

schen Theorie einfach dadurch zu erklären sein, daß die Emulsion vom eigentlichen wasserabstoßenden Anteil, hier in diesem Falle dem Stearamid, eine weit größere Menge (ca. 80%) enthält, als dies in den Harz- sowie den Wachsseifenlösungen der Fall ist. Überdies mögen auch die außerordentlich feine Verteilung, sowie die besondere chemische und physikalische Natur des Stearamids ihr Teil zu diesem günstigen Resultate beitragen.

Zur Ausführung der Prozedur des Leimens löst man für 100 T. trockene Pulp 2 T. reines Stearamid, dessen Darstellung chemischen Fabriken überlassen bleiben muß, in einer kochenden Lösung von 0,8—1,2 T. guter Kernseife in 10—20 T. kochenden Wassers unter Zutat von 0,2 T. kristallisierter Soda vollständig auf, filtriert durch ein passendes Tuch zum Zurückhalten allfälliger ungelöster Klümpchen und läßt nun langsam erkalten. Zugabe von Stärke, wie bei der Wachsleimung, zur besseren Erhaltung der Emulsion, ist vollständig unnötig, es sei denn, daß man dem Papier noch besondere Eigenschaften in bezug auf Klang und Griff erteilen wollte.

Die milchige Emulsion wird dem Papierbrei im Holländer beigelegt und hierauf eine verdünnte Lösung von 1—2 T. Alaun oder die entsprechende geringere Menge von schwefelsaurer Tonerde eingetragen.

Noch billiger fährt man, wenn man das aus dem Druckkessel kommende Rohstearamid, welches, wie oben bereits erwähnt, ungefähr 20% unveränderte Ammoniumstearinseife enthält, unter Zusatz von etwas Natriumcarbonat direkt verwendet.

Durch das spätere Heißkalandrieren oder Satinieren geht das Stearamid in den geschmolzenen Zustand über, wobei das Papier an Griff, Glanz und Wasserfestigkeit noch weiter gewinnt.

Es hat sich ferner gezeigt, daß das Amid bei seiner feinen Verteilung in der Seife imstande ist, gewisse, namentlich basische Anilinfarbstoffe zu binden; zwar nicht so innig, wie dies durch die metallischen Resinate⁶⁾ geschieht, aber immerhin unter einer Art Lackbildung (da die Farbstoffe dem Amid selbst durch kochendes Wasser nicht mehr völlig entzogen werden können). Dies ist für das Färben von Papier von einiger Wichtigkeit, insofern, als die Farbnuancen stets voller und schöner ausfallen, sobald die Entstehung irgend eines Farblackes möglich ist.

Es ist bekannt, daß nicht nur unverändertes Harz, sondern noch mehr die Metallresinate, haupt-

sächlich in gefärbtem Zustande, lichtempfindlich sind. Auf Basis dieser Eigenschaft hat sogar Verf. Patente⁷⁾ auf photographische Ätzverfahren für Metall- und Glasplatten entnommen. Die Löslichkeit der Resinate in Äther, Benzol, Chloroform usw. geht durch Belichtung vollständig verloren; sie zerfallen unter Freiwerden von Metalloxyd in einen in Alkohol löslichen Körper, welcher extrahiert werden kann, aber nicht mehr die Eigenschaften der Abietinsäure oder überhaupt eines Harzes zeigt.

Höchstwahrscheinlich liegt hierin ein Grund des raschen Vergilbens der mit Harz geleimten neuzeitlichen Papiere, sowie des leichteren Bruchigwerdens derselben, obgleich selbstredend auch sehr viel für die Dauerhaftigkeit von der Natur des zur Papierfabrikation Verwendung findenden Rohstoffs und seiner Vorbearbeitung abhängt. Die Amidleimung wird diese Fehler nie zeigen. Bei sämtlichen Methoden aber gehört ein vollkommenes Auswaschen der letzten Spuren löslicher Salze zu den unerläßlichen Bedingungen für die Herstellung dauerhafter Papiere.

Was nun den Kostenpunkt der Leimung mittels Stearamid anbetrifft, so darf natürlich die Fabrikation ganz wohlfeiler Papiere (für die Tagespresse usw.) nicht ins Auge gefaßt werden. Wo es sich aber darum handelt, Haltbarkeit mit allen anderen guten Eigenschaften zu vereinigen, wo auf die Neutralität resp. die chemische Inaktivität der abgelagerten Leimungsmaterialien, wie z. B. bei photographischen oder lithographischen Papieren, besondere Rücksicht genommen werden muß, dürfte die Amidleimung jeder anderen vorzuziehen sein.

Rohamid wird viel billiger herzustellen sein, als der Marktpreis für gewöhnliches Bienenwachs beträgt, und ist dabei in seiner Wirkung, entsprechend seinem Mehrgehalt an wasserabstoßender Substanz, dem Wachs weit überlegen.

Die Methode ist in den Vereinigten Staaten unter Nummer 757 948 vom 19./4. 1904 patentiert.

Es möge Verf. zum Schluß noch vergönnt sein, an dieser Stelle seines langjährigen Freundes, Herrn Joseph Glatz - Neu-York, in dankbarer Erinnerung zu gedenken. Derselbe hat ihn in allen, Stearamid betreffenden Arbeiten tatkräftig unterstützt, erlitt aber kürzlich, infolge der Explosion eines Druckkessels im Laboratorium Wunden, die seinen Tod herbeiführten.

Armand Heights.

Huntington, L. I., Februar 1905.

Referate.

I. 4. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel. Wasserversorgung.

Fred T. Harry und W. R. Mummery. Die kolorimetrische Bestimmung von Salicylsäure in Nahrungsmitteln. (Analyst 30, 124—127. April.)

Das Verfahren bezweckt die kolorimetrische Be-

stimmung der Salicylsäure mit Eisenchlorid in gerbstoffhaltigen Substanzen, wie Früchten, Marmeladen, Fruchtsäften usw.; es beruht auf der Tatsache, das Bleitannat in Ätzalkalien unlöslich, Bleisalicylat aber leicht löslich ist. 50 g der Probe werden in einer Flasche, die bei 300 ccm eine Marke besitzt, mit wenig Wasser und 15—20 ccm Bleiessig versetzt und das Ganze durch Zugabe

⁶⁾ Vgl. Müller-Jacobs, diese Z. 1889, S. 432.

⁷⁾ Vgl. Müller-Jacobs, U. S. A. Patents Nr. 358 810—358 817, 1./3. 1887; diese Z. 1890.

von etwa 25 ccm n. Natronlauge alkalisch gemacht. Darauf wird auf 300 ccm aufgefüllt, 200 ccm abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wenn nötig nochmals filtriert und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Darauf wird der Äther abdestilliert, die Salicylsäure in wenig verdünntem Alkohol gelöst, auf 100 ccm aufgefüllt und in bekannter Weise kolorimetrisch mit Eisenchlorid bestimmt. In den Fruchtsäften etwa vorhandener Alkohol ist vorher durch Erhitzen im alkalischen Zustand zu vertreiben. *C. Mai.*

I. König und A. Spieckermann. Beiträge zur Zersetzung der Futter- und Nahrungsmittel durch Kleinwesen. V. Zusammensetzung der durch Bakterien gebildeten Schleime. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 9, 513—528. 1./5. Münster i. W.)

Die von Fr. Seiler ausgeführten Untersuchungen ergaben, daß Schleimstoffe von manchen Bakterien nicht nur bei der Ernährung mit Zucker, sondern auch mit stickstoffhaltigen Stoffen, wie Pepton, Asparagin, Glykokoll usw. gebildet werden. Die Schleime bestehen stets zum großen Teil oder ganz aus anhydridischen Kohlehydraten, und zwar teils aus Fruktose und Glykosegruppen-, teils aus Galaktosegruppen, die aus den als Nährstoff gebotenen Kohlehydraten bzw. aus Glykokoll durch Synthese, zum geringen Teil, nur bei Glykose, anscheinend auch durch Umlagerung entstehen. Ein Kohlehydrat mit den Eigenschaften des früher angenommenen Dextrins konnte nicht nachgewiesen werden. *C. Mai.*

II. Svoboda. Über gebrochenes Melken unter Anwendung der Hegelundschen Melkmethode. (Chem.-Ztg. 29, 468—474. 29./4. Klagensfurt.)

Auf Grund eingehender Untersuchungen, deren Ergebnisse in zahlreichen Tabellen niedergelegt sind, kommt Verf. zu dem Schlusse, daß die Milchergiebigkeit der einzelnen Euterviertel einer Kuh sehr verschieden, und zwar daß die hintere Euterhälfte bedeutend ergiebiger als die vordere ist. Die Ansicht, daß beim gebrochenen Melken vom Anfange bis zum Schlusse des ganzen Gemelkes der Gehalt an Fett und Trockensubstanz steige, ist falsch. Fett- und Trockensubstanzgehalt, steigt; das spez. Gewicht fällt. Stickstoffsubstanzegehalt, Asche und Milchezucker fallen beträchtlich; letzterer scheint der stabilste Bestandteil zu sein. Angesichts der bedeutenden Unterschiede in Menge und Beschaffenheit der Milch, die während einer Melkzeit aus den einzelnen Eutervierteln ermolken wird, ist man fast genötigt nicht nur jede Kuh, sondern sogar jedes einzelne Euterviertel einer Kuh als Individuum zu betrachten. *C. Mai.*

Armin Röhrig. Verbesserter Apparat zur Milchfettbestimmung nach Gottlieb-Röse. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 9, 531—538. 1./5. Leipzig.)

Der in Abbildung vorgeführte Apparat besteht aus einem graduierten Stöpselzylinder mit seitlichem Ablaufhahn. 10 ccm Milch versetzt man darin nacheinander unter jedesmaligem Schütteln mit 2 ccm Ammoniak, 10 ccm Alkohol, 25 ccm Äther und 25 ccm Petroläther, läßt nach einstündigem Absetzen 30 ccm durch den Hahn ab, verdunstet bei 100°, trocknet und wägt. Wie aus den mit-

geteilten Ergebnissen zahlreicher vergleichender Versuche hervorgeht, stimmen die erhaltenen Zahlen mit den nach Gerber erhaltenen befriedigend überein. Der von F. H u g e r s h o f f in Leipzig beziehbare Apparat kann auch zur Fettbestimmung in Rahm und Butter verwendet werden.

C. Mai.

A. Desmonlière. Über die Kryoskopie der Milch. (Ann. Chim. anal. 10, 89—90. 15./3.)

Entgegen den Anschauungen anderer Autoren, die den Wert der Gefrierpunktsbestimmung zur Erkennung von Milchfälschungen überschätzen, vertritt Verf. die Ansicht, daß dieses Verfahren nur bedingten Wert besitzt und die chemische Untersuchung nicht zu ersetzen vermag. Schon sehr geringe Zusätze von Natriumbicarbonat oder Formaldehyd z. B., die weder durch Geschmack, noch durch Geruch erkennbar sind, beeinflussen den Gefrierpunkt beträchtlich. Besonderes Interesse verdient der Zusatz von Glycerin zur Milch, das vielfach zur Fälschung gewisser Nahrungsmittel verwendet wird. Eine Milch mit dem Gefrierpunkt von $-0,53^{\circ}$ zeigt nämlich nach Zugabe von 2 ccm Glycerinlösung 1 : 20 auf 100 ccm einen Gefrierpunkt von $-0,55^{\circ}$, bei 4 ccm einen solchen von $-0,57^{\circ}$ und bei 6 ccm einen solchen von $-0,59^{\circ}$. Andererseits bleibt der Gefrierpunkt der gleichen Milch auf Zusatz von 5 ccm einer Glycerinlösung 1 : 50 unverändert; ein Wasserzusatz von 50 ccm auf 1 l Milch, d. h. eine Wässerung von 5% ist also mit Hilfe von 1 g Glycerin der Entdeckung durch die Gefrierpunktsbestimmung entzogen. *C. Mai.*

E. Nicolas. Über den Nachweis des Formols in der Milch. (Compt. r. d. Acad. d. sciences 140, 1123—1124. 17./4.)

Das mit Hilfe von Essigsäure, Milchsäure oder durch Sättigen mit Chlornatrium oder Magnesiumsulfat und Filtration erhaltene Serum wird mit einigen Amidokristallen versetzt und im verschlossenen Reagensglase einige Zeit der Ruhe überlassen. Bei Gegenwart von Formaldehyd entsteht eine grüne Fluoreszenz, und zwar noch in Verdünnung von 1 Formol zu 500 000. *C. Mai.*

L. Barthe. Zusammensetzung der Kameelmilch. (J. Pharm. Chim. 21, 386—388. 16./4.)

Aus den tabellarisch angeführten Ergebnissen früherer und neuerer Untersuchungen ergibt sich für die Kameelmilch folgende durchschnittliche Zusammensetzung: Trockensubstanz 123,95, Asche 7,0, Fett 53,79, Milchezucker 32,64, Kasein 29,78%. *C. Mai.*

Theodor Lohnstein. Demonstration eines neuen Apparates zur Milchfettbestimmung, nebst Bemerkungen zur quantitativen Feststellung des Milchzuckers und des Milcheiweißes. (Ber. pharm. Ges. 15, 98—107. [2./3.] Berlin.)

Der durch Abbildung erläuterte, Galakto-Lipometer genannte Apparat (von H. Noffke & Co. Berlin beziehbar) besteht aus einem beiderseits offenen Glasrohr, das auf der einen Seite eine trichterförmige, auf der anderen eine kugelförmige Erweiterung besitzt und einem durch einen Kautschukstopfen damit verbundenen Glashahn. Die alkalisch gemachte Milch wird mit Äther ausge-

schüttelt und der Verdunstungsrückstand der ätherischen Fettlösung mit Hilfe einer an der Röhre befestigten Skala gemessen. Der Apparat ist auch zur Fettbestimmung in Butter anwendbar.

Zur Bestimmung des Milchzuckers wird die Milch nach dem Erhitzen mit Salzsäure und Neutralisation mit Kalilauge mit Hefe der Vergärung im Saccharometer unterworfen.

Der Eiweißgehalt (e) der Kuhmilch wird nach der Formel $e = \frac{d-dw}{0,0028} - 2,29 - 1,34z + 0,277f$ be-

rechnet, worin d das spez. Gew. der Milch, dw dasjenige des Wassers bei der Untersuchungstemperatur, z den Milchzuckergehalt und f den Fettgehalt bedeuten.

C. Mai.

P. Soltzien. Bestimmung des Fettgehaltes, Wasser- und Nichtfettgehaltes von Butter und Rahm mittels Acetons. (Pharm.-Ztg. 50, 398. 13./5. 1905. Görlitz.)

In einem mit einigen Bimssteinstückchen gewogenen Stöpselkolben von 200 ccm wägt man etwa 5 g Rahm ab, gibt 100 ccm einer Mischung von 1 Raumteil Aceton und $1\frac{1}{2}$ Raumteil Äther zu, schüttelt $1\frac{1}{2}$ Minute kräftig, erhitzt dann den Kolben am Steigrohr bis zum beginnenden Sieden des Inhalts im Wasserbad, filtriert die erkaltete, geklärte Flüssigkeit in einen mit einigen Bimssteinstückchen gewogenen Kolben von 300 ccm, spült den Rückstand im ersten Kolben dreimal mit je 20 ccm Acetongemisch unter schwachem Erwärmen ab, schließlich mit 20 ccm absolutem Äther, Gemisch und Äther gleichfalls durch das Filter gießend. Aus dem Kolben wird das Gemisch abdestilliert, bis kein Sieden mehr bemerkbar ist, der Kolben im lebhaft siedenden Wasserbad mit dem Blasebalg ausgeblasen und das zurückbleibende Fett bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet. Der Kolben mit dem Nichtfett wird nebst Filter gleichfalls bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet. Bei Butter wird in gleicher Weise unter Anwendung von 10 g einer Durchschnittsprobe verfahren.

C. Mai.

M. Siegfeld. Beiträge zur Beurteilung der Butter. (Milchwirtsch. Centrbl. 1, 155—171. April. Hameln.)

Auf Grund eingehender Untersuchungen kommt Verf. zu dem Schlusse, daß man der Verfälschung der Butter mit Kokosfett heute durchaus nicht mehr rat- und hilflos gegenübersteht. Die „Differenz“ nach Juckenaek und Pasternack, das Verfahren nach Polenske geben wichtige Anhaltspunkte, und ein dadurch hervorgerufener Verdacht kann durch Ausführung der Phytosterinacetatprobe nach Bömer bestätigt oder widerlegt werden. Ein Verfahren zum einwandfreien Nachweis tierischer Fremdfette, insbesondere Schweinefett, in der Butter besitzen wir dagegen noch nicht. Besonders betont Verf. den schon von Stohmann hervorgehobenen Zusammenhang zwischen den einzelnen Konstanten des Butterfettes, wonach z. B. die Untersuchung einer Butter nach mehreren Verfahren, wie z. B. Bestimmung der Reichert-Meißschen, Hehnerschen und Koettstorferschen Zahl nur die Richtigkeit der ausgeführten Arbeit, nie aber das Vorliegen einer Verfälschung beweisen kann,

da auch z. B. bei reiner Butter mit sehr niedriger Reichert-Meißschen eine sehr hohe Hehnersche und sehr niedrige Verseifungszahl verbunden sein muß.

C. Mai.

F. H. van Leent. Die bei der Bestimmung der Jodzahl in Betracht kommenden Reaktionen. (Z. anal. Chem. 43, 661—670 [August 1904] Watergraafsmeer.)

Die Lösungen von von Hübl, Ephraim und Wijs enthalten als wirksame Bestandteile Jodmonochlorid und unterjodige Säure. Die mit Fettsäuren entstehenden Additionsprodukte erleiden keine Veränderung durch Abspaltung oder Einwirkung von Salzsäure. Die freie Salzsäure entsteht durch hydrolytische Spaltung des Jodmonochlorids und durch Addition von unterjodiger Säure. Substitution von Wasserstoff durch Halogen findet nicht statt; die Jodzahl ist ein Maß für die ungesättigten Bindungen in den Fetten. Verf. gibt der Wijschen Lösung den Vorzug bei der Jodzahlbestimmung.

V.

Buchenkernöl. (Chem. Revue 12, 11, 30. Januar, Februar 1905.)

Es werden die Früchte der Rotbuche beschrieben, ferner ihre Vorbereitung zur Ölgewinnung und diese selbst. Auch die Eigenschaften des Öls werden besprochen und fehlerhafte Angaben über dieselben berichtigt. Besonders ausführlich wird aber der Giftigkeit der Buchenkerne und der Buchenkernkuchen gedacht. Der giftige Stoff heißt Fagin, ist alkaloidartig und hat seinen Sitz vorwiegend in der Samenhaut. Daher sind Kuchen von neugeschälten Bucheckern stark giftig, während Kuchen aus geschälten Kernen in mäßigen Mengen beim Füttern der Tiere verwendet werden dürfen; nur Pferde, Maultiere und Esel sollen auch diese Kuchen nicht vertragen.

Bo.

Über Baobabölsamen. (Augsb. Seifens.-Ztg. 32, 40. 18./1. 1905.)

Die Früchte des Affenbrotbaumes (Adansonia) sind ovalen Kürbissen ähnlich gestaltet und enthalten nierenförmige, etwa 1 mm dicke Samen in holziger Schale. Die ganzen Körner wiegen etwa je 1 g; sie enthalten ungefähr 63% eigentlichen Samen, der wieder zu etwa 63% aus Fett besteht. Auf Madagaskar werden die Samen mit Wasser ausgekocht, um das Fett zu gewinnen. Dasselbe ist bei 34° flüssig, von angenehmem Geruch und Geschmack und zu Speisezwecken, insbesondere zur Herstellung einer Pflanzenbutter, sehr geeignet. In der Literatur ist weder über dieses Fett, noch über die im Nigerbassin sehr verbreitete und dem Baobabfett sehr ähnliche Karitébutter eine Angabe zu finden.

Bo.

G. Benz. Über technische Reinigung von Speiseölen. (Augsb. Seifens.-Ztg. 32, 197. 15./3. 1905.)

Einzelne Speiseöle (namentlich Mohnöl) trüben sich in der kalten Jahreszeit, was ihrer Verkäuflichkeit Eintrag tut. Man kann diesen Nachteil völlig beseitigen, wenn man das Öl einen oder einige Tage auf —4° abkühlt, hierauf bei +5—8° absitzen läßt und endlich filtriert. Das Öl gewinnt hierbei auch an Aussehen und Feinheit des Geschmacks.

Bo.

A. Wöhlk. Über eine neue Reaktion auf Milchzucker (und Maltose). (Z. anal. Chem. 43, 671—679 [Oktober 1904] Kopenhagen.)

0,7—0,5 g Milchzucker werden in einem schmalen Reagensrohr in 10 cem 10%igem Ammoniak gelöst und 15—20 Min. im Wasserbade erwärmt; es tritt eine krapprote Färbung ein. Von 18 untersuchten Kohlehydraten zeigte nur noch Maltose diese Reaktion. Liegt der Milchzucker in Gemengen mit anderen Kohlehydraten vor, so muß er vor Anstellung dieser Reaktion erst isoliert werden. V.

A. L. Winton und E. Monroe Bailey. Über die Zusammensetzung amerikanischer Nudeln und Verfahren zur Untersuchung von Nudeln. (Journ. Am. Chem. Soc. 27, 137—142. Februar.)

Es wurden in 22 Proben Eiernudeln der Gehalt an Wasser, Asche, Protein, stickstofffreiem Extrakt, Fett, Lecithinphosphorsäure und künstlicher Färbung bestimmt und die Ergebnisse tabellarisch angegeben. Sämtliche Proben waren gefärbt, und zwar 12 mit Kurkuma und die übrigen mit Tropäolin. Die Bestimmung der Lecithinphosphorsäure nach Juckenaack ergab, daß mit Ausnahme von 5 Proben keine einen nennenswerten Eizusatz erfahren hatte; von den 5 eihaltigen Proben enthielten 3 nicht mehr als 2 Eigelb, die beiden anderen etwa 3 Eigelb auf 1 kg Mehl. Eine Probe, deren Untersuchung im Februar 1904 einen Lecithinphosphorsäuregehalt von 0,0461% ergeben hatte, besaß bei neuerlicher Untersuchung im Oktober 1904 nach der Aufbewahrung in gepulvertem Zustande in einer Glasstöpselflasche noch einen solchen von 0,0431%. Nach neunmonatiger Aufbewahrung in der heißesten Jahreszeit war also der Lecithinphosphorsäuregehalt nicht nennenswert gesunken.

Zum Nachweis künstlicher Färbung werden die Nudeln mit 95%igem Alkohol ausgezogen und Filtrierpapier in den Auszug getaucht. Kurkuma gibt sich beim Befeuchten des getrockneten Papiers mit Borsäure und Salzsäure bzw. Ammoniak zu erkennen. Ist der Abdampfrückstand des Alkoholauszuges in Wasser löslich und wird durch Salzsäure teilweise entfärbt, so liegen Nitrofarben vor; ist der Rückstand in Wasser unlöslich, so ist Eifarbstoff zugegen. Tropäolin wird durch Alkohol nicht, wohl aber mit orange Farbe durch Alkohol mit Zusatz von 1% Salzsäure gelöst. Mit dem Auszug getränktes Filtrierpapier wird beim Trocknen rosenrot. Jede künstliche Färbung von Eiernudeln ist als Fälschung zu betrachten.

C. Mai.

A. Beythien und Paul Bohrisch. Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung des Citronensaftes. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 9, 449—464. 15./4. [Februar]. Dresden.)

An Hand der tabellarisch angeführten Untersuchungsergebnisse einer Reihe selbstgepreßter Säfte von Citronen verschiedener Herkunft wird die Richtigkeit des von Farnsteiner (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 6, 1) angegebenen Verfahrens zur Citronensaftanalyse erwiesen und gezeigt, daß mit seiner Hilfe eine Anzahl verfälschter und nachgemachter Erzeugnisse entdeckt,

sowie eine Besserung der Handelsverhältnisse herbeigeführt werden konnte. Weiterhin zeigte sich, daß die sogen. Ammoniakprobe mit großer Vorsicht benutzt werden muß, da sie auch bei reinen, aber kalt behandelten Säften nicht immer eintritt. Als echt und normal hat ein Citronensaft zu gelten, der aus Früchten gepreßt, eventuell der Gärung überlassen, dann nach Zusatz von Alkohol oder Specksteinpulver filtriert und durch Erhitzen keimfrei gemacht wurde. Alkoholzusätze über 8—10 Vol.-% sind zu beanstanden. In keinem der selbsthergestellten Säfte konnte eine Reaktion auf natürlich vorhandene Salicylsäure erhalten werden.

C. Mai.

G. Romeo und S. Di Palma. Eine neue Analysenmethode für Calciumcitrat. (Rendiconti Società chimica Roma 3, 21.)

Die von den Verff. vorgeschlagene Methode wird von ihnen B a r y u m m e t h o d e genannt und ist im wesentlichen eine Anwendung der J. C r e u s e - schen Methode für die Analyse der Alkalicitrate. Sie gründet sich auf die Eigenschaft des Baryumcitrats in 63%igem Alkohol unlöslich zu sein; während essigsäures Kalium, Natrium und Baryum darin löslich sind. 2 g feinst gemahlene Calciumcitrate werden in einem 200 cem-Kolben mit 4 g Kaliumcarbonat und 50 cem Wasser vermischt. Man erwärmt während 30—40 Minuten auf einem siedenden Wasserbade, läßt erkalten und füllt mit Wasser auf 200 cem auf. 50 cem der abfiltrierten Lösung werden dann in einer Porzellanschale mit 1 cem Essigsäure bis auf 5 cem verdampft, man neutralisiert mit NaOH $\frac{1}{10}$ -n. in Gegenwart einiger Tropfen Phenolphthalein, bis eine schwache rötliche Färbung entsteht; fügt 10 cem einer neutralen Baryumacetatlösung und dann 20 cem 90%igen Alkohol hinzu und läßt 1—2 Stunden stehen. Man filtriert den Niederschlag und wäscht mit Alkohol von 63%. Der getrocknete Niederschlag wird in einem Platintiegel calciniert und dann mit H₂SO₄ behandelt. Aus der so gewonnenen Menge BaSO₄ wird der Gehalt an Zitronensäure nach der Formel

$$p \times \frac{160 \times 200}{233,3} \text{ oder } p \times 120$$

(wo p das Baryumsulfatgewicht darstellt) berechnet. Bolis.

E. v. Mahler. Eine neue Methode zur qualitativen Bestimmung des Saccharins. (Chem.-Ztg. 29, 32. 11./1. 1905.)

Da die S c h m i d t s c h e Reaktion zum Nachweise von Saccharin — Überführung des Saccharins durch die Kalischmelze in Salicylsäure — einige Unbequemlichkeiten hat, empfiehlt der Verf., den Schwefelgehalt des Saccharins durch Schmelzen mit metallischem Natrium usw. nachzuweisen, da andere organische Schwefelverbindungen nicht in Frage kommen können. V.

P. Süß. Über künstliche Färbung von Speisesenf und Seftpulver. (Pharm. Centr. 46, 291—293. 13./4.)

50 g Speisesenf werden mit 75 cem 70%igem Alkohol angeschüttelt, nach 10 Minuten das Filtrat teilweise zum Ausfärben auf Wolle und teilweise zur Kapillaranalyse benutzt und ferner Vorproben

damit angestellt. Gewisse gelbe Teerfarben geben z. B. mit Salzsäure bläulichrote, Kurkuma bräunlichrote Färbung. Schmutzig hellgelbe, bald verblässende Farbe des Wollfadens läßt künstliche Färbung ausgeschlossen erscheinen, wenn nicht Betupfen mit Salzsäure oder Ammoniak Reaktionen gibt. Der Kapillarstreifen läßt auffällig gelbe Bänder nur bei Gegenwart von Teerfarben erkennen. Beim Betupfen des getrockneten Streifens mit Salzsäure oder Ammoniak treten die erwähnten Reaktionen auf, während der natürliche Senf-farbstoff mit Salzsäure gar nicht oder nur schwach bräunlich, mit Ammoniak dagegen tief gelb sich färbt. *C. Mai.*

P. Köpcke. Färbung von Speisesenf. (Pharm. Centr. 46, 293. 13./4.)

Zum Nachweis geringer Farbstoffmengen wird der Speisesenf mit Ammoniak erwärmt, das Filtrat zum Sieden erhitzt, das Ammoniak größtenteils verjagt und dann unter Zusatz von Kalium-bisulfat auf Wolle gefärbt. *C. Mai.*

M. Busch. Bestimmung der Salpetersäure im Wasser. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 9, 464—468. 15./4. [4./3.] Erlangen.)

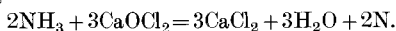
Zur Schätzung des N_2O_5 -Gehaltes eines Wassers werden 5—6 ccm davon nach Zusatz eines Tropfens verd. Schwefelsäure mit 6—8 Tropfen Nitron-lösung (10%ige Lösung von Nitron in 5%iger Essigsäure, Berl. Berichte 38, 861) versetzt; entsteht sofort ein weißer Niederschlag, oder kristallisiert innerhalb 1—2 Minuten Nitron-nitrat in glänzenden Nadelchen aus, so enthält das Wasser über 100 mg Salpetersäure im l. Ist dagegen innerhalb einer Stunde noch keine Reaktion sichtbar, so sind weniger als 25 mg im l vorhanden. Zur quantitativen Bestimmung werden 100 ccm Wasser bis nahe zum Sieden erhitzt, 10 Tropfen verd. Schwefelsäure und 10—12 ccm Nitron-lösung zugefügt, 1½—2 Stunden in Eiswasser gestellt, der Niederschlag auf dem Neubauertiegel oder einem in Abbildung vorgeführten Filter-röhrchen abgesaugt, mit dem Filtrat nachgespült, mit 10 ccm Eiswasser nachgewaschen, bei 105—110° getrocknet und gewogen.

$$G \times \frac{63}{375} = HNO_3$$

(G = Gewicht des Niederschlages). *C. Mai.*

Jean Effront. Verfahren zur Bestimmung von Ammoniak- und Proteinstickstoff im Wasser. (Moniteur Scient. 18, 669—674. September 1904. Brüssel.)

Das Verfahren beruht auf der Reduktion einer Hypochloritlösung durch Ammoniak und Eiweiß-stoffe, für Ammoniak ausdrückbar durch die Gleichung:



Folgende Lösungen sind erforderlich: a) Chlorkalklösung mit 1,2—1,5% aktivem Chlor im Liter b) 4,586 g arsenige Säure und 15 g Soda zu 1000 ccm gelöst, c) eine Lösung von Jod und Jodkalium, im Titer der Lösung „b“ entsprechend. Die Ausführung der Bestimmung geschieht auf folgende Weise. Versuch A. (Titerbestimmung der Hypochloritlösung) 20 ccm Hypochloritlösung, 20 ccm

n - Natronlauge und destilliertes Wasser. Versuch B. Wie A, aber das destillierte Wasser durch das zu untersuchende ersetzt. Versuch C. 460 ccm des zu untersuchenden Wassers mit 50 g Soda auf ca. 125 ccm eingedampft, mit 200 ccm destilliertem Wasser versetzt und wieder auf ca. 125 ccm eingedampft; nach dem Erkalten werden 20 ccm Hypochloritlösung, 20 ccm n-Natronlauge und destilliertes Wasser bis 500 ccm hinzugefügt. Alle drei Lösungen bleiben 2 Stunden verschlossen im Dunklen stehen. Dann titriert man das noch vorhandene freie Chlor zurück, indem man überschüssige Arsenlösung hinzusetzt und den Überschuß mit Jodlösung zurücktitriert. Eine Differenz im Chlorverbrauch zwischen A und C gibt den Gehalt an Proteinstickstoff, eine solche zwischen B und C den Ammoniakstickstoff an. *V.*

A. Beythien. Über ein Vorkommen von Eisenbakterien in Leitungswasser. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 9, 529—531. 1./5. [Januar.] Dresden.)

In einem einer klaren Quelle entstammenden Leitungswasser zeigten sich rostrote Abscheidungen, die im Glührückstand neben Kieselsäure, Tonerde, Kalk und Magnesia 88,34—91,13% Eisenoxyd enthielten. Das betreffende Wasser selbst war vor dem Passieren der gußeisernen Leitung frei von Eisen und Mangan, enthielt aber 134 mg freie Kohlensäure im Liter. Bei der mikroskopischen Untersuchung erwies sich der Schlamm als Vegetation von Gallionella ferruginea.

Der Vorfall bildet wiederum eine ernste Mahnung für alle Gemeinden, die die Einrichtung einer Wasserversorgung planen, sich nicht mit einer Orts-besichtigung oder einer sogen. hygienischen Untersuchung zu begnügen. Selbst die Verwendung des reinsten, bakterienfreien Quellwassers schützt nicht immer vor vorhängnisvollen Störungen, und nur auf Grund der eingehenden chemischen Untersuchung, insbesondere der Bestimmung von Eisen, Mangan und freier Kohlensäure kann ein Urteil über die Brauchbarkeit eines Wassers für Wasser-leitungen gewonnen werden. *C. Mai.*

Vorrichtung zum Pasteurisieren von Flüssigkeiten.

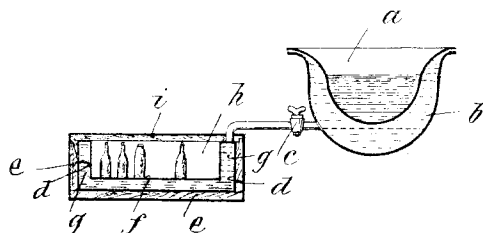
(Nr. 160 003. Kl. 53e. Vom 28./2. 1904 ab.

Firma Dr. W. N ä g e l i in Mombach b. Mainz.)

Patentanspruch: Vorrichtung zum Pasteurisieren von Flüssigkeiten, insbesondere von Milch, bestehend aus einem das Erhitzungsgefäß (a) enthaltenden Wasserbade (b) zum Vorpasteurisieren bzw. Vorerhitzen der Milch, und einem doppelwandigen und isolierten Wärmekasten (d) zum Nacherhitzen in Flaschen, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasserbad mit dem Mantelraum des Wärmekastens durch ein mit einem Hahn (c) versehenes Rohr verbunden ist, so daß das kochende Wasser des Wasserbades nach vollendeter Vorerhitzung der Milch zum Beheizen des Wärmekastens während der Nacherhitzung in Flaschen benutzt werden kann, wobei die Menge des zum Füllen des Wärmekastens notwendigen Wassers so bemessen ist, daß nach vollendeter Füllung der Boden des Vorerhitzungskessels (a) von dem heißen Wasser nicht mehr berührt wird. —

Die Vorrichtung ermöglicht das Abfüllen bei der Pasteurisierungstemperatur, derart, daß die

Flüssigkeit in den Gebrauchsgefäßen beliebig lange Zeit ohne weitere Beaufsichtigung auf einer nur wenig abnehmenden Temperatur gehalten werden

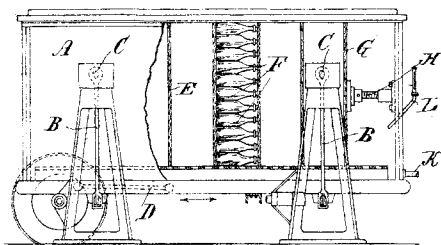


kann, ohne daß neue Wärme zugeführt werden muß. Die Einrichtung kann auch so getroffen werden, daß der Hahn *c* bei Erreichung der gewünschten Temperatur selbsttätig geöffnet wird.

Karsten.

Verfahren zur Sterilisierung von Flüssigkeiten in Gefäßen. (Nr. 160 664. Kl. 53e. Vom 23./8. 1898 ab. Deutsche Pomril-Gesellschaft, G. m. b. H., in Charlottenburg.)

Patentanspruch: Ein Sterilisierverfahren für Flüssigkeiten in Luft enthaltenden Gefäßen, dadurch gekennzeichnet, daß die Gefäße während der Erhitzung derart bewegt werden, daß die Flüssigkeit sich beständig mit der Luft vermischt und die zu zerstörenden Mikroorganismen aus ihr aufnimmt. —



Das Verfahren gestattet die Sterilisierung bei niedrigerer Temperatur (zwischen 60 und 72°), weil die Organismen vollständig von der Flüssigkeit aufgenommen und innerhalb dieser vernichtet werden. Es wird so der Übelstand vermieden, daß bei der sonst üblichen höheren Temperatur der Geschmack der Flüssigkeiten beeinträchtigt werden und eine Überhitzung eintreten kann. Die früher vorgeschlagene rotierende Bewegung hatte lediglich den Zweck gleichmäßigerer Erwärmung, es konnte aber keine niedrigere Temperatur angewendet werden.

Karsten.

Wasserreinigungsvorrichtung. (Nr. 160 683. Kl. 85b. Vom 30./10. 1903 ab. Jörgen Jörgensen in Kopenhagen.)

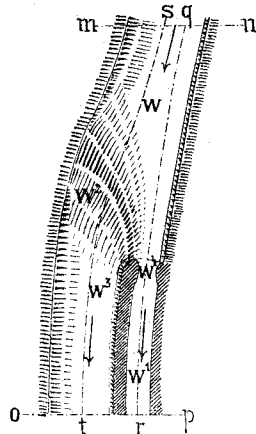
Die Erfindung betrifft eine Wasserreinigungsvorrichtung, bei welcher das Öffnen und Schließen des Auslaßventiles am Kalkmilchbehälter mit Hilfe eines Wasserrades und einer damit verbundenen Hebelübertragung oder dgl. bewirkt wird. Bei solchen Apparaten kommt es häufig vor, daß bei der Verwendung von Kalkmilch zum Reinigen des Wassers ein Verstopfen der Auslaßöffnung des Kalkmilchbehälters infolge Absetzens des Kalkes eintritt. Um ein solches Absetzen zu verhindern, wird nach vorliegender Erfindung der Stange des Ventiles, das zum Verschließen der Ausflußöffnung

dient, außer der Bewegung zum Öffnen des Ventiles noch eine zweite Bewegung erteilt, und zwar geschieht diese zweite Bewegung gleichzeitig mit der zum Öffnen des Ventiles dienenden Bewegung.

Wiegand.

Verfahren zur Verhütung schädlicher Ausdünstungen von Wasserläufen. (Nr. 160 194. Kl. 85c. Vom 17./10. 1903 ab. Oskar Holder in Glauchau i. S.)

Patentanspruch: Verfahren zur Verhütung schädlicher Ausdünstungen von Wasserläufen, welche Schmutzwasser führende Zuflüsse aufnehmen, dadurch gekennzeichnet, daß im offenen Wasserlaufe (*w³*) innerhalb des vor schädlichen Ausdünstungen zu bewahrenden Ortes nur Wasser fortgeleitet werden, welche eine gewisse Verdünnung der Schmutzbestandteile dadurch erfahren haben, daß mittels eines unterhalb der Schmutzwasserzuflüsse und oberhalb des betreffenden Ortes eingebauten Wehres (*w²*) ein Ansteigen des Wasserspiegels hervorgerufen wird, während diejenigen

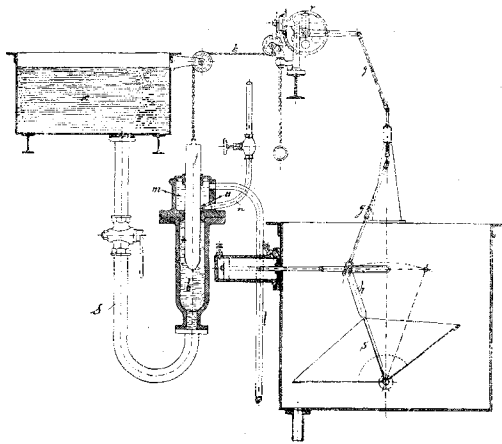


Schmutzwasser, welche die nötige Verdünnung noch nicht erreicht haben, durch einen überdeckten, von dem Wehre abzweigenden Kanal (*w¹*), welcher nach Bedarf an seiner Eintrittsstelle verengt ist, abgeleitet und erst unterhalb des betreffenden Ortes dem Wasserlaufe zugeführt werden.

Wiegand.

Verfahren zur Reinigung von Wasser durch Zusetzen von in Breiform aufbewahrten Fällungsmitteln. (Nr. 160 131. Kl. 85b. Vom 24./5. 1903 ab. Gebr. Körting, A.-G., in Linden bei Hannover.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Reinigung von Wasser durch Zusetzen von in Breiform aufbe-



wahrten Fällungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß der durch einen eingesenkten Verdränger in einer der zu reinigenden Hartwassermenge entsprechend bemessenen Menge in bekannter Weise

verdrängte Chemikalienbrei in eine Auflösungskammer gelangt, in welcher die zugemessene Breimenge durch in dieser Kammer in Bewegung erhaltenes Wasser fortgespült und aufgelöst wird, so daß die erhaltene Lösung dem Hartwasser unmittelbar zugemischt werden kann.

2. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine oberhalb der Verdrängungskammer (b) angeordnete Mischkammer (m), die durch einen ringförmigen, den Verdränger (t) umschließenden Spalt mit der Verdrängungskammer (b) in Verbindung steht, und durch die mittels Röhren (n l) Auflösungswasser hindurchgeleitet werden kann. —

Der Tauchkolben wird durch eine Wassermessvorrichtung, z. B. die Kippschale (s), in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise betätigt. Die Verwendung des breiförmigen Gemisches von Ätzkalk und anderen Chemikalien hat den Vorzug, daß keine Entmischung durch Ablagern eintreten kann, und daß sowohl der Laugenbehälter, wie auch die Zumeßvorrichtung verhältnismäßig klein gehalten werden können. Es wird ein beständig gleichmäßiger Zusatz erreicht, ohne daß Schwierigkeiten infolge der geringen Löslichkeit des Ätzkalks eintreten, und ohne daß Rührwerke erforderlich sind.

Karsten.

II. 4. Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie.

A. Sjöstedt. Pyrrhotit als Schwefelquelle. (Eng. Min. Journ. 78, 336. 1./9. 1904.)

Verf. teilt mit, daß man zu Sault St. Marie mit Erfolg Magnetkies (Pyrrhotit) für die Fabrikation von Schwefelsäure verwendet. Das aus Sudbury stammende Erz enthält 15–20% S, 1–3% Ni und 0,5–2% Cu. Man sortiert ein Erz mit 28% S, 3% Ni, 0,5% Cu und 50% Fe, welches in einem etwas modifizierten Herreshoffofen, bei welchem 4 Schächte zu einem Ganzen vereinigt sind, abgeröstet wird. Man hat Erze mit 20–25% S bis auf 1–3% S in den Abbränden abgeröstet ohne Anwendung äußerer Hitze und ein Gas mit 6–10% SO₂ erzielt. Es sind schon mehr als 10 000 t des Rohmaterials abgeröstet worden.

Ditz.

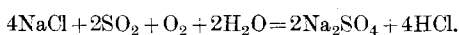
E. Berl. Die Arsensäureanhydridskatalyse des Schwefeltrioxyds. (Z. anorgan. Chem. 44, 267–299. 24./3. [1./2.] Zürich, Techn. chem. Labor. des Polytechn.)

Die Abhandlung bringt einen ausführlichen Bericht über die Arbeit des Verf.; in der kürzlich in dieser Z. 18, 252–254 erschienenen vorläufigen Mitteilung über den gleichen Gegenstand sind die wesentlichen Resultate der Arbeit vom Autor zusammengefaßt.

Sieverts.

Gustav Keppeler. Studien über den Hargreaves-Sulfatprozeß. (Chem. Industr. 28, 5–7 [1905].)

Man kann den Prozeß durch die Gleichung darstellen:



Danach wären 9 Moleküle an der Reaktion beteiligt. Verf. stellte sich nun die Aufgabe, nach

den hier offenbar eingreifenden Zwischenreaktionen zu suchen und festzustellen, ob katalytische Vorgänge eine Rolle spielen, die auf engere Beziehungen zwischen der Schwefelsäurekatalyse und dem Hargreaves'schen Verfahren schließen lassen möchte.

Zunächst untersuchte Verf. die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der an dem Prozeß teilnehmenden Verbindungen und von der Temperatur. Es zeigte sich, daß die Reaktion schon unter 300° beginnt, ihre Geschwindigkeit bis gegen 450° langsam, alsdann aber sehr rasch zunimmt. Verdünnung der Gase durch Stickstoff scheint den Umsatz zu verlangsamen; der Einfluß gesteigerter Sauerstoffkonzentration trat in den Versuchsergebnissen nicht zutage, ja es schien gelegentlich, als ob der Sauerstoff die Rolle eines verdünnenden Gases hätte. Hohe SO₂-Konzentrationen jedoch begünstigten die Reaktion ebenso, wie große Wasserdampfmenngen. Verf. schließt aus der untergeordneten Rolle des O, daß zunächst SO₂ und H₂O unter Sulfidbildung HCl freimachen, und dann das Sulfid eine momentane Oxydation durch den O erfährt. Es gelang ihm in der Tat nachzuweisen, daß SO₂ und H₂O-Dampf, absolut O-frei, aus NaCl ^{2/1000} des SO₂-Volumens an HCl freimachen, und umgekehrt, im gleichen Verhältnis, nicht der ganze über Sulfid geleitete Chlorwasserstoff absorbiert wird.

Ein HCl-Partialdruck dieser Größenordnung entspricht also dem Gleichgewicht: $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons 7\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{HCl}$. Immerhin könnte bei Gegenwart von Sauerstoff die Schwefelsäurebildung das Primäre sein. Verf. konnte aber nachweisen, daß unter vollkommen den obigen gleichen Versuchsbedingungen, nur bei Anwesenheit eines indifferenten Körpers statt NaCl (angewendet wurde enteisener Bimsstein) bei Gegenwart von Sauerstoff keine Spur von H₂SO₄ gebildet wurde. Dies entspricht der Tatsache, daß hohe Wasserdampfkonzentration ein Kontaktgift für die SO₃-Katalyse ist. In diesem Zusammenhang führt Verf. den Nachweis, daß Erhitzen die oxydierende Wirkung des Sauerstoffs schwächt. Die vorläufige Bildung von H₂SO₄ hat also keine prinzipielle Bedeutung für den Hargreaves'schen Prozeß, vielmehr liegt ihm eine intermediäre Sulfidbildung zugrunde, wobei das Sulfid bei Gegenwart von O momentan weiter oxydiert wird. Die Begierde, mit der sich dies vollzieht, geht aus der in Gegenwart von Wasserdampf schon weit unter 450° sehr deutlichen Selbstoxydation hervor nach der Gleichung $4\text{Na}_2\text{SO}_3 = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$. Und die Schnelligkeit der Reaktion beweist die Tatsache, daß feuchte Luft schon nach $1\frac{1}{3}$ Sekunden während der Berührung mit Na₂SO₃ bei 450° beinahe ganz von O befreit wird. Verf. schließt sich hier der Meinung Raschigs an, daß die Oxydation der schwefligen Säure am raschesten verläuft in dem Momente, wo sie aus einer Verbindung austritt oder eine solche eingeht, und daß diese Auffassung von Bedeutung für die Erklärung der katalytischen Erscheinungen überhaupt sei.

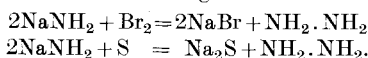
Schließlich weist Verf. nach, daß gelegentliches Schmelzen der Beschickung nicht auf Bisulfatbildung beruht, sondern durch Überhitzung infolge der Reaktionswärme verursacht wird. Von Gemischen des NaCl und Na₂SO₄ besitzt das von

70,8% Na_2SO_4 den niedrigsten Schmelzpunkt, 610° , somit das eutektische Gemisch darstellend. Verf. gelang aber der Nachweis, daß das Reaktionsgut des Prozesses unabhängig von seiner Zusammensetzung bei 610° zu erweichen beginnt. Er zieht hier interessante Parallelen zwischen seinen Beobachtungen und den Vorgängen der keramischen Arbeitsmethoden, indem er es u. a. für wahrscheinlich hält, daß, was wir „Sintern“ nennen, vielleicht das Schmelzen des eutektischen Gemisches ist. Dem Betriebsführer des Hargreaves'schen Prozesses ist durch die Feststellung der Erweichungstemperatur an die Hand gegeben, die Ofenwärme auf einfache Weise zu überwachen, indem die Kühlröhren der Reaktionszylinder, einen idealschwarzen Raum darstellend, nur gerade sichtbare Rotglut, 525° und ein wenig darüber, zeigen dürfen.

Herrmann.

F. Ephraim. Zur Kenntnis des Natriumamids. (Z. anorg. Chem. **44**, 185—199. 24./3. [25./1.] Bern, Anorgan. Labor. der Universität.)

Die Einwirkung des Natriumamids auf anorganische Substanzen ist wenig bekannt. Der Verf. hat zunächst versucht, wasserfreies Hydrazin aus Natriumamid durch Brom oder Schwefel darzustellen nach den Gleichungen



Keine der beiden Reaktionen ließ sich verwirklichen. Wirkt eine Lösung von Schwefel auf NaNH_2 , so entsteht reichlich Ammoniak, wenig Stickstoff und Alkalipolysulfid. Brom bildet NaBr , NH_4Br und N. Ähnlich reagiert auch das Jod. — Magnesiumpulver und NaNH_2 geben beim Erhitzen neben NH_3 , H und N. Magnesiumnitrid (Mg_3N_2), Eisen, Zinn, Kupfer und Silberpulver wirken nicht ein. — Von den angewandten Oxyden reagierten beim Erhitzen in offenen Glasröhrchen nicht: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO und SnO_2 . B_2O_3 lieferte im wesentlichen Natriumborat, nebenher Bornitrid. CuO , CdO , Sb_2O_3 , As_2O_3 , CrO_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 werden zu Metall reduziert. Aus HgO entsteht Natriumamalgam, ZnO scheint Zinknitrid zu bilden, aus den Reaktionsprodukten mit WO_3 und V_2O_5 wurden nur die entsprechenden Natriumsalze isoliert. — Die Sulfide und Sulfate, Chloride, Phosphate und Nitrate der Schwermetalle werden zu Metall reduziert. Die analogen Salze der Erdalkalien und Alkalien reagieren zum Teil, es wird aber kein Metall erhalten. Hydroxyden und kristallhaltigen Salzen entzieht das NaNH_2 beim Verreiben mit Begierde Wasser, es entstehen die entsprechenden Oxyde. Über die Reaktion des NaNH_2 auf Sulfurylchlorid hofft der Verf. später berichten zu können.

Sieverts.

Eduard Jordis. Zur Kenntnis des Natronwasserglases. (Chem.-Ztg. **29**, 33—34. 11./1. 1905. Erlangen.)

Bezüglich der Analyse des Natronwasserglases bemerkt der Verf. folgendes: Bei der „Fällung des Wasserglases“ durch Alkohol und Kochsalz bleibt nicht nur Alkali, sondern auch etwas Kieselsäure in Lösung, und die Titration zeigt diese Verbindung mit an. Selbst wenn nur Alkali in Lösung bliebe, würde diese Menge doch geringer sein als die ur-

sprünglich vorhandene Menge „freien“ Alkalis, da durch Zusatz von Alkohol und Kochsalz die Hydrolyse vermindert wird. Bei der Fällung mit Chlorbaryum enthält das ausfallende Silikat stets Alkali eingeschlossen. Zur Titration von Wasserglas ist Phenolphthalein als Indikator ungeeignet; Titrationen mit Methylorange sind einwandfrei. Auch die Bestimmung der Kieselsäure ist mit verschiedenen Fehlerquellen behaftet.

V.

Ed. Berdel. Bleihaltige, im Sinne des Gesetzes ungiftige Farben. (Sprechsaal **38**, 299—300, 345—346, 393—395, 438—440. 23./2.—16./3. Chemisch-technische Versuchsanstalt bei der Königl. Porzellanmanufaktur, Charlottenburg.)

Die Untersuchungen des Verf. gelten der Beantwortung der Frage, ob es möglich ist, für die niedrigere Brenntemperatur der Schmelzfarben Bleiflüsse herzustellen, welche dem Deutschen Reichsgesetz vom 25./6. 1887, betreffend den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen, entsprechen. Es wurde eine große Reihe von Flüssen hergestellt und die erschmolzenen Produkte durch halbstündiges Kochen mit 4%iger Essigsäure auf ihre Giftigkeit geprüft. Der Verf. ordnet seine Versuche in 5 Gruppen: „1. Zufügung gewisser Mengen Tonerde und Alkali zum Bleifluß unter Ausprobierung gewisser Säurestufen. 2. Zufügung anderer Metalle zur innigeren Molekularmischung im Verein mit gewissen Mengen Tonerde und wechselnder Säuerungsstufe. 3. Einführung von Baryt. 4. Ausscheidung des Alkalis. 5. Ausscheidung der Tonerde.“ Zur Herstellung der Versätze diente norwegischer Feldspat und Quarz, Zettlitzer Kaolin, Soda, Pottasche, Mennige, Witherit, Wismutnitrat, kristallisierte Borsäure. Die Flüsse der Versuchsgruppe 1 enthalten $\text{K}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O})$, PbO , Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 . Steigender Gehalt an B_2O_3 wirkt entglasend und erhöht die Giftigkeit. Ein größerer Zusatz von SiO_2 oder Al_2O_3 hat zunächst nicht die gewünschte Wirkung, der Gehalt an beiden muß so groß sein, daß ein Teil des Bleioxyds durch Alkali ersetzt werden muß, damit der Fluß leicht schmelzbar bleibt. Auf diese Weise wurde ein ungiftiger Fluß von der Zusammensetzung (0,1 Na_2O , 0,15 K_2O , 0,75 PbO , 0,15 Al_2O_3 (2,5 SiO_2 , 0,4 B_2O_3) erhalten. Jedes Mehr an B_2O_3 macht den Fluß giftig, erst wenn das Blei noch weiter zurückgedrängt wird, kann der Borsäuregehalt ohne Schaden wachsen. — Die zweite Versuchsreihe ergab, daß ein teilweiser Ersatz des Bleies durch Zink oder Wismut oder ein Gemisch von beiden die Giftigkeit nicht herabsetzt. Zink wirkt sehr stark entglasend. Mit Wismut wurden z. T. tiefgelbe Gläser erhalten, die sich als gelbe Steingutgläser verwenden lassen würden. — Vertritt der Baryt einen Teil des Bleies, so kann man ungiftige Flüsse erhalten, deren Zusammensetzung im übrigen der vorhin erwähnten Formel analog ist. — Mit Barytzusatz lassen sich auch alkalifreie ungiftige Flüsse herstellen; ohne Baryt würde man erst bei schwer schmelzbaren Flüssen zu dem gleichen Resultat gelangen. — Auch die Tonerde kann in barythaltigen Bleiflüssen unter Wahrung der Ungiftigkeit auf einen sehr kleinen Anteil zurückgedrängt werden; die Produkte sind aber für die gewöhnlichen Schmelzfarben zu schwer schmelzbar.

Im ganzen wurden 10 ungiftige Bleiflüsse her-

gestellt, für die der Verf. die Versätze genau angibt. Die 10 Flüsse wurden dann mit 5 verschiedenen Farben (Purpur, Lachsrot, Schwarz, Grün, Blau) gemischt, und auf Porzellanschälchen aufgebracht. Die Herstellung der Farben und das Mischungsverhältnis von Fluß und Farbe wird im Original beschrieben. In allen Fällen erwiesen sich die so gewonnenen Schmelzfarben als ungiftig im Sinne des Gesetzes. Der Verf. hofft, daß seine Arbeit Anregung bieten wird für ähnliche Untersuchungen. *Sieverts*

Verfahren zur Darstellung von Cyaniden aus blausäurehaltigen Gasen und Alkali. (Nr. 160 637. Kl. 12k. Vom 30./6. 1903 ab. Dr. J. Tcherniac in Freiburg i. Br.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Cyaniden aus blausäurehaltigen Gasen und Alkali, dadurch gekennzeichnet, daß die genannten Gase über festes, fein verteiltes Alkali bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkt des letzteren, aber über dem Verdampfungspunkt des bei der Reaktion gebildeten Wassers geleitet werden. —

Bei den bisherigen Versuchen zur Absorption von Blausäure unter Vermeidung des Eindampfens der Lösungen wurden bei Verwendung geschmolzenen Alkalis mangelhafte Erfolge erzielt, während bei festem Alkali bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur Zersetzung der Blausäure und Bräunung eintrat. Bei der hier benutzten höheren Temperatur fällt dieser Mangel weg. Man benutzt beispielsweise Natron in Form von Blättchen oder als Pulver und erhitzt zunächst auf etwa 200°, wobei bereits 50–60% in Cyanid übergeführt werden, worauf man die Temperatur bis etwa 300° steigert, was, da der Schmelzpunkt sich im Maße der Cyanidbildung erhöht, ohne Gefahr geschehen kann. Man kann auch die Masse zerreiben und weiter bei 200° arbeiten. Gegenüber der Verwendung von Alkalicarbonat bietet das Verfahren den Vorteil der niedrigeren Temperaturen und des glatteren Verlaufs der Reaktion. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Alkalinitriten. (Nr. 160 671. Kl. 12i. Vom 12./5. 1903 ab. Dr. Jacob Großmann in Harpurhey-Manchester.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Alkalinitriten durch Zusammenschmelzen eines Alkalinitrats mit Kohlenstoff und einem Metalloxyd oder -oxydhydrat, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kohlenstoff natürlichen Graphit und als Metalloxyd oder -oxydhydrat das Oxyd oder Oxydhydrat eines Erdalkalimetalles verwendet. —

Es hat sich herausgestellt, daß bei Verwendung von natürlichem Graphit als Kohlenstoffbestandteil und eines Erdalkalis die Reduktion des Nitrats bei verhältnismäßig niedriger Temperatur und vollständig quantitativ, d. h. ohne jegliche Zerstörung von Salpeter durch Überreduktion, verläuft. Für die praktische Ausführung wird als Erdalkali gebrannter bzw. gelöschter Kalk benutzt. Der Graphit hat den Vorteil, daß die Reaktion ohne Feuererscheinung in ruhiger Weise verläuft im Gegensatz dazu, wenn Koks oder gar Steinkohle verwendet wird.

Zur Ausführung des Verfahrens wird Salpeter in einem mit Rührwerk versehenen eisernen Topf

geschmolzen, darauf ein fein pulverisiertes Gemisch von Kalk und Graphit ganz allmählich hinzugefügt und die Schmelzung bei Dunkelrotglut so lange fortgesetzt, bis die Masse gelb wird. Nach dem Abkühlen wird die Masse ausgelaut, die Lösung abfiltriert und zur Trocknung verdampft. Der Rückstand wird wiederum in den Schmelzkessel gebracht und mit einer neuen Menge Kalk und Graphit geschmolzen. Die zweite Schmelze wird in derselben Weise behandelt; die Menge des in Lösung befindlichen Nitrats verhält sich zu der des Nitrats etwa wie 9 : 1. An Stelle von Kalk können auch die Oxyde bzw. Hydroxyde von Baryum, Strontium oder Magnesium verwendet werden. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung von haltbaren, trockenen Hydrosulfiten. (Nr. 160 529. Kl. 12i. Vom 4./3. 1904 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von haltbaren, trockenen Hydrosulfiten, darin bestehend, daß man die Salze der hydroschweifigen Säure in der Hitze mit Flüssigkeiten oder den Dämpfen von Flüssigkeiten, welche Wasser aufnehmen bzw. zu entziehen vermögen, wie Alkoholen, Ketonen oder Estern, zweckmäßig unter dauernder Entwässerung dieser Flüssigkeiten oder ihrer Dämpfe behandelt und sodann trocknet. —

Hydrosulfite verschiedener Art, wie Natriumhydrosulfit, Kaliumhydrosulfit, Zinkhydrosulfit usw. von höchstem Prozentgehalt können nach vorliegendem Verfahren in einfacher Weise in trockener, haltbarer Form erhalten werden. Es ist dies insofern von Wichtigkeit, als die Hydrosulfite in der bisher benutzten Form einer alkoholischen Paste zwar haltbar waren, aber auch beim Transport mancherlei Kosten und Unbequemlichkeiten bezüglich Fracht und Verzollung mit sich brachten. *Wiegand.*

Verfahren zur Darstellung von dreifach gewässertem, reaktionsfähigem Magnesiumcarbonat und von Kaliummagnesiumcarbonat zum Zwecke der Pottaschedarstellung nach dem Magnesiaverfahren. (Nr. 159 870. Kl. 12i. Vom 1./3. 1903 ab. Deutsche Solvay-Werke, A.-G., in Bernburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von dreifach gewässertem, reaktionsfähigem Magnesiumcarbonat aus Ätzmagnesia bzw. Magnesiahydrat und von Kaliummagnesiumcarbonat aus einem Kaliumsalz und Magnesiumcarbonat durch Behandlung mit Kohlensäure unter Druck, zum Zweck der Pottaschedarstellung nach dem Magnesiaverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß jene Behandlung bei einem Gehalte der kohlensäurehaltigen Gase von 20% Kohlensäure und höher unter einem Überdruck von mindestens 3 Atmosphären und bei kohlensäureärmeren Gasen unter einem entsprechend höheren Mindestdrucke erfolgt, zwecks Verhinderung der Bildung von basischen und von weniger als 3 Moleküle Wasser enthaltenden Magnesiumcarbonaten. —

Die bisher üblichen Verfahren, bei denen zwar die Temperatur, das richtige Mischungsverhältnis der reagierenden Massen und der genügende Kohlensäureüberschuß bzw. der Kohlensäuregehalt der

Gase berücksichtigt worden war, nicht aber der Druck, ließen den beabsichtigten Zweck, das Magnesiumcarbonat beständig in den Prozeß der Doppelsalzdarstellung zurückzuführen, nicht erreichen. Denn bei ihnen wird während des Arbeitsprozesses stets ein Teil des Magnesiumcarbonats durch Abspalten von Wasser und Kohlensäure in wasserarmes — d. h. weniger als 3 Mol. Wasser enthaltendes — und basisches Carbonat übergeführt. Letztere Salze verringern nicht nur durch ihre Inaktivität die Ausbeute, sondern verursachen durch ihre schlammige Beschaffenheit auch ganz erhebliche Störungen im Betriebe. Genaue Untersuchungen haben ergeben, daß diese Salze sowohl bei der Darstellung des Doppelsalzes wie bei der Zersetzung desselben entstehen. Ihr Quantum vermehrt sich von Operation zu Operation, bis schließlich eine glatte Weiterverarbeitung der Zwischenprodukte nicht mehr möglich ist. Die Resultate unter den verschiedenen Bedingungen sind in der Patentschrift an der Hand einer langen Reihe von Versuchen verglichen, die die Überlegenheit des neuen Verfahrens gegenüber den älteren erkennen lassen.

Karsten

Verfahren zur Zusammensetzung größerer Lithographiedrucksteine oder Druckwalzen durch Verkittung von kleinen Steinen. (Nr. 161 241. Kl. 15/. Vom 25./6. 1903 ab. Charlottenburger Farbwerke A. - G. in Charlottenburg.)

Patentsanspruch: Verfahren zur Zusammensetzung größerer Lithographiedrucksteine oder Druckwalzen durch Verkittung von kleinen Steinen, gekennzeichnet durch die Anwendung eines im wesentlichen aus Schellack bestehenden Verbindungsmittels. —

Es ist bisher vergeblich versucht worden, Lithographiedrucksteine zur Erzielung größerer Druckflächen aus mehreren Stücken zusammenzusetzen, weil die Kittfugen, da der Kitt eine andere stoffliche Beschaffenheit als der Stein aufweist, Stellen bilden, welche der chemischen Behandlung beim Zurichten der Walze für den chemischen Druck hinderlich sind. Die nach vorliegendem Verfahren gekitteten Steine sind, wenn

sie gut abgeschliffen sind, ohne jede Störung durch die Kittfugen benutzbar. Das Kitten erfolgt derart, daß die aneinander zu setzenden Teile glatt geschliffen werden, so daß die Stücke gut aneinander schließen. Die Verbindungsstellen werden dann mit einer Masse bestrichen, welche aus 1 T. Schellack gelöst in 3 T. reinem Alkohol und 1 T. Schwefeläther eventuell unter Zusatz von $\frac{1}{2}$ T. pulverisiertem Stein besteht. Die vereinten Stücke werden seitlich zusammengepreßt, bis das Ganze fest erhärtet ist, die Oberfläche der Platte dann geschliffen.

Wiegand.

Verfahren zur Herstellung eines schokoladebraunen Antimonoxysulfids. (Nr. 160 110. Kl. 22f. Vom 1./11. 1903 ab. Miniere e Fondrie d'Antimonio Società Anonima in Genua.)

Patentsanspruch: Verfahren zur Herstellung eines schokoladebraunen Antimonoxysulfids, dadurch gekennzeichnet, daß man sulfidisches Antimonerz im Gebläseofen mit einem Überschuß an Kohle (Koks) erhitzt und die Luftzufuhr unter Beobachtung der Dämpfe in der Art regelt, daß letztere beständig eine schokoladebraune Färbung zeigen. —

Nach vorliegender Erfindung ist es möglich, sulfidisches Antimonerz durch bloße Röstarbeit in ein schokoladefarbenes Antimonoxysulfid umzuwandeln, das infolge seiner schönen Nuance und ungemein feinpulverigen Beschaffenheit bei einfacher Bereitung eine wertvolle Farbe bildet.

Beispiel: 400 kg Antimonerz werden im Gemisch mit etwa 80 kg Koks und 70 kg kohlen saurem Kalk, eventuell unter Beigabe von Eisenschlacke, im Gebläseofen erhitzt. Die Temperatur wird an der Sohle auf etwa 1200° am Auslaßpunkt auf etwa 200° gebracht, und die Reaktion vollzieht sich in einer etwa 600° heißen Zone. Wenn die Dämpfe statt der gewünschten Schokoladenfarbe schwarz werden, zeigt dies Luftmangel an, ein Umschlagen der Färbung gegen Weiß dagegen Luftüberschuß. Die Dämpfe werden kondensiert, das entstandene unfehlbare Pulver wird zur Entfernung der freien Säure mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 87% vom Sulfidgehalt des Erzes.

Wiegand.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Neu-York. Die International Nickel Company hielt soeben ihre Jahresversammlung ab, welche über einen sehr günstigen Geschäftsgang berichtet. Der Bruttogewinn beträgt für das am 1./4. endende Geschäftsjahr 1 430 382 Doll. (gegen 1 073 588 Doll. im Jahre 1904). Nach den üblichen Abschreibungen verblieb ein Reingewinn von 668 094 Doll. (gegen 341 102 Doll. im Jahre 1904). Der Präsident Monrell sagt in seinem Berichte, daß im vergangenen Jahre die neue Anlage der Canadian Copper Company in Copper Cliffs vollendet worden sei. Die experimentellen Betriebsergebnisse zeigen, daß die erhofften Ersparnisse in den Betriebskosten

realisiert werden würden, und daß es eine weise Maßnahme der Leitung gewesen sei, die alte Anlage durch die neue zu ersetzen. Das stetig zunehmende Geschäft machte es notwendig, die Anlagen für das Abbauen und Verhütten der Erze zu vergrößern. Zu diesem Zwecke ist die Ausgabe eines Kapitals gutgeheißen worden, durch dessen Verwendung die Ausbeute an kanadischer Matte um 50% vergrößert werden wird. Die wissenschaftlichen Experimente, welche in den Raffinerien der Gesellschaft angestellt worden sind, versprechen weitere Ersparnisse in der Verarbeitung der Erze. Während des Jahres sind wertvolle Wasserkräfte am Spanish River 28 Meilen von Copper Cliff angekauft worden, welche für den Betrieb der Canadian Copper Company ausgenützt werden sollen. Zum Bau von Gebäuden, Dämmen,