedenem Charakter durch verschiedene Membranen voneinander getrennt wurden. Es wurden Beobachtungen angestellt über die Richtung der Osmose bei Änderung der Membran, des Lösungsmittels und der gelösten Substanz. Auch wurde der Einfluß der Temperatur beobachtet. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Gasgesetze nicht gelten, woraus folgt, daß letztere und damit der osmotische Druck nicht als Basis für eine befriedigende Theorie der Lösungen gelten können. Der Vorteil des Röhrens bei dialytischen Prozessen wurde erwähnt und es zeigte sich, daß die Durchlässigkeit oder Nichtdurchlässigkeit von Membranen für gewisse Substanzen nicht von der kolloidalen oder kristallinen Natur der letzteren abhängt, sondern lediglich von ihrer Affinität zur Membran und der sie umspielenden Flüssigkeiten. [Nach zuges. Sonderabdruck d. Verf.] β

Über die Fällungen von Eiweiß durch andere Kolloide und ihre Beziehungen zu den Immunkörperreaktionen.

Von U. Friedemann.

Die Resultate der sorgfältigen Versuche ergeben, daß salzfreies Eiweiß durch alle untersuchten Kolloide, sowohl saurer als basischer Natur, ausgefällt wird. Salzzusatz hat bei derselben Kolloideiweißmischung je nach dem Mengenverhältnis von Eiweiß und anderem Kolloid sowohl

hemmenden als befördernden Einfluß. Die hierbei zutage tretende Schutzwirkung der Eiweißkörper ist als ein Teil der Fällungskurve zwischen Eiweiß und Kolloid in salzhaltiger Lösung zu betrachten. Anorganische Kolloide fallen auch elektrisch gleichsinnig geladenes Eiweiß. Im übrigen erweist sich das Fällungsvermögen der Ionen als eine Funktion ihrer dielektrischen Anziehung auf das Wasser. Bei der Präzipitinreaktion ist die Rolle der Salze eine ähnliche wie bei der Kolloideiweißfällung. Es wurde ferner die Beobachtung gemacht, daß verschiedene Bakterien durch salzfreies (dialysiertes) Serum agglutiniert werden. Zwischen Normal- und Immunsereen besteht hierin kein Unterschied. (Arch. Hyg. 1906. 55, 361.) *sp*

Über eine Zustandsänderung des flüssigen Schwefels.

Von Fr. Hoffmann und R. Rothe.

Die Hauptresultate dieser Arbeit sind die folgenden: Geschmolzener Schwefel geht bei 160° aus dem dünnflüssigen in einen zähflüssigen Zustand über; dieser Übergang erfolgt unter gewissen Umständen plötzlich und ist mit einer scharfen Änderung des Temperaturverlaufes verbunden. Man wäre nun berechtigt, hier auf einen Umwandlungspunkt zu schließen (Gibbs Phasenregel), indem beim Abkühlen die Flüssigkeit in zwei durch einen Meniskus scharf getrennte Teile zerfällt. Die am flüssigen Schwefel beobachtete Zustandsänderung ist jedoch mit Begleiterscheinungen verknüpft, die eine vollkommene Analogie des Vorganges mit einem gewöhnlichen Umwandlungspunkte nicht ohne Einschränkung zulassen. Je langsamer die Temperatur sich ändert, um so weniger deutlich wird nämlich die Phasentrennung, während bei einem richtigen Umwandlungspunkte gerade das Gegenteil eintreten müßte. Unter gewöhnlichen Bedingungen findet also eine Trennung des flüssigen Schwefels in zwei stabil koexistierende Phasen nicht statt. (Ztschr. physikal. Chem. 1906. 55, 113.) *ß*

Über die Theorie der Ammoniakate.

Von B. Kuriloff.

Die allgemeine Formel für die Zusammensetzung der Ammoniakate ist $M_{(n)}P_{(n)}kNH_3$, wo M ein n-wertiges Metall, P das Haloid oder den negativen Bestandteil des Salzes und k eine Konstante vom Werte 1, 2, 3 bedeuten. Die Ammoniakate zeigen Analogieen mit den Hydraten, den Doppelsalzen und der unbegrenzten Zahl von Körpern, welche durch die Verbindungen der Molekeln innerhalb der Komponenten gebildet werden. Zu dieser Kategorie gehören die Silicate, deren Zusammensetzung aus derjenigen der Hydrate des Siliciums abgeleitet werden kann. Nach einer Klassifikation aus der letzten Hälfte des vorigen Jahrhunderts bilden die Salze die Verbindungen der zweiten, ihre Hydrate und Ammoniakate die der dritten Ordnung. Unter Additionsprodukten aber werden die Stoffe verstanden, welche, obgleich sie sich von ihren Komponenten durch die physikalischen Eigenschaften unterscheiden, keinen wesentlichen Unterschied vom chemischen Standpunkte aus erkennen lassen. Dadurch ist eine große Zahl der Hydrate, Ammoniakate und ähnlicher Verbindungen charakterisiert¹⁾. (Ann. Chim. Phys. 1906. 8. Sér. 8, 568.) *d*

Bestimmung hoher Temperaturen mit Hilfe chemischer Gleichgewichte und der beiden Wärmesätze.

Von H. v. Wartenberg.

Zur Ergänzung unserer Temperaturmessung, die bis 1470° abs. auf dem Luftthermometer und weiterhin auf den Strahlungsgesetzen basiert, hat Nernst vorgeschlagen, unter Benutzung chemischer Gleichgewichte lediglich mit Hilfe der beiden Wärmesätze Temperaturbestimmungen auszuführen. Es wurde z. B. die Reaktion $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$ im Temperaturgebiete von 1400 bis 2300° untersucht und der Dissoziationsgrad, d. h. die Wasserstoffkonzentration im Wasserdampf, bei verschiedenen Temperaturen bestimmt (x). Bei den niederen Temperaturen wurde x gemessen durch Analyse von Wasserdampf, der ein glühendes Rohr passiert hatte. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem fortwährend durch den Goldschmelzpunkt kontrollierten Thermolement. Bei höheren Temperaturen versagt diese Methode infolge der Wiedervereinigung der Reaktionsprodukte beim Abkühlen des Dampfes und es wurde daher die Methode Löwensteins benutzt, der vermittels einer nur für Wasserstoff durchlässigen Platinwand direkt im glühenden Ofen den Partialdruck des Wasserstoffes maß. Die Temperaturmessung erfolgte dabei mittels eines Wannerypyrometers, das mit einem Thermolement verglichen war. Bei den höchsten Temperaturen wurde an Stelle von Platin Iridium als Diffusionswand angewandt. (D. physikal. Ges. Ber. 1906, 97.) *ß*

Über polarisierte Lichtemission

bewegter Atomionen senkrecht zur Translationsrichtung.

Von J. Stark.

W. Wien hat nachgewiesen, daß die Kanalstrahlen Teilchen sind, welche eine Masse von der Ordnung der chemischen Atome, eine positive Ladung und eine große Geschwindigkeit besitzen. Wie der Dopplereffekt an den Kanalstrahlen lehrt, emittieren eben diese Teilchen (positive Atomionen) intensiv ein Linienspektrum, wenn sie in einer

Translation von großer Geschwindigkeit begriffen sind. Nach dem Zeemaneffekt sind die Zentren der Emission der Spektrallinien negative Elektronen. An Kanalstrahlen in Wasserstoff hat Verf. Beobachtungen über die Lichtemission normal zur Translationsrichtung angestellt. Wie mit Hilfe des Dopplereffektes gezeigt werden konnte, sind die Kanalstrahlen in Wasserstoff einwertige positive Atomionen; sie emittieren intensiv die bekannte Linienserie $H\alpha$, $H\beta$. . . Diese Emmission der Kanalstrahlen wurde weiterhin auch spektrographisch untersucht und die Verschiebung der Spektrallinien durch Druck messend verfolgt. Welche Kraft bei der Translation der positiven Atomionen die Linien nach Rot verschiebt, muß erst ermittelt werden. Ein Einfluß einer äußeren elektrischen Kraft auf die Emission von Spektrallinien ist experimentell noch nicht nachgewiesen worden; da die Serienspektren von positiven Atomionen emittiert werden, so kann man diese nicht der Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes unterwerfen, ohne ihnen gleichzeitig in einem elektrischen Strom eine Geschwindigkeit zu erteilen. Vielleicht aber finden wir jenen Einfluß der elektrischen Kraft in der Verbreiterung der Serienlinien durch Erhöhung der Dichte der leuchtenden Atomionen. (D. physikal. Ges. Ber. 1906, 104.) *ß*

Die Ursache der grünen Färbung der natürlichen Wässer.

Von W. Spring.

Im Gegensatz zu der von v. Aufseß vertretenen Ansicht wurde durch Versuche nachgewiesen, daß Kalkverbindungen keine eigene Farbe zukommt und daß diese daher niemals die Ursache der grünen Färbung, welche man öfters bei anscheinend klaren kalkhaltigen Wässern beobachtet, sein können. Die grüne Färbung mancher Wässer ist vielmehr auf eine durch die im Wasser enthaltenen unsichtbaren Teilchen von organischer Substanz hervorgerufene Beugungerscheinung des Lichtes zurückzuführen. Diese Teilchen können durch einen starken Lichtstrahl sichtbar gemacht werden. Im Vereine mit den Eisenverbindungen bewirken die Kalksalze des Wassers die Eliminierung der Huminsubstanzen. Die Ursache, daß nicht alle kalkhaltigen Wässer der Natur blau erscheinen ist die, daß bei gewissen Wässern bezüglich der reinigenden Wirkung der Kalk- und Eisenverbindungen und der Huminsubstanzen eine Art Gleichgewichtszustand eintritt. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1906. 25, 32.) *st*

Über den Einfluß des Calciums auf die Entwicklung der Phosphoreszenz einiger seltener Erden. Von W. Crookes. (Chem. News 1906. 93, 143.)

Über eine quantitative Beziehung zwischen den spezifischen Wärmen eines Gases und seiner Molekularkonstitution. Von Ph. Blackman. (Chem. News 1906. 93, 145.)

Die elektrische Leitfähigkeit verdünnter Lösungen von Schwefelsäure. Von W. C. D. Whetham. (Ztschr. physikal. Chem. 1906. 55, 200.)

Organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. III. (Innere Reibung und deren Zusammenhang mit dem Leitvermögen). Von P. Walden. (Ztschr. physikal. Chem. 1906. 55, 207.)

Zur Theorie der optischen Drehung von Chr. Winther. (Ztschr. physikal. Chem. 1906. 55, 257.)

Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel IV. Ebullioskopische Messungen. (Ztschr. physikal. Chem. 1906. 55, 281.)

Die kritischen Drucke von Lösungen von M. Centnerszwer und A. Pakalnet. (Ztschr. physikal. Chem. 1906, 55, 303.)

Über die Molekulargröße einiger Salze in Pyridin von P. Walden und M. Centnerszwer (Ztschr. physikal. Chem. 1906. 55, 321.)

Über die Löslichkeit der Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe in Wasser von A. Rex. (Ztschr. physikal. Chem. 1906. 55, 355.)

Über das Absorptionsspektrum des Ozons. Von E. Ladenburg und E. Lehmann. (D. physikal. Ges. Ber. 1906. 125.)

Elektrokapillarität als Erklärung der Bewegungen sich auflösender Kristalle auf Quecksilber. Von A. Thiel. (Ztschr. Elektrochem. 1906, 257.)

Über die Dissoziation geschmolzener Körper. Von R. Kremann. (Ztschr. Elektrochem. 1906, 259.)

2. Anorganische Chemie.

Über die Fähigkeit der Elemente, miteinander Verbindungen zu bilden.

Von G. Tammann.

Das Tatsachenmaterial, auf welches Verf. sich bei der Beurteilung der Verbindungsfähigkeit der Elemente stützt, ist den Arbeiten von Le Chatelier, Heycock und Neville, Roberts Austen, Roozebooms und seiner Schüler, Kurnakoffs und dessen Mitarbeitern, sowie den bekannten Göttinger Arbeiten Tammanns (I—XXVI) entnommen. Wir geben folgenden Auszug wieder:

1. Die aufeinanderfolgenden Elemente einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne bilden untereinander keine Mischkristalle. Dies trifft zu für Cu, Ag, Au, für Zn, Cd, Hg, für Ge, Sn, Pb, für As, Sb, Bi, welchen Elementen jede Fähigkeit, sich miteinander zu verbinden, abzugehen scheint.

¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1906, 90.

2. Untersuchen wir die Verbindungsfähigkeit eines beliebigen Elementes mit den Gliedern einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne, so ergibt sich z. B. für Bi und Tl in Bezug auf Cu, Ag, Au folgendes: Mit Tl und Bi bildet das Cu keine Verbindung, infolgedessen auch nicht mit Ag und Au, was durch zahlreiche Untersuchungen bestätigt wird. Von den fünf Elementen Zn, Cd, Al, Sn und Sb sind Kupferverbindungen bekannt und dementsprechend gehen diese Elemente auch mit Ag und Au Verbindungen ein. In Bezug auf die Formeln dieser Verbindungen tritt diese Analogie der Elemente Cu, Ag, Au allerdings weniger deutlich zu Tage. Eine Ausnahme von der Regel bildet das Blei, welches mit Cu und Ag keine, mit Au dagegen zwei Verbindungen eingeht. Bei weiterer Verfolgung des Gegenstandes erkennt man, daß die Regel, daß ein beliebiges Element entweder mit allen Elementen einer natürlichen Gruppe i. e. S. sich verbindet oder mit keinem, in vielen Fällen Ausnahmen erleidet und zwar liegen diese letzteren besonders auf der Seite des periodischen Systems, auf welcher bei steigendem Atomgewicht innerhalb der natürlichen Gruppe ein Übergang von metalloiden zu metallischen Eigenschaften stattfindet.

3. Den beiden erwähnten Regeln entspricht eine von Kayser-Runge und Rydberg gefundene Regel über die Spektren der Glieder einer natürlichen Gruppe. Die Linien der Spektrallinien rücken nämlich mit wachsendem Atomgewicht in einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne nach dem roten Ende des Spektrums hin, und die Differenz der Schwingungszahlen einer Doppellinie ist dem Quadrate des Atomgewichtes proportional. Diese Analogie im Aufbau der Spektren hat man dahin gedeutet, daß auch der Aufbau der Atome solcher Elemente ein ganz analoger ist. Von diesem Gesichtspunkte aus sind nun die Regeln über die Verbindungsfähigkeit der Elemente verständlich. Analog aufgebaute Atome werden sich untereinander nicht verbinden, wenn die Atome eines und desselben Elementes unter sich keine Verbindungsfähigkeit besitzen. Das trifft bei den Edelgasen zu und den Metallen, die als Gase vielfach einatomig sind. Daher geben auch ganz analog gebaute Atome verschiedener Metalle untereinander keine Verbindungen. Bei den Metalloiden, deren Atome sich untereinander verbinden, treten auch Verbindungen unter den Elementen einer natürlichen Gruppe auf. (Ztschr. anorg. Chem. 1906. 49, 113.) β

Erdalkali- und damit verwandte Peroxyde.

Von R. v. Foregger und H. Philipp.

Calciumperoxyd: Dasselbe ist in den Lehrbüchern als $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ angegeben. Bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Kalkwasser wird allerdings ein solches Produkt erhalten. Es tritt in feinen nadeligen Kristallen auf und ist sehr voluminös. In dieser Form hat es jedoch keine industrielle Verwertung gefunden. Das Industrieprodukt ist frei von molekularem Wasser und stellt eine Verbindung von Calciumperoxyd und Calciumoxydhydrat dar. Es besitzt mehr verwertbaren Sauerstoff als das kristallinische Produkt und scheint auch nicht explosiv zu sein. Calciumperoxyd dient zum Bleichen von Ölen, zur Konservierung von alkoholischen Getränken und von Milch; auch läßt es sich als Medikament gebrauchen. Strontiumperoxyd: Dieser Körper ist gleichfalls ein mikrokristalliner Körper $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Magnesiumperoxyd: Dasselbe ist ein weißes amorphes Pulver, nach Ansicht der Verf. eigentlich ein Perhydroxyd des Magnesiums. Wie es auf dem Markte erhältlich ist, stellt es eine Verbindung aus Magnesiumperoxyd, Magnesiumhydroxyd und Konstitutionswasser dar. Es läßt sich mit Vorteil als Desinfiziens u. a. bei Typhusbazillen enthaltendem Wasser verwerten. Zinkperoxyd: Die Verf. fanden, daß dieser Körper eine beständigere Zusammensetzung hat und letztere nur infolge Feuchtigkeitsgehaltes variiert. Es scheint kein Perhydrat zu bilden, auch enthält es kein Konstitutionswasser. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, 298.) β

Über das Kohlenoxybromid.

Von A. v. Bartal.

Auf Grund der bisherigen Publikationen von Emmerling und Besson kann das Kohlenoxybromid rein und in größerer Menge nicht dargestellt werden; beide Methoden können für die Verbindung nur als Bildungsweisen in Betracht kommen. Kohlenoxybromid bildet sich ferner aus Kohlenoxyd und Bromdampf durch direkte Addition a) bei Anwesenheit von Bromaluminium, b) bei Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung. Der Körper ist rein und in verhältnismäßig günstiger Ausbeute darstellbar aus Tetrabromkohlenstoff durch Umsetzung mit hochprozentiger Schwefelsäure. Reaktionsgleichung: $\text{CBr}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{COBr}_2 + 2\text{HBr} + \text{SO}_3$. Nebenvorgänge: $2\text{HBr} + \text{SO}_3 = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$; $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4$. 4. Das zunächst mittels Quecksilbers und zum Schluß mit (Vorsicht!) wenig Antimonpulver von Brom befreite Präparat bildet eine farblose Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 2,45 bei 15°, welche sich im Lichte und beim Erhitzen leicht unter Abspaltung freien Broms rotgelb färbt. Gegen Oxydationsmittel ist es sehr empfindlich, gegen Wasser dagegen beständiger als das Phosgen. Kohlenoxybromid siedet unter beginnender Zersetzung bei 64,5°. (Lieb. Ann. Chem. 1906. 345, 334.) β

Zusammensetzung des Chlorkalks. II.

Von W. v. Tiesenholt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Der Chlorkalk ist das Produkt einer umkehrbaren Reaktion zwischen Chlor und Kalk. Andere Metallhydroxyde geben keine Bleichverbindungen mit einem ebenso hohen Chlorgehalt infolge der abweichenden Eigenschaften der freien Basen und der Metallchloride. Die umgekehrte Reaktion der Chlorentwicklung aus bleichenden Verbindungen oder aus Gemischen von Hypochloriten und Chloriden findet nur in Gegenwart von Feuchtigkeit statt, in wässriger Lösung des Metallchlorides und der durch Hydrolyse entstehenden unterchlorigen Säure. Die Wirkung der Kohlensäure bei der Chlorentwicklung aus Chlorkalk beruht auf dem Freiwerden der unterchlorigen Säure und dem Neutralisieren des sich dabei bildenden freien Calciumhydroxydes. Ganz dieselben Reaktionen geben Gemische von Calciumhypochlorit oder Lithiumhypochlorit mit Calciumchlorid. Von den Metallchloriden ist zu diesen Reaktionen das Calciumchlorid am meisten geeignet, infolge der besonderen Eigenschaften seiner Verbindungen mit Kristallwasser. Der Chlorkalk enthält komplizierte Verbindungen von Calciumhypochlorit und Calciumchlorid. Das Vorhandensein der Verbindung Cl-Ca-O-Cl ist nicht bewiesen, aber wahrscheinlich. Die Einwirkung von Chlormonoxyd auf Lithiumchlorid und Calciumchlorid läßt sich durch die Bildung von unterchloriger Säure auf Kosten des Kristallwassers der Chloride, darauf folgende Bildung von freien Basen, unter Chlorentwicklung, und deren Neutralisation durch unterchlorige Säure oder Chlor erklären. Bei Anwesenheit von Wasser findet diese Reaktion nicht statt. Bei Abwesenheit von überschüssiger Feuchtigkeit und in Mischung mit Basen sind die Hypochlorite ziemlich beständig. In trockenem Zustande wird von Chlor oder Chlormonoxyd mit Quecksilberoxyd ziemlich beständiges Quecksilberhypochlorit gebildet. (Journ. prakt. Chem. 1906. 73, 301.) β

Borsäure und Thiosulfat.

Von H. Reeb.

Verf. hat gefunden, daß Borsäure sich in einer Lösung von Natriumthiosulfat auflösen kann, ohne sie zu trüben, doch hängt dies von der Qualität des Thiosulfats ab. Versetzt man Thiosulfatlösungen von steigendem Gehalt mit steigenden Mengen gepulverter Borsäure, so daß man einerseits Lösungen mit Thiosulfatüberschuß, andererseits mit Borsäureüberschuß erhält, und unterstützt man die Lösung durch Erwärmen bis zum Kochen, so konnte Verf. feststellen: a) daß die Lösung bei allen Konzentrationen unter Temperaturerhöhung stattfindet; b) daß die Lösung stets klar blieb, wenn sie 6 Proz. oder weniger Borsäure enthielt, sich aber trübte, wenn sie mehr enthielt; c) der Gehalt an Borsäure muß unter 6 Proz. bleiben, da sonst eine leichte Ausscheidung von durchsichtigen glänzenden Kristallen auftritt. (Phot. Wochenbl. 1906. 32, 136.) f

Silber und Arsen.

Von K. Friedrich und A. Leroux.

Bergmann hat angenommen, daß geschmolzenes Silber $\frac{1}{14}$ seines Gewichtes Arsen aufnimmt, wobei es gelb und spröde wird. Descamps gibt an, bei der Reduktion von Silberarseniat mit Cyankalium entstehe eine weiße spröde Masse von der Formel Ag_4As , die durch Umschmelzen in Ag_4As übergehe. Die Verf. haben zunächst eine möglichst arsenreiche Legierung hergestellt, die 75 Proz. Silber und 25 Proz. Arsen enthielt. In dem ausgearbeiteten Schmelzdiagramme sind aber nur Legierungen mit 100—81 Proz. Silber benutzt, weil beim Wiederschmelzen der Ausgangslegierung zum Zwecke der Bestimmung der Haltpunkte Arsenverluste eintraten. Die silberreicheren Legierungen wurden durch Zusatz von Silber zu jener Legierung erhalten. Die Erhitzung der Legierungen wurde bis 1225°, die Abkühlung bis auf 450° bzw. 70° herab verfolgt. Die Verf. geben eine Tabelle und ein Diagramm. Letzteres zeigt neben einer bei 527° verlaufenden Horizontalen nur ein einziges Kurvenstück, und zwar dasjenige der beginnenden Kristallisation des Silbers. (Metallurgie 1906. 3, 192.) u

Kermes Minerale.

Von Gabriel de la Puerta.

Den schon so oft analysierten Kermes minerale hat Verf. in Madrid neuerdings einer sorgfältigen Untersuchung unterworfen, deren wichtigste Ergebnisse hier folgen mögen. 1 g einer nach dem Verfahren von Cluzel hergestellten Probe wurde mit monosulfidfreiem Schwefelammonium in der Kälte extrahiert, wobei etwa 0,8 g Antimonsulfid in Lösung gingen, während 0,2 g eines Gemenges zweier weißer Substanzen, einer kristallinischen und einer amorphen, zurückblieben. Die dem quadratischen Systeme angehörigen weißen Kristalle, rechtwinklige Prismen auf quadratischer Basis, lösten sich in siedendem Wasser und erwiesen sich als saures Natriumpyrosulfat. Der etwas mehr als 0,1 g wiegende unlösliche Rückstand war amorphes Antimonoxyd Sb_2O_3 . Außerdem gab der natürlich sehr sorgsam getrocknete Kermes beim Erhitzen 12,3 Proz. Wasser ab, welche wahrscheinlich an das Antimontrisulfid zur Bildung von $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gebunden sind.

Über die bei der Darstellung des Kermes aus feingepulvertem Grauspiesglanz und Sodalösung sich abspielenden Prozesse spricht der Verf. folgende Theorie aus: 1. Der Grauspiesglanz löst sich in der Sodalösung in der Hitze und kommt beim Erkalten zum größten Teil in Form des orangefarbenen Trihydrates $Sb_2S_3 \cdot 3H_2O$ wieder heraus. 2. Ein Teil des Sulfids setzt sich mit der Soda oder ihrem hydrolytischen Spaltungsprodukte $Na(OH)$ unter Bildung von Sb_2O_3 und Na_2S um; beim Abkühlen scheidet sich das amorphe Trioxyd aus, während das Natriumsulfid in Lösung geht und im Filtrat durch Schwefelwasserstoffentwicklung beim Ansäuern nachgewiesen werden kann; jedoch muß bemerkt werden, daß das Na_2S auch etwas Sb_2S_3 als Sulfoantimonit in Lösung hält. 3. Ein Teil des Antimontrioxyds wird durch den Sauerstoff der Luft zu Pentoxyd oxydiert und scheidet sich beim Erkalten der Lösung als Natriumpyroantimoniat aus. Diese Theorie gilt auch mit sehr geringen Abänderungen für die Darstellung des Kermes auf trockenem Wege. Die bekannte Tatsache, daß nicht der gesamte Grauspiesglanz in Kermes umgewandelt wird, beruht nicht, wie man wohl angenommen hat, auf einer Verunreinigung des Minerals, sondern erklärt sich, da diese Erscheinung auch mit reinem, künstlich hergestelltem Grauspiesglanz eintritt und der bei einer Darstellung verbleibende Rückstand, abermals mit Soda gekocht, wieder Kermes liefert, durch Eintritt eines Gleichgewichtszustandes zwischen dem wasserfreiem grauen und dem wasserhaltigen orangefarbenen Antimontrisulfid.

Da nach dem Verfahren von Cluzel verhältnismäßig viel Natriumcarbonat zur Herstellung des Kermes verwendet wird, gibt Verf. folgende neue, ein schöngefärbtes Präparat liefernde Vorschrift: 10 g fein gepulvertes Sb_2S_3 , 50 g kristallisierte Soda und 1 g Natriumhydroxyd werden mit 2 l Wasser unter kräftigem Umrühren eine halbe Stunde lang, bis etwa die Hälfte der Flüssigkeit verdampft ist, gekocht und siedend heiß filtriert. Der im Filtrat nach 24-stündigem Stehen ausgefallene Kermes wird abfiltriert, mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion (Lakmuspapier) ausgewaschen, zwischen Filtrierpapier bei 25° bis 30° getrocknet, fein gepulvert und gesiebt. Die Mutterlauge wird zur Gewinnung von Goldschwefel angesäuert. Aus 10 g fein gepulvertem Sb_2S_3 erhält man so etwa 5 g Kermes. (Rev. Real Acad. de Ciencias de Madrid 1905. 3, 269.)

br

Über die Thiocarbamidverbindungen zweiwertiger Metallsalze.

Von A. Rosenheim und V. J. Meyer.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen beweisen, daß auch die Salze zweiwertiger Elemente ebenso, wie dieses für einwertige Elemente gilt, mit Thioharnstoff Verbindungen komplexer Kationen bilden. Die Beständigkeit dieser Komplexe nimmt, soweit aus den allgemeinen Eigenschaften gefolgert werden kann, in folgender Weise ab: Hg, Pb, Cd, Zn, Co, Ni, Fe, Mn, Ca. Nach der Abegg-Bodländer'schen Elektroaffinitätstheorie sollte die Reihenfolge mit abnehmender Zersetzungsspannung der Metalle folgendermaßen sein: Hg, Pb, Ni, Co, Fe, Cd, Zn, Mn, Ca. Die hier beobachteten Abweichungen von dieser Reihe treten in anderen Reihen von Komplexverbindungen wiederholt zutage. Einige der erhaltenen Verbindungen haben sehr komplizierte Formeln, die sich ohne weiteres kaum in die Wernerschen Koordinationshypothesen einordnen lassen werden. (Ztschr. anorg. Chem. 1906. 49, 13.)

β

Bemerkungen zu dem Berichte von E. Baur: Über die Reduktion des Eisenoxyduls und die drei Kohlenstoffarten.

Von R. Schenck.

Verf. zeigt, daß seine und Hellers Arbeit über den in der Überschrift genannten Gegenstand trotz der von Baur erhobenen Einwände volles Vertrauen verdienen. (Ztschr. Elektrochem. 1906. 12, 218.)

d

Über Verbindungen des Thiocarbamids und Xanthogenamids mit Salzen des einwertigen Kupfers. Von A. Rosenheim und W. Stadler. (Ztschr. anorg. Chem. 1906. 49, 1.)

Notiz über die Absorptionsspektren von Lösungen isomerer komplexer Kobaltsalze. Von A. Rosenheim und V. J. Meyer. (Ztschr. anorg. Chem. 1906. 49, 28.)

Die Einwirkung einiger Gase auf Sulfozinkantimonat bei höheren Temperaturen. Von J. Milbauer. (Ztschr. anorg. Chem. 1906. 49, 46.)

Über die Legierungen des Nickels mit Antimon. Von K. Lossew. (Ztschr. anorg. Chem. 1906. 49, 58.)

Über die Legierungen des Magnesiums mit Kadmium, Zink, Wismut und Antimon. Von G. Grube. (Ztschr. anorg. Chem. 1906. 49, 72.)

Die Silicide des Nickels. Von W. Guertler und G. Tammann. (Ztschr. anorg. Chem. 1906. 49, 93.)

Über ein Antimontartrat. Von J. Bougault. (Journ. Pharm. Chim. 1906. 6. Sér. 23, 821.)

Über Kupfernitrid. Von A. Guntz und H. Basset jr. (Bull. Soc. Chim. 1906. 35, 201.)

3. Organische Chemie.

Über die Synthese des Cyans und Cyanwasserstoffs aus den Elementen.

Von Th. Wallis.

Die angebliche Synthese des Cyans aus Kohlenstoff und Stickstoff durch den Induktionsfunken oder im Flammenbogen nach Morren beruht auf einer Verwechslung des Cyans mit Cyanwasserstoff. Freies Cyan, wie es z. B. im Hochofen und in den Flammen brennbarer Gase gefunden wurde, bildet sich nicht als primäres Produkt aus den Elementen, sondern ist in den erwähnten Fällen ein sekundäres Zersetzungsprodukt von Cyanwasserstoff oder Cyaniden, bei deren Entstehung wahrscheinlich das Acetylen und die Carbide eine wichtige Rolle spielen. (Lieb. Ann. Chem. 1906. 345, 353.)

β

Studien

über die chemische Wirkung der stillen elektrischen Entladung.

Von W. Loeb.

Die vom Verf. angestellten Versuche beziehen sich zunächst auf Kohlensäure und Wasser; Kohlenoxyd und Wasser; Kohlensäure, Wasser und Wasserstoff; Kohlenoxyd, Wasser und Wasserstoff und einige Reaktionsprodukte dieser Kombinationen.

A. Kohlensäure und Wasser. Im Einklang mit den Beobachtungen von Losanitsch und Jovitschitsch erhielt Verf. Kohlenoxyd, Ameisensäure, Wasserstoffsperoxyd, Sauerstoff und etwas Ozon. Bei Betrieb des Induktors mit Wechselstrom fehlten Wasserstoffsperoxyd und Ozon. Es muß also die Ozonbildung mit der Wasserstoffsperoxydbildung im Zusammenhang stehen. Da Ozon als solches Wasser nicht oxydiert, so scheint ein anderer Vorgang die Peroxydbildung zu veranlassen. Sobald Kohlenoxyd auftritt, setzt die Reaktion $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ ein und schafft die Möglichkeit einer Oxydation des Wasserstoffs durch Ozon zum Peroxyd: $2H_2 + 2O_3 = 2H_2O_2 + O_2$. Anders liegen die Verhältnisse beim Betrieb des Induktors mit Gleichstrom. Der im Gasgemisch befindliche Sauerstoff ist schwach ozonhaltig. Wasserstoffsperoxyd ist relativ reichlich vorhanden, ebenso Ameisensäure. Kohlenoxyd und Wasser liefern sowohl mit Wechselstrom als auch mit Gleichstrom Wasserstoff und Kohlensäure. Wasserstoff und Kohlenoxyd vereinigen sich unter dem Einfluß der elektrischen Entladung leicht zu Formaldehyd. Formaldehyd befindet sich unter den Reaktionsprodukten der feuchten Kohlensäure erst nach längerer Versuchsdauer in sehr geringer Menge, während Peroxyd alsbald auftritt. Es muß also die Vereinigung von Wasserstoff und Ozon weit schneller verlaufen, als die Formaldehydbildung. Setzt man daher der Kohlensäure sogleich Wasserstoff im Überschuß für die Peroxydbildung zu, so muß außer dem Peroxyd reichlicher Formaldehyd entstehen. Es geht hieraus hervor, daß bereits die Zersetzung der feuchten Kohlensäure ein recht komplizierter Vorgang ist. Als wichtigstes Versuchsergebnis betrachtet Verf. den zum ersten Mal gelieferten Nachweis, daß Formaldehyd als direktes Reaktionsprodukt der feuchten Kohlensäure auftritt (Stütze der von Baeyerschen Assimilationshypothese). Die Aldehydbildung mittels der dunklen Entladung verläuft nach den Phasen: $2CO_2 = 2CO + O_2$; $CO + H_2O = CO_2 + H_2$; $CO + H_2 = HCOH$.

B. Kohlenoxyd, Wasser und Wasserstoff liefern als Hauptprodukte Ameisensäure und Formaldehyd. Im Gasgemisch befindet sich nach beendeter Einwirkung stets Kohlensäure. Außer der reichlichen Bildung von Formaldehyd läßt sich in dieser Kombination ein zweites Polymerisationsprodukt aus Kohlenoxyd und Wasser, der Glykolaldehyd, nachweisen. Letzterer geht leicht in Zucker über. In dieser Reaktionsfolge ist das Problem einer künstlichen Kohlensäureassimilation, die lediglich aus Kohlensäure, Wasser und Energie Zucker aufbaut, gelöst, die Baeyersche Assimilationshypothese läßt sich mithin folgendermaßen durch Gleichungen wiedergeben:

1. $CO_2 + H_2O = CO + H_2 + O_2$
2. $H_2 + CO = H_2CO$
3. $2(H_2 + CO) = CH_2OH \cdot COH$
4. $6CH_2O = C_6H_{12}O_6$
5. $3CH_2OHCOH = C_6H_{12}O_6$

(Ztschr. Elektrochem. 1906. 12, 282)

β

Die Monosulfobenzoesäuren und ihre Nitroderivate.

Von H. Taverne.

Die *o*-Sulfobenzoesäure, welche Verf. nach Krannich aus reinstem Saccharin darstellte, wurde in schönen, bei 70° schmelzenden Kristallen, die 3 Mol. Kristallwasser enthalten, gewonnen. Der Schmelzpunkt der wasserfreien *o*-Sulfobenzoesäure liegt bei 141°. Zur Darstellung der *m*-Sulfobenzoesäure wird der Äthylester der *m*-Sulfamidobenzoesäure mit 90-proz. Schwefelsäure erhitzt und das in Wasser gegossene Reaktionsprodukt mit aufgeschlämmtem Baryumcarbonat unter Erwärmen behandelt. Die wasserfreie *m*-Sulfobenzoesäure ist sehr hygroskopisch und schmilzt bei 140°, während das in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Hydrat 2 Mol. Kristallwasser enthält und bei 98° schmilzt. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der *p*-Sulfobenzoesäure diente *p*-Sulfamidobenzoesäure. Die *p*-Sulfobenzoesäure kristallisiert mit 3 Mol. Kristallwasser in kleinen farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 94°

liegt. Im Vakuum über Schwefelsäure verliert das Hydrat das gesamte Kristallwasser und es hinterbleibt ein bei 259—260° schmelzender Körper. Bei der Nitrierung der Sulfobenzoesäuren muß man die absolute Salpetersäure auf die wasserfreien Sulfoäuren einwirken lassen, da bei Anwendung der Hydrate die Nitrierung nicht in befriedigender Weise verläuft. Der Überschuß an Salpetersäure wird dadurch entfernt, daß man das Reaktionsprodukt in ein Vakuum über Kaliumhydroxyd bringt. Die Nitroderivate der Ortho- und Metasulfobenzoesäure wurden aus den Baryumsalzen isoliert. In beiden Fällen tritt nur eine NO₂-Gruppe in die Säuremolekel ein. Wie die Reaktion mit Phosphorpentachlorid, wobei ein Cl-Atom an Stelle der SO₂OH-Gruppe tritt, zeigt, entsteht aus *o*-Sulfobenzoesäure der Hauptsache nach eine 2-Sulfo-5-nitrobenzoesäure, ein sehr hygroskopischer, bei 153° schmelzender Körper. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf *m*-Sulfobenzoesäure bildet sich als Hauptprodukt eine Nitrosulfobenzoesäure, in welcher die NO₂-Gruppe zwischen der COOH- und der SO₂OH-Gruppe steht. Diese wasserfreie Säure zeigt einen Schmelzpunkt von 159,5°. Aus *p*-Sulfobenzoesäure wurde mittels absoluter Salpetersäure die bei 159° schmelzende 3-Nitro-4-sulfobenzoesäure erhalten, welche man direkt aus dem Reaktionsprodukte isolieren kann. Ein Vergleich der Nitrierungsprodukte der Chlorbenzoesäuren mit derjenigen der Sulfobenzoesäuren zeigt, daß die SO₂OH-Gruppe bald denselben Einfluß, bald eine andere Wirkung wie das Cl-Atom ausübt. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1906. 25, 50.) *st*

Oxydation von Ammoniakderivaten mit Permangansäure.

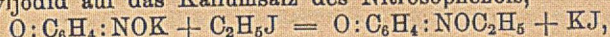
Von G. Blau und Th. Wallis.

In alkalischer Lösung werden die Amine, Diäthylamin, Piperidin, Anilin u. a. durch Permanganat viel rascher oxydiert als die Acetyl-derivate. Sowohl in der sauren als auch in der alkalischen Lösung sind es stets die ungesättigten Amine bzw. Amide, welche vom Oxydationsmittel angegriffen werden und nicht die Salze, Basen oder Ammoniumionen. — Vor einigen Jahren hat Jolles gefunden, daß Hippursäure in schwefelsaurer Lösung bedeutend schneller oxydiert wird als Glykokoll und Benzoesäure. Er meinte, daß die Hippursäure in schwefelsaurer Lösung zuerst verseift werde zu Glykokoll und Benzoesäure, und daß dann das Glykokoll im Entstehungszustande auf Permangansäure einwirke. Da die Verseifungsgeschwindigkeit der Hippursäure nicht im geringsten der Oxydationsgeschwindigkeit der Säure folgt, so ist die Annahme von Jolles nicht aufrecht zu erhalten. Die Hippursäure ist vielmehr als ganze Molekel ebenso wie die oben genannten Säureamide in schwefelsaurer Lösung leichter bzw. schneller oxydierbar als Glykokoll, ein Verhalten, welches nur dann überraschend ist, wenn man die Hypothese vom Schutz der Amine durch die negative Natur der Säurereste berücksichtigt. Die letztere Hypothese hat aber bis jetzt eine experimentelle Begründung nicht gefunden. Die Säurereste können je nach den Versuchsbedingungen und dem Sättigungszustande des Stickstoffs die Oxydation ebensowohl beschleunigen als hindern. (Lieb. Ann. Chem. 1906. 345, 261.) *β*

Nitrosophenol oder Chinonoxim.

Von C. Sluiter.

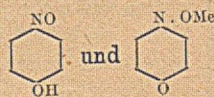
Aus der Synthese der Äther des Chinonoxims durch Einwirkung von Äthyljodid auf das Kaliumsalz des Nitrosophenols,



sowie aus der Darstellung des Nitrosoanilins durch Erhitzen von Nitrosophenol mit Ammoniumsalzen,



zieht Verf. den Schluß, daß das Nitrosophenolkalium ein Derivat eines Oxims und das Nitrosophenol ein wirklicher Nitrosokörper ist. Bestätigt wird diese Annahme durch die Farbe der freien Säure und deren Salze; denn das Nitrosophenol ist ein gelber oder fast farbloser Körper, während das Kaliumsalz im wasserfreien Zustande eine rote Farbe zeigt und das Monohydrat grün gefärbt ist. Auch einige Molekulargewichtsbestimmungen des Nitrosophenols, welche in ätherischer und in Benzollösung ausgeführt wurden, sprechen für die Ansicht des Verf. bezüglich der Struktur des Körpers. Dem Nitrosophenol und seinen Salzen entsprechen somit die Formeln:



(Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1906. 25, 8.) *st*

Über die Möglichkeit der technischen Darstellung von Anthrachinon aus Benzoylbenzoesäure.

Von G. Heller.

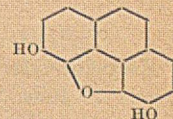
Unter den synthetischen Arbeiten zur Gewinnung von Anthrachinonderivaten ist die von Friedel und Crafts entdeckte Darstellung der *o*-Benzoylbenzoesäure und ähnlicher Verbindungen durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Benzol und seinen Homologen in Gegenwart von Aluminiumchlorid die wichtigste. Nach Liebermann geht *o*-Benzoylbenzoesäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure in Anthrachinonsulfosäure über. Später konnte dann Perkin nachweisen, daß die Ketosäure sich zunächst zu Anthrachinon kondensiert, welches durch weitere Einwirkung der Schwefelsäure sulfuriert wird. Infolge der Billigkeit des Aluminiums und des niedrigen Preises des Phthalsäureanhydrids scheint das Problem ernstliche Beachtung zu verdienen.

Durch Versuche wurde vom Verf. seinerzeit festgestellt, daß das Aluminiumchlorid nicht katalytisch wirkt, sondern daß auf 1 Mol. Phthalsäureanhydrid genau 1 Mol. Al₂Cl₆ zur quantitativen Durchführung der Reaktion erforderlich ist. Verf. gibt sodann genauere Angaben über die technische Darstellung der *o*-Benzoylbenzoesäure nach dem eingangs angeführten Verfahren. Die Ausbeute beträgt 95—97 Proz. der Theorie. (Ztschr. angew. Chem. 1906, 669.) *β*

Über die Konstitution des Morphins.

Von R. Pschorr.

Pschorr faßt die Ergebnisse seiner bisherigen Forschungen folgendermaßen zusammen: 1. Das Morphin ist ein Derivat des 3,6-Dioxyphenanthrylenoxyds:



2. An dieses Ringsystem ist der zweiwertige Komplex — CH₂.CH₂.N(CH₃) — ringförmig angegliedert. 3. Der Phenanthrenkern ist im Morphin hexahydriert, das alkoholische Hydroxyl sowie der stickstoffhaltige Ring gehören dem hydrierten Teil des Phenanthrenkerns an. 4. Die Analogie mit der Konstitution des Papaverins nach Goldschmidt macht es wahrscheinlich, daß auch im Morphin der stickstoffhaltige Ring sich in ähnlicher Stellung befindet. Die nächste Aufgabe der Morphinforschungen muß es sein, diesestellungsfrage zu entscheiden. (Pharm. Ges. Ber. 1906. 16, 74.) *s*

Die Chemie der Riechstoffe im Jahre 1905. Von P. Jeancard und C. Satie. (Rev. génér. pure et appliq. 1906, 117.)

Über die Ätherate des Brom- und Jodmagnesiums. I. Von B. N. Menschutkin. (Ztschr. anorg. Chem. 1906. 49, 34.)

Über die Einwirkung von Pyridin auf 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol. Von F. Reitzenstein und J. Rothschild. (Journ. prakt. Chem. 1906. 373, 257.)

Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterozyklische Verbindungen. XXIX. Über Dihydrazidchloride; XX. Über Dibenzoylhydrazidchlorid. Von R. Stollé. (Journ. prakt. Chem. 1906. 373, 277, 288.)

Zur Frage nach der Ersetzbarkeit des Äthoxyls durch Radikale. Eine Synthese von Acetalsäureestern und von homologen Äthoxyacrylsäuren. Von A. E. Tschitschibabin. (Journ. prakt. Chem. 1906. 373, 326.)

Die reaktive Wirkung des ungesättigten Stickstoffs. Von D. Vorländer. (Lieb. Ann. Chem. 1906. 345, 251.)

Darstellung von reinem Piperidin. Von Th. Wallis. (Lieb. Ann. Chem. 1906. 345, 277.)

Über Salze des Azobenzoltrimethylammoniums. Von A. Logothetis und A. J. Perold. (Lieb. Ann. Chem. 1906. 345, 303.)

Über Thioderivate aromatischer Aldehyde und Ketone und ihre Entschwefelung. Von W. Manchot und A. Zahn. (Lieb. Ann. Chem. 1906. 345, 315.)

Über die Konstitution der Nitrimine und über die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Phenylnitrosamin. (Lieb. Ann. Chem. 1906. 345, 363.)

Über die molekulare Umlagerung unsymmetrischer Diacyl-ψ-thioharnstoffe in isomere symmetrische Derivate. Von B. Johnson und G. S. Jamieson. (Amer. Chem. Journ. 1906, 297.)

Über die Bildung einiger Alkoholate gewisser Salze in methyl- und äthylalkoholischer Lösung. Von H. C. Jones und Le Roy Mc Master. (Amer. Chem. Journ. 1906, 316.)

Relativer Oxydationsbetrag von Ortho-, Meta- und Paraverbindungen. Von H. Bradshaw. (Amer. Chem. Journ. 1906, 326.)

Orthosulfaminbenzoesäure und verwandte Verbindungen. Von H. Bradshaw. (Amer. Chem. Journ. 1906, 335.)

Einige Derivate der Phenylglykokollorthosulfonsäure. Von H. Bradshaw. (Amer. Chem. Journ. 1906, 340.)

Über Derivate der Formhydroxamsäure und über die mögliche Existenz von Estern der Fulminsäure. II. Von H. C. Biddle. (Amer. Chem. Journ. 1906, 346.)

Aminoderivate von Mesoxalestern. Von R. S. Curtiss. (Amer. Chem. Journ. 1906, 354.)

Über Ketoalkohole der Gruppierung C₄. Von A. Kling. (Bull. Soc. Chim. 1906. 35, 209.)

Über einige neue, mit Hilfe von *n*-Valeriansäure erhaltliche Ketone. Von E. Layraud. (Bull. Soc. Chim. 1906. 35, 223.)

Abbau und Synthese des Buccocamphors (Diosphenols) C₁₀H₁₆O₂. Von F. W. Semmler und Mc Kenzie. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 1158.)

Über optisch aktive Verbindungen, die kein asymmetrisches Atom enthalten. Vorl. Mitt. Von M. Marckwald und R. Meth. (D. chem. Ges. Ber. 1906, 1171.)

4. Analytische Chemie.

Über die quantitative

Bestimmung des Arsens nach der Marsh'schen Methode.

von G. Bertrand und Z. Vámosy.

Die bisher zur Untersuchung der Genauigkeit dieser Methode ausgeführten Arbeiten haben zu abweichenden Ergebnissen geführt. Die von den Verf. zur Aufklärung dieser ungenügenden Übereinstimmung

angestellten Versuche ergaben die völlige Brauchbarkeit der Methode, wenn man das 1903 von dem einen der Verf. angewendete Operationsverfahren²⁾ benutzt, es dabei aber dahin abändert, daß man auf eine Länge von 40 cm erhitzt und ein Analysenrohr von 2 mm innerem Durchmesser gebraucht, wenigstens dann, wenn es sich um die Bestimmung von mehr als 0,01 g Arsen handelt, daß man das Gas bei seinem Austritt aus dem Apparat in einer Lösung von Silbernitrat wäscht, endlich daß man für die Lösung des Arsenringes statt der Salpetersäure eine Lösung von Natriumhypochlorit benutzt. (Ann. Chim. Phys. 1906. 8. Sér. 7, 523.) *d*

Zur Frage der chemischen Untersuchung des Kerosins.

Von K. Charitschkow.

In letzter Zeit ist bei der Konstatierung des Reinheitsgrades des Kerosins oder anderer Leichtöle die Alkaliprobe eingeschränkt worden, welche teils den Grad der Neutralisation, teils die Anwesenheit saurer Naphthaseifen oder auch anderer in den Kohlenwasserstoffen löslicher Verunreinigungen anzeigt. Die Untersuchungen von Dehnstedt und Geisler haben gezeigt, daß im Kerosin neutrale Schwefelsäureester vorhanden sein können, die sich bei der Reinigung des Kerosins bilden und in dasselbe übergehen. Diese Ergebnisse wurden erhalten mit Kerosin und Braunkohlenteer und mit Leichtöl und Naphtha, welche in Hamburg eingeführt wurden. Die Versuche Dehnstedts und Geislerts hat Verf. mit Kerosin der Charkower Lager, aus Grosny in Zisternen eingeführt, wiederholt und gefunden, daß die Mehrzahl der untersuchten Muster gebundene Schwefelsäure in Form von Estern enthält. Die größte Menge wurde in dem lange lagernden Kerosin gefunden. Die Dehnstedt-Geislersche Reaktion besteht in der Behandlung des Kerosins mit Anilin, wobei eine Trübung entsteht, durch in Kerosin unlösliches schwefelsaures Anilin. Bei des Verf. Versuchen ergab sich, daß bei Erhöhung der Proz. Säure beim Reinigen die Menge der Ester abnimmt, was aus folgenden Zahlen ersichtlich:

Säuremenge	Farbe des ger. Kerosins	Menge SO ₂ in 1 l
0,5	1,45	0,00227
0,6	2,15	0,00365
1,0	1,70	0,00067
2,0	—	0,00067

Die Anwesenheit von Schwefelsäureestern in Kerosin ist infolge der Bildung von schwefliger und Schwefelsäure, welche ein Verkohlen des Doctes bedingen, höchst unerwünscht. In welcher Form und wie die Schwefelsäureester entstehen, ist nach des Verf. Ansicht noch nicht erwiesen. Er macht darauf aufmerksam, daß auf dem europäischen Markte neuerdings auch Kerosin aus Limanaphtha gelangt, welches an und für sich bedeutende Mengen Schwefel enthält. Von einigen Analytikern ist darauf hingewiesen worden, daß die Bestimmung des Schwefels im Kerosin bei der Qualitätsbestimmung unerlässlich ist, denn schon geringer Schwefelgehalt kann die Leuchtkraft bedeutend herabsetzen. Zur Bestimmung von Schwefel sind viele Methoden vorgeschlagen worden, so von Mabori die Fällung der Schwefelverbindungen mit Sublimat. Eine einfache Methode ist folgende: Kerosin wird über metallischem Kalium destilliert; sind Schwefelverbindungen vorhanden, so wird Schwefelkalium gebildet, was leicht zu bestimmen ist. Verf. ist der Ansicht, daß der Schwefelgehalt auch bei der Beurteilung der Reinheit des Kerosins aus russischer Naphtha beachtet werden muß. Er hat einen Fall gehabt, wo 0,07 Proz. Schwefel im Kerosin vorhanden waren, das daher auch sehr schlecht brannte. Ebenso ist der Vorschlag Webers, bei der Gütebestimmung des Kerosins auch die ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu bestimmen, berechtigt, da diese mit roter Flamme ungenügend hell und fürs Auge unangenehm brennen. Hierüber soll später berichtet werden. (Westnik shirow. 1906. 7, 14.) *a*

Volumetrische Methode

zur Bestimmung der Harnsäure mittels titrierter Jodlösung.

Von A. Ronchèse.

100 ccm Harn werden mit 15 ccm Ammoniak und 15 g Ammoniumchlorid eine halbe Stunde stehen gelassen und dann die ausgefallene Harnsäure auf einem Filter mit einer Lösung gewaschen, die aus 150 ccm Ammoniak und 150 g Ammoniumchlorid auf 1 l Wasser besteht. Den dann mit 300 ccm Wasser aufgenommenen Niederschlag löst man mit verdünnter Essigsäure und fügt 20 ccm einer gesättigten Mischung von Kaliumbichromat und Borax hinzu. Aus einer Mohrschen Bürette wird dann mit $\frac{n}{10}$ -Jodlösung bis fast zu Ende titriert, einige ccm Stärkelösung zugesetzt und endlich tropfenweise bis zur vollständigen Blaufärbung der Lösung fertig titriert. Ist x die Anzahl der verbrauchten ccm der $\frac{n}{10}$ -Jodlösung, so ist die Menge der Harnsäure im Liter = $(x \times 0,084) + 0,01$. Die Methode gibt auch mit eiweißhaltigen Harnen gute Resultate. (Journ. Pharm. Chim. 1906. 6 Sér. 23, 326.) *9*

Eine neue Harnprobe auf Santonin.

Von Neuhaus.

Auf Zusatz einiger Tropfen Fehlingscher Lösung zu einigen ccm des zu untersuchenden Harns tritt nach Einnahme von Santonin eine

dunkelgrüne Farbe auf, bei weiterem Zusatze dunkelviolett-rote, auf Zusatz von Säure hellgrüne. Eine ähnliche Reaktion will Verf. im Harn nur nach Gebrauch von Rhabarber beobachtet haben, doch fehlte auch hier die Violettärfärbung. (D. med. Wochenschr. 1906. 32, 466.) *sp*

Über eine Morphinreaktion.

Von C. Reichard.

Die Formaldehydreaktion des Morphins ist zweifellos eine der vorzüglichsten Reaktionen dieses Alkaloids; sie wird gewöhnlich ausgeführt unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure. Noch besser ist, wie Verf. mitteilt, Zusatz einer Spur von Zinnchlorür. Die violette Färbung ist unbegrenzt stabil. Da Formaldehyd allein keine Färbung mit Morphin gibt, so läßt sich die äußerst scharfe Reaktion auch umgekehrt zum Nachweise kleinster Mengen Zinn verwenden. (Pharm. Zentralh. 1906. 47, 247.) *s*

Über die Reinigung von Zink und Salzsäure von Arsen. Von L. T. Thorne und E. H. Jeffers. (Analyst 1906, 101.)

Optische Bestimmung von Gemischen aus Saccharose und Raffinose. Von J. Pieraerts. (Ann. Pharm. 1906, 99.)

Über den Nachweis hydrolysierbarer Glykoside in Pflanzen durch Emulsion. Von Em. Bourquelot. (Journ. Pharm. Chim. 1906. 6. Sér. 23, 369.)

Bestimmung von Ammoniak in gebrauchten Kalkbrühen. Von H. R. Procter und D. Mc Candlish. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, 254.)

Über die Methoden der Quecksilberbestimmung im Urin. Von E. Bürgi. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 1906. 54, 439.)

5. Nahrungsmittelchemie.

Organeisweiß und Nahrungseisweiß.

Von U. Friedemann.

Es wurde versucht, mittelst der biologischen Methode die Frage zu entscheiden, ob im Hungerzustande und im Ernährungszustande andersartige Eiweißsubstanzen im Blutserum kreisen. Zu diesem Zwecke wurde derselbe Hund abwechselnd mehrwöchentlichen Hungerperioden und Ernährungsperioden (mit Pferdefleisch) unterworfen. Am Ende jeder Periode wurde ihm Blut entnommen, mit dessen Serum Kaninchen in steigenden Dosen immunisiert wurden. Die so gewonnenen Immungera wurden mit dem Hundeserum versetzt, die entstehenden Niederschläge abzentrifugiert; dann wurde geprüft, ob der Präzipitengehalt für das Serum des hungernden und gefütterten Hundes in gleicher Weise abgenommen hatte. Hochwertige Immunsera ließen hierbei gar keine Unterschiede erkennen, minder hochwertige zeigten zwar geringe Differenzen, doch ließen sich klar übersehbare Beziehungen auch hierbei nicht feststellen. (Arch. Hyg. 1906. 55, 323.) *sp*

Zur Bestimmung der Grenze der Gesundheitsschädlichkeit der schwefligen Säure in Nahrungsmitteln.

Von C. Jacobi und H. Walbaum.

Verf. weisen durch Versuche an Katzen und Menschen nach, daß freie schweflige Säure die lokalen Einwirkungen auf die Magenschleimhaut und die daraus hervorgehenden Symptome in weit größerer Verdünnung bewirkt als ionisierte. Die Bedingungen für die Bildung freier schwefliger Säure im Mageninhalt scheinen ihnen aber gegeben. (Trotzdem geben sie bei ihren mit freier schwefliger Säure angestellten Versuchen, um die Ionisierung durch Einwirkung des alkalisch reagierenden Speichels zu vermeiden, noch 0,2-proz. Salzsäure zu.) Fast vollständige Überführung in freie schweflige Säure erleiden nicht nur schweflige Säure Salze, sondern auch z. B. die Glykoseverbindung (hier ist dies aber nur bei Destillation mit Salzsäure nachgewiesen), und nur die aldehydschweflige Säure ist beständiger. Verf. halten daher die vom Preussischen Kultus- und Handelsministerium für geschwefelte Nahrungsmittel zugelassene Menge von 100 mg gebundener schwefliger Säure auf 100 g für zu hoch und überhaupt die Festsetzung einer Grenzzahl für unsicher, wollen vielmehr jede Behandlung der Ware mit Schwefel oder schwefliger Säure verboten und nur eine solche der Gefäße vor der Beschickung zugelassen sehen. (Arch. experiment. Pathol. 1906. 54, 421.) *sp*

Beiträge zur refraktometrischen Bieranalyse.

Von E. Ackermann und F. Toggenburg.

Zweck der Arbeit war, in Erfahrung zu bringen, ob ein in die refraktometrischen Verfahren nicht eingearbeiteter Chemiker sofort brauchbare Resultate zu erhalten imstande ist und dies speziell bei der Anwendung der Ackermann-Renardschen Rechenscheibe³⁾. Als Analysenmaterial dienten 22 Biere der verschiedensten Herkunft. Zum Vergleich wurden auch die Werte mittels des spezifischen Gewichts bestimmt. Außerdem wurde das entalkoholte Bier und das Alkoholdestillat refraktometriert. Es ergab sich, worauf schon Ackermann und von Spindler hingewiesen, daß die durch Berechnung aus den Refraktionswerten des Bieres und des Alkoholdestillates erhaltenen Refraktionszahlen des alkoholfreien Bieres höher (bis 0,4 Proz.) ausfallen als diejenigen, die man durch refraktometrische Messungen des eingedampften Bieres erhält. Die größeren Fehler treten stets bei

²⁾ Ann. Chim. Phys. 1903. 7. Sér. 29, 242.

³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1905, 49.

dunklen Bieren auf. Die Verf. führen dies hauptsächlich auf die durch die erschwerte Ablesung bei dunklen Bieren stärker auftretenden Fehler zurück. Fehler können auch hauptsächlich bei Beginn der Untersuchung dadurch entstehen, daß zwar die Flüssigkeit die vorgeschriebene Temperatur von 17,5° aufweist, dagegen das Refraktionsprisma dieselbe noch nicht angenommen hat. Des weiteren geben Verf. eine einfachere Berechnung der Extraktzahlen mit einer dazugehörigen Tabelle an. Dem von H. Matthes⁴⁾ gemachten Vorwurfe, daß durch die Ackermannsche Schnellmethode bei abnormer Zusammensetzung der Biere unbedingt falsche Werte erhalten werden, stellen die Verf. entgegen, daß in solchen Fällen auch die bis jetzt benutzte Methode, das Extrakt aus dem spezifischen Gewicht des entgeisteten Bieres der Tabelle von Windisch zu entnehmen, theoretisch nicht einwandfrei sei. Auf Grund der erhaltenen Resultate stellen die Verf. ihre refraktometrischen Methoden der Extraktbestimmung für Bier denjenigen der Vereinbarungen an die Seite und glauben bewiesen zu haben, daß diese Methode auch für die mit der Handhabung des Eintauchrefraktometers bisher nicht vertrauten Chemiker sofort gute Resultate ergibt. (Ztschr. ges. Brauw. 1906. 29, 145.) ϱ

Über den Kohlensäuregehalt des Bieres.

Von Dömens.

Um zu konstatieren, wie stark sich der Kohlensäuregehalt des Bieres bei längerem Stehen im Trinkglase vermindert, wurde die Bestimmung der Kohlensäure nach der Methode von Langer und Schulze vorgenommen, direkt in der Flasche und zwar nach dem Ausgießen und längerem Stehen. Es wurde gefunden: bei hellem Flaschenbier direkt von der Flasche (Temp. 7°) 0,368 Proz., nach 25 Min. langem Stehen (9°) 0,285 Proz., nach 1 Std. langem Stehen im Deckelglas (11°) 0,265 Proz., bei dunklem Flaschenbier, direkt der Flasche entnommen 0,363 Proz., nach einstündigem Stehen im Deckelglas (11°) 0,267 Proz. Münchener Weißbier direkt von der Flasche (7°) 0,604 Proz., nach 1/2 Std. langem Stehen in offenem Glase (10°) 0,32 Proz. Wie groß der Unterschied im Kohlensäuregehalt ist zwischen frischem Anstich und 3 Std. nach dem Anzapfen, ergibt sich aus folgenden Zahlen: Dunkles Bier direkt nach dem Anzapfen 0,278 Proz. Kohlensäure, nach 3 Std. 0,217 Proz. Läßt man das Bier beim Einschenken vorsichtig an der Glaswandung herunterlaufen, so erhält das Bier zwar keine schöne Blume, behält jedoch die Kohlensäure besser zurück, wie nachstehende Zahlen beweisen. Ohne Schaumbildung eingegossen 0,347 Proz., mit schöner Schaumbildung eingegossen 0,241 Proz. Kohlensäure. Ob das Bier im Deckelglas oder im offenen Gefäß steht, scheint gleichfalls nicht ganz gleichgültig zu sein. Offenes Glas 0,25 Proz., Deckelglas 0,265 Proz. Kohlensäure. (11. Jahresbericht der Lehr- und Versuchsanstalt für Brauerei in München 1904/05.) ϱ

Die „Sal“-Methode zur Fettbestimmung in der Milch.

Von M. Winckel.

Vergleichungen der neuen Gerberschen Sal-Methode mit der früheren Acid-Methode ergaben nur in seltenen Fällen eine Differenz von 0,05 Proz. Sie hat den Vorzug, daß sie bei allen, auch den fettärmsten Milchsorten anwendbar, kürzer in der Arbeitsdauer und bequemer in der Handhabung ist. (Pharm. Ztg. 1906. 51, 341.) s

Über den Alkoholgehalt des Brotes.

Von O. Pohl.

Es ist bekannt, daß sich bei der Teiggärung des Brotes nicht unbedeutende Mengen Alkohol bilden. Balas fand 0,2—0,4 Proz. in frischem Brote. Verf. erhielt als Ergebnis einer neuerlichen Untersuchung 0,075 g Alkohol auf 100 g Brot. (Ztschr. angew. Chem. 1906, 669.) β

Eikonserven und Eisurrogate.

Von A. Beythien und L. Waters.

Zwei Proben getrocknetes Eigelb von unzweifelhafter Reinheit zeigten folgende Zusammensetzung: Wasser 4,94—6,52 Proz.; die Trockensubstanz enthielt 36,02—38,57 Proz. Stickstoffsubstanz, 55,21 bis 56,8 Proz. Ätherextrakt mit einer Jodzahl von 74,45—74,75; 3,30 bis 5,33 Proz. Mineralstoffe, 2,41—2,70 Proz. Gesamtphosphorsäure und 1,58—1,69 Proz. Lecithinphosphorsäure. Die eine Probe Eigelb zeigte selbst nach 5-jähriger Aufbewahrung einen angenehmen Geruch und Geschmack und hatte nach dieser Zeit auch in ihrer Zusammensetzung keine nennenswerte Veränderung erlitten. Im Gegensatz zu diesen reinen Präparaten enthielt ein im Handel befindliches Eipulver, das als garantiert rein bezeichnet war, in der Trockensubstanz 74,85 Proz. Stickstoffsubstanz, 11,23 Proz. Ätherextrakt mit einer Jodzahl von 70,45; 4,68 Proz. Asche, 1,27 Proz. Gesamtphosphorsäure und 0,32 Proz. Lecithinphosphorsäure. Außerdem war das fragliche Produkt, welches nur aus 1/5 Eigelb bzw. 1/3 Gesamteissubstanz bestehen kann und das noch einen fremden Proteinstoff enthalten muß, mit einem Teerfarbstoff künstlich gefärbt. Noch als weit geringere Produkte wie das Eipulver sind die mit der Aufschrift „Wirklicher Ersatz für frische Eier“ bzw. „Getrocknetes Speise-Ei“ versehenen Vogeleys „Ovon“ und „Ovumin“ zu bezeichnen, denn diese Präparate bestehen im wesentlichen aus

künstlich gelb gefärbter Maisstärke und enthalten höchstens 3—4 Proz. Eigelb. Ein „Lacto Eipulver“ dürfte etwa 6 Proz. Eigelb enthalten und besteht der Hauptsache nach aus einem fremden stickstoffhaltigen Körper, und zwar wahrscheinlich aus Casein. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1906. 11, 272) st

Neues Verfahren zur Entdeckung von Fluor in Nahrungsmitteln. Von J. Ville und E. Derrien. (Bull. Soc. Chim. 1906. 35, 239.)

Über die Verwendung von Konservierungsmitteln bei Nahrungsmitteln. Von H. W. Wiley. (Amer. Journ. Pharm. 1906, 153.)

6. Agrikulturchemie.

Über die Düngewirkung von gedämpftem Thomasmehl.

Von O. Böttcher.

Bereits im Jahre 1903 tauchte ein neues Thomasmehl auf, das nach einem von Schulte-Steinberg erfundenen Verfahren aus der bekannten Schlacke nicht wie bisher durch Mahlen hergestellt wird, sondern dadurch, daß man die Schlacke mehrere Stunden einem hohen Dampfdruck (8—9 at) aussetzt, wodurch dieselbe zum größten Teil zu einem feinen Pulver zerfällt. Die Wirksamkeit des gedämpften Thomasmehles sollte nach den Angaben des Erfinders eine bessere als die des gemahlene Thomasmehles sein, so daß es wünschenswert erschien, entsprechende Versuche anzustellen. Aus den vom Verf. ausgeführten Vegetationsversuchen geht klar hervor, daß, wie schon Versuche von Haselhoff gezeigt haben, auch die Phosphorsäure im gedämpften Thomasmehl bereits im ersten Jahre selbst bei später Anwendung im Frühjahr noch gut zur Wirkung kommt, daß das gedämpfte Thomasmehl aber auf keinen Fall einen höheren Düngewert besitzt als das gemahlene Thomasmehl. Auch die ausgeführten Felddüngungsversuche ergaben eine gute Wirkung des gedämpften Produktes. (D. landw. Presse 1906. 33, 231.) ω

Calciumcyanamid und Calciumnitrat, zwei neue aus dem atmosphärischen Stickstoff gewonnene Düngemittel und Ergebnisse ihrer Anwendung.

Von H. v. Feilitzen.

Verf. bespricht zunächst die Salpetervorkommen, dann die bekannten Versuche zur Nutzbarmachung des Luftstickstoffs. Mit dem norwegischen Kalksalpeter sind in den letzten zwei Jahren in Schweden und Norwegen mehrere Versuche angestellt worden, die sehr günstige Ergebnisse geliefert haben. Im Frühjahr erhielt auch der schwedische Moorkulturverein 500 kg Kalksalpeter zu Versuchszwecken. Das Salz war sehr hygroskopisch und zerfloß schon beinahe beim Ausstreuen zwischen den Fingern. Die Analyse ergab 11,53 Proz. Stickstoff, wovon 0,01 Proz. als Nitrit und das übrige als Nitrat. Die Versuche haben ergeben, daß die Stickstoffwirkung des Kalksalpeters derjenigen des Chilisalpeters völlig gleich ist. (Österr. Moortztschr. 1906. 7, 38.) g

Die Erfinder haben sich, wie in unserem ausführlichen Bericht (Chem.-Ztg. 1905, 1264) hervorgeht, durch Verwendung des trocknen basischen Calciumnitrats mit Erfolg bemüht, diesen Übelstand zu vermeiden. D. Red.

Können die Milchsäurebakterien einen konservierenden Einfluß auf den Stalldünger ausüben?

Von Chr. Barthel.

Nachdem festgestellt, daß das typische Milchsäurebakterium nicht nur in frischem Kuhkot konstant vorkommt, sondern daß es auch bei unverringter Virulenz in altem Stalldünger in der Düngerstätte zu finden ist, faßte Verf. die Idee, daß man durch Aktivierung der Milchsäurebakterien im Stalldünger auf irgend eine Weise Nutzen ziehen könne. Es sollte durch eine vermehrte Milchsäurebildung ein Teil des im Dünger gebildeten Ammoniaks gebunden werden. Entsprechend ausgeführte Versuche unter Zusatz von sogen. „Säurewecker“ ergaben, daß durch die von den Milchsäurebakterien hervorgerufene Gärung im Dünger ohne Zweifel Ammoniak gebunden wird, wodurch die Milchsäurebakterien also einen konservierenden Einfluß auf den Dünger ausüben. Die bakteriologischen Untersuchungen zeigten, daß die zugesetzten Milchsäurebakterien im Dünger sich bei unveränderter Lebenskraft erhalten hatten. Verf. stellt weitere Versuche über diese Frage an. (D. landw. Presse 1906. 33, 212) ω

Über die Verdaulichkeit und den Nährwert der Rohfaser.

Von E. Schulze.

Über die Verdaulichkeit und den Nährwert der Rohfaser sind die Ansichten der Autoren seit Jahren auseinander gegangen. Verf. bespricht die über diese Frage angestellten Versuche und zieht daraus den Schluß, daß der durch die verdaute Rohfaser im Körper hervorgerufene Nähreffekt ohne Zweifel je nach den Umständen schwankt. Es wird daher nicht gelingen, für das Verhältnis, in welchem dieser Nähreffekt zu demjenigen des Stärkemehles und anderer stickstoffreicher Extraktstoffe steht, einen zutreffenden und allgemein gültigen Zahlenausdruck zu finden. Das ist unbequem für Fütterberechnungen, die man nach dem bisher üblichen Verfahren ausführt, ist aber gleichgültig, wenn

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1906, 101.

man nach Kellners Vorschlage bei der Wertschätzung der Futtermittel nicht den Gehalt der letzteren an verdaulichen Nährstoffen, sondern ihre durch den Versuch ermittelte Leistung zur Grundlage macht. (D. landw. Presse 1906. 33, 241.) *w*

Der Einfluß der Bodenbakterien auf das Löslichmachen der Phosphorsäure aus verschiedenen Phosphaten.

Von A. Koch und Ed. Kröber.

Da die bisherigen Untersuchungen die Frage weder erschöpfend behandeln, noch ein klares, eindeutiges Bild der bakteriologischen und chemischen Verhältnisse geben, unterzogen die Verf. diese Frage einer umfassenden Nachprüfung und dehnten die Untersuchungen auf eine größere Anzahl nicht wasserlöslicher Phosphate aus, deren Wert als Phosphorsäurequelle für die Pflanzen erfahrungsmäßig verschieden war. Diese Versuche haben gezeigt: 1. Daß die Bakterien durch Säurebildung wasserunlösliche Phosphate wasserlöslich machen. In Gegenwart solcher Substanzen, welche, wie kohlensaurer Kalk, Ätzkalk, Magnesiumcarbonat, Ammoniak, von schwachen Säuren leichter angegriffen werden, wird die von den Bakterien gebildete Säure zunächst zur Bindung dieser Stoffe verwendet, Phosphorsäure also erst nach Neutralisation genannter Körper löslich gemacht. 2. Das Löslichwerden der Phosphorsäure durch Bakterientätigkeit ist ein viel einfacherer Vorgang als Stoklasa meint, indem es hauptsächlich nur auf die chemische Einwirkung der durch die Bakterien gebildeten Säuren ankommt. 3. Die Bakterien wirken auf alle Phosphate ein; jedoch ist der Grad der Einwirkung je nach der Konstitution der vorliegenden Phosphorsäureverbindung verschieden. 4. Beim Thomasmehl wird nach Bindung der alkalisch reagierenden Bestandteile durch die Säuren die Phosphorsäure sehr rasch gelöst. 5. Zur Lösung der Phosphate ist eine große Säuremenge notwendig, jedenfalls weit mehr als der einfachen chemischen Umsetzungsgleichung entsprechen würde. 6. Die bessere Wirkung des Knochenmehls in humusreichen Böden erklärt sich nicht nur durch die aufschließende Wirkung der Humus- und Kohlensäure des Bodens, sondern auch durch die lebhaftere Tätigkeit säurebildender Bakterien in solchen Bodenarten. Bei Zusatz von Kalk (CaO oder CaCO_3) wird die Phosphorsäurelöslichkeit stark beeinträchtigt, da die Säuren sich auch hier zunächst mit den chemisch leichter reagierenden Kalkverbindungen umsetzen. Hierdurch werden manche Widersprüche der älteren Literatur aufgeklärt. 7. Der Einfluß der verschiedenen Stickstoffquellen als Nahrung für die Bakterien, sowie die Einwirkung verschiedener Salze auf die Löslichkeit der Phosphorsäure wird noch weiter von den Verf. geprüft werden. (Fühlings landw. Ztg. 1906. 55, 225.) *w*

Pflanzenhaare als Organe der Stickstoffassimilation.

Von Jamieson.

Verf. berichtet in seinem Jahrbuch von einer Entdeckung, die, wenn sie sich bestätigt, alles über den Haufen wirft, was bisher über die Stickstoffaufnahme der Pflanzen gefunden wurde. Verf. verwirft so gut wie ganz die jetzt in Geltung stehende Vorstellung der Assimilation des freien Stickstoffs durch Mikroben in den Wurzelknöllchen der Leguminosen. Die Mikroben leben nach ihm nur sekundär auf den anderweitig mit Eiweiß gefüllten knöllchenartigen Organen. Verf. geht aus von der Anatomie des Pflanzenhaares und weist darauf hin, wie unsere jetzigen Vorstellungen von den Funktionen desselben noch zu keiner befriedigenden Anschauung geführt hätten. Sodann wird auf die Dicke der Zellhäute des Blattgewebes aufmerksam gemacht, die dasselbe zum Gasaustausch wenig geeignet erscheinen lasse, wovon aber das Pflanzenhaar eine Ausnahme mache, das als ein zartes Gewebe auch dünnwandig sei. Die Haare werden nach drei verschiedenen Methoden auf ihren Eiweißgehalt untersucht und zwar in den verschiedenen Wachstumsstadien. Als Versuchspflanzen dienten Ackerspörgel, Brennessel, Pferdebohne, Wicke, Turnips, Gerste usw. Verf. hält seine Theorie der Stickstoffassimilation für erwiesen. Die Gramineen sind nach seiner Ansicht schlechte Stickstoffassimilatoren, eine Folgerung, die mit den bisherigen Erfahrungen übereinstimmt. Jedenfalls bedürfen diese Untersuchungen noch der Bestätigung. (D. landw. Presse 1906. 33, 242.) *w*

Getreidekontrollmappe.

Von J. Brand.

Hat man Gerste, Malz usw. auf äußere Beschaffenheit zu prüfen, um Vorhandensein von Schimmel, Käferfraß, Braunspeizigkeit, Verletzungen usw. festzustellen, so breitet man das zu untersuchende Material auf einer Fläche aus und sucht durch wiederholtes Wenden der Körner diese möglichst von allen Seiten zu betrachten. Aber trotz wiederholtem Schütteln und Wenden hat man nicht die Sicherheit, daß sämtliche Körner auf beiden Seiten zur Betrachtung kommen. Um diesem Mangel abzuwehren, dient die Kontrollmappe. Diese besteht aus zwei mit Stoff gefütterten Metallplatten nach Art von Mappendeckeln, welche sich in einem zu einer Röhre erweiterten Rückenscharnier um 180° drehen lassen. Auf einer Seite der geöffneten Mappe wird das zu untersuchende Getreide flach ausgebreitet (ein Quantum von etwa 500—600 Körnern). Nach einer genauen Augenscheinahme, eventuell unter Ausscheidung der zu beanstandenden Körner, wird die Mappe ge-

schlossen und um ihren Rücken gedreht. Da durch beide Deckel die Körner so gepreßt liegen, daß sie sich nicht im geringsten bewegen können, ergibt sich, daß beim nunmehrigen Öffnen des Deckels, der zuerst die Unterlage der Körner bildete, der Beschauer nun von sämtlichen Körnern die frühere Rückseite zur Betrachtung bekommt. Nach beendeter Prüfung läßt man die Körner in das rückwärtige Röhrenscharnier fallen, von wo aus sie bequem ohne Streuung in das Mustersäckchen usw. gefüllt werden können. Der Apparat gestattet in wenigen Minuten mit absoluter Sicherheit die Besichtigung aller Körner von beiden Seiten, was bei der sonst üblichen primitiven Art des Ausschens selbst bei großem Aufwand von Zeit nicht möglich war. Der Apparat, zum D. R. G. M. angemeldet, wird von der Firma O. Reinig-München ausgeführt. (Ztschr. ges. Brauw. 1906. 29, 185.) *q*

Keimproben mit verschiedenen Keimapparaten.

Von Dömens.

Sechs Gerstensorten wurden auf Keimungsenergie und Keimfähigkeit unter gleichzeitiger Benutzung der Keimapparate von Schönfeld, Aubry, Sameit, Schönjahn, Reinke, Hoffmann und Nobbe geprüft. Wie aus der tabellarischen Zusammenstellung ersichtlich, ergaben alle Apparate mit Ausnahme des Sameitschen, durch welchen meist niedrigere Keimzahlen als mit den anderen Apparaten erhalten wurden, brauchbare Resultate. Bei der Frage nach dem praktischsten und empfehlenswertesten Keimapparat kommt sehr in Betracht, daß der Schönjahn'sche Apparat nur einen Keimversuch zu 100 Körnern aufnehmen kann, während mit dem Schönfeld'schen Apparat 4, mit dem Aubry'schen sogar 10 und noch mehr Versuche zu je 500 Körnern durchgeführt werden können. In der Handhabung ist der Aubry'sche Apparat entschieden der einfachste und sicherste, so daß dieser Apparat immer noch als der empfehlenswerteste von allen bezeichnet werden muß. (11. Jahresber. der Lehr- und Versuchsanstalt für Brauer in München 1904/05.) *p*

7. Pharmazie. Pharmakognosie.

Zur Arzneiwirkung der Pflanzen und ihrer wirksamen Prinzipien.

Von E. Perrot.

Die Isolierung der sogen. wirksamen Prinzipien aus den Arzneipflanzen und deren Anwendung anstelle dieser entspricht insofern nicht den Erwartungen, als alle so gewonnenen Körper in ihrer Wirkung mit den Pflanzen selbst nicht völlig identisch sind. Es ist danach erstrebenswert, solche Extrakte herzustellen, die genau dosierbar sind und alle Bestandteile der Pflanze in völlig unveränderter Form enthalten. Dies kann gelingen, wenn alle modernen chemischen und biologischen Mittel benutzt werden. Dazu gehört vor allem, daß vor der Extraktion die in den Pflanzen vorhandenen Enzyme, die Veränderungen bei Berührung mit der Luft oder beim Trocknen usw. hervorrufen können, durch siedenden Alkohol zerstört werden. So konnte aus der Kolanuß ein Extrakt gewonnen werden, das sich schon äußerlich durch seine helle Farbe durchaus von allen bisher bekannten Präparaten unterscheidet. Freies Kaffein findet sich darin nur spurenweise; erst nach Behandlung mit spaltenden Mitteln können 8—9 Proz. davon nachgewiesen werden, die sich offenbar vorher in Form eines Glykosids, des Kolanins, befanden. Ferner wurde in dem neuen Extrakt in geringer Menge ein kaffeinfreier phenolartiger Körper, Kolatin, nachgewiesen, der noch physiologisch untersucht werden soll. (Bull. gén. de Thérap. 1906. 151, 447.) *sp*

Zusammensetzung von Salben für die Tropen.

Die British Medical Association hat über die Zusammensetzung von Salben, die zur Verwendung in Tropenländern bestimmt sind, folgende Bemerkung veröffentlicht: Da Schmalz, Mandelöl und Walrat im Tropenklima leicht ranzig werden, so ist die Verwendung dieser Stoffe bei der Herstellung von Salben für die Tropen zu vermeiden, und sie sind, soweit möglich, zu ersetzen durch weiches Paraffin unter Zusatz von 10 Proz. hartem Paraffin oder durch gereinigtes Lanolin. Zu gelber Quecksilbersalbe ist weißes Paraffin in Verwendung zu bringen. (Nachr. f. Handel u. Ind. n. Daily Consular a. Trade Reports.) *ξ*

Neue Reaktion des Dorschlebertrans.

Von S. Vreven.

Verf. mischt etwa 5 ccm Dorschlebertran mit 5 ccm Äther (off.), fällt mit 25 ccm Alkohol (92—98°) und läßt absetzen. Die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit wird in eine weiße flache Schale gegossen und tropfenweise rauchende Salpetersäure (1,48) dazu gegeben. Es entsteht eine bald wieder verschwindende, schön himmelblaue Färbung. (Ann. Pharm. 1906, 97.) *9*

Zur Wertbestimmung des Glycerins.

Von O. Schmatolla.

10 ccm Glycerin, die den Boden eines Bechergläschen in etwa 1 cm hoher Schicht bedecken, mit einigen Tropfen Schwefelwasserstoffwasser versetzt, dürfen von der Seite betrachtet, keinerlei Veränderung zeigen. *8*

Jodella.

Von Aufrecht.

Jodella ist der geschützte Name für von Lahusen-Bremen in den Handel gebrachten Jodeisen-Lebertran. Das dunkelgelbe klare Öl hält die Prüfungen, welche das Deutsche Arzneibuch IV für Lebertran vorschreibt. Es enthält ferner, übereinstimmend mit der Angabe des Fabrikanten, 0,2 Proz. Jodeisen. (Pharm. Ztg. 1906. 51, 342.) s

Styptogen.

Von J. Kochs.

Wird von J. D. Riedel-Berlin als lokales Hämostatikum in Tuben in den Handel gebracht. Es besteht aus rund 80 Proz. Kaliumpermananat, 60 Proz. Vaseline und 10 Proz. Kieselgur. (Apoth.-Ztg. 1906. 21, 296.) s

Liquor cresolis compositus. Von Ch. H. La Wall und E. Fullerton Cook. (Amer. Journ. Pharm. 1906, 169.)

Zur Untersuchung von gelbem Wachs. Von P. Bohrisch und R. Richter. (Pharm. Zentralh. 1906. 47, 270.)

Über ein lösliches Theobrominderivat: Lithiumtheobromin. Von E. Dumesnil. (Journ. Pharm. Chim. 1906. 6. Sér. 23, 326.)

8. Physiologische, medizinische Chemie.

Zur Frage der Wirkung verdünnter Salzsäure auf Eiweißkörper.

Von Ed. J. Swirlowski.

Zu den Untersuchungen wurde benutzt: natives Eiweiß-Pferdehämoglobin, zweimal umkristallisiert; koagulierte Eiweißalbumin und Globulin aus dem Pferdeblutserum; Albumose erhalten aus dem Pepton-Witte; Milchcasein und Gelatine als Produkt der Hydrolyse albuminoiden Collagens. Die Resultate der Untersuchungen werden in folgender Weise zusammengefaßt: Bei anhaltender Einwirkung von 0,5-proz. Salzsäure auf diese Eiweißkörper bei 36—38° unter Bedingungen, welche die Fäulnis und Tätigkeit proteolytischer Enzyme ausschließen, wird in mehr oder weniger großen Mengen eine hydrolytische Abspaltung vollzogen, welche im allgemeinen auch bei der Hydrolyse dieses Eiweißes durch Pepsin bei Gegenwart von 0,5-proz. Salzsäure beobachtet wird, indem z. B. Monoaminosäuren auftreten. Bei einer 160 tägigen Einwirkung der Salzsäure auf die koagulierten Albumine und Globuline des Pferdeblutserums war die Menge der Zerfallprodukte des Typus der Monoamidosäuren so groß, daß ihr Stickstoffgehalt etwa 20 Proz. des Gesamtstickstoffs der hydrolysierten Lösung betrug. Pferdehämoglobin ergab etwa 35 Proz. Monoaminosäuren. Die hydrolytische Abspaltung der Eiweißkörper durch 0,5-proz. Salzsäure vollzieht sich bedeutend schneller bei Gegenwart von Pepsin. Für die Wirkung der 0,5-proz. Salzsäure auf Eiweißkörper ist unter anderem der Umstand charakteristisch, daß bei dieser Hydrolyse Verbindungen oder Kombinationen mit Monoaminosäuren hervorgehen, welche nicht oder nur wenig von Phosphorwolframsäure gefällt werden und beim Kochen mit 20 Proz. Schwefelsäure oder Salzsäure sehr leicht freie Monoaminosäuren abspalten. Die hydrolytische Wirkung der 0,5-proz. Salzsäure äußert sich verschieden intensiv: bei 150-tägiger Einwirkung auf Gelatine wird keine freie Monoaminosäure gebildet, die Zerfallprodukte der Stickstoffsubstanzen werden garnicht oder nur wenig von Phosphorwolframsäure gefällt und Monoaminosäuren konnten nicht nachgewiesen werden. Das Trocknen der koagulierten Eiweiße fördert die Lösung in 0,5-proz. Salzsäure. Bei Peptonverdauung der Eiweißkörper bei Gegenwart von Salzsäure ist die letztere ein selbständiges hydrolytisches Agens, wobei die hydrolytische Tätigkeit in dem Fermentationsprozeß durch das Ferment als Katalysator in hohem Maße beschleunigt wird. (Dissert. Dorpat 1906.) a

Über den Ursprung der Antikörper Präzipitine und Agglutinine.

Von H. Kraus und J. Schiffmann.

Versuche an Kaninchen, denen Pferdeserum auf verschiedenen Wegen injiziert wurde, zeigten, daß im Gegensatz zu den bakteriziden Antikörpern die Präzipitine und Agglutinine nicht in den Organen, sondern ausschließlich im Gefäßsystem gebildet werden. Es könnte noch angenommen werden, daß in den Organen Vorstufen dieser Antikörper, nach Art der Profermente, entstehen; doch hat sich auch hierfür kein Anhaltspunkt ergeben. (Ann. de l'Institut Pasteur 1906. 20, 225.) sp

Experimentelle Studien über die Wirkung von Tuberkelbazillenpräparaten auf den tuberkulös erkrankten Organismus.

Von A. Wassermann und C. Bruck.

Man hat bei der Wirkung des Tuberkulins und anderer Präparate aus Tuberkelbazillen die Allgemeinreaktion, die sich in Temperaturerhöhung zu erkennen gibt, und die örtliche zu unterscheiden, die sich in Durchtränkung mit Körperflüssigkeit und Durchsetzung mit den beweglichen Zellen des Blutes, infolge davon dann in Erweichung und Einschmelzung des kranken Gewebes äußert. Der Umstand, daß diese lokale Reaktion nach den sehr kleinen Mengen Tuberkulin, die man anzuwenden pflegt, eintritt, läßt voraussetzen, daß in dem erkrankten Gewebe eine spezifische Anziehung gegenüber dem Tuberkulin besteht; eine solche ist nur erklärlich durch die Existenz von Antikörpern

(Ambozeptoren), und deren Bildung kann wieder nur ausgelöst werden durch das an sich ja wahrscheinliche Auftreten von tuberkulinartigen Stoffen. Durch die Methode der Komplementbindung konnten die Verf. in der Tat nachweisen, daß beide Körperarten sich in den erkrankten Geweben befinden. Im kreisenden Blute konnten die Antikörper bei nicht spezifisch behandelten tuberkulösen Menschen nicht aufgefunden werden, wohl aber nach der Behandlung mit Tuberkulin. Solange nun die Antikörper im Blute kreisen, bringt neue Tuberkulinzufuhr die bekannte Temperaturerhöhung nicht hervor, weil dann die Bindung gleich im Blute erfolgt und die örtliche Reaktion nicht zustande kommen kann. Die Untersuchung tuberkulöser Rinder ergab bei diesen wiederholt auch ohne vorangehende Tuberkulinbehandlung Antikörper im Serum. In solchen Fällen und namentlich auch in solchen, wo die Tiere für den Import absichtlich durch eine vorherige Injektion von Tuberkulin abgestumpft wurden, kann die hier verwendete Methode des Ambozeptornachweises durch die Komplementbindung vielleicht auch von praktischer Bedeutung werden. (D. med. Wochenschr. 1906. 32, 449.) sp

Der Kaliumgehalt des menschlichen Harns bei wechselnden Zirkulationsverhältnissen in der Niere.

Von F. Wohlwill.

Sowohl bei Kranken mit orthostatischer Albuminurie als bei solchen mit Herzinsuffizienz bedingt aufrechte Stellung gegenüber der liegenden eine Vermehrung des Kaliumgehaltes, besonders auch im Verhältnis zur Gesamtkonzentration. (Arch. experiment. Pathol. 1906. 54, 389.) sp

Über die Wirkung des Chinins auf den Blutfarbstoff.

Von H. Marx.

Konzentrierte Chininsalzlösungen verändern den Blutfarbstoff so, daß ein bereits von Binz erwähntes breites Absorptionsband im Rot neben den Oxyhämoglobinstreifen, bei Verwendung von Acethämin ohne diese auftritt. Ferner bilden sich in solchen Chininsalzlösungen makroskopisch sichtbare braungoldige Kristalle von zeltartigen und ähnlichen Formen bzw. Konglomerate schlechter ausgebildeter Kriställchen. Das erwähnte Absorptionsband liegt zwischen den Frauenhoferschen Linien C und D bei $\lambda = 628-596$. Bei Wellenlänge 509 beginnt eine absolute Verdunkelung. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 1906. 54, 460.) sp

Mitteilung über ein Toxin, das von Aspergillus fumigatus produziert wird.

Von E. Bodin und L. Gautier.

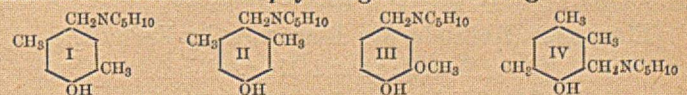
Während nach den bisherigen Angaben in den Kulturen des genannten Aspergillus kein Giftstoff gebildet wird, erhielten Verf. regelmäßig einen solchen in Kulturen, die außer der Stickstoffquelle (Pepton) ein Kohlenhydrat, Glykose oder dergl., enthielten. Das Gift wirkt auf das Nervensystem krampferregend. Zwischen der Empfänglichkeit der Versuchstiere für die Infektion mit Aspergillussporen und der Empfindlichkeit für den Giftstoff besteht keine Beziehung, vielmehr verschiedentlich ein ausgesprochener Gegensatz. Versuche, die Natur der Giftsubstanz festzustellen, blieben erfolglos. (Ann. de l'Institut Pasteur 1906. 20, 209.)

Die letzterwähnten Versuche beziehen sich nur auf Nachweis von Substanzen nach Art der komplexen Bakterientoxine. Der nahegelegende Versuch, ob es sich nicht um Wirkung von Ammoniak oder anderen flüchtigen Basen handele, wurde nicht angestellt. sp

Kondensationsprodukte organischer Basen mit substituierten Oxybenzylbromiden.

Von K. Auwers und L. Dombrowski.

Die Verf. ließen durch H. Hildebrandt vier Basen nachstehender Konstitution hinsichtlich ihrer physiologischen Wirkung näher untersuchen:



Während Base I nach dem Typus des *p*-Thymotinpiperidids und Carvarylperidids aufgebaut ist, liegen bei II und III Basen vor von einer Konfiguration eines Benzolringes, die in den bisher untersuchten Basen keine Analogie hat. Es sind nämlich bei Base II beide Orthostellungen zum Hydroxyl unbesetzt, bei Base III eine Orthostellung zum Hydroxyl unbesetzt und außerdem beide dem Methylpiperidinreste benachbarte Metastellungen. Bei Base IV endlich ist die *o*- und *m*-Stellung zum Hydroxyl durch je ein Methyl besetzt. Base IV erwies sich als physiologisch unwirksam; selbst 0,02 g, in Ol. oliv. gelöst, einer weißen Maus injiziert, zeigten keine Wirkung. Dagegen zeigte Base I bereits in einer Gabe von 0,005 g die akute Piperidinwirkung. Erheblich schwächer war die Wirkung von Base III, wo nach Injektion von 0,01 g nur vorübergehend Krämpfe auftraten, denen Erholung folgte, noch schwächer wirkte Base II, wo die Dosis 0,01 g noch ohne jede Wirkung war. Auf Injektion von 0,02 g trat in beiden Fällen unter heftigen Krämpfen der Tod ein.

Das Gesetzmäßige in diesem Verhalten dürfte am besten so auszudrücken sein: Kondensationsprodukte aus Piperidin und Phenolen mittels Formaldehyds, welche zwei reaktionsfähige Stellen am Benzolring enthalten, erfahren eine Verstärkung der physiologischen Wirkung,

wenn man die eine der beiden durch Brom (in früheren Arbeiten erprobt) oder ein Radikal ersetzt. Dabei sind die beiden dem Methylpiperidinreste benachbarten Metastellungen als Einheit gedacht. (Lieb. Ann. Chem. 1906. 344, 280, 298.) β

Wirken die in den Futtermitteln enthaltenen stickstoffhaltigen Körper nicht eiweißartiger Natur — Amide — eiweißschützend oder ersetzend?

Von M. Müller.

Zur Klärung dieser Frage stellte Verf. Versuche außerhalb des Tierkörpers an und zwar mit sterilen Nährlösungen von etwa 200 ccm, die außer den nötigen Nährsalzen Eiweißkörper mit und ohne Asparaginzusatz als stickstoffhaltiges Nährmaterial enthielten. Das Gesamtergebnis dieser Versuche faßt Verf. folgendermaßen zusammen: 1. Die Pansenbakterien ziehen als stickstoffhaltige Nahrung das Asparagin den schwerer löslichen Eiweißkörpern anfangs vor. Asparagin wirkt also eiweißschützend und erhaltend. 2. Die Pansenmikroben besitzen die Fähigkeit, sowohl Asparagin als auch weinsaures Ammonium zur Synthese höherer molekularer stickstoffhaltiger Körper zu verarbeiten, welche sich gewissen gebräuchlichen Fällungsmitteln gegenüber wie Pepton und Reineiweiß verhalten. 3. Diese außerhalb des Tierkörpers gemachten Beobachtungen lassen sich wohl zum großen Teil auf die Verdauungsvorgänge der Herbivoren, besonders der Wiederkäuer übertragen. Die von den Bakterien aufgebauten Eiweißkörper sind nur zum geringen Teil als Körperplasma aufzufassen, während der größte Teil wahrscheinlich als Stoffwechselprodukt in den Nährböden ausgeschieden wird. 4. Auf Grund dieser Versuche muß man nun auch der aufbauenden Tätigkeit der Mikroben, besonders der eiweißbildenden, die entsprechende Rolle bei dem Verdauungsprozeß der Haustiere, besonders der Wiederkäuer, zuweisen. 5. Ferner ist erwiesen, daß man mittels Pansenmikroben in geeigneter Nährlösung Eiweißkörper gewinnen kann, die als stickstoffhaltige Muttersubstanz nur Ammoniumsalze besitzen. Die gewonnenen Eiweißmengen weisen auf eine ganz beträchtliche Eiweißfabrikation im Verdauungstraktus der Herbivoren hin, die wahrscheinlich die ganze Ernährung günstig beeinflussen kann. 6. Die Nährwirkung solcher Eiweißkörper war der des Blutalbumins zum mindesten ebenbürtig; dieselben gehören also nicht zu den schädlichen Stoffen, sondern stellen wirkliche Nährstoffe dar. 7. Auf Grund dieser Befunde sind die Amide nach Ansicht des Verf., und wie auch Lehmann annimmt, bei der Aufstellung der Futternormen den Eiweißkörpern zuzurechnen. 8. Diese bemerkenswerten Eigenschaften der Mikroben führen unter bestimmten Voraussetzungen zu einer Lebensgemeinschaft, zu einer Symbiose derselben mit höheren Tieren. Die Mikroben können also Stickstoffverbindungen, welche von einigen Forschern als wertlos für die Ernährung bezeichnet werden, zu hochmolekularen Körpern verarbeiten, denen man einen ebenso großen physiologischen Nutzeffekt beimessen muß wie dem Casein und Albumin. 9. Wir müssen die stickstoffhaltigen Nährstoffe nicht eiweißartiger Natur nicht nur lediglich wegen der Lebenstätigkeit der Mikroben im Verdauungstraktus zu den Eiweißkörpern rechnen, sondern auch auf Grund der von Löwi und Abderhalden nachgewiesenen, durch die tierische Zelle bewirkten Eiweißsynthese. (Illustr. landw. Ztg. 1906. 26, 245.) ω

Die quaternären Alkaloidbasen in der Therapie. Von A. Schütze. (Berl. klin. Wochenschr. 1906. 43, 349.)

Über die Komplementablenkung bei Präzipitationsvorgängen. Von H. Liefmann. (Berl. klin. Wochenschr. 1906. 43, 448.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Eine neue Methode der Romanowsky-Färbung.

Von Richard May.

Die zu färbenden Objekte werden mit eosinsaurem Methyleneblau vorbehandelt; dann folgt eine Behandlung mit Methyleneblau bzw. mit diesem Farbstoff in genügender Menge enthaltenden Gemischen, wobei zuweilen solche, die verschiedenartige Oxydationsprodukte des Methyleneblaus enthalten, noch zweckmäßiger zu sein scheinen. Die Methode eignet sich u. a. besonders gut für die Färbung der *Spirochaete pallida*. (Münchener med. Wochenschr. 1906. 53, 358.) sp

Neue Desinfektionsmittel aus Naphtholen.

Von Hans Schneider.

Die hohen bakteriziden Eigenschaften der Naphthole sind bekannt. Ihrer Verwendung stand die geringe Löslichkeit in Wasser im Wege. Die zur Benutzung vorgeschlagenen wasserlöslichen Natriumsalze sind sehr unbeständig. Verf. fand nun, daß trockene Gemische der Naphthole mit wasserfreiem Natriumcarbonat (gleiche oder etwas größere Menge) unbegrenzt haltbar sind und ein- und mehrproz. Lösungen der Naphthole herzustellen gestatten. Diese Mischungen wurden gegenüber trockenen Staphylokokken und Milzbrandsporen sowie gegen Bouillonkulturen von Staphylokokken und von Typhus mit Lysol verglichen und diesem überlegen befunden. (Ztschr. Hyg. 1906. 52, 534.) sp

Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Desinfektionswirkung. Ein Beitrag zum Studium der „inneren Antiseptis.“

Von H. Bechhold und P. Ehrlich.

Nach Methoden, die sich an die gebräuchlichen anlehnen, aber sie in geeigneter Weise modifizieren, wurden die Beziehungen zwischen der Desinfektionswirkung und der chemischen Konstitution bei einer Reihe von Substanzen, die in verwandtschaftlichen Beziehungen zum Phenol stehen, festgestellt. Die Versuche wurden hauptsächlich an Diphtheriebazillen, z. T. auch an anderen pathogenen Bakterien ausgeführt. Die wesentlichen Resultate werden folgendermaßen zusammengefaßt: 1. Einführung von Halogen in Phenol steigert die Desinfektionskraft entsprechend der Zahl der Halogenatome. 2. Einführung von Alkylgruppen in Phenol bzw. Halogenphenole steigert die Desinfektionswirkung. 3. Verbindung zweier Phenole bzw. Halogenphenole direkt (Biphenole) oder durch Vermittlung einer Methyl-, Oxymethylen-, Methoxymethylen- oder Äthoxymethylen-Gruppe steigert ebenfalls die Desinfektionskraft. 4. Verbindung zweier Phenolgruppen durch Carbonyl oder durch die Sulfogruppe vermindert die Desinfektionskraft. Dasselbe tritt ein bei Einführung von Carboxyl in den Kern. 5. Von den bei dieser Untersuchung neu aufgefundenen Desinfizientien von großer Wirkung gegen gewisse pathogene Bakterien sind besonders hervorzuheben: Tetrabrom-o-Kresol (praktisch sehr wenig giftig), wirkt entwicklungshemmend auf Diphtherie bei 1:200000, abtötend auf Diphtherie in 1-proz. Lösung in weniger als 2 Min. auf Koli in weniger als 5 Min.; Tetrachlor-o-biphenol und Tetrabrom-o-biphenol (etwas giftig), entwicklungshemmend auf Diphtherie bis 1:640000, abtötend in 1-proz. Lösung auf Diphtherie in weniger als 2, auf Koli in weniger als 4 Min.; Hexabromdioxydiphenylcarbinol (praktisch ungiftig), entwicklungshemmend auf Diphtherie 1:200000, abtötend in 1-proz. Lösung auf Diphtherie in 2 bis mehr als 10 Min. 6. Diese letztgenannte Verbindung ist gegen Wasserbakterien wenig wirksam, daher auch zur Desinfektion von Nahrungsmitteln, wozu ihre Eigenschaften sie sonst geeignet erscheinen ließen, ungeeignet. 7. Die Giftigkeit sinkt zunächst mit der Einführung von Halogen in Phenol, steigt dann wieder an, erreicht bei Tribrom- und Trichlorphenol etwa die gleiche Höhe wie bei Phenol und erhöht sich stark im Tetra- und Pentahalogenphenol. Die Krampfwirkung des Phenols und Kresols wird durch die Einführung von Halogen vermindert und in den höheren Halogenverbindungen ganz aufgehoben. Die Einführung der Methylgruppe kompensiert die Giftwirkung des Halogens. 9. Auch die wirksamsten der untersuchten Desinfizientien versagen im Serum, obgleich sie es nicht fällen. Damit erklärt sich, daß eine innere Desinfektion nicht gelang. (Nach einges. Sep.-Abdruck aus Zeitschr. physiol. Chem. 1906. 47, Heft 2—3.) sp

Über die Bindungsverhältnisse der Cholera-vibrionen.

Studien zur Theorie der Spezifität.

Von E. Meinicke, J. Jaffé und J. Flemming.

Es wurden Bindungsversuche angestellt durch Absättigung von Choleraserum mit lebenden Cholera-vibrionen. Dabei wurde nach einer Reihe von Vorversuchen als zweckmäßigste Versuchsanordnung die 1-stünd. Behandlung im Schüttelschrank bei 37° gewählt. Die Auswertung des so behandelten und durch Zentrifugieren von den Bakterien befreiten Serums in Agglutinations- und bakteriziden Versuchen gegen verschiedene Cholera-stämme ließ nun zwischen diesen deutliche Differenzen hervortreten, während das nicht abgesättigte Serum sie annähernd gleich hoch beeinflusste, und auch Sera, die mit im obigen Versuche sich sehr different verhaltenden Stämmen hergestellt sind, beim Austitrieren gegen die einzelnen Stämme keine deutlichen Unterschiede erkennen lassen. Diese Erscheinung kann also nicht durch die Annahme eines allen Kulturen gemeinsamen Grundrezeptors und verschiedener Partialrezeptoren erklärt werden, wohl aber durch die Annahme, daß alle Cholera-kulturen dieselben Rezeptoren in ungefähr gleichem Verhältnis, aber von verschiedener Avidität zu den Antistoffen des Choleraserums, besitzen. Cholera-ähnliche Vibrionen werden von bakteriziden und agglutinierenden Choleraseren, wenn überhaupt, nur in ganz geringem Grade beeinflusst und umgekehrt. Jene sind nicht imstande, aus beliebigem Choleraserum die für echte Kochsche Vibrionen spezifischen Antikörper zu binden. Sie haben also, wenn überhaupt, nur einige wenige Rezeptoren mit den echten Vibrionen gemeinsam. Zwischen der Virulenz einerseits, der bindenden und immunisierenden Kraft andererseits besteht bei den Cholera-vibrionen kein Zusammenhang. (Ztschr. Hygiene 1906. 52, 416.) sp

Untersuchungen über die Beziehungen von Bakterizidie in vitro und im Tierversuch an Typhus- und Paratyphusbazillen mit verschiedenen spezifischen Serumproben. Von H. Töpfer und J. Jaffé. (Ztschr. Hygiene 1906. 52, 393.)

Über verschiedene Arten von Paratyphen und Fleischvergiftungen. Von L. Zupnik. (Ztschr. Hygiene 1906. 52, 513.)

12. Technologie.

Eine verbesserte Westphalsche Wage für feste und flüssige Körper.

Von F. M. Williams.

Um die Verwendung der Westphalschen Wage auch für feste Körper zu ermöglichen, hat Verf. derselben die nebenstehend abgebildete Form gegeben (Abb. 1). Auf der etwas verlängerten Zunge ist in einer Entfernung, die der Länge des anderen Wägearmes entspricht, eine Kerbe angebracht zur Befestigung zweier Wägeschälchen, von denen eins über, das andere innerhalb der Flüssigkeit hängt. Durch Auswechseln der Schalen oder dergl. kann der Gegenstand in der Luft sowie in der Flüssigkeit gewogen werden. Zwecks leichterer Adjustierung befindet sich

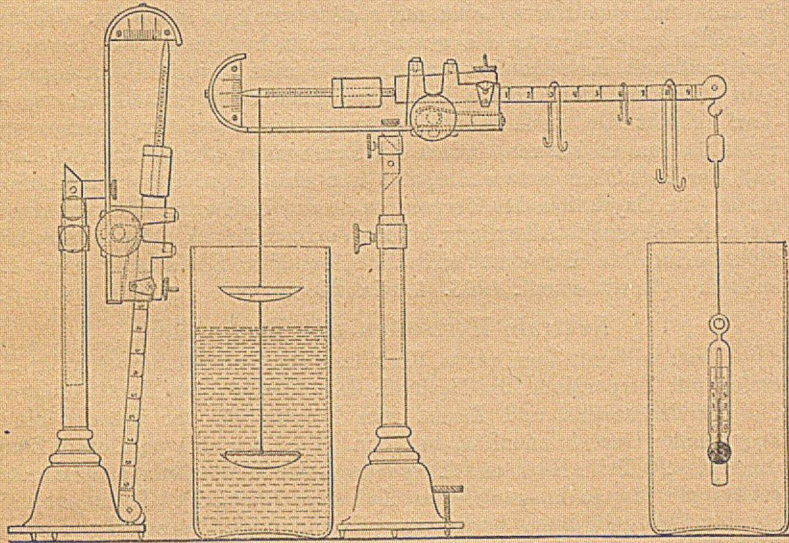


Abb. 2.

Abb. 1.

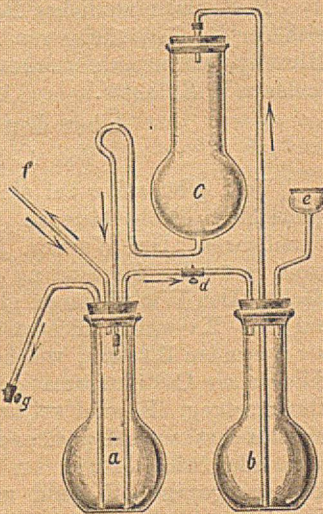
auf der mit Gewinde versehenen Zunge ein zweiteiliges mit Gegenmutter versehenes Ausgleichgewicht. Um die Abnutzung der Schneide zu verhindern, ist ein Hebezapfen vorgesehen zur Ausrückung und Sicherung des Wagebalkens, und dieser endlich kann mittels eines Gelenkes am Ständer umgeklappt werden (Abb. 2).

Die Wage läßt sich sehr gut zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes bei Mineralien in jeder Form verwenden; schnelle und gute Resultate wurden auch bei Zementen, wobei Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid oder dergl. als Eintauchflüssigkeit benutzt wurden, erzielt. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, 185.)

Extraktionsapparat.

Von A. Rogers.

Bei der Analyse von Substanzen, die mit Wasseraufguß behandelt werden, hat sich nebenstehender Apparat ausgezeichnet bewährt. Vom Grunde der Flasche *b* führt ein Glasrohr zur Flasche *c*, die das zu extrahierende Material aufnimmt, und deren vom Boden ausgehendes Rohr ein Bunsenventil enthält. Zur Füllung des Apparates wird die Klemmschraube *d* geöffnet und Wasser in *c* eingefüllt, nach dem Schließen von *d* wird durch Aussaugen bei *f* die Flüssigkeit über das in *c* befindliche Material geleitet. Ist alle Flüssigkeit von *b* nach *a* übergesaugt, wird *d* geöffnet und durch Hineinblasen die Flüssigkeit wieder von *a* nach *b* geführt. Hat man in *a* eine genügend konzentrierte Lösung, so wird sie durch Öffnen von *g* und Einblasen bei *f* aus *a* entfernt. Die Operation kann dann mit frischem Wasser bis zur vollständigen Extraktion wiederholt werden. Durch eine Wasserstrahlpumpe kann ein gleichmäßiges, tropfenweises Überleiten ermöglicht werden, wobei die Extraktion (ein einmaliges Überleiten dauert etwa 15 Min.) immer noch schneller als im Soxhlet vor sich geht. Die Apparatur kann während der Extraktion nach Belieben erwärmt werden. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, 194.)



Die Verflüssigung der Luft und ihre Anwendung auf die fabrikmäßige Darstellung von Sauerstoff und Stickstoff.

Von G. Claude.

Verf. bespricht zuerst seine schon im Jahre 1896 ausgeführten Versuche, die Trennung von Gasgemischen durch Zentrifugalkraft zu bewerkstelligen, die indessen nur ein negatives Resultat hatten; er behandelt dann die Arbeiten von Cailletet, Pictet, Linde und Lévy sowie seine eigenen diesbezüglichen Untersuchungen und sein

Verfahren. (Mémoires de la Société des Ingénieurs Civils de France 1905. 58, 721.)

Durch die angeblichen Erfolge von Mazza angeregt, haben bekanntlich Claude und Demoussy neuerdings Versuche in dieser Richtung angestellt, die aber sowohl bei Luft wie auch bei Gemengen von Sauerstoff und Kohlensäure und auch bei Wasserstoff und Kohlensäure negativ ausfielen. (Compt. rend. 1903, 250.)

Zusammensetzung einiger Speziallegierungen.

Darcetmetall 8 T. Bi, 3 Pb, 3 Sn, Schmp. 80° C.; Newtonmetall 5 Bi, 2 Pb, 5 Sn, Schmp. 100° C.; Biderymetall 31 Zn, 2 Cu, 2 Pb; Magnoliametall 40 Pb, 7½ Sb, 2½ Sn, ⅛ Bi, ⅛ Al, ¼ C; Aichmetall 58—60 Cu, 36—40 Zn, ¾—1¾ Fe, 1 Sn; Albatametall 40 Cu, 32 Zn, 8 Ni; Alfenide 60 Cu, 30 Zn, 10 Ni, Fe-Spuren; Algermetall 90 Sn, 10 Sb; Argusoidmetall 55,5 Cu, 23,2 Zn, 13,4 Ni, 3,5 Pb, 4 Sn; Bobierremetall 66 Cu, 34 Zn (Messing); Bibrametall 8 Bi, 9 Sn, 38—40 Pb; Babbittmetall 4 Cu, 8 Sb, 96 Sn; Baudoinmetall 72 Cu, 16,6 Ni, 1,8 Co, 1 Zn, ½ Al; Ashberrymetall 78—82 Sn, 16—20 Sb, 2—3 Cu; Ruoltzmetall 20 Ag, 50 Cu, 30 Ni; Bourbonmetall gleiche Teile Al und Sn; Retzmetall 15 Cu, 2,34 Sn, 1,82 Pb, 1 Sb. (Gießerei-Ztg. 1906. 3, 209.)

Die autogene Schweißung der Metalle.

Von Dumesnil.

Nach einer geschichtlichen Einleitung, in welcher Verf. darauf hinweist, daß der Chemiker Kuhlmann der erste war, welcher vor mehr als 50 Jahren die autogene Schweißung des Bleies in Frankreich einführte, bespricht Verf. die Sauerstofferzeugung, dann die autogene Schweißung mit Sauerstoff und Wasserstoff sowie jene mit Sauerstoff und Acetylen. Den Schluß bildet eine Beschreibung der erforderlichen Hilfsmittel und des Arbeitsvorganges. (Mémoires de la Société des Ingénieurs Civils de France 1905. 58, 644.)

Aluminium für Flaschenverschlüsse.

Von F. W. Dafert und K. Kornauth.

Nach von J. Schuch angestellten Versuchen bestanden die nachgeprüften Aluminiumpfropfen für Flaschen durchweg aus technisch reinem Metall. Mit ihnen wurden Versuche angestellt, inwieweit ein Angriff durch Wein oder Weinessig erfolgen kann. Die Gewichtsabnahme betrug in 8 Tagen durchschnittlich 1,5 mg, war also ganz unbedeutend. Auch der Wein erleidet bei längerer Berührung mit Aluminiumverschlüssen keinerlei nachteilige Veränderung, was sich auch auf den nach auswärts versandten Wein in jeder Hinsicht erstreckt. Ein Aluminiumflaschenverschluß ist mithin in sanitärer Hinsicht vollkommen unschädlich. (Aus dem Jahresbericht der k. k. landwirtsch. Versuchsstation in Wien 1905.)

Gasleitung von den Yorkshire Kohlenfeldern nach London.

Von A. J. Martin.

Verf. hielt in der „Society of Arts“ am 21. März einen Vortrag, in welchem er seine früheren Mitteilungen⁵⁾ weiter ausführte. Der Brennstoffbedarf Londons beträgt 15 Mill. Tonnen im Jahr; die entsprechende Gasmenge könnte in einer einzigen Leitung von 6 Fuß Durchmesser aus den 173 engl. Meilen entfernten Kohlenfeldern von Yorkshire herbeigeschafft werden. Die Pressung würde 480 Pfund auf 1 Quadratzoll betragen (34,2 at, was unwahrscheinlich ist. D. Red.). Besser wäre es, 4 Leitungen von 3 Fuß Durchmesser zu nehmen. Eine dem 4-fachen des jetzigen Jahresbedarfs entsprechende Gasmenge von 180000 Mill. Kubikfuß könnte durch vier 30-zöllige Leitungen bei einer Pressung von 500 Pfd. auf den Quadratzoll bewältigt werden. Die Leitungen würden ein Gewicht von je 82000 Tonnen oder insgesamt 328000 Tonnen haben und 8 Mill. £ kosten, die Kompressionsanlage 250000 P.S. erfordern und 2½ Mill. £ kosten. Der Gaspreis würde sich auf 1 s. für 1000 Kubikfuß stellen; dabei ist die Kraft, die bei dem Expandieren des Gases an der Verbrauchsstelle gewonnen werden kann, gar nicht mit eingerechnet. (Engineering 1906. 81, 423.)

Verbrennung fester und gasförmiger Heizstoffe.

Von Nauß.

(Journ. Gasbeleuch. 1906. 49, 186.)

Der sehr eingehende und instruktive Vortrag beleuchtet die Verbrennungserscheinungen mit besonderer Berücksichtigung des Zustandekommens von Explosionen und der Vorgänge im Generator.

Vigorit und Holmgrens.

Von Generalleutnant z. D. H. Rohne.

Vigorit aus 76 T. Ammoniumsalpeter, 10 T. Kalisalpeter, 2 T. Harz, 2 T. Kaliumperchlorat, 10 T. nitrierten Kohlenwasserstoffen (keine wesentliche Neuerung!) soll weniger, aber schwerere Sprengstücke als die Sprengladung 88 liefern. Der neue von dem schwedischen Hauptmann Holmgren erfundene, in Schweden 1903—06 erprobte Sprengstoff ist nur unwesentlich schwächer als Pikrinsäure, interessant aber durch seine Ungefährlichkeit beim Krepieren im Rohre, wobei Pikrinsäure das Rohr unfehlbar zerstört. Bewährt sich dieser Sprengstoff auch bei den ferneren Versuchen, so kann er zu einem gefährlichen Konkurrenten der Pikrinsäure werden;

5) Chem.-Ztg. Repert. 1906, 42.

denn die das Geschütz zerstörenden und die Bedienung gefährdenden Rohrkrepierer bilden, auch wenn sie nur selten vorkommen, eine sehr unangenehme Zugabe. Im Frieden muß man jedenfalls mit ihrer Möglichkeit rechnen, und das erschwert die Bedienung, die in Sicherheitsstände treten muß, wenn das Geschütz abgefeuert wird, in hohem Maße. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1906, S. 109.) ξ

Chemische Eigenschaften der Kopale.

Von Bottler.

Ähnlich wie die Harze wurden auch die Kopale einer Oxydation und Reduktion unterworfen, um Aufschluß über ihre chemischen Eigenschaften zu erlangen. Die trockene Destillation lieferte bei den Kopalen Kohlenwasserstoffe von ähnlicher Konstitution wie die Kohlenwasserstoffe, aus denen die Harze selbst hervorgingen. Verf. fand, daß einige Kopale, die etwa 48 Stunden bei 120° C. einem Röstungsprozess unterworfen waren, sich in verschiedenen Lösungsmitteln leichter lösten. Die Kopale bestehen nach Verf. zum größten Teile aus freien Harzsäuren auch „Resinolsäuren“ genannt und neben diesen noch aus gewissen, sehr resistenten Substanzen, den „Resenen“, sowie geringen Quantitäten ätherischer Öle (beim Schmelzen und bei der trockenen Destillation auftretend), Bitter- und Farbstoffen. Verf. behandelte die verschiedenen Kopalsorten mit wässrigen und alkoholischen Alkalien, um eine Verseifung herbeizuführen. Bei verschiedenen Kopalen wurden bereits in der Kälte, bei andern durch Erwärmen und wiederholter Behandlung mit Kali- bzw. Natronlösung, Alkaliresinate hergestellt. Am widerstandsfähigsten gegen alkalische Einwirkung erwies sich der Zanzibar-Kopal, aber auch Kamerun-, Manila-, Kaeie-, Borneur- und amerikanische Kopale zeigten sich resistent. — Ein Zusatz von verdünnter Salzsäure rief bei den Alkaliresinaten eine mehr oder minder erhebliche Fällung von Harzsäuren hervor, die getrocknet und zerrieben ein weißes oder gefärbtes Pulver darstellten. Die Färbung kommt von dem Harzfarbstoff der Kopale, die bei Behandlung mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge gelöst und durch Salzsäurezusatz wieder mit ausgefällt werden. Der Manila-Kopal ist größtenteils aus freien Harzsäuren zusammengesetzt; er enthält noch mehr Resen (12 Proz.) als Zanzibar-Kopale (6 Proz.). Die Harzsäuren der Kopale gehören nach Verf. zu der Klasse der Oxyssäuren; sie enthalten Hydroxyl und Carboxyl. Im Zanzibarkopal wurde die Trachylolsäure $C_{54}H_{88}O_8(OH)(COOH)_2$ gefunden. Die Resene gehören, nach den bisherigen Untersuchungen zu schließen, zur aromatischen Reihe; sie bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Die Resene des Zanzibar-Kopals haben die Formel $C_{41}H_{68}O_4$ (α -Kopal-Resen) und $C_{25}H_{38}O_4$ (β -Kopal-Resen), das Mankopal-Resen hat die Formel $C_{20}H_{32}O_2$. — Das Kopalöl erzeugt auf Papier einen bleibenden Fleck. Den Wert der Kopale will Tschirch nach dem Resengehalt bemessen, doch ist der Resengehalt nach Verf. nicht maßgebend. Verf. hält diejenigen Kopale für die wertvollen, bei denen die Differenz zwischen dem Gewichte des von Luft einschließen befreiten Harzes (wobei man die höhere Dichtezahl erhält) und dem Gewicht des noch Luft enthaltenden Harzes (mithin des direkt gewonnenen) die geringere ist. Es lassen sich mit der Lösung der Alkaliresinate der Kopale durch Beimengung von Auflösungen basischer Anilinfarbstoffe und Fällung der erhaltenen Mischungen durch Magnesiumchloridlösung sogenannte Resinatfarben herstellen. Die Herstellung von Kopalharzreifen kommt wegen des hohen Preises der Kopale kaum in Betracht. Ihre Hauptanwendung finden die Kopale in der Lack- und Firnisfabrikation. Als Ersatzmittel für Kopale kommen gewisse Harzsäureester oder Lackester, die aus Kolophonium hergestellt werden, in Betracht. (Chem. Rev. 1906. 13, 5171.) p

Philippinen-Holzöle.

Von A. M. Clover.

Verf. beschreibt eine Anzahl harziger Produkte, die aus den Bäumen der Philippinen-Inseln ausschweifen, und deren Eigenschaften denen des Copaiva- und Gurjunbalsams sehr ähnlich sind. Man faßt diese Körper zusammen unter dem Namen „Holzöle“ (nicht zu verwechseln mit „Holzöl“, auch „Tungöl“ oder „Ölfirnisbaumöl“ genannt, welches ein trocknendes Öl ist und aus dem Samen von *Aleurites cordata*, eines in China und Japan einheimischen Baumes, gewonnen wird. D. Ref.). Das Holzöl ist ein flüssiges, wenig trocknendes Harz; es enthält einen hohen Prozentsatz flüchtiger Körper, die zuweilen 75 Proz. des gesamten Harzes ausmachen und gänzlich aus Körpern der Sesquiterpene-Gruppe bestehen. In keinem Falle wurde ein niedrig siedendes oder Terpentinöl bei dieser Klasse von Produkten beobachtet; die dickflüssigen Harze enthalten dagegen fast immer Terpene, und der in ihnen gefundene relative Ölgehalt ist selten höher als 25 Proz. Verf. beschreibt des Näheren die Eigenschaften der Öle von Supa (von dem Baume *Sindora wallichii*), Balao (von Apitong) und Malapaho (von Panao). Letztere beiden Bäume gehören der Familie *Dipterocarpus* an. Das Supaöl ähnelt dem Copaiva- und Gurjunbalsam am meisten, es enthält kein Wasser und hinterläßt beim Abdestillieren des flüchtigen Öles einen dickflüssigen Rückstand, wogegen die *Dipterocarpus*-Holzöle einen hohen Prozentgehalt an Wasser haben und nach dem Destillieren einen festen Rückstand hinterlassen. Zum Schluß der sehr ausführlichen Abhandlung

drückt Verf. sein Bedauern darüber aus, daß dem Studium der Sesquiterpene zu wenig Aufmerksamkeit gewidmet wird, da dieselben jedenfalls in der Farben- und Lackindustrie eine größere Rolle spielen könnten. (The Philippine Journ. of Science 1906. 1, 191.) p

Über den Einfluß der Harze auf die Entfärbung von Alkohollacken durch Sonnenlicht.

Von R. Namias.

Die alkoholischen Farblacke werden allgemein hergestellt durch Auflösen von Harzen in Alkohol unter Zusatz alkoholösllicher Anilinfarben. Leider entfärben sich fast alle derartigen Lacke gänzlich innerhalb kurzer Zeit am Sonnenlicht. Verf. fand nun, daß diese Entfärbung ausschließlich der Anwesenheit der Harze zuzuschreiben ist, deren Wirkung je nach Art des Harzes eine mehr oder weniger große ist. Während Gummilack und Myrrhe die geringste Entfärbung am Licht hervorrufen und Sandarak, Kolophonium und Dammar eine mittlere Wirkung zeigen, geht die Entfärbung beim Elemi und Mastix am schnellsten vor sich. Verf. glaubt die entfärbende Wirkung auf einen Oxydationsvorgang zurückführen zu können, indem die Harze unter dem Einfluß des Lichtes und der Luft Ozon entwickeln, das nun entfärbend auf die Anilinfarben wirkt (die Oxydation des Terpentins an der Luft unter Ozonentwicklung ist z. B. bekannt). Allerdings betont Verf., daß auch noch andere, bisher nicht erforschte Ursachen sicherlich bei der Entfärbung eine Rolle spielen. (Monit. scient. 1906. 4. Sér. 20, 265.) p

Neutrale Harzseifen mit Terpentinöl.

Verf. will mit dem neuen Verfahren zur Darstellung neutraler Harzseifen mit Terpentinöl den Nachteil, daß bei der alten Herstellungsweise der Harzkernseifen und Zusatz von Terpentinöl der Wäsche ein unangenehmer Geruch anhaftet, beheben. Verf. verseift zu diesem Zwecke ungefähr 20 Teile Harz und Terpentin, oder Harz allein mit einer überschüssigen Menge konzentrierter Kalilauge (38° Bé.). Dann setzt Verf. zu dem so gebildeten harzsauren Kali die zur Verseifung von etwa 80 T. Talg, Pflanzenfett oder deren Fettsäuren nötige Natronlauge (38° Bé.), bringt wieder zum Sieden und setzt die obige Fettmenge hinzu, worauf sich nach und nach eine vollständige Verbindung einstellt und alle Lauge aufgenommen wird. Durch Hinzufügen einer flüssigen oder geschmolzenen Fettsäure, die auch vorhandenes Carbonat bindet, wird ein Überschuß von Lauge vollkommen absorbiert. Nach dem Abkühlen auf 75° C. werden 1—5 Proz. präpariertes und emulgiertes Terpentinöl oder dieselbe Menge leichtes Kampferöl und 1 Proz. Salmiakgeist in konzentrierter Lösung zugesetzt. Das Terpentinöl wird präpariert, indem es mit seinem gleichen Gewichte Kalilauge (38° Bé.) in einer geeigneten Mischvorrichtung emulgiert wird. Die Lauge wird nach Absonderung entfernt. Das so präparierte Terpentinöl wird noch mit einem kleinem Quantum Kalilauge (38° Bé.) emulgiert und in diesem Zustande der Seife beigemischt. (Seifenfabrikant 1906. 26, 328.) p

Gewinnung von Terpentin in Indien.

Nach einem amtlichen Bericht der indischen Forstverwaltung scheint sich für die Gewinnung von Terpentin in den Nadelwäldern des Kumaon-Himalaya ein aussichtsreiches Feld zu eröffnen. (Ber. d. kaiserl. Generalkonsuls in Kalkutta.) ξ

Über den Castilloa-Cauchobaum.

Von A. Forester-Bluefields.

Verf. gibt seine auf einer Nicaraguapflanzung an *Castilloa elastica* gemachten Beobachtungen wieder und zieht Vergleiche mit *Hevea brasiliensis*. Die Wurzeln junger Castilloen sind gut entwickelt und weit verästelt. Sie sind an den Enden reichlich mit Wurzelhaaren bedeckt. Den Wurzelhaaren glaubt Verf. einen erheblich größeren Einfluß auf das Kautschukmilchertragnis der Pflanze zuschreiben zu müssen als gesunden Blättern, welche man früher für wesentlich hielt, denn ein milcharmer Castilloobaum hat meist gesunde Blätter, aber mangelhafte Bewurzelung. Hierauf sei bei der Verpflanzung zu achten. Die *Castilloa elastica* hat sowohl bleibendes wie temporäres Geäst. In den ersten drei oder vier Jahren ist das gesamte Geäst temporär. Die Äste wachsen gegenüberliegend und etwas versetzt aus dem Stamm heraus, wozumeist rechtwinklig zum Stamm. Nach einer gewissen Zeit fallen die Äste ab und lassen am ganzen Baume entweder je rechts oder je links von ihren Stumpfen neue Knospen erkennen, aus denen sich dann die bleibenden Äste entwickeln. Die bleibenden Äste bilden mit dem Stamm einen Winkel von etwa 45 Grad. Die *Castilloa elastica* wächst schnell, besonders vom zweiten bis zum vierten Jahre, außerdem rascher, je besser ihr Blattwerk Licht bekommt. Vielzählige Messungen ergaben ein Wachstum von monatlich $\frac{1}{4}$ Zoll Umfangszunahme, verteilt auf eine größere Zeitspanne, da zuweilen ein scheinbarer Stillstand, dann ein beschleunigtes Wachsen, je nach der Jahreszeit, beobachtet wurde. Die geeignetsten Abstände für Castilloaanpflanzungen richten sich danach, mit welchem Jahre die Castilloen angezapft werden sollen. Bei 10 mal 10 Fuß Abstand bedrängen sich die Bäume in sechs Jahren. Wenn dann die Pflanzung zapfreif ist, werden die zurückgebliebenen und schwächlichen Bäume totgezapft und entfernt. Verf. hält es aber für

besser, die Pflanzung mit Pfählen von 15—20 Fuß Abstand zu versehen und dann um diese Pfähle herum einen Kreis von Castilloen anzupflanzen, die sich anfangs nicht hindern und aus denen man später nur die bestentwickelten Bäume stehen läßt, wodurch man mit größerer Sicherheit einen vollen Bestand lebenskräftiger Zapfbäume erhält, als wenn man nur einzelne Bäume in großem Abstand anpflanzt, von denen durch Zufälligkeiten dann doch noch einige oder gar mehrere hinterher nicht vorwärts kommen, obwohl sie genug Raum zur Entwicklung hatten. Bezüglich der Einschnitte bei der Anzapfung wird bemerkt, daß die zu tiefen Einschnitte den Baum verderben, während die zu flachen Einschnitte ungenügend ausheilen. Die Einschnitte müssen daher bis ins Cambium, aber nicht bis durchs Cambium gehen. Verf. berichtet über einige Unterschiede bei der Anzapfung von *Castilloa elastica* und *Hevea brasiliensis*, schränkt aber vorsichtshalber die Gültigkeit seiner Angaben dahin ein, daß sie sich nur auf die in Nicaragua wachsende *Hevea brasiliensis* beziehen. Bei der *Castilloa* fließt der Milchsaft gleich nach dem Einschneiden aus und rinnt in schmalem Strahle nach unten. Bei *Hevea* hingegen treten erst nach einer Weile kleine Tröpfchen aus und erst bei mehrfachen Anzapfungen erhält man befriedigende Ausbeuten. Im Gegensatz zu der in Ceylon gemachten Beobachtung, daß die Milchausbeute bei wiederholtem Anzapfen jedesmal wächst, hat Verf. in Nicaragua eine jedesmalige Abnahme der Anzapfungsausbeute bemerkt. *Castilloa* hält überhaupt so häufiges Anzapfen gar nicht aus, dafür liefert *Castilloa* aber in vier Anzapfungen jährlich ebenso viel Ausbeute wie *Hevea* in zehn bis zwanzig Anzapfungen in Ceylon. (India Rubber World 1906. 17, 217.) *ch*

Die Trocknung von Rohgummi und anderen Rohprodukten in der Gummiindustrie.

Von E. Schulze.

Über die zweckmäßigste und am wenigsten schädigende Trocknungsweise bei gewaschenem Rohgummi gehen immer noch die fachmännischen Ansichten sehr stark auseinander. Das früher allgemein übliche 4 bis 6 Wochen lange Trocknen in dunklen mäßig warmen Räumen ist heute als zu unrationell erkannt, denn der kostbare Kautschuk würde so viel an Zinsen verschlingen, daß die Gesteungskosten des gewaschenen und getrockneten Rohgummis für die Fabrikanten zu hoch werden würden. Durch Anwendung der jetzt fast allgemein verwendeten Paßburgschen Vakuumtrockenschränke ließ sich die Trocknung der Rohgummifelle unter Sauerstoffabschluß in kürzester Zeit bewirken. Verf. hält jedoch die Vakuumtrocknung für Rohgummifelle nicht für empfehlenswert. Die Spannung der Wasserdämpfe sei selbst im Vakuum nicht so groß, daß nach dem Wegtrocknen des oberflächlich anhaftenden Wassers durch die im Innern des Kautschuks befindliche Feuchtigkeit der Kautschuk wie Brotteig oder wie ein Schwamm aufgetrieben werde, sondern durch das rasche Wegtrocknen der äußeren Feuchtigkeit bekomme der Kautschuk außen eine mehr oder weniger für Luft und Wasser undurchlässige Haut, die es dem im Innern befindlichen Wasser erschwere, nach außen zu gelangen. In den Vakuumschränken müssen die Rohgummifelle auf den Heizplatten liegen, damit eine Wärmeübertragung möglich sei. Hierdurch werde aber der Rohgummi in Mitleidenschaft gezogen, indem selbst harte Sorten, wie Para, perlenförmige Schmelzstellen erkennen ließen, sobald die Temperatur über 60—80° käme. Verf. redet dann dem amerikanischen Sturtevant-Trocknungsverfahren das Wort. Dieses System besteht in der Anwendung vorgeheizter Luft, welche in die dunklen Trockenkammern eingeblasen wird, dann die entsprechend konstruierte Trockenkammer unter Vermeidung toter Stellen vollständig durchstreicht und an der dem Eintrittspunkt entgegengesetzten Stelle wieder austritt. Nach diesem Verfahren ist die Trocknung von Rohgummifellen in 1 bis 2 Tagen beendet. Die Vakuumschränke erklärt Verf. aber für besonders geeignet zum Trocknen von Abfällen und der vielen Farb- und Füllstoffe für die Gummimischungen. (Gummi-Ztg. 1906. 20, 656.) *ch*

Notizen über Rohgummi.

Von W. Esch.

Verfasser stellt einen eigenen Irrtum richtig und referiert über ungeräucherten „Caucho“, der aus dem Bezirk Beni-Bolivien stammt und trotz der primitiven Gewinnungsweise nicht dunkel, nicht übelriechend geworden war und sich sogar lagerbeständig erwies. Ferner wird die Frage der Verfälschung von Parakautschuk mit fremden, vornehmlich Sapiummilchsäften, erörtert, mit dem Schlusse, daß die Verfälschung, wenn nicht schon bei der äußerlichen, so doch sicher bei der chemischen Untersuchung der betreffenden Proben, nämlich am hohen Acetonextrakt der gewaschenen Proben, nachweisbar sei. (Gummi-Zeitung 1906. 20, 679.) *ch*

Das Trocknen von gewaschenem Rohgummi.

Verschiedene Sachverständige äußern sich (unter Zeichen) zu dieser alten Streitfrage. Mehrere sind gegen Vakuumschränke eingenommen, doch lassen ihre Ausführungen erkennen, daß die Vakuumschränke falsch gehandhabt wurden, so daß die Rohgummicharge partiell im eigenen Harz geschmolzen wurde, welcher Fehler eigentlich nicht vorkommen darf, solange es sich um harzarme Gummis handelt. Von einer Seite

wird daher erklärt, für die Fehlergebnisse seien nicht die Vakuumschränke, sondern die Benutzer verantwortlich zu machen, die sich nicht die Mühe gegeben haben, diesen guten Apparat gründlich zu studieren und sich für die verschiedenen Rohgummisorten die geeigneten Bedingungen durch systematische Versuchsreihen auszuprobieren. (Gummi-Ztg. 1906. 20, 681.) *ch*

Antwort an meine deutschen Kritiker.

Von J. Torrey.

Die vom Verf. mitgeteilte Methode zur Kautschukbestimmung in Kautschukwaren⁶⁾ war von R. Ditmar und W. Esch als unbrauchbar bezeichnet worden. W. Esch hatte nachgewiesen, daß die von Torrey adoptierte Webersche Pech-Extraktionsmethode mit heißem Pyridin wegen der Löslichkeit vulkanisierten Kautschuks in Pyridin unbrauchbar sei⁷⁾ und R. Ditmar hatte dies nicht nur bestätigt, sondern auch experimentell erwiesen, daß schon bei der Herstellung der für die kolorimetrische Ermittlung des Reinkautschukgehaltes nach Torrey benötigten Standard-Kautschuk-Farblösungen und deren Vergleich mit anderen, ebenfalls aus entharztem Rohgummi gewonnenen Kautschukfarblösungen undiskutierbare Resultate erhalten wurden⁸⁾. Verf. erklärt nun, daß seine Methode genau der Eggertzschen kolorimetrischen Kohlenstoffbestimmung im Eisen analog nur auf empirischer Grundlage aufgebaut sei, daß sie sich für Rohgummi nicht besonders gut eigne, wohl aber für vulkanisierten Gummi, was Verf. durch einige Beleganalysen zu beweisen sucht. Was die Pyridinextraktion anbelangt, so sei der Betrag von Kautschuk, welcher aufgelöst werde, wenn man die Extraktion abbreche beim Verschwinden der braunen Färbung der herabfließenden Lauge, gänzlich unbedeutend. Alle in Frage kommenden Methoden seien bestenfalls Annäherungsmethoden; mehr würde auch in der Praxis garnicht verlangt. Für eine Schnellmethode seien die Resultate genügend genau und zuverlässig. (India Rubber Journ. 1906. Bd. 31, Nr. 8, S. 389.) *ch*

Die Dauer der Kaltvulkanisation in ihrer Beziehung zur Reißfestigkeit und Elastizität, studiert am reinen Parakautschuk.

Von R. Ditmar.

Verf. tauchte Streifen Parakautschuk von 7 mm Dicke und 30 mm Breite verschieden lange in eine Lösung von 1 Gew.-T. Schwefelchlorür und 80 Gew.-T. Schwefelkohlenstoff ein, wusch dann in Sodalösung und in Wasser, trocknete die Proben und bestimmte die größte Belastung und Dehnung im Federdynamometer von Delaloe. Aus seinen Ergebnissen folgert Verf., daß vulkanisierter Para stets eine größere Belastung und Dehnung aushalte als unvulkanisierter Para, daß die Belastungsgrenze bis zu einer Tauchdauer von 5 Min. steige, dann falle, wieder ansteige, daß die Dehnbarkeit bis zu einer Tauchdauer von 3 Min. ansteige, bis zu 8 Min. abfalle, dann bei 9 Min. wieder hochsteige. (Gummi-Ztg. 1906. 20, 678.)

Diese Leitsätze haben keine allgemeine Gültigkeit; sie gelten nur für so ungewöhnlich dicke Gummistücke von 7 mm, die man in der Praxis schwerlich jemals mit Chlorschwefellösungen vulkanisieren wird, da bekanntlich Chlorschwefel so rapide an Kautschuk angelagert wird, daß die äußeren Schichten bereits „übervulkanisiert“ sind, ehe die inneren Schichten genügend vulkanisiert sind. Die Anwendung derartig dünner Chlorschwefellösungen zum Vulkanisieren bringt zudem in vielen Fällen Nachteile, wie Formveränderung des Gummis infolge starker Aufquellung, ferner Entharzungen und in deren Folge schnelle Oxydation des Kautschuks mit sich. *ch*

Imprägnierung von Holzschwellen und Pfosten nach dem Verfahren der Firma A. Beaumartin.

Die auf gewöhnliche Weise unter Druck mit Kupfersulfat, Zinksulfat, Natriumsilicat usw. imprägnierten Hölzer werden auf den gitterförmigen Deckel eines eine Lösung von Natriumsilicat oder -sulfat enthaltenden Behälters in paralleler Lage übereinander geschichtet, so daß zwischen je zwei Schichten eine Teppichelektrode zu liegen kommt und eine Säule von etwa 1,5 m Höhe entsteht. Die Teppichelektrode besteht aus zwei Schichten eines Jutegewebes, zwischen denen sich ein lockeres Gewebe von Baumwolle und ein Messingdrahtnetz befinden. Eiserne mit Schlitz versehenen Röhren, die zwischen die Hölzer gelegt worden sind und denen aus dem Behälter mittels einer elektrisch betriebenen Pumpe Lösung zugeführt wird, tränken sie damit, während durch die Drahtnetze Wechselströme so geschickt werden, daß sie durch das untere ein-, durch das obere wieder austreten. Der elektrische Widerstand der Hölzer schwankt zwischen 8 und 40 Ω . Wendet man eine Spannung von 110 V. im Mittel an, so bewirkt ein Strom von 3—15 Amp. auf 1 cbm, daß sich die Holzfasern sowohl des Splintes wie des Kernes mit einem unzerstörbaren Stoffe überziehen, wozu 25—40 Amp.-Stunden nötig sind. Die Dauer der Einwirkung beträgt je nach dem vom Holz geleisteten Widerstand 3—12 Std. (L'Electricien 1906. 31, 209.) *d*

Die Verwendung des Luftstickstoffes. Von G. Austerweil. (Rev. génér. Chim. pure et appliq. 1906, 124.)

Einiges über normale Vermehrung der Kernseifen. Von A. R. (Seifenfabrikant 1906. 26, 326.)

⁶⁾ India Rubber Journ. 1905. Bd. 30, Nr. 8.

⁷⁾ Gummi-Ztg. 1906. 20, 324; Chem.-Ztg. Repert. 1906, 24.

⁸⁾ Gummi-Ztg. 1906. 20, 418; Chem.-Ztg. Repert. 1906, 83.

13. Farben- und Färberei-Technik.**Wollwäsche mit flüchtigen Lösungsmitteln.**

Von J. Merritt Matthews.

Wollwaschen mit flüchtigen Lösungsmitteln ist wiederholt vergeblich in Europa versucht worden. Zwei der größten Wollwäschereien in den Vereinigten Staaten, die Arlington Mills in Lawrence, Mass., und Erben, Harding & Co. in Philadelphia betreiben diese Methode aber mit geringen Kosten seit Jahren, so daß man das Problem als gelöst betrachten kann. Die rohe Wolle, 1000 Pfd. (engl.) in einer Partie, wird in einen eisernen Zylinder gebracht und mit einem starken eisernen Siebdeckel bedeckt, welcher in seiner Lage sicher befestigt wird, worauf der Zylinder selbst dicht verschlossen und bis auf wenige Millimeter Druck entlüftet wird. Man läßt dann Benzin von etwa 37° C., welches schon einmal zum Spülen gedient hat, 1/2 Std. durch die Wolle zirkulieren und preßt es wieder heraus, indem man die Wolle vermittels eines auf einem Kolben befestigten Siebbodens von untenher gegen den Siebdeckel drückt. Das ausgepreßte Benzin wird abgezogen und für sich destilliert; das rohe Wollfett, welches dabei zurückbleibt, findet leicht Absatz. Die Wolle wird dann noch mit frischem Benzin in gleicher Weise nachgewaschen und, nachdem dieses wieder abgezogen, durch Ausblasen mit warmer Luft, in den Arlington Mills mit Kohlensäure, und Senken des Siebbodens vollständig von Benzin befreit. Die in dem Gas enthaltenen Benzindämpfe werden wiedergewonnen. Schließliches Passieren des Gases durch Wasser beugt Feuers- und Explosionsgefahr vor. Nachdem das Benzin aus der Wolle entfernt, wird diese durch Waschen mit warmem Wasser von den löslichen Salzen befreit (welche nicht verwertet werden). Nachdem das Wasser durch Heben des Siebbodens abgepreßt ist, wird die Wolle aus dem Zylinder herausgenommen und zur Entfernung von unlöslichem Schmutz (Sand usw.) in einem offenen Gefäße leicht mit Seife gewaschen. Das Waschen von 1000 Pfd. Wolle erfordert nur 1 1/2—2 Std.; der Prozeß geht fast ganz automatisch vor sich. Die Wolle ist von vorzüglicher Qualität und glanzreich und soll 10 Proz. mehr Ware liefern als die in üblicher Weise gewaschene. Wichtig ist es, die Entfettung so zu leiten, daß das im Innern der Wollfaser enthaltene Fett, welches deren Elastizität bedingt, nicht entfernt wird. (*Textile Colorist* 1906. 28, 65.)

Zinnober und Preußischblau.

Von P. Guigues.

Verf. macht auf das Vorkommen von gefälschtem Zinnober und Preußischblau aufmerksam, das er an seinem Wirkungsort Beirut bemerkt hat. Der Zinnober, der äußerlich nichts Verdächtiges aufwies, bestand aus einer Mischung von Eosin (2 Proz.) und Mennige; letztere war sehr rein und enthielt nur 1,75 Proz. Unlösliches. — Das Preußischblau erwies sich als ein Gemenge aus Ultramarin, Gips (wahrscheinlich, denn Verf. fand 5,25 Proz. Calciumsulfat, das allerdings sich bisweilen in geringen Mengen im Ultramarin findet) und etwas Firnblau (Triphenylmethanfarbstoff), von Preußischblau selbst war keine Spur vorhanden. — Verf. betont bei dieser Gelegenheit das gänzliche Fehlen von Chemikern bei der türkischen Zollbehörde (ausgenommen in Konstantinopel). Daher ist es auch möglich, daß „Cognacs grande marque“ 12 Flaschen zu insgesamt 6,40 M noch mit hohen Prozenten, Lieferung frei Hafen Beirut, bei freier Verpackung eingeführt werden können, die — von den Ufern der Elbe stammen! (*Journ. Pharm. Chim.* 1906. 6. Sér. 23, 375.)

Verbindungen der Wolle mit farblosen Aminen und Säuren.

Von A. J. Perold.

Um den zwischen tierischer Faser und substantiven Farbstoffen eintretenden Additionsvorgang zu charakterisieren, hat Verf. eine Anzahl von farblosen Aminen und Säuren auf Wolle einwirken lassen und die Menge der von der Wolle festgehaltenen Substanzen quantitativ bestimmt. Die meisten älteren Versuche über den Färbeprozess wurden mit Farbstoffen ausgeführt. Über das Verhalten farbloser Substanzen liegen nur wenige Angaben vor. Die Versuchsergebnisse lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen; 1. Die Aufnahme der Säuren und Amine geht bei der Wolle in gleicher Weise vor sich wie bei den anderen chemischen Additionsvorgängen. 2. Neutrale Salze werden nicht oder nur in sehr geringem Maße von der Wolle festgehalten. Es reagieren nur die ganzen Amin- oder Säuremolekeln und nicht die Atome beim Färbeprozess mit der Wolle. 3. Basen, wie Kaliumhydroxyd, Tetramethylammoniumhydroxyd und *p*-Azobenzoltrimethylammoniumhydroxyd verbinden sich leicht mit Wolle. 4. Es besteht kein wesentlicher Unterschied im Aufnahmevermögen der Wolle für Farbstoffe und für farblose Substanzen z. B. zwischen einer Farbstoff-sulfosäure und Schwefelsäure oder zwischen einem sogenannten „basischen Farbstoff“ und einem farblosen Amin. Eine besondere Chinonstruktur ist demnach nicht die Ursache für das Haftvermögen der Farbstoffe. Von einer „einheitlichen Theorie“ des Färbeprozesses ist man allgemein abgekommen. Es braucht daher kaum erwähnt zu werden, daß die genannten Resultate nur für Wolle, vielleicht auch für Seide, nicht aber für Baumwolle gelten. Die Chemie steht mit ihren Valenzhypo-

thesen und Bindestrichtheorien im allerersten Stadium der einfachen Erklärungen, und es kann daher nicht auffallen, daß bei einem so komplizierten Vorgange wie dem des Färbens die vielen einzelnen mitwirkenden Faktoren noch nicht zu unterscheiden sind. (*Lieb. Ann. Chem.* 1906. 345, 288.)

β

Über das Ätzen von Küpenblau mit Calciumoxalat.

Anknüpfend an die Veröffentlichung von Ch. Sunder⁹⁾ regt A. Bulard eine weitere Bearbeitung dieser Frage durch die Société industrielle de Rouen an und weist darauf hin, daß das Abzugsbad bei fortgesetztem Gebrauch sich verschlechtere und zur Instandhaltung steigende Mengen der kostspieligen Oxalsäure erfordere. Von Michel und R. Koechlin wird in Anknüpfung an eine frühere Arbeit Bulards über diesen Gegenstand¹⁰⁾ bemerkt, daß der Küpengrund nur leidet, wenn die Ätze zuviel Bichromat enthält, und die Oxalsäure im Abzugsbad nicht richtig bemessen ist. (*Société industrielle de Rouen, Sitzungsberichte des Chemie-Ausschusses vom 9. Februar und 9. März 1906.*)

Über das Ätzen von α -Naphthylaminbordeaux Von L. Baumann und G. Thesmar. (*Ztschr. Farbenind.* 1906. 5, 121.)

Über einige Verfahren der Wollendruckerei zur Herstellung von gesprenkelten Garnen und Geweben. Von P. Spieß. (*Ztschr. Farbenind.* 1906. 5, 125.)

14. Berg- und Hüttenwesen.**Das Kleingefüge des Gußeisens.**

Von A. Sauveur.

Der Kohlenstoff kommt im Gußeisen in zwei verschiedenen Formen vor, 1. als freier Kohlenstoff oder Graphit und 2. als chemisch gebundener Kohlenstoff in Form von Carbid Fe_3C , einer Verbindung, die 6,67 Proz. Kohlenstoff und 93,33 Proz. Eisen enthält. Die physikalischen Eigenschaften des Gußeisens hängen bekanntlich ab von den relativen Mengen, in welchen die beiden Varietäten des Kohlenstoffs vorhanden sind. In manchen Gußeisensorten ist der ganze Kohlenstoff als Graphit vorhanden, in anderen aber in gebundener Form; daneben gibt es zahllose Zwischenglieder mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften. An Mikrophotographien zeigt Verf. das Kleingefüge von verschiedenen Eisensorten. (*The Iron and Steel Magazine* 1906. 11, 119.)

Eisen-Nickel-Mangan-Kohlenstofflegierungen.

Zur Untersuchung gelangte eine Reihe von Legierungen, die aus schwedischem Holzkohlenroheisen unter Zusatz von Nickel und schwedischem weißen Roheisen hergestellt waren. Während der Gehalt an Kohlenstoff und Mangan nahezu konstant war, schwankte der Nickelgehalt zwischen 0 und 20 Proz. Die einzelnen Legierungen waren mit A—K bezeichnet und enthielten:

Bezeichnung	Nickel in Proz.	Kohlenstoff in Proz.	Mangan in Proz.
A	—	0,47	0,95
B	1,20	0,43	0,79
C	2,15	0,44	0,83
D	4,25	0,40	0,82
E	4,95	0,42	1,03
F	6,42	0,52	0,92
G	7,95	0,43	0,75
H	12,22	0,41	0,85
I	15,98	0,45	0,83
K	19,91	0,41	0,96

Die letzten 6 Legierungen mußten erst einer gewissen Wärmebehandlung unterworfen werden, bevor man die Versuchsstücke für die mechanische Prüfung daraus herstellen konnte. Die mechanische Prüfung der geschmiedeten Nickelstähle ergab, daß sich mit der Einführung und dem Anwachsen des Nickelzusatzes bis zu einem Gehalt von 4 Proz. die Eigenschaften allmählich verändern; immerhin macht sich bei allen Kurven zwischen den Nickelgehalten 0 und 4 Proz., sowie zwischen 4,25 Proz. und 4,95 Proz. ein erheblicher Sprung bemerkbar. Im letzteren Falle nimmt die Zugfestigkeit wesentlich zu, sie erreicht dann bei 6,42 Proz. Nickel ihren höchsten Wert, wobei die Dehnbarkeit sinkt und die Brüchigkeit steigt, wie dies die Biege-, Zug-, Torsions- und Schlagproben deutlich erkennen lassen. Besonders ungünstig in dieser Beziehung ist ein Material mit 4,50 Proz. Nickel, 0,44 Proz. Kohlenstoff, und 0,88 Proz. Mangan. Nach diesem plötzlichen Knick in der Kurve verbessern sich die Festigkeitseigenschaften wieder, bis der Nickelgehalt etwa 16 Proz. erreicht. Die Zone der größten Brüchigkeit liegt daher etwa zwischen 5 und 16 Proz. Nickel. Von diesem Punkt an steigt die Festigkeit abermals ganz schnell. Das gegossene Material verhält sich im großen und ganzen ebenso wie das geschmiedete, doch weist es ein Maximum in der Zerreißfestigkeit bei einem Gehalte von 7,95 Proz. Nickel auf. Eigentümlicher Weise ist dieses Maximum mit einer Dehnung von 4,50 Proz. verknüpft, während die 3 Stähle, die im geschmiedeten Zustand ausgesprochen brüchig sind, im gegossenen Zustand Dehnungen von 4,5 und 6,2 Proz. besitzen. Recht beachtenswert sind auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Legierungen. Ganz besonderes Interesse verdienen die Korrosions-Versuche, die mit Stäben von 1/2 Zoll Durchmesser und 70—80 g Gewicht angestellt worden

⁹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1906, 61.¹⁰⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1904, 304.

sind. Als Flüssigkeiten dienten: reines Wasser, Seewasser und 50-proz. Schwefelsäure. Die Versuchsdauer betrug in den beiden ersten Fällen 32 Tage, im letzten Falle aber nur 14 Tage. Die Korrosion nimmt mit steigendem Nickelgehalt ziemlich gleichmäßig ab. (The Iron and Steel Magazine 1906. 11, 100.)

Über die Abhängigkeit der Graphitausscheidung von der Anwesenheit fremder Elemente im Roheisen. I.

Von F. Wüst.

Eine Graphitausscheidung aus dem Roheisen kann durch dritte Elemente erschwert oder begünstigt werden, besonders Mangan und Silicium sind von ausgeprägtem Einfluß auf die Graphitbildung. Verf. untersuchte die Einwirkung des Zinns auf Roheisen. Zunächst wurde ein Roheisen als Ausgangsmaterial mit 3,96 Proz. C, 0,32 Mn, 0,02 S, 0,025 Si, 0,029 P hergestellt; aus dem flüssigen Bade wurde eine Schöpfkelle voll entnommen und damit die Mischung mit dem Fremdkörper hergestellt. Der Verf. stellt zunächst die Angaben Rinmanns, Eyferths und Rammelsbergs zusammen. Um das Verhalten des Zinns eingehender zu studieren, stellten Wüst und Kreiten 10 Legierungen mit steigendem Gehalte an Zinn her, hiervon wurden 3 Reihen der Untersuchung unterworfen, von denen die zweite 1,35 Proz., die dritte 3 Proz. Silicium enthielt. Bei der ersten Reihe stieg der Zinngehalt bis 2,86 Proz. Die Bruchflächen der gegossenen Proben zeigten um so weniger Gaseinschlüsse, je höher der Zinngehalt war, eine Probe mit 0,5 Proz. Zinn war vollkommen dicht. Die Aufnahmefähigkeit des Eisens für Kohlenstoff wird durch die Gegenwart von Zinn herabgesetzt, andererseits wächst das Bestreben der Legierung, ihren Kohlenstoffgehalt während des Erstarrens als Graphit auszuschleiden. Die nächste Reihe von Schmelzungen bezweckte die Feststellung, wie hoch der Kohlenstoff und Graphitgehalt der Legierung steigen kann, wenn das Zinn bis zur Sättigung zugefügt wird. Werden Zinn und Kohlenstoff gleichzeitig im Überschuß mit Eisen zusammengeschmolzen, so scheint bei etwa 16 Proz. Zinn und 2,35 Proz. Kohlenstoff der Sättigungspunkt für diese Körper erreicht zu sein. Anders ist die Einwirkung des Zinns auf die Graphitbildung. Es wächst die Menge des als Graphit abgeschiedenen Kohlenstoffes bis zu einem Maximum (4,5 Proz. Zinn 0,78 Graphit), um dann langsam wieder zu sinken (16,5 Zinn 0,12 Graphit). Oberhalb 4,5 Proz. Zinn scheint ein weiterer Zusatz nicht mehr auf die Graphitbildung zu wirken. Wenn, wie bei der dritten Reihe, größere Mengen Silicium, (1,4 oder 3 Proz.) vorhanden sind, so ist der Einfluß des Zinns auf die Graphitbildung unmerklich. Bei Gegenwart von überschüssigem Kohlenstoff kann das Eisen maximal etwa 16 Proz. Zinn aufnehmen. (Metallurgie 1906. 3, 169.)

Die Herstellung der Gußformen und die dazu verwendeten Materialien.

Von R. Fischer.

Man unterscheidet in der Gießerei 1. sogen. verlorene Formen, die nur einmal benutzt werden können, und 2. Dauerformen. Das Material für die ersteren muß folgende Eigenschaften haben: 1. knetbar oder formbar und doch fest sein, um als fertige Form den Gasdruck und einen etwaigen Transport auszuhalten; 2. gasdurchlässig sein; 3. feuerbeständig sein; 4. darf am Gußstück möglichst wenig festbrennen; 5. muß nach dem Guß leicht in Pulver zerfallen. Als Formmaterial dienen Sand, Masse und Lehm mit gewissen Zusätzen (Pferdedünger, Kuhhaare, Sägespäne, Kolophonium, Melasse). Nach F. Kindling (D. R. P. 143456) setzt man Asche von Stein- oder Braunkohlen zu, und zwar 1 T. Asche auf 3 T. Formsand. Verf. führt noch eine Reihe anderer durch Patente geschützte Zusätze an, bespricht auch noch weitere Formmaterialien für Kunstguß und behandelt schließlich die Einrichtung der Dauerformen. (Gießerei-Ztg. 1906. 3, 193.)

Formsand.

Von H. E. Field.

Formsand besteht in der Hauptsache aus freier Kieselsäure (Quarzsand) und aus Tonerdesilicat (Lehm). Die freie Kieselsäure verleiht dem Sand das Korn, die Feuerbeständigkeit, die Porosität und das geringe Schrumpfen, während ihm das Tonerdesilicat die Bindefähigkeit erteilt. Außerdem sind noch verschiedene andere Substanzen vorhanden, die aber nur als Verunreinigungen anzusehen sind; hierzu gehören Eisenoxyd, Kalk und Feldspat. Ein guter Formsand besitzt folgende Zusammensetzung: Gesamt-Kieselsäure 75 bis 85 Proz., Tonerde 7 bis 10 Proz., Kalk unter 2 Proz., Alkalien unter 0,5 Proz., Eisenoxyd unter 6 Proz. Die Gesamtmenge an Eisenoxyd, Kalk und Alkalien soll 7 Proz. nicht übersteigen; ja in Formsand für schwere Stücke soll dieser Betrag nicht 5 bis 6 Proz. überschreiten. Ein nach der rationellen Methode analysierter Formsand soll 60 bis 70 Proz. Quarzsand, 20 bis 30 Proz. Tonerdesubstanz und unter 10 Proz. Feldspat ergeben. Zwei Formsande ergaben folgende Zusammensetzung: 1. sogenannter scharfer Formsand: 86,66 Proz. SiO₂, 9,30 Proz. Al₂O₃, 4,53 Proz. Fe₂O₃ 2. sogenannter starker Formsand: 77,22 Proz. SiO₂, 9,26 Proz. Al₂O₃, 5,56 Proz. Fe₂O₃. Die rationelle Analyse ergab bei: 1. Quarz 67,85 Proz., Ton 22,03 Proz., Feldspat 10,12 bei 2. Quarz 64,66 Proz., Ton 28,06 Proz. Feldspat 7,28 Proz. (Iron Age 1906. 77, 951.)

Fortschritte und Neuerungen in der Metallurgie des Zinns, speziell in elektrochemischer Hinsicht, seit dem Jahre 1904.

Von H. Mennicke.

Im letzten Jahre bezogen sich die neuen Verfahren und Verbesserungen mehr auf die Verarbeitung von zinnhaltigen Abfällen und Rückständen, auch Zinnpräparaten, als auf die Gewinnung des Metalles aus seinen Erzen. Verf. hat u. a. versucht, Bleizinnlegierungen elektrolytisch aufzuarbeiten und zu trennen, wobei Fluß-, bezw. Kieselflußsäure und deren Zinnsalze als Elektrolyt angewandt wurden. Metallabfälle, die Zinn, Blei, Kupfer und Antimon enthielten, auf elektrischem Wege zu scheiden, hat P. Watanabe versucht. Er verschmolz die Späne zur Legierung und hing sie als Anode in ein Bad von Ätznatron. Die Ergebnisse waren negativ. Die elektrochemische Entzinnung von Weißblechabfällen hat ihrerseits weitere Fortschritte gemacht. Die Zinnstatistiken und Marktberichte beweisen, daß die Nachfrage relativ größer als das Angebot ist. Angeblich sind große Zinnlager in China, Nordamerika und Südafrika entdeckt worden, eine Beeinflussung der jeweiligen Marktlage durch sie erscheint zweifelhaft. Von großem Einfluß auf den ganzen Zinnmarkt ist jedoch der amerikanische Konsum. Während vor etwa zehn Jahren in England und Amerika 10 Millionen Kisten Zinnblech hergestellt wurden, beträgt die Fabrikation heute 22 Millionen. Die gegenwärtigen überhöhten Preise verursachen eine lebhaftere Produktion. Die mit der Verarbeitung zinnhaltiger Aschen sich befassenden Zinnhütten, sowie die Fabriken zur Verarbeitung von Weißblechabfällen schränken ihre Produktion so viel wie möglich ein. Die Preise der Abfälle sind in Amerika 10—15 Proz. billiger als in Deutschland, was allein die Einfuhr amerikanischer Abfälle nach Europa ermöglicht. An neuen Verfahren werden erwähnt: 1. Engl. Pat. 5488 von Roberts, 2. Span. Pat. 35635 v. H. de Pedro Abella, 3. Ital. Pat. Th. Goldschmidt-Essen (18. 7. 1905.), Franz. Pat. 356228 derselben Firma, V. St. Amer. Pat. 783726 von F. v. Kugelgen und G. O. Seward¹¹⁾. Der Vollständigkeit halber sei noch u. a. angeführt: Belg. Pat. 182681 (D. R. P.-A. G. 20704) von Th. Goldschmidt und D. R. P.-A. P. 16906 von W. Pfanhauser und F. Fischer. Bei der Zinnschwammverhüttung kommen in Frage: 1. D. R. P. 158085 von G. J. Snelus-Frizington¹²⁾, 2. Luxemb. Pat. 5438 v. H. Koehl und E. Heynen. Weiterhin sind noch von Interesse: 1. Franz. Pat. 174567 von F. Furneaux Hunt, D. R. P.-A. E. 7967, Elektrochemische Fabrik, Kempen a. Rh. Auf einzelne der vorstehend genannten Patente wird ausführlicher eingegangen. Zahlreicher jedoch als diese praktischen Neuerungen sind die die elektrochemische Weißblechzinnung behandelnden Literaturangaben. Aus den meisten Referaten gewinnt man die Überzeugung, daß die Verf. sich leider zu oft auf die Angaben anderer stützen, ohne selbst auf Grund praktischer Erfahrung einer Kontrollierung derselben fähig zu sein. (Ztschr. Elektrochem. 1906, 245.)

Die Metallographie als Hilfsmittel zur Unterscheidung falscher Münzen.

Von C. Hoitsema und W. J. van Heteren.

Zur Nachahmung silberner Münzen wird häufig Zinn mit Beimischungen verwendet, die Münzen sind dann meist gegossen und sind leicht von echten zu unterscheiden durch Klang, niedrigeres spezifisches Gewicht und Aussehen. Schwerer sind die silberhaltigen Nachahmungen zu unterscheiden, die teils geprägt, teils allerdings auch gegossen, aus Silberkupferlegierungen angefertigt sind. Bestimmung des Gewichtes, des spezifischen Gewichtes und des Gehaltes führen hier zur Erkennung. Nur in einzelnen Fällen reichen diese Bestimmungen nicht aus. Die Untersuchung der Mikrostruktur der Metalllegierungen gestattet nun mit großer Zuverlässigkeit zu entscheiden, ob das Stück gegossen oder geprägt ist, und zwar wie bei echten Münzen, geprägt von einer Metallplatte, welche durch Auswalzen eines zuvor gegossenen Barrens erhalten wurde. Die in Frage kommenden Silberkupferlegierungen sind, wenn gegossen, immer kristallinisch, ein Schliff zeigt also immer deutliche Struktur. Letztere ist sehr stark abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Legierung. Bei niederländischen Silbermünzen mit ⁹⁴⁵/₁₀₀₀ Silber findet man runde Silberkristalliten umgeben von eutektischer Legierung, bei Scheidemünzen mit ⁸⁴⁰/₁₀₀₀ Silber zeigt der Schliff schöne dendritische Kupferkristalle in dem obengenannten Eutektikum liegend. Selbständig tritt diese eutektische Legierung (Feinheit ⁷²⁰/₁₀₀₀) bei ostindischen Scheidemünzen (1/4—1/10 Gulden) auf. Beim Auswalzen solchen gegossenen Materials findet eine Verschiebung und Verlängerung der Kristallaggregate in einer bestimmten Richtung statt, die sich unter dem Mikroskop deutlich erkennen läßt. Bei Kupfersilberlegierungen liefern aber die runden Silberkörner und die verzweigten Kupferkristalle eine sehr verwickelte Struktur beim Walzen. Durch Ausglühen kann zwar die Umlagerung der deformierten Kristalle wieder abgeschwächt werden, immerhin zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen einem gegossenen Stücke und einem nachher gezogenen Stücke. Zahlreiche photographische Abbildungen erläutern das Gesagte. (Metallurgie 1906. 3, 120.)

¹¹⁾ Chem.-Ztg. 1905, 314.

¹²⁾ Chem.-Ztg. 1905, 162.

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.**Messung**

von Wechselströmen geringer Stärke und hoher Wechselzahl.

Von W. Duddell.

Ein vom Verf. gehaltener Vortrag erteilt die folgenden Ratschläge: Für nicht sehr hohe Wechselzahl und genügend schwachen Spannungsabfall im Meßinstrument kann das Elektrodynamometer verwendet werden. Reicht die Spannungsdifferenz aus, so kann man sehr schwache Wechselstromstärken mit dem in Nebenschluß befindlichen Voltmeter messen. Doch darf man dabei nicht aus dem Auge verlieren, daß dieses einen merklichen Teil des Stromes absorbiert. Thermische Instrumente eignen sich am besten für Ströme von hoher Wechselzahl und geringer Stromstärke. Sie haben dieselbe Empfindlichkeit wie die Bolometer, ohne deren komplizierte und schwierige Aufstellung zu erfordern. (*L'Electricien* 1906. 31, 145, 162, 179, 193.) d

Über Schmelzsicherungen

und deren Einfluß auf Höchstbelastungen der Leitungen.

Von W. Klement.

Über den in der Überschrift genannten Gegenstand sind eine Reihe Versuche angestellt worden, die Verf. genau beschreibt, und deren Ergebnisse er folgendermaßen zusammenfaßt: In elektrischen Anlagen macht sich zeitweilig eine allzugroße Empfindlichkeit der Sicherungsstöpsel unangenehm bemerkbar, das unerwünschte Abschmelzen verleitet zur Verwendung stärkerer Stöpsel. Belastungsversuche zeigen, daß hierbei Leitungserwärmungen auftreten können, welche schon in kurzer Zeit auf die Isolation zerstörend wirken. Abhilfe in dieser Richtung scheint möglich, wenn die Schmelzstöpsel so viel stärker bemessen werden könnten, daß sie nicht beim Doppelten, sondern erst beim Dreifachen des Normalstromes (in etwa 1 Min.) zum Schmelzen kommen; die Verstärkung der Stöpsel wäre bei den schwächeren Leitungen bis 10 Amp. Normalstrom in Bezug auf Leitungserwärmung unbedenklich, darüber hinaus wäre Verstärkung der Querschnitte erforderlich. (*Elektrotechn. Ztschr.* 1906. 27, 331.) d

Die Osmiumlampe für 110 V.

Versuchsweise haben die Osmiumlampenfabriken in Wien und Berlin Osmiumlampen für mehr als 75 V. Spannung hergestellt. Doch sollen die neuen Lampen noch nicht auf den Markt kommen. 110 Voltlampen sind für 25, 32 und 40 Kerzen konstruiert. Sie brauchen 1,5 W. für 1 Kerzenstärke. Ihnen die lange Lebensdauer von 3000 bis 4000 Stunden, welche die Lampen für niedrige Spannung besitzen, zu geben, ist aber bisher noch nicht gelungen. (*L'Electricien* 1906. 31, 208.) d

Hochspannungs-Ölvoltmeter der Westinghouse Co.

Das Voltmeter ist ein elektrostatisches mit ringsegmentförmigen Elektroden, die auf zwei entgegengesetzt geladene Zylinder mit Zeiger einwirken. Alle Teile sind unter Öl gesetzt und hohl, wodurch erreicht worden ist, daß die beweglichen Teile im Öl gewichtslos sind. Dadurch werden die Lager entlastet, aber es ist auch eine vorzügliche Dämpfung erreicht. Zwei zu beiden Seiten der Elektroden befindliche Kondensatoren gestatten durch deren Einschalten oder Kurzschließen den Meßbereich des Instrumentes innerhalb weiter Grenzen zu ändern. Die Instrumente werden für Spannungen bis 200000 V. gebaut. (*Österr. Ztschr. Elektrotechn. u. Maschinenbau* 1906. 24, 299.) d

Die Wolfram-Glühlampe.

Von F. Roß.

Die nach dem Knäzelschen Verfahren¹³⁾ hergestellten Lampen für etwa 30 V. Spannung sind im technologischen Gewerbemuseum in Wien geprüft worden, und diese Prüfung hat gute Ergebnisse geliefert, doch bleibt abzuwarten, ob nach diesem Verfahren auch Lampen für höhere Spannung hergestellt werden können. Die Untersuchung der Wolframlampen der Auergesellschaft hat die Prüfstelle des städtischen Elektrizitätswerkes Wien übernommen. Soweit die jetzigen Versuche reichen, haben sie sich bisher bei etwa 1000 Brennstunden gut gehalten. Die 1-W. Lampen werden für Spannungen von 100–120 V. angefertigt und geben ein durch seine schöne weiße Färbung angenehm wirkendes weißes Licht, vertragen auch erhebliche Überspannungen. (*Elektrotechn. Ztschr.* 1906. 27, 367.) d

Die Erreichung der normalen Spannung von 110 V. hat sowohl bei der Osmium- wie bei der Tantalglühlampe außerordentliche Schwierigkeiten gemacht, während Metallfadlampen für die in den letzten Jahren meist angewandte doppelt so hohe Spannung noch nicht existieren. D. Red.

Über die Wirkung organischer Kolloide auf die elektrolytische Kupferabscheidung (Glanzgalvanisation).

Von E. Müller und P. Bahntje.

In neuerer Zeit ist eine ganze Reihe von Arbeiten¹⁴⁾ erschienen, in denen gezeigt wird, daß gewisse organische Kolloide die fällende Wirkung der Elektrolyte auf Hydrosole stark verzögern, daß jene also

(z. B. Gelatine, Stärke, Gummi und Eiweiß) als Schutzkolloide auftreten. Es steht danach zu erwarten, daß diese Schutzkolloide auch auf kolloidale Metalle, falls solche bei der Elektrolyse von Metallsalzlösungen primär an der Kathode entstehen, konservierend wirken und dadurch die Natur der elektrolytischen Metallfällungen beeinflussen werden. In der Tat sprechen hierfür eine ganze Reihe von Beobachtungen. Schon von Hübl¹⁵⁾ fand bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen, daß, wenn man dem Elektrolyten Gelatine zusetzte, ein glatter, sammetartiger, freilich brüchiger Kupferrückenschlag entstand. Ähnlich teilt Förster¹⁶⁾ mit, daß Spuren von Kautschuk auf das abgeschiedene Metall dieselbe Wirkung wie Gelatine haben. Ferner soll nach Patenten von Placet und Bonnet¹⁷⁾ ein Zusatz kleiner Mengen (1 bis 2 g auf 10 Liter) Gelatine, Gummi usw. ganz allgemein für die Beschaffenheit elektrolytischer Metallniederschläge günstig sein. Weiter hat Betts¹⁸⁾ gezeigt, daß das Blei aus kieselflußsaurer Lösung bei Gegenwart von Gelatine in zusammenhängender Form entsteht, und H. Senn¹⁹⁾, welcher über das Bettssche Verfahren eingehende Untersuchungen anstellte, fand, daß auch Kadmium unter diesen Umständen sich dem Blei analog verhalte. Schließlich teilt noch Snowdon²⁰⁾ mit, daß das Silber aus salpetersaurer Lösung beim Zusatz von Gelatine nicht kristallinisch, sondern amorph ausfällt. Die meisten der genannten Beobachter machen sich keine Vorstellung über die Funktion der zugesetzten organischen Substanzen. Erst Snowdon, dessen Arbeit nur im Auszug zugänglich war, scheint ihre Wirkung als Kolloide erkannt zu haben. Bancroft²¹⁾ hat in einem Vortrag den Einfluß gewisser organischer Stoffe als Kolloide auf verschiedene elektrolytische Metallfällungen mitgeteilt. Wenn demnach diese Mitteilung auch nichts prinzipiell Neues bringt, so konnte man doch durch Elektrolysen von Kupfersulfatlösungen unter Zusatz solcher Kolloide genauer ermitteln, in welcher Weise letztere wirken. Dabei ergaben sich einige interessante Erscheinungen. Es wurde ausgegangen von einer systematischen Untersuchung über die Natur des kathodisch niedergeschlagenen Kupfers in ihrer Abhängigkeit von der Art der oben genannten Schutzkolloide und den sonstigen Bedingungen der Elektrolyse, als Stromdichte, Temperatur und Zusammensetzung der Lösung. Fünf gleichdimensionierte Glaströge 1, 2, 3, 4, 5 wurden mit 100 ccm einer Kupfersulfatlösung gefüllt, welche 0,5 Mol. CuSO₄ und 0,005 Mol. H₂SO₄ enthielt. In jedes der Gefäße tauchte ein als Anode dienendes, in Pergamentpapier gehülltes Kupferblech und ihm planparallel gegenüberstehend ein gleich großes, als Kathode dienendes, nicht eingehülltes Kupferblech. Sämtliche fünf Gefäße wurden hintereinander geschaltet, so daß beim Stromdurchgang sämtliche Kathoden unter der gleichen Stromdichte von 0,0033 Amp./qcm standen. Die Temperatur betrug 17° C. Zu den einzelnen Elektrolyten wurden dann noch folgende Zusätze gemacht: Trog 1, kein Zusatz; Trog 2, 5 ccm Gelatinelösung; Trog 3, 5 ccm Eiweißlösung (Eieralbumin), Trog 4, 5 ccm Gummilösung; Trog 5, 5 ccm Stärkelösung (lösliche Stärke). Die Lösungen der Schutzkolloide enthielten 1 g derselben auf 100 ccm Wasser; Stärke und Eiweiß lösten sich nicht vollständig, und wurden die angeführten Kubikzentimeter der filtrierten Lösung entnommen. Nach 15stündiger Elektrolyse zeigten die in Gummi- und Stärkelösung polarisierten Kathoden kein wesentlich verschiedenes Aussehen von der der kolloidf freien Lösung. Dagegen wiesen die Kupferrückenschläge, die sich in Gelatine- und Eiweißlösung gebildet hatten, ein sehr merkwürdiges Äußeres auf. Das Gelatinekupfer hatte das Aussehen, als ob von dem oberen Rande der Kathode geschmolzenes Kupfer in prachtvoll glänzenden Streifen herabgeflossen sei, während auf der Kathode in der Eiweißlösung in großer Zahl kleine, glänzende und ziemlich gleichmäßig verteilte harte Warzen fest aufsaßen. Diese beiden Kupferrückenschläge wiesen auch ein merklich höheres Gewicht auf als die anderen. Was die Theorie der Entstehung der durch das organische Kolloid so sehr veränderten Kupferrückenschläge anlangt, so ist für dieselbe vor allem zu beachten, daß die Gelatine nur dann einen Einfluß auf den Kupferrückenschlag hat, wenn die Lösung sauer ist. In Lösungen des Kaliumkupfercyanürs, welche durch Cyankaliumüberschuß schwach alkalisch waren, ließ sich kein wesentlicher Unterschied in der Metallfällung mit und ohne Gelatine erkennen. Auch bei der Elektrolyse von Silbersalzlösungen, welche Snowdon unter Gelatinezusatz ausführte, konnten die Verf. bemerken, daß in cyankalischen Lösungen die Gelatine auf den Silberniederschlag nicht den mindesten Einfluß ausübt, während dies in neutralen und sauren Nitratlösungen deutlich der Fall ist. (*Ztschr. Elektrochem.* 1906. 12, 317.) β

Über das Jodpotential und das Ferriferropotential. Von W. Maitland. (*Ztschr. Elektrochem.* 1906, 264.)

Notiz über die Saubergestaltung der Arbeit mittels des elektrischen Stromes. Von H. S. Coleman. (*Chem. News* 1906. 93, 167.)

¹⁵⁾ Mitteilungen des k. u. k. militär-geographischen Instituts. 1886. 6, 51.
¹⁶⁾ *Ztschr. f. Elektrochem.* 5, 508.

¹⁷⁾ Le Blanc, Monographien über angewandte Elektrochemie 3, 5.

¹⁸⁾ *Electrochemical Industry* 1, 407.

¹⁹⁾ *Ztschr. Elektrochem.* 11, 229.

²⁰⁾ *Chem. Zentralblatt* 1905, II, 106.

²¹⁾ *Chem.-Ztg. Repert.* 1905, 256.

¹³⁾ *Chem.-Ztg. Repert.* 1906. 64, 88

¹⁴⁾ S. die Literatur bei Arthur Müller, *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.* 1904, 11.