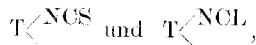


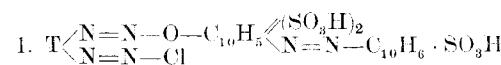
z. B. beim Salicylsäurefarbstoff. Denn eine zu erwägende Umlagerung müßte doch schließlich zu einem Typus von Farbstoffen führen. Wenn nun auch hier eine weitere Aufklärung erwünscht ist, so kann jedenfalls eine Spaltung auch nur eines der Zwischenprodukte — also vielleicht des schwerlöslichen — in Abrede gestellt werden. Es müßte dann beispielsweise mit Salicylsäure das bekannte schwerlösliche, gelbbraune Zwischenprodukt  $T \swarrow \text{Salicylsäure}$  entstehen, welches bisher niemals beobachtet wurde. Vielmehr sind die Nuancen der mittels Neuococintetrazodiphenyl hergestellten Farbstoffe äußerst klar, namentlich stellt der Salicylsäurefarbstoff ein schönes, säureechtes Rot sowohl für Baumwolle, wie für Wolle dar. Weitere Kombinationen wurden ausgeführt mit: Phenol, ein eosinartiges Rot für Wolle, Baumwolle und Seide; Resorcin, ein Blaurot für Wolle und Baumwolle, Naphtionsäure, ein Blaurot für Wolle und Baumwolle,  $\gamma$ -Salz, ein blaustückiges Rot für Wolle und Baumwolle,  $\gamma$ -Amidosäure, ein Violett für Wolle und Baumwolle,  $\alpha$ -Naphthylamin, ein rotes Bordeaux für Wolle und Baumwolle,  $\beta$ -Naphtol, ein Rotviolett für Wolle und Baumwolle,  $\alpha$ -Naphtol, ein sehr rotes Violett für Wolle und Baumwolle, H-Säure, ein Rotblau für Wolle und Baumwolle. Die Nuancen sind auf Wolle etwas röter und stärker.

Unterscheidet man die vorher beschriebenen Zwischenprodukte in bezug auf ihre verschiedene Löslichkeit mit

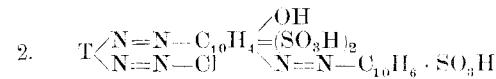


so läßt sich zur weiteren Charakterisierung beider noch hervorheben, daß die zweite, also leicht löslichere Zwischenverbindung, noch die Fähigkeit besitzt, bei ca. 30° ungebeizte Baumwolle anzufärben. Die so erhaltenen Färbungen besitzen die Nuance des Zwischenprodukts selbst und wie mit diesem, lassen sich auch auf der Faser Kombinationen ausführen. Diese Fähigkeit, mit den alkalischen Lösungen der Phenole usw. zu kombinieren, geht aber verloren, sobald die Färbungen des Zwischenprodukts getrocknet werden. Dabei verwandelt sich die anfangs rote Nuance in eine blaurote, welche sofort entsteht, wenn die frische Färbung durch

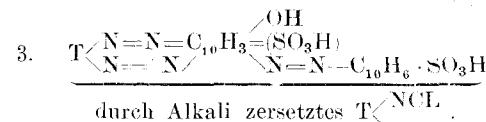
Alkali gezogen wird. Ist nun bei Herstellung der Zwischenverbindung  $T \swarrow \text{NCL}$  stark alkalisch gearbeitet worden, und hat namentlich das alkalische Filtrat längere Zeit gestanden, so tritt die gleiche Zersetzung ein und demgemäß die gleiche blaurote Färbung auf Baumwolle. Es ist wahrscheinlich, daß die beim Behandeln der  $T \swarrow \text{NCL}$  mit  $\gamma$ -Salz ( $\beta$ -Naphtol- $\gamma$ -disulfosäure) erhaltene blaurote Nuance nicht das Resultat eines neuen Kombinationsproduktes, vielmehr durch Zersetzung der Zwischenverbindung mittels Alkalies entstanden ist. Man hat es demnach mit drei Produkten zu tun, deren Verhältnis zueinander sich vielleicht durch die entstehenden Strukturformeln ausdrücken lassen.



schwerlösliche Zwischenverbindung  $T \swarrow \text{NCS}$



leichtlösliche Zwischenverbindung  $T \swarrow \text{NCL}$



durch Alkali zersetzes  $T \swarrow \text{NCL}$ .

Die vorher beschriebenen Kombinationsprodukte sind mit der schwerlöslichen Zwischenverbindung erhalten worden. Es ist schon früher erwähnt worden, daß die Farbstoffe aus der leicht löslichen blaustückiger und leichter löslich sind.

## F. Henrich „Berichtigung“.

Infolge einer Verwechslung sind falsche Zahlen für die Radioaktivität des Wassers der Wiesbadener Thermalquellen in der Abhandlung, S. 49 dieses Jahrgangs dieser Zeitschrift, angegeben. Die Werte für i.  $10^3$  sind für die einzelnen Quellen die folgenden: Kochbrunnen 1,23, Spiegelquelle 0,79, Adlerquelle 0,64, Schützenhofquelle 7,82, Faulbrunnen 0,92, Bäckerbrunnen 0,93, Quelle Dr. Kurz 11,95, Quelle des schwarzen Bocks 3,84, Quelle des Pariser Hofs 3,42, Leitungswasser des Laboratoriums 0,85.

## Referate.

### I. 5. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene.

E. v. Raumer. Erfahrungen auf dem Gebiete der Milchkontrolle. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, 513—521. 1./II. 1906. Erlangen.)

Verf. warnt auf Grund seiner praktischen Erfahrung vor voreiligen Schlüssen bei der Milchbeurteilung. Der konstanteste Wert unter den nachzuweisenden

Milchbestandteilen ist die fettfreie Trockensubstanz; sie gibt ein ganz unabänderliches Bild von der aus einem Stall gelieferten Milch, wenn die Stallprobe unter hinreichender Aufsicht entnommen wird. Beanstandungen wegen geringer Wasserzusätze sind nur dann mit Sicherheit auszusprechen, wenn einerseits die Stallproben vom ganzen Tagesgemelk zum Vergleich vorliegen, andererseits aber gleichzeitig die Diphenylaminreaktion eintritt. Ungewässerte Milch gibt letztere nie. Absichtliche teilweise Entrahmung läßt sich niemals durch eine

einzige Untersuchung sicher feststellen; erst wenn sich nach öfters wiederholten Stallproben fortgesetzt erhebliche Abweichungen ergeben, kann von absichtlicher Entrahmung gesprochen werden. Die Stallprobe hat unter Beobachtung größter Vorsicht und unter Berücksichtigung des Zustandes jedes einzelnen Tieres zu erfolgen. *C. Mai.*

**Max Haupt.** Über die Milchfettbestimmung mit besonderer Berücksichtigung der Sinacidbutyrometrie. (Apothekerztg. 21, 570—571. 11./7. 1906. Stralsund.)

Gelegentlich eines Vortrages behandelt Verf. das Prinzip der Milchfettbestimmung wie die Methoden derselben. Besonders gedenkt er dabei der neusten Verfahren der Sinacidbutyrometrie nach Sichler und Richter und der ebenfalls ohne Säure auszuführenden neuen Methode nach Dr. Gerber. Da letzteres Verfahren eine bedeutend niedrigere Temperatur als das zuerst erwähnte, 45° statt 80—90°, voraussetzt, sich im übrigen aber nach Art der Ausführung und der in Betracht kommenden Chemikalien mit dem verbesserten Sinacidverfahren deckt, nimmt Verf. an, daß es sich bald dauernd in Meiereibetrieben einbürgern wird. Zum Schlusse seiner Abhandlung gedenkt Verf. des neuen Raahmetyrometers nach Sichler und Richter. *Fr.*

**Dr. Aufrecht.** Über neuere Schnellmethoden zur Milchfettbestimmung. (Pharm. Ztg. 51, 878 bis 879. 3./10. 1906. Berlin.)

Verf. stellt sich die Aufgabe, festzustellen, welche von beiden Methoden, die Salmethode nach Dr. Wendler oder die verbesserte Sichlersche Sinacidmethode, die für die Praxis geeignete wäre. Als Vergleichsverfahren wurde die Gerbersche Acidbutyrometrie, in vielen Fällen auch die gewichtsanalytische Methode herangezogen. Nach Verf. besitzen zunächst beide Methoden vor der Gerberschen Acidbutyrometrie folgende Vorteile: Die das Ablesen erschwerende Propfenbildung tritt sehr selten auf und läßt sich bei einiger Übung leicht vermeiden; das Arbeiten bei nicht so hohen Wärmegraden, bei nur 45°, schaltet Übelstände, wie Beschädigungen der Butyrometer, Herausschleudern der Gummistopfen, Anfassen heißer Röhren, aus; die Kürze der Arbeitsdauer ermöglicht bei weniger Übung bequem 12 Bestimmungen in 20 Minuten usf. Beide Methoden geben ziemlich brauchbare Resultate und stimmen mit der gewichtsanalytischen und der Gerberschen Methode gut überein. Der Sichlerschen würde schließlich Verf. deshalb den Vorzug geben, weil die Fettsäule gefärbt erscheint, wodurch namentlich bei künstlicher Beleuchtung eine leichtere und genauere Ablesung ermöglicht wird. *Fr.*

**E. Rieter.** Neuer Apparat zur Milchfettbestimmung nach Gottlieb-Röse. (Chem.-Ztg. 30, 531. 30./5. 1906. Zürich.)

Der in Abbildung vorgeführte Apparat besteht im wesentlichen aus einer stumpfwinklig gebogenen, mit einem Kork verschlossenen, graduierten Röhre, wobei das Abpipettieren oder Ablassen der Fettlösung durch einen Hahn vermieden wird.

*C. Mai.*

**Trillat und Sauton.** Bestimmung der Albuminoidsubstanz der Milch. (Ann. Chim. anal. 11, 205—207. 15./6. 1906.)

5 ccm Milch werden nach Verdünnung mit 25 ccm Wasser 5 Minuten gekocht, nach Zusatz von 5 Tropfen käuflichen Formols noch 2—3 Minuten im Sieden erhalten, nach 5 Minuten mit 5 ccm 1%iger Essigsäure geschüttelt, der entstehende Niederschlag auf gewogenem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, im Extraktionsapparat mit Aceton erschöpft und nach dem Trocknen bei 75—80° gewogen. Der Verdampfungsrückstand des Aceton auszuges ergibt die Menge des Fettes. *C. Mai.*

**Utz.** Über die Verwendbarkeit von Labessenz bei der refraktometrischen Milchuntersuchung. (Chem.-Ztg. 30, 844—845. 1./9. 1906. Würzburg.)

Es wurde festgestellt, daß ein mit Hilfe von Labessenz gewonnenes Milchserum höhere Refraktion besitzt, als das Serum freiwillig geronnener Milch. Der Unterschied stieg in einem Falle bis auf einen ganzen Skalenteil des Zeißschen Eintauchrefrakтомeters. Es ist daher im allgemeinen stets das Serum freiwillig geronnener Milch zur refraktometrischen Untersuchung zu verwenden.

*C. Mai.*

**Alexander Bernstein.** Milchschnützprober. (Chem.-Ztg. 30, 441. 9./5. 1906.)

Die an Hand einer Abbildung beschriebene Vorrichtung zur vergleichbaren Bestimmung des Milchschnützes besteht aus einer über den Rand einer Milchkanne zu legenden verzinnten Eisenplatte mit einer durch ein Sieb bedeckten Bohrung. Zur Filtration dient eine doppelte Watteplatte, auf der der untere Rand eines Einlauftrichters steht, dessen scharfe Kante sich in die Watteplatte etwas eindrückt und so einen Kreis von bestimmtem Durchmesser abgrenzt, auf dem aller Schmutz abgelagert wird. Es werden 1/2 l Milch in den Trichter gegossen, so daß sie in die Kanne zurückfließt; man erhält dann einen mehr oder weniger beschmutzten Kreis, der von einem Ring reiner Watte umgeben ist.

*C. Mai.*

**E. G. A. ten Siethoff und J. J. Preijst.** Ein neuer Verschluß für Milchflaschen. (Z. Unters. Nahr.- und Genußm. 12, 352. 15./9. 1906. Loosduinen.)

Der durch Abbildung erläuterte Verschluß hat den Zweck, die Flasche zu verschließen, ohne der Luft den Zutritt zu verwehren, da sich bei Luftabschluß peptonisierende Bakterien entwickeln. Er besteht aus einer in eine Rinne des Flaschenhalses gelegten Pappschabe mit darüberliegender Watte sowie einer die ganze Mündung umschließenden Blechkapsel.

*C. Mai.*

**H. Haupt.** Zur Fettbestimmung in Milchpulvern und Fettkäsen. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, 217—221. 15./8. [9./6.] 1906. Bautzen.)

1 g lufttrockenes Milch- oder Rahmpulver wird in dem von Röhrig (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 10, 531 [1905]) verbesserten Gottlieb-Röseschen Apparat mit etwa 9 ccm warmem Wasser 3—5 Minuten kräftig geschüttelt, nach Zugabe von 2 ccm 15—20%igem Ammoniak bis zur Lösung geschüttelt, nach 1—2 Minuten 10 ccm Alkohol zugesetzt, geschüttelt, 25 ccm Äther zugefügt, nach dem Schütteln der Überdruck in der Röhre ausgeglichen, 25 ccm Petroläther zugesetzt und nach nochmaligem Schütteln nach 2—3 Stunden der Stand der Schichten abgelesen. Sodann werden 20—30 ccm der ätherischen Lösung verdunstet, das Fett 10 Minuten

bei 100° getrocknet und gewogen. Auch bei Käse wurden nach diesem Verfahren gute Ergebnisse erhalten.

*C. Mai.*

**R. Racine. Kunstmilch.** (Z. öff. Chem. **12**, 167 bis 168. 15./6. [28./4.] 1906. Gelsenkirchen.) Ein den Bäckern als Ersatz für Kuhmilch angebotenes Erzeugnis enthielt bei einem spez. Gew. von 1,0070: Trockensubstanz 6,02, Asche 0,032, Fett 3,28, Zucker 2,37, Eiweiß 0,315%. Es wird hergestellt durch Mischen von 9 T. Wasser mit 1 T. Milchextrakt; letzterer enthält Trockensubstanz 85,9, Asche 0,16, Fett 47,1, Zucker 34, Eiweißstoffe 4,51%. Es ist durch Mischung von Invertzuckersirup und Sesamöl mit Hilfe eines emulgierenden Eiweißstoffes hergestellt.

*C. Mai.*

**Küttner und Ulrich. Ein einfaches Rahmfettbestimmungsverfahren.** (Z. öff. Chem. **12**, 162 bis 166. 15./5. [4./5.] 1906. Leipzig.)

Nach dem Sichler'schen Verfahren wird eine bestimmte Menge Rahm in ein Butyrometer gemessen und nach der Verdünnung mit Wasser wie Milch weiter behandelt. Nach Versuchen der Verff. zeigt dieses Verfahren im Vergleich mit den bisher gebräuchlichen Schnellverfahren eine erheblich größere Genauigkeit und schnellere Ausführbarkeit. Es eignet sich besonders für die Molkereipraxis, kann aber auch für orientierende Untersuchungen im Laboratorium empfohlen werden.

*C. Mai.*

**J. Delaite und J. Legrand. Untersuchungen über die Bestimmung der löslichen und unlöslichen flüchtigen Fettsäuren.** II. Mitteilung. (Bll. Soc. Chim. Belg. **20**, 230—235. Juli 1906.)

Das Ergebnis der Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in der Butter ist abhängig von der Dauer der Verseifung, der Art der Verseifungslösigkeit und der Form des Gefäßes, worin die Verseifung stattfindet. Bei Verwendung von Schalen fällt die Reichert-Meißlsche Zahl um 3—4 Einheiten höher aus, als bei der Verseifung im Kolben. Der Zusatz von Glycerin zur Verseifungslauge ist zu verwerfen.

Zur Bestimmung der Reichert-Meißlschen Zahl werden 5 g Butter in einer Porzellanschale von etwa 12 cm Durchmesser mit flachem Boden geschmolzen, rasch mit 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. alkoholischer Natronlauge verrührt und  $\frac{1}{2}$  Stunde, vom Beginn des Siedens an gerechnet, auf dem Wasserbad erwärmt. Bei Zusatz von Glycerin fallen die Reichert-Meißlschen Zahlen um 3—4 Einheiten zu niedrig aus.

*C. Mai.*

**W. Ludwig und H. Haupt. Über die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren der Butter.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **12**, 521—523. 1./11. 1906. Leipzig.)

Während die Refraktometerzahl der nichtflüchtigen Butterfettsäuren bei 40° etwa bei 30 liegt, ist sie bei den nichtflüchtigen Säuren des Kokosfettes 16,5, bei Rindsfett 35,9, Schweineschmalz 35,5, Oleomargarin 35,2 und Baumwollsamennöl 46,8. Ein Zusatz von Kokosfett wird also die Refraktion der Butterfettsäuren herabdrücken, während ein solcher der anderen Fette eine Erhöhung zur Folge hat. Durch die Bestimmung der Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren ist daher ein Mittel zur Beurteilung der Fette und besonders zum Nachweis von Kokosfett in der Butter gegeben. Sie wird am besten in dem durch wiederholtes Auskochen

mit Wasser gereinigten Rückstande von der Bestimmung der Reichert-Meißlschen Zahl ausgeführt. Zusätze von 10% Kokosfett zur Butter sind dadurch noch erkennbar.

*C. Mai.*

**Mieczyslaw Dominikiewicz. Vereinfachte Methode der Butteruntersuchung.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **12**, 274—283. 1./9. 1906. Lodz.)

An Hand zweier Abbildungen wird ein Apparat beschrieben, der zur Bestimmung von Wasser, Fett, Kasein, Kochsalz und Milchzucker in der Butter dient. Der Apparat ist von F. Hugershoff-Leipzig beziehbar.

*C. Mai.*

**C. Aschmann und J. P. Arend. Direkte Bestimmung des Wassers in Butter und anderen Fetten.** (Chem.-Ztg. **30**, 953. 29./9. 1906.)

20—25 g Butter werden in einem besonderen, durch Abbildung erläuterten Apparat mit 75 ccm Xylool destilliert. Das Destillat wird in einer Meßröhre aufgefangen, worin die Wassermenge direkt abgelesen werden kann.

*C. Mai.*

**A. J. Swaving. Untersuchungen über die Ursache des Auftretens niedriger Reichert-Meißlscher Zahlen bei niederländischer Butter** (1903, IV. Reihe), (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 505—520. 1./5. 1906. [September 1904.] Goes.)

Wie aus den in mehreren Kurven und Tabellen niedergelegten Versuchsergebnissen hervorgeht, konnte die Frage, welcher Ursache die günstige Wirkung der Futterrüben auf die Bildung der flüchtigen Säuren im Butterfett zuzuschreiben ist, noch nicht gelöst werden. Es wurde jedoch eine bessere Grundlage gewonnen für die schon früher ausgesprochene Ansicht, daß leicht zersetzbare Kohlenhydrate, wie Zucker oder Stärke, nur dann einen günstigen Einfluß auf die Bildung der flüchtigen Fettsäuren ausüben, wenn sie gleichzeitig mit Stoffen verfüttert werden, die sich schon in Gärung befinden, oder wenn sie dem Milchvieh in einer Form gegeben werden (Rüben), in der sie leicht und schnell in Gärung übergehen.

*C. Mai.*

**L. Marcus. Der Einfluß des Rostes auf die Qualität der Butter.** (L'Industrie laitière [1905] 187 und Milchwirtsch. Centralbl. **1**, 275 [1905]; Bied. Centralbl. Agric.-Ch. **34**, 782—783 [1905].)

Verf. kommt zu folgenden Ergebnissen: 1. Milch, welche mit rostigen Gefäßwänden in Berührung gebracht wird, löst Eisenoxyd auf und bildet mit der Milchsäure Eisenlaktat, einen Stoff von sehr bitterem Geschmack. — 2. Diese Auflösung geht besonders wirksam im Rahm vor sich, und zwar wegen der hohen Acidität desselben. — 3. Das Eisenlaktat geht in alle weiteren Molkereiprodukte über.

*Rh.*

**P. Buttenberg und W. Stüber. Sardellenbutter.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **12**, 340—344. 15./9. 1906. Hamburg.)

Bei reiner Sardellenbutter wird die ursprüngliche Reichert-Meißlsche Zahl des Butterfettes, dem sehr geringen Fettgehalt der Sardellen entsprechend, nur wenig erniedrigt, während Refraktometer- und Jodzahl eine geringe Steigerung zeigen. Bei Verfälschungen mit minderwertigen Fischen wird die Fettmenge vermehrt, die Reichert-Meißlsche Zahl erniedrigt, Refraktometer- und Jodzahl wesentlich erhöht. Zusätze von Fremdfetten zu Sardellenbutter lassen sich, abgesehen von den Farbenreaktionen, an der niedrigen Reichert-

Meißl'sche Zahl bei fast normalen oder nur wenig erhöhten Refraktometer- und Jodzahlen erkennen.

C. Mai.

**R. Racine. Kasein als Verfälschungsmittel für Butter.** (Z. öff. Chem. 12, 169—170. 15./5. [28./4.] 1906. Gelsenkirchen.)

Seitdem die Verfälschung der holländischen Butter mit Fremdfetten durch die verschärzte Überwachung sehr erschwert ist, wird die Einfuhr von mit Wasser, Kochsalz und Milchkasein verfälschter Butter versucht. Eine derartige Butter enthielt: Kasein 5,49, Asche 0,77, darin Chlornatrium 0,23, Wasser 24,73, Fett 69,01%.

C. Mai.

**P. Soltsien. Margarine mit unverseifbaren Zusätzen.** (Chem. Revue 13, 109—110. Mai 1906. Görlitz.)

Die Untersuchung von zwei französischen Margarineproben ergab die Anwesenheit von etwa 2% einer unverseifbaren Substanz vom F. 50°, die schwachen Wachs- oder Ceresingeruch besaß und beim Reiben Glanz wie Paraffin annahm.

C. Mai.

**Cecil H. Gribb. Bemerkung über holländischen Käse.** (Analyst 31, 105—190. April [7./2.] 1906.)

Bei der Untersuchung von 18 Proben Edamer und Gouda wurde bei 9 ein Fettgehalt von 1,64—5,36% neben einem Wassergehalt von 53,66—60,38% und bei 9 ein solcher von 12,45—27,9% neben 41,7—52,5% Wasser festgestellt. Verf. erklärt die Verwendung von Zentrifugemilch bei der Herstellung dieser Käse für eine Verfälschung, da diese fettarmen Käse mehr Wasser enthalten, als die aus Vollmilch bereiteten, und da sie bei der Aufbewahrung rasch äußerst hart werden.

C. Mai.

**Mats Weibull. Über die Bestimmung des Fettes im Käse.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 11, 736 bis 738. 15./6. 1906. Akarp.)

1,03 g des feinzerriebenen Käses werden in einer Gottlieb'schen Röhre im Wasserbad bei 75° in 10 ccm Ammoniak und 10 ccm Alkohol gelöst, nach dem Abkühlen 25 ccm Äther und 25 ccm Petroläther zugesetzt, nach kräftigem Schütteln eine Stunde verschlossen stehen gelassen und mit einem Heber so viel von der Fettlösung in ein tariertes Kölbchen abgezogen, daß 1,5 ccm im Rohr zurückbleiben. Nach dem Abdestillieren wird der Rückstand zwei Stunden bei 100° getrocknet. Die gefundenen Zentigramme Fett entsprechen dem Prozentgehalt des Käses an Fett.

C. Mai.

**Orla Jensen und Ernst Plattner. Beiträge zur Käseanalyse.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, 193—210. 15./8. 1906.)

Die Mitteilungen beziehen sich auf Probenentnahme, Bestimmung von Wasser, Fett, Asche, Säuregrad, flüchtigen Fettsäuren, Untersuchung des Käsefettes und Bestimmung der Stickstoffsubstanzen. Die verschiedenen Stickstoffbestimmungen werden anstatt in der getrockneten und entfetteten Käsesubstanz direkt in der frischen Käsemasse, sowie anstatt in den Niederschlägen in aliquoten Teilen der Filtrate vorgenommen. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck mit Baryumcarbonat wird meist etwas weniger und mit Magnesia meist etwas mehr Ammoniak erhalten, als bei der Destillation mit Magnesia im Vakuum.

C. Mai.

**Paul Razous. Herstellung und Verwendung des Kaseins.** (Génie civ. 49, 72—75. 2./6. 1906.)

Das Kasein (der Käsestoff, wie er im neuen Zolltarif genannt wird) kommt nach Ducleux in der Milch in drei verschiedenen Zuständen vor: 1. in Suspension, 2. in kolloidalen und 3. in gelöster Form. Die Verwertung und industrielle Herstellung ist zuerst in Amerika ausgeführt worden (es soll in den Vereinigten Staaten eine Großmolkerei bestehen, die täglich mehr als 5000 kg Kasein herstellt), später ist diese Industrie auf Deutschland, Holland und Belgien übergegangen. In Frankreich beginnt erst die industrielle Verwertung dieses Produktes; trotzdem werden schon jetzt in Frankreich jährlich über 600 000 kg verbraucht. Die zur industriellen Herstellung benutzten Methoden richten sich nach der gewünschten Art von Kasein. Um lösliches Kasein für Nähr- oder pharmazeutische Zwecke zu erhalten, behandelt man die entfettete Milch mit Essigsäure, oder man bringt sie infolge von Milchsäuregärung zur freiwilligen Gerinnung. Das zu industriellen Zwecken benutzte Kasein wird erhalten, indem man die entfettete Milch in großen Gefäßen durch eine Säure oder mittels Lab zur Gerinnung bringt. Das durch Lab geronnene Kasein dient zur Herstellung von Gegenständen der verschiedensten Art (Kämmen, Federhaltern, Broschen, Brieföffnern usw.) aus sogenanntem Galalith; das durch Säure geronnene Kasein dient im besonderen zur Leimbereitung. Von den aus löslichem Kasein hergestellten Nährpräparaten seien genannt: Caseon, Nutrose, Globon, Eucasin, Sanatogen und Plasmon; die Herstellung und Zusammensetzung des letzten Präparates ist näher besprochen. Verfahren zur Herstellung von Massen aus Kasein, die dem Zelluloid ähnlich sind und als Ersatz für Horn, Bernstein, Elfenbein, Korallen, Malachit usw. dienen können, sind in großer Zahl vorgeschlagen und diese Massen unter verschiedenen Namen (Laktoform, Laktit, Galalith) in den Handel gebracht worden; Verf. bespricht mehrere derselben. Farbige Gegenstände erzielt man durch Zusatz von Farben zur Kaseinlösung: schwarz durch Zusatz von 2% Ruß zur Lösung und Fällung mit Blei-acetat; der Niederschlag wird gewaschen, auf Filtertüchern abtropfen gelassen und dann langsam getrocknet; die gräulich aussehende Masse wird mit Formol angerührt und poliert und zeigt dann ein glänzend schwarzes Aussehen. Nickelsulfat gibt ein schönes Grün, Kupfersulfat ein Grünblau; mittels Chromate erzielt man grüne, bläuliche, gelbe und orange Massen, mit Gerbsäure (nach dem franz. Pat. 272 604) ein schieferfarbiges oder schwarzes Produkt. Das Kasein für die sogenannten „articles de Paris“ wird in zwei Fabriken hergestellt, die eine ist in Levallois-Perret bei Paris (Compagnie internationale de la Galalithe, Hoff et Cie.), die andere bei Hamburg. Man härtet dort das Kasein durch Formol und setzt es dann starken Drucken aus. Der Galalith hat genau die gleichen Eigenschaften wie Horn und läßt sich ebenso bearbeiten. Vor dem Zelluloid hat er den Vorzug, daß er gänzlich geruchlos und sehr schwer entflammbar ist; dagegen ist er weit weniger elastisch als Zelluloid und nimmt, in Wasser gelegt, sehr bald beträchtliche Mengen Wasser auf. Weiter wird die Verwendung des Kaseins zum Appretieren (von Spitzen und gewissen wertvollen Geweben), als Ersatz des Eieralbumins beim Bedrucken von Stoffen, zum Leimen

von Papier (Luxus-, Fantasiepapier) und (in verdünnter Kalkmilch gelöst) als Kitt für Töpferwaren, Porzellan, Marmor besprochen. Endlich wird das Kasein auch zum Klären von Wein empfohlen und verwendet. Die Rückstände von der Kaseingewinnung können noch verwendet werden, so das Serum zur Herstellung von Schweinefutter oder (durch Eindampfen im Vakuum) zur Gewinnung von Milchzucker.

*Wth.*

**J. H. Long.** Einige Untersuchungen über Kaseinsalze. (J. Am. Chem. Soc. 28, 372—384. 1./1. 1906. [Dezember 1905.] Chicago.)

Aus den mitgeteilten Untersuchungsergebnissen geht hervor, daß das Kasein von Kuh- und Ziegenmilch lediglich im Äquivalentgewicht Unterschiede aufweist. Die Leitfähigkeit für gleiche Alkalimengen ist fast dieselbe. Das größere Äquivalentgewicht im einen Falle weist auf das Vorhandensein einer Gruppenanlagerung im Kaseinmolekül hin, wodurch Leitfähigkeit und Drehung nicht verändert wurden.

*C. Mai.*

**L. L. Van Slyke.** Eine vorläufige Untersuchung der Verbindungen von Säuren mit Kasein, bestimmt durch Leitfähigkeitsmessungen. (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science 24, 196—197.)

Seit über einhalb Jahrhundert ist die Frage erörtert worden, ob das Gerinsel, welches sich beim Sauerwerden der Milch oder unter der Einwirkung von Säuren bildet, in einer Verbindung von Kasein und Säure besteht. Der Verf. hat in Gemeinschaft mit E. B. Hart in dem Laboratorium der landwirtschaftlichen Versuchsstation zu Geneva, Neu-York, Untersuchungen ausgeführt, die ergeben haben, daß Kasein sich mit Säuren verbinden kann und tatsächlich verbindet unter Bildung unlöslicher Kaseinsalze. Auch wurde ein Versuch gemacht, die quantitative Seite der Frage zu lösen, indem man freies Kasein in einer gegebenen Menge verd. Säure von bekannter Stärke suspendierte, filtrierte und die Menge der unverbunden gebliebenen Säure bestimmte, was indessen fehlschlug. Der Verf. kam darauf auf den Gedanken, dieses Kasein in verd. Säure zu suspendieren und das Filtrat auf Veränderungen der elektrischen Leistungsfähigkeit zu untersuchen. Diese größtenteils von Donald D. Van Slyke ausgeführten Arbeiten haben ergeben, daß basenfreies Kasein mit verd. Hydrochlorzsäure eine unlösliche Verbindung bildet, die sich langsam mit weiterer Säure verbindet und dabei eine lösliche Verbindung bildet. Diese lösliche Verbindung bildet sich schneller mit stärker konz. Säure und ist unbeständig, sie wird durch Basen rasch zersetzt, wobei sich ein Niederschlag ausscheidet, der wahrscheinlich in reinem Kasein besteht. Die Arbeiten werden gegenwärtig fortgesetzt.

*D.*

**R. Kržan.** Ölspipette. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, 212—213. 15./8. 1906. Prag.)

An Hand einer Abbildung wird eine leicht selbst herstellbare Vorrichtung zum Abwägen oder -messen von Öl beschrieben, die im wesentlichen aus einem Glasrohr mit Spitze und darin eingeschliffenem Glasstabventil besteht.

*C. Mai.*

**B. Kühn und G. Halpaap.** Zur Kenntnis der Welmansschen Reaktion auf Pflanzenöle. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, 449—455. 15./10. 1906. Stettin.)

Das Reduktionsvermögen der Fette und Öle gegenüber dem Reagens nach W el m a n s ist wahrscheinlich farbstoffartigen Körpern zuzuschreiben, die durch Belichtung zerstört werden und den Fetten durch Alkohol entzogen werden können. Die Reaktion nach W el m a n s ist für die Erkennung von Pflanzenölen in Oleomargarin und Talg wertlos; für Schweineschmalz bleibt sie dagegen eine wichtige Vorprüfung auf alle Pflanzenöle, auch auf solche, die einer Spezialreaktion entbehren. Allerdings vermag das Ausbleiben der Reaktion niemals die Abwesenheit eines Öles zu beweisen, da sie keine Reaktion auf letztere selbst, sondern nur auf einen unbeständigen Nebenkörper davon ist.

*C. Mai.*

**B. Kühn und F. Bengen.** Zur Kenntnis der Halphenischen Reaktion auf Baumwollsamenöl. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, 145—153. 1./8. 1906. Stettin.)

Die Reaktion nach H al p h e n tritt nicht ein, wenn sie ohne Schwefelkohlenstoff angestellt wird; ebensowenig geht sie vor sich, wenn man andererseits den Schwefel fortläßt. Durch Behandeln mit rauchender Salzsäure wird das Baumwollsamenöl ohne nennenswerte Änderung seiner Eigenschaften gegen das H al p h e n sche Reagens völlig inaktiv; die Reaktion nach W el m a n s bleibt dagegen bestehen. Der im Baumwollsamenöl enthaltene, die H al p h e n sche Reaktion hervorrufende Körper scheint eine an Glycerin gebundene, ungesättigte, saure Verbindung, und zwar entweder ein Athylenabkömmling mit nicht normaler Kohlenstoffkette oder ein Acetylenabkömmling zu sein.

Die Phytosterinacetatprobe nach B ö m e r sollte bei Schweineschmalzuntersuchungen auch in den Fällen möglichst oft ausgeführt werden, bei denen die Vorprüfung negativ ausgefallen ist.

*C. Mai.*

**P. Soltsien.** Die Sesamötreaktionen. (Chem. Revue 13, 138. Juni 1906. Görlitz.)

Es wurde festgestellt, daß die Furfurol- und die Zinnreaktion des Sesamöles nicht durch den gleichen Stoff bedingt und voneinander unabhängig sind. Ebenso ist die Zinnreaktion unabhängig von der Reaktion nach B i s h o p.

*C. Mai.*

**Konr. Wedemeyer.** Über das Öl der Java-Oliven.

(Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, 210—212. 15./8. 1906. Großgrau-Bremen.)

Das aus den in Abbildung vorgeführten Samen einer Sterculiacee gepreßte hellgelbe Öl besaß folgende Konstanten: Freie Säure 2,6%, spoz. Gew. 0,9260, Brechungsindex 1,4654 bei 40°, Jodzahl 76,6, Verseifungszahl 187,9, H e h n e r s c h e Zahl 95,6, R e i c h e r t - M e i ß l s c h e Zahl 0,8, Acetylzahl 23,5, Gehalt an unverseifbarer Substanz 0,17%. Das Öl geht beim Erhitzen auf 240—245° in eine kirschgummähnliche Masse über; bei raschem Erhitzen verkohlt es unter Selbsterhitzung.

*C. Mai.*

**Ferdinand Jean.** Bemerkung über die Karite-Butter.

(Ann. Chim. anal. 11, 201—203. 15./6. 1906.)

Die Karitebutter ist das gereinigte Fett der Früchte von *Bassia butyracea*; es wird in England seit einiger Zeit in beträchtlichen Mengen eingeführt und scheint hauptsächlich zur Verfälschung von Butter, Schweineschmalz und Kakao fett zu dienen. Ein aus den Früchten durch Ausziehen mit Petrol-

äther selbst hergestelltes Fett hatte den Schmelzpunkt 30°, Drehung im Oleorefraktometer + 22°, Verseifungszahl 175—176, Reichert-Meißl-sche Zahl 2,6, lösliche flüchtige Säuren 0,211, unlösliche flüchtige Säuren 1,05. Kapron- und Kaproylsäure sind nicht vorhanden, wodurch sich das Fett von der Kokosbutter unterscheidet. Eine damit verfälschte Butter würde sich durch Rechtsdrehung im Oleorefraktometer, Erniedrigung der Verseifungs-, Reichert-Meißlschen- und Silberzahl und Erhöhung der H e n n e r s e n Zahl, sowie der Verhältniszahl nach M u n t z und C o u d o n auszeichnen.

C. Mai.

#### Verfahren zur Herstellung einer lebende Milchsäurebakterien enthaltenden Konserve.

(Nr. 173 875.

Kl. 53e. Gr. 3. Vom 15./4. 1903 ab. C. F. B o e h r i n g e r & S ö h n e in Waldhof.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung einer lebende Milchsäurebakterien enthaltenden Konserve, dadurch gekennzeichnet, daß sterilisierte Milch mit Hilfe von Reinkulturen von Milchsäurebakterien gesäuert und bei einer Temperatur unterhalb 60° eingeeignet wird. —

Die Konserve ist frei von schädlichen Keimen, aber reich an Milchsäurebakterien, auf deren Tätigkeit die Wirkung der frischen Buttermilch zurückgeführt wird, an deren Stelle das Präparat benutzt werden soll.

Karsten.

#### Verfahren zur genäherten Bestimmung des Fettgehaltes von Käse.

(Nr. 175 147. Kl. 42l. Gr. 5.

Vom 28./12. 1905 ab. M i l c h w i r t s c h a f t l i c h e r V e r e i n i m A l l g ä u e . V. in Kempten [Bayern].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur genäherten Bestimmung des Fettgehaltes von Käse, dadurch gekennzeichnet, daß der zerkleinerte Käse in eine Flüssigkeit mit veränderbarem spezifischen Gewicht (Salzlösung oder dgl.) gebracht wird, welcher entweder vor ihrer Verwendung ein einem bestimmten Fettgehalt des Käses entsprechendes Gewicht gegeben wurde, oder welche nach dem Eintragen der Käsestücke nach Erfordernis in ihrem spezifischen Gewicht derart verändert wird, daß dieselben in der Flüssigkeit schwelen. —

Durch das Verfahren wird lediglich der relative Fettgehalt des Käses, d. h. der Fettgehalt der Trockenmasse bestimmt, wozu bisher eine chemische Bestimmung des Wassers und des absoluten Fettgehaltes notwendig war. Es ist darauf zu achten, daß die benutzten Käsestückchen keine Luftblasen enthalten.

Karsten.

#### Verfahren zur Herstellung einer zur Reinigung von Wasser im Großbetriebe geeigneten Lösung von Eisenhydroxyd ohne Dialyse.

(Nr. 173 773.

Kl. 12n. Gr. 2. Vom 8./7.1904 ab. H e i n r i c h S c h w e i k e r t in Bonn.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung einer zur Reinigung von Wasser im Großbetriebe geeigneten Lösung von Eisenhydroxyd ohne Dialyse, welche die Eigenschaften der kolloidalen Eisenhydroxydlösung besitzt, gekennzeichnet durch die Vereinigung nachstehender Maßnahmen: Eisenchloridlösung, welche frei von Schwefelsäure sein muß, wird allmählich mit einer in kleineren Mengen zugefügten, gleichfalls schwefelsäurefreien Sodalösung in der Weise versetzt, daß man den entstehenden Niederschlag sich immer erst wieder auf-

lösen läßt, und zwar so lange, bis die Lösung sich mit Rhodansalzen nicht mehr blutrot färbt, aber im durchfallenden Lichte noch klar erscheint. Alsdann fügt man der Lösung noch so viel einer Lösung von doppelkohlensaurem Natrium oder einer stark verdünnten Sodalösung hinzu, daß das Eisen sich als chlorhaltiges Eisenhydroxyd abscheidet, die Flüssigkeit aber noch schwach sauer bleibt. Hierauf läßt man den Niederschlag abtropfen, wäscht mit Wasser in nicht zu reichlicher Menge nach und befreit möglichst von der Flüssigkeit durch Absaugen. Endlich wird der noch feuchte gelatinöse Niederschlag in der nötigen Menge Wasser, erforderlichenfalls unter Zusatz einer ganz geringen Menge Eisenchlorid, aufgelöst. —

Die Lösung besitzt die Eigenschaften der kolloidalen Eisenhydroxydlösung und ist wegen ihrer billigen und einfachen Herstellungsweise zur Reinigung von Wasser im Großbetriebe geeignet.

Karsten.

#### Verfahren zum Haltbarmachen verdünnter wässriger Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd.

(Nr. 174 190. Kl. 30h. Gr. 2. Vom 12./7.1904 ab.

Dr. Walter Heinrich in Halle a. S.)

*Patentanspruch:* Verfahren zum Haltbarmachen verdünnter wässriger Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd, darin bestehend, daß diesen Lösungen sehr kleine Mengen neutral reagierender Stoffe aus der Klasse der Acylamide, Acylimide, der Acyl-derivate der aromatischen Basen und der Acyl-harnstoffe hinzugefügt werden. —

Von den bisher vorgeschlagenen Zusätzen haben sich nur Säuren bewährt, die aber das Wasserstoffsuperoxyd für viele, besonders medizinische Zwecke unverwendbar machen. Die mittels der hier vorgeschlagenen Zusätze erhaltenen haltbaren Lösungen sind als Desinfektionsmittel für viele Zwecke zu benutzen, insbesondere für Mundwasser und dgl.

Karsten.

#### Verfahren zur Reinigung von Abwässern durch Behandlung mittels eines durch sie hindurchgetriebenen Luftstromes.

(Nr. 171 480. Kl. 85c.

Vom 26./7.1904 ab. Berthold Richard Trall in Jocksdorf b. Forst [Lausitz].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Reinigung von Abwässern durch Behandlung mittels eines durch sie hindurchgetriebenen Luftstromes, dadurch gekennzeichnet, daß die Abwässer, ohne vorgeklärt zu werden, in einem Behälter, welcher in seinem unteren Teile eine auf einer Siebplatte oder dgl. ruhende starke Schicht aus feinkörnigem Sand oder einem ähnlichen feinkörnigen Material enthält, der Wirkung eines von unten durch die Sandschicht hindurchgepreßten und diese aufwirbelnden Luftstromes ausgesetzt werden, zum Zwecke, durch die gründliche Aufwirbelung des Filtermaterials eine hinreichende Zerkleinerung und schnellere Zersetzung der festen Verunreinigungen zu erzielen. —

Das Verfahren bezweckt die Reinigung von Abwässern, insbesondere städtischer Spüljauchen in nicht vorgeklärtem Zustande, mit Hilfe einer von unten durchlüfteten feinkörnigen Sandschicht oder einem ähnlichen Material. Am besten eignet sich feiner, möglichst scharfkantiger Sand, der die genügende Beweglichkeit für das Verfahren besitzt.

Wiegand.

**Verfahren zur Desinfektion und zur Vertilgung von**

**Ungeziefer.** (Nr. 173 701. Kl. 45L. Vom 22./6. 1904 ab. René Marot in Paris. Priorität vom 30./11. 1903 [Frankreich].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Desinfektion und zur Vertilgung von Ungeziefer, gekennzeichnet durch Verwendung eines Gasgemisches, welches durch die Einwirkung der Elektrizität auf ein Gemisch von Luft und schwefliger Säure erhalten wird.

Es ist zweckmäßig, daß das Gasgemisch während der elektrischen Einwirkung etwas feuchte Luft enthält. Das Verfahren wird in der Praxis so ausgeführt, daß das eventuell angefeuchtete Gemisch von Luft und schwefliger Säure durch einen Raum geleitet wird, in welchem elektrische Entladungen vor sich gehen also z. B. Lichtbögen vorhanden sind.

Wiegand.

## II. 3. Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie (Mineralfarben).

**C. Paal.** Über kolloidales Chlornatrium. (Berl. Berichte 39, 1436—1441. 21./4. [4/4.] 1906. Erlangen.)

Michaels hat kürzlich (Berl. Berichte 38, 3217 [1905]) mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von Chloressigester auf Natriummalonester, Natrium-acetessigester und die Monoalkylverbindungen der beiden Ester orange gefärbte Lösungen auftreten, ohne daß sich Kochsalz abscheidet. Vorbedingung ist, daß die Natriumverbindungen der Ester in Benzol gewonnen und verwendet werden. Michaels erklärt die Erscheinung durch Annahme stabiler Additionsprodukte der organischen Körper mit Chlornatrium. Der Verf. führt den Nachweis, daß es sich dabei um kolloidales Chlor-natrium handelt. Das Benzolsol des Chlornatriums läßt sich durch Petroläther fällen, allerdings nicht in reiner Form, sondern als Adsorptionsverbindung mit 65—70% NaCl und 35—30% organischer Substanz. Das frische gefällte Sol löst sich in Benzol glatt wieder auf. Die Dialyse des flüssigen Organosols gegen Benzol führt zur Gelbildung, eben so längeres Erhitzen. Spuren von Wasser bewirken Abscheidung von kristallinem Chlornatrium. In derselben Weise aber langsamer wirkt Methylalkohol, noch langsamer Äthylalkohol. Die Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden.

Sieverts.

**F. Ephraim.** Über kolloidales Chlornatrium. (Berl. Berichte 39, 1705. 12./5. [30./4.] 1906. Bern. Anorg. Lab. d. Univ.)

Der Verf. hat vor 4 Jahren (Berl. Berichte 35, 778, 781 [1902]) bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Natriumurethan in benzolischer Suspension klare Lösungen erhalten, denen die Eigenschaften des kolloidalen Natriumchlorids von Paal (Berl. Berichte 39, 1436 [1906]; vgl. vorstehendes Referat) zukamen.

Sieverts.

**Ernst Piesczek.** Zur Natur des blauen Steinsalzes.

(Pharm. Ztg. 51, 700—701. 8./8. 1906. Halle.) Nach Siedentopfs Untersuchungen wird die blaue Farbe des Steinsalzes durch höchst feine, nadel- oder plättchenförmige, den Lamellen des Steinsalzes zwischengelagerte Teilchen metalli-

schen Natriums verursacht. Es mußten also bei dieser Annahme die blauen Partien des Steinsalzes chlorärmer als die farblosen Schichten des selben sein. Verf. fand auch den Chlorgehalt des blauen Salzes nur zu 60,21%, während chemisch reines Chlornatrium 60,62% Chlor enthält, also um 0,41% weniger. Das durch Erhitzen ins farblose Salz umgewandelte blaue besaß 60,60%. Es ist also im blauen Salze tatsächlich ein Überschuß von Natrium enthalten, den jedoch Verf. nicht auf metallisches Natrium, sondern auf Natrium-subbichlorid zurückführt. Er weist zur Begründung der letzteren Ansicht unter anderem darauf hin, daß es nicht möglich ist, durch Kochen des höchst fein gepulverten Salzes mit starkem Alkohol, ferner durch mehrstündigem Erhitzen mit Quecksilber im zugeschmolzenen Rohre bei 100° die blaue Farbe zu zerstören. Metallisches Natrium hätte ein farbloses Alkoholat bzw. Amalgam bilden müssen. Die Entstehung eines Subchlorides denkt sich Verf. so: Durch radioaktive Emanationen wurde Chlornatrium zerlegt. Das Chlor entwich, während sich das Natrium im Entstehungsmomente mit Chlornatrium zu einem Subchloride verband.

Fr.

**E. Engelhardt.** Salz im Staate Neu-York, seine Geschichte, Quellen und Fabrikation. (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science 24, 242.)

Der Aufsatz gibt eine geschichtliche Übersicht über die Entwicklung der Salzindustrie im Staate Neu-York. Das Salz wird teils als Steinsalz, teils aus Salzquellen gewonnen. Von den zum Abbau des ersten hergestellten vier Schächten ist nur einer, der sogenannte Retzofschacht, in der Nähe von Piffard in Livingston County im Betrieb; er hat eine Tiefe von 1018 Fuß. Sowohl die Quellen wie die Schachte beziehen ihr Salz von einer und derselben Steinsalzablagerung im „Upper Silurian“, die sich von Morrisville im Madison County bis zum Lake Erie und von Le Boy bis nach Watkins erstreckt. Sie hat eine Mächtigkeit von über 100 Fuß. Die Solvay Process Co. hat nach drei Versuchen nahezu direkt unter den Tully Hills Steinsalz gefunden. Sie hat gegenwärtig 51 Quellen im Betrieb, 30 an der Ost- und 21 an der Westseite des Onondaga Valley, die ihr die nötige Sole zur Fabrikation von Natriumcarbonat, Ätznatron, Backsoda usw. liefern.

**R. von Foregger und Herbert Philipp.** Erdalkali- und verwandte Peroxyde, ihre Eigenschaften und Anwendung. (J. Soc. Chem. Ind. 25, 298 bis 302, 461. 16./4. [31./5.] 1906.)

Verf. bespricht einleitend die Konstitution der Erdalkaliperoxyde bei Annahme eines vierwertigen Sauerstoffs. Bei der Einwirkung von  $H_2O_2$  auf Kalkwasser entsteht die Verbindung  $CaO_2 \cdot 8H_2O$ . Das technische Produkt bildet ein gelblichweißes Pulver und besteht aus einer Verbindung von Calciumperoxyd und Calciumoxydhydrat mit 60%  $CaO_2$  und 13% disponiblem Sauerstoff. Man erhält auch Produkte mit 80%  $CaO_2$  und 17,8% disponiblem Sauerstoff. Das 60%ige Produkt hat die Dichte 0,603, das 80%ige 0,74. Man muß zwischen der Löslichkeit und der Dissociation des Produktes unterscheiden. Bei letzterer erfolgt eine molekulare Umsetzung gemäß  $CaO_2 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2 \cdot H_2O_2$ ; beim Erhitzen tritt die umkehrbare Reaktion

$\text{CaO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  ein. Vollständige Zersetzung in wässriger Lösung erfolgt erst bei sechsständigem Erhitzen. Calciumperoxyd ist anscheinend nicht explosiv; bei Gegenwart von Holzkohle tritt bei Zusatz von einigen Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  keine Explosion ein. Das technische Strontiumperoxyd bildet ein weißes, voluminoses Pulver, hat die Dichte 0,546 und enthält 85%  $\text{SrO}_2$ . Das Produkt kann ohne Sauerstoffverlust auf 150° erhitzt werden. Das technische Magnesiumperoxyd ist ein weißes, amorphes Pulver und enthält Magnesiumperhydroxyd, Magnesiumhydroxyd und Konstitutionswasser. Der Gehalt an disponiblem Sauerstoff beträgt gewöhnlich etwa 8%, die Dichte ist 0,615. In feuchter Luft verliert es den Sauerstoff rascher als die anderen Peroxyde, kann aber in trockener Luft ohne Zersetzung auf 160° erhitzt werden. Das technische Zinkperoxyd ist ein Gemenge von ca. 50% Zinkperoxyd mit Zinkhydroxyd und freiem Wasser. Es bildet ein gelblichweißes Pulver von der Dichte 1,571, ist sehr beständig, indem es beim Erhitzen in trockener Luft bis auf 170° keinen Sauerstoff verliert. Calciumperoxyd eignet sich zum Bleichen von Ölen, zur Konservierung von Milch und alkoholischen Getränken. Magnesiumperoxyd läßt sich als Desinfektionsmittel z. B. bei Typhusbazillen enthaltendem Wasser verwenden. Strontiumperoxyd dürfte sich im Gegensatz zu der giftigen Baryumverbindung, als Zusatz für Zahnpulpa eignen.

Ditz.

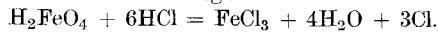
**Charles L. Parsons und Edwin J. Roberts. Berylliumcarbonat.** (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science 24, 239—240.)

Die Verff. sind auf Grund experimenteller Arbeiten zu folgenden Resultaten gelangt: normales Berylliumcarbonat kann bei gewöhnlichen Drucken in Kontakt mit Wasser nicht erzeugt werden. Das von Klatzo beschriebene  $\text{BeCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  existiert nicht. Versuche, es nach der von ihm angegebenen Methode darzustellen, haben nur schwach-carbonisiertes Hydroxyd geliefert. Basisches Berylliumcarbonat scheint keine bestimmte Zusammensetzung zu haben und läßt sich durch Sieden in Wasser nahezu vollständig zu Hydroxyd umwandeln. Alle Versuche, das Verhältnis der kohlensauren Bestandteile gegenüber dem Gehalt an  $2\text{Be}(\text{OH})_2\text{BeCO}_3$  zu vergrößern, sind fehlgeschlagen trotzdem während 3 Monaten  $\text{CO}_2$  durch das basische Carbonat unter schwach verstärktem Druck geleitet wurde. Die in der Literatur beschriebenen basischen Carbonate müssen mindestens 1 oder 2% des als Lösungs- oder Füllungsmittel benutzten Carbonats enthalten haben.

D.

**E. Baschieri. Über Baryumferrat.** (Gaz. chim. ital. 36, 282 [1906].)

Baryumferrat  $\text{BaFeO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  ist das bekannteste aller Salze der hypothetischen Eisensäure. Verff. hat gefunden, daß wenn man dieses Salz mit verd. HCl vermischt, zuerst eine Chloorentwicklung und dann eine rötliche Färbung der Flüssigkeit stattfindet. Verff. nimmt an, daß in dieser Reaktion die hypothetische Säure  $\text{H}_2\text{FeO}_4$  frei wird, welche dann mit HCl unter Chloorentwicklung zersetzt wird, und zwar nach der Gleichung:



Bolis.

**F. O. Doeltz. Versuche über das Verhalten von Zinkoxyd bei höheren Temperaturen.** (Metallurgie 3, 212—216, 233—238. 8./4., 22./4. 1906.)

Nach Stahlschmidt wird Zinkoxyd bei Kupferschmelzhitze (1065°) rapide verflüchtigt, und außerordentlich schnell bei Temperaturen, welche der hellen Rotglut oder der anfangenden Weißglut angehören. Verf. hat gemeinschaftlich mit C. A. Graumann bei Versuchen in Platinwiderstandsöfen andere Werte gefunden. Für Temperaturen bis zu 1400° einschließlich wurden Röhrenöfen von Heraeus, für Temperaturen bis zum Schmelzen des Platins der Mikrofen der Verf. verwendet. Für die Temperaturen bis zu 1200° wurden, außer den Öfen von Heraeus, selbstgebaute Röhrenöfen verwendet, bei denen die Platinwicklung unmittelbar in reinem, ausgeglühtem Kieselgur liegt. Die Versuchsergebnisse sind in einzelnen Tabellen und schließlich in einer Kurve zusammengestellt. Bei 1200° beträgt die Gewichtsabnahme bei zweistündigem Glühen im Luftstrom 0,1—0,2%, bei 1300° 0,9—1,1%, bei 1400° 13%. Heizt man den Platindraht des Mikrofens bis fast zum Schmelzen (1710°), so wird aufgestreutes  $\text{ZnO}$  rasch unter Kristallbildung verdampft. Beim Rösten der Zinkblende ist eine Verdampfung von  $\text{ZnO}$  nicht zu befürchten. Mittelbar kann durch Reduktion eine Verflüchtigung eintreten.

Ditz.

**E. C. Franklin und F. F. Fitzgerald. Zinksaurer Kaliumammonium.** (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science 24, 240—241.)

In früheren Arbeiten haben Franklin und seine Mitarbeiter auf die Analogien hingewiesen, welche bei der Verwendung von flüssigem Ammoniak und Wasser als elektrolytischen Lösungsmitteln zu beobachten sind. Die vorliegenden Untersuchungen lassen erkennen, daß Kaliumamid auf metallisches Zink und auf Zinkamid in flüssigem Ammoniak in einer Weise einwirkt, die der bekannten Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf metallisches Zink und Zinkhydroxyd in wässriger Lösung analog ist. Verff. haben das zinksaurer Kaliumammonium,  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2$ , dargestellt. Zweifellos existieren noch andere zu dieser Klasse gehörige Verbindungen, sie haben sich bisher jedoch noch nicht in zufriedenstellender Weise isolieren lassen.

D.

**W. Manchot. Notiz über die Verbrennung des Kadmiuns.** (Berl. Berichte 39, 1170 u. 1171. 21./3. [15./3.] 1906.)

Beim Verbrennen von metallischem Cadmium entsteht neben dem Oxyd auch  $\text{Kadmiumsuperoxyd}$ . Es läßt sich leicht nachweisen, wenn man den Rauch des verbrennenden Metalls in einem Becherglas auffängt und das Sublimat mit angeäußerter Jodkaliumlösung übergießt. Die Verbrennungstemperatur muß möglichst niedrig gehalten werden. Das Cadmium verhält sich also den Alkalimetallen und dem Magnesium analog.

Sieverts.

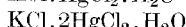
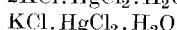
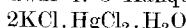
**F. O. Doeltz und C. A. Graumann. Versuche über das Verhalten von Cadmiumoxyd bei höheren Temperaturen.** (Metallurgie 3, 372—375. 8./6. 1906.)

Die Sublimation des Cadmiumoxyds wurde in ähnlicher Weise untersucht, wie diejenige des Zinkoxyds. (Vgl. Metallurgie 3, 212, 233 [106],

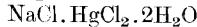
vgl. obiges Referat.) Das käufliche Kadmiumoxyd gibt beim Erhitzen zunächst außer Feuchtigkeit  $\text{CO}_2$  ab und wurde von dieser durch Erhitzen auf  $450^\circ$  befreit. Bei  $700^\circ$  ist der Gewichtsverlust äußerst gering; bei zweistündigem Erhitzen auf  $1000^\circ$  wird über 1% verflüchtigt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt, die Sublimationskurve des Kadmiumoxyds wird der des Zinkoxyds gegenübergestellt. Ist in dem Zinkblenderöstgut gegen Ende der Röstung Kadmiumoxyd vorhanden, so kann dieses in einem praktisch merkbaren Maße fortsublimieren. *Ditz.*

**H. W. Foote und L. H. Levy. Die Doppelsalze des Quecksilberchlorids mit den Alkalichloriden und ihre Löslichkeit.** (Amer. Chem. J. 35, 236 bis 246. März 1906. [Nov. 1905]. Neu-Haven.)

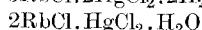
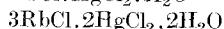
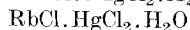
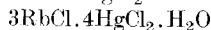
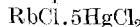
Verff. haben mit Hilfe der Löslichkeitsmethode (vgl. Weiss, Amer. J. Sc. 44, 221 [1892]) eine Reihe von Alkaliquecksilberdoppelchloriden identifiziert und zwar 1. 3 Kaliquecksilberschlörde:



2. 1 Natriumquecksilberchlorid:



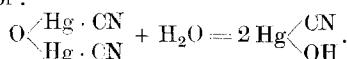
3. 5 Rubidiumquecksilberchloride:



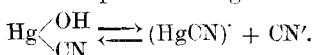
Die Löslichkeit dieser Doppelsalze ist am Schluß der Arbeit durch Kurven dargestellt. *Wr.*

**Karl Holdermann. Über Quecksilberoxycyanid.** (Ar. d. Pharmacie 244, 133—136. 3./5. [22./3.] 1906. Berlin.)

Über die Konstitution des Quecksilberoxycyanids scheint noch nicht das letzte Wort gesprochen zu sein. D. Ref. Während E. Rupp annimmt, daß das Salz  $\text{CN} \cdot \text{HgOHg.CN}$  sich in  $(\text{CN} \cdot \text{HgOHg.})$  und  $\text{CN}'$  bzw.  $(\text{HgOHg.})$  und  $2 \text{CN}'$  spaltet, kann sich Verf. dieser Ansicht nicht anschließen, weil es in Lösung nicht mit dem Cyanion, sondern mit  $\text{OH}^-$ -Ionen reagiert. Verf. schreibt die Formel  $\text{CN} \cdot \text{HgOHg.CN}$  dem festen Salze zu, in Lösung dagegen stellt er sich die Konstitution, wie folgt, vor:



Letzteres ist zu einem geringen Betrage ins Hydroxyl- und das komplexe Ion  $\text{HgCN}^-$  dissoziert.



Für die Formel  $\text{Hg}(\text{OH})(\text{CN})$  sprechen auch die Werte der Molekulargewichtsbestimmungen.

Weiter gibt Verf. eine von ihm neu ausgearbeitete Methode zur rationellen Gewinnung reinen Oxycyanids an, die im Prinzip auf der Bildung des letzteren durch Einwirkung von Natronlauge auf eine wässrige Lösung von Merkuriacetat und Merkurycyanid beruht. *Fr.*

**Edward Hart. Das Vorkommen von Borsäure in dem Death Valley, Kalifornien und in Toskana.**

(Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science 24, 194—195.)

Verf. berichtet über eine in den Jahren 1902/03 nach

dem Death Valley und eine im Mai 1906 nach Toskana unternommene Reise. In der Nähe von Daggett in Kalifornien kommt die Borsäure als Kolemanit,  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$  und als Calciumborat in dem „Borat-Schlamm“ vor. Der Kolemanit wird nach Bayonne im Staate Neu-Jersey gesandt, um dort zu Borax verarbeitet zu werden. Der „Borat-Schlamm“ wird zu Daggett mit Schwefeldioxyd behandelt, worauf man die Borsäure auskristallisieren läßt. In Toskana leitet man die Borsäuredämpfe in Wasser, das daraufhin verdampft wird. Die Dämpfe aus den Bohrlöchern haben bisweilen einen Druck von 9 Atmosphären und werden nach ihrer Reinigung zum Betrieb von Dampfmaschinen verwendet. Auch nahezu reines Ammoniumsulfat wird erzeugt. *D.*

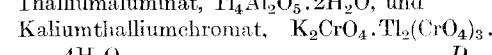
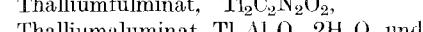
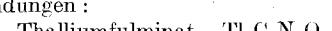
**Richard Böhm. Das Vorkommen der seltenen Erden.**

(Chem. Industr. 29, 320 [1906].)

Wie die ausgedehnten Tabellen zeigen, ist das Vorkommen der „seltenen Erden“ ein so häufiges, daß diese Bezeichnung nunmehr nur noch historischen Wert behält. Die Erden finden sich als Silikate (Thorit, Zirkon, Gadolinit, Orthit, Cerit), Phosphate (Monazit, Xenotit), Fluoride (Yttrocerit, Fluorit, Hydrofluorit), Carbonate, Uranate, Niobate, Tantalate. Die Tabellen enthalten Angaben über Fundort, spez. Gew., chemische Zusammensetzung und die einschlägige Literatur der betreffenden Erden. *Nn.*

**L. F. Hawley. Einige neue Thalliumverbindungen.** (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906. nach Science 24, 239.)

Der Verf. beschreibt die folgenden drei neuen Verbindungen:



**Alexander N. Mitinsky. Druckproben an für Bohrungen dienende Diamanten.** (Transact. Amer. Inst. Min. Eng. 1906, 5—7. Januar.)

Bis zu einer gewissen Grenze steigt die Bohrleistung des Diamantbohrers mit zunehmendem Drucke. Diese Grenze wird durch die Widerstandsfähigkeit des Diamanten gegen das Zerdrücktwerden bestimmt. In Europa arbeitet man mit einem Drucke von 12 kg per qcm auf den Bohrer. In Amerika wendet man einen Druck von 50—60 kg per qcm an. Verf. prüfte den Druck beim Zerdrücken von Bohrdiamanten, indem er diese zwischen eine harte (entsprechend dem Gestein) und eine weiche Stahlplatte (entsprechend dem Bohrer) legte. Als mittlere Zerdrückfestigkeit ergaben sich 68 kg per qmm. Daraus folgert der Verf., daß man in der Praxis mit viel größerem Drucke auf den Bohrer arbeiten könnte, als dies bisher der Fall ist. *Ditz.*

**H. L. Hartenstein. Herstellung von Calciumcarbid.** (U. S. P. Nr. 819 218—819 224. Vom 1./5. 1906.)

Die ersten 5 Patente beziehen sich auf das Verfahren, die beiden letzten auf den nebenstehend veranschaulichten elektrischen Ofen. Abbildung 1 stellt das Verfahren in schematischer Weise dar. A und B sind Beschickungsrichter, ersterer für Kalkstein, der auf Korngröße von 20 Maschenweite, und letzterer für Koks, der auf Korngröße von ungefähr 50 Maschenweite verbrochen ist. Die Ma-

terialien fallen auf die automatisch arbeitenden Wagen und von diesen in den Vorwärmer C; dieser wird durch den Brenner F erwärmt, welcher aus dem Behälter G Kohlenstaub und Wind mittels des Gebläses J dem Ofen zuführt. Zunächst wird der Ofen C auf 1500—2000° F. erhitzt, worauf der

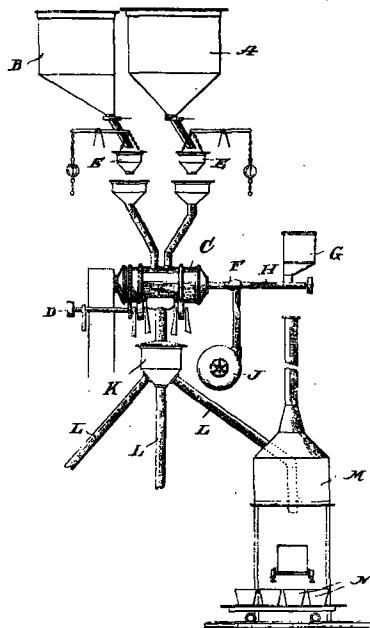


Abb. 1.

Kalkstein aus A zugeführt und der Ofen langsam gedreht wird. Kohlensäure- und andere Gase werden abgetrieben, während die Charge auf Weißglut ge-

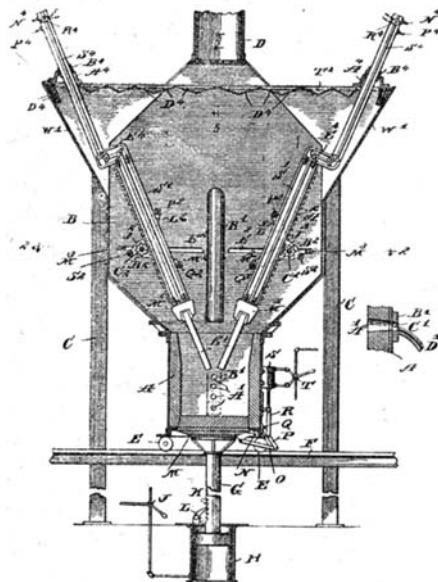


Abb. 2.

bracht wird. Sodann wird der Koks im Verhältnis von 1 T. Koks zu 3 T. Kalkstein aus B eingetragen, worauf der Ofen C in schnelle Bewegung gesetzt wird. Während des Vorwärmens mag eine geringe Menge von Carbidstaub zugesetzt werden, um alles noch etwa zurückgebliebene Kohlenmonoxid und

-dioxid abzutreiben. Aus dem Ofen C gelangt das Gut in den Verteiler K, nachdem vorher, um die hohe Temperatur beizubehalten und gleichzeitig etwa vorhandenen Phosphor auszuscheiden, eine Überhitzungsmischung zugesetzt worden ist. Letzteres besteht aus 60% Calciumcarbid, 20% schwarzem Manganoxyd, 15% bituminöser Kohle, 3% Aluminium und 2% Kaliumchlorat. Die Stoffe werden in pulverisiertem oder graniertem Zustande eingetragen. Außerdem werden von 6,804 bis 9,071 kg Überhitzungszuschlag zu 1 t (1016,05 kg) Chargenmaterial zugesetzt. Von dem Verteiler K gelangt die Charge durch einen oder mehrere Arme in den elektrischen Ofen M (Abbildung 2). Die Elektroden lassen sich in ihrer Längenrichtung, sowie in ihrer Neigung zueinander verschieden einstellen. Die Charge fällt von oben in die Ofenkammer A, um hier geschmolzen zu werden und zwischen den Elektroden hindurchzugehen. Das Carbid wird durch A<sub>1</sub> in Formen abgelassen, die mit Kohlenteer, Glykose oder dergleichen, vermischt mit feinzertheiltem Koks, überzogen sind. Der Kohlenteer oder die Glykose dienen dazu, das Carbid durch einen dünnen Überzug gegen Feuchtigkeit zu schützen, während der feinzerteilte Koks die Vermischung von metallischen Calciumteilchen mit der Carbidmasse verhindern soll. Das bei der Reaktion von Wasser auf Calcium sich entwickelnde Wasserstoffgas würde die Leuchtkraft des Acetylen-gases beeinträchtigen. D.

**Arthur L. Day und E. S. Shepherd. Die Kalk-Kieselerde-Serie der Mineralien.** (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science 24, 203—204.)

Es gibt zwei bestimmte Verbindungen von Kalk und Kieseläure, die in Kontakt mit der Schmelze existieren können, nämlich 1. das pseudohexagonale Metasilikat, das bei 1512° schmilzt und bei ungefähr 1200° zu Wollastonit wird, und 2. das Calcium-orthosilikat, das bei 2080° schmilzt und drei polymorphe Formen besitzt, denen man in der Reihenfolge ihrer Bildung die Namen  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  gegeben hat. Die  $\alpha$ -Form ist monoklin, von der Dichte 3,27 und der Härte 5. Die  $\beta$ -Form ist orthorhomatisch, von ungefähr der gleichen Dichte; die  $\gamma$ -Form hat die Dichte 2,97 und kristallisiert gleichfalls monoklin. Der Inversionspunkt von  $\alpha$  zu  $\beta$  liegt bei 1415°, von  $\beta$  zu  $\gamma$  bei 675°. Die Reihe enthält drei Eutektics: Tridymit + Metasilikat bei 35% CaO, 1417°; Metasilikat + Orthosilikat bei 54% CaO, 1430°; Orthosilikat + Kalk bei 67½% CaO, 2015°. Die Konstanten der ursprünglichen Bestandteile sind wie folgt: Reiner geschmolzener Kalk hat eine Dichte von 3,32 und die Härte 3+. Die Schmelztemperatur ist unbekannt. Er kristallisiert isometrisch, polymorphe Formen sind nicht angetroffen worden. Kieselerde schmilzt sehr allmählich, ungefähr von 1600° ab, zu einer sehr zähen Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt ist daher ebenso wie bei Albit und Orthoklas, unbestimmt. Bei allen über 800° liegenden Temperaturen wird Quarz zu Tridymit und Quarzglas kristallisiert als Tridymit, so daß oberhalb dieser Temperatur Tridymit zweifellos die beständige Phase bildet. Die Dichte von reinem künstlichen Tridymit ist 2,320 bei 25°, diejenige von Quarzglas 2,213 bei 25°; der reinsten natürlichen Quarz hat die Dichte 2,654 bei 25°. D.

**Apparat zur Darstellung von Zinnchloridlösungen.**  
(Z. f. chem. App.-Kunde 1, 21, 560—562.  
1./8. 1906.)

Das neue Verfahren nach den Patenten der A c k e r T w e e n C o. in Niagarafalls ermöglicht im Gegensatz zu dem bisher üblichen die Herstellung konzentrierter Zinnchloridlösungen, und zwar frei von Verunreinigungen, namentlich von Chlorkalium. Eine Zinnchloridlösung (vierwertig) läßt man auf zerkleinertes, metallisches Zinn einwirken. Sie wandelt sich dabei um in Zinnchlorürlösung (zweiwertig), welche in einem Plattenturm (Tonturm) regeneriert wird durch Einwirkung eines Luftstromes, der 4—5% Chlorgas und etwas Hydrochloräure enthält. Dieser Kreislauf wiederholt sich, bis die gewünschte Konzentration der Lösung erreicht ist, und man kann dieselbe entweder nach der Einwirkung auf das Zinn als Zinnchlorid oder vorher am Fuß des Turmes als Zinnchlorürlösung abziehen. Verschiedene Anordnungen des Apparates sind abgebildet, wesentlich unterschieden durch die Art der Förderung der Lösung auf den Turm, nämlich kontinuierlich oder periodisch. Der für die Regeneration erforderliche Luftstrom wird in einer elektrolytischen Zelle erzeugt, deren Kathode aus geschmolzenem Blei, die Anode aus Kohle besteht, während Chlornatrium zerlegt wird. Mittels Ventilator wird Luft zugeführt, die mit dem frei werdenden Chlor abgeleitet wird. *Fw.*

**F. O. Doeltz und C. A. Graumann. Versuche über das Verhalten von Bleioxyd bei höheren Temperaturen.** (Metallurgie 3, 406—408. 22./6. 1906.)

Die Versuche wurden in gleicher Weise wie diejenigen über Zinkoxyd und Kadmiumoxyd (Metallurgie 3, 212, 372 [1906], s. Referate auf S. 279) durchgeführt. Bei einstündigem Erhitzen von Bleioxyd auf 800° betrug die Gewichtsabnahme 0,18—0,23%, bei 900° 1,8—2,7%, bei 1000° 8,7 bis 12,7%. Bleioxyd schmilzt gegen 900°; es gelten dann die Gesetze der Flüssigkeiten, die Verdampfung ist also annähernd der Oberfläche proportional. Im Treibofen, wo die Oberfläche der Glätte groß ist im Verhältnis zu ihrer Masse, würde die Verdampfung größer sein, als sie es tatsächlich ist, wenn man nicht die Glätte bald nach der Entstehung aus dem Ofen herauslaufen ließe. *Ditz.*

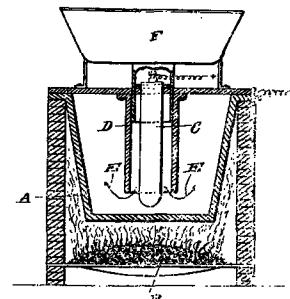
**Friedrich, Mallet und Guye. Neues Verfahren zur Darstellung von Bleisuperoxyd.** (Moniteur Scient. 20, 514 [1906].)

Verff. haben festgestellt, daß neutrales oder basisches Bleisulfat rationell in Bleisuperoxyd übergeführt werden kann, indem man auf das in Wasser suspendierte Salz bei Gegenwart von Magnesia Chlor einwirken läßt. Durch Behandlung mit 10%iger heißer Natronlauge entfernt man aus dem Rohprodukt Chlor und Schwefelsäure und durch warme verd. Salpeter- oder Essigsäure vorhandenes Bleioxyd. Man erhält so ein Produkt von mindestens 97% Bleisuperoxyd. *Herrmann.*

**J. A. Lyons und E. C. Broadwell. Produktion von Ammoniak.** (U. S. P. Nr. 816 928. Vom 3./4. 1906.)

In der untenstehenden Abbildung bedeutet A einen Schmelzriegel, welcher die Kathode bildet. Im Innern desselben befindet sich die Kohlenanode C, die von einem Graphitrohr D umgeben ist. Letzteres

dient als Diaphragma. Die Pfeile auf der Abbildung deuten die Richtung des Stromes an. Das in dem Tiegel befindliche geschmolzene Bad, dessen Temperatur auf ungefähr 1000° gehalten wird, besteht aus einem Borat der positiven Metalle oder einer Mischung derselben. Sobald der Strom angedreht ist, wird aus dem Behälter F Stickstoffgas oder ein stickstoffhaltiges Gas in das Bad durch den ringförmigen Zwischenraum zwischen der Anode und dem Graphitrohr eingeführt. Die Elektrolyse produziert an der Anode Borsäureanhydrid und Sauerstoff, wo die intensiv erhitzte Kohle als



Reduktionsmittel dahin wirkt, das Boroxyd zu Bor zu reduzieren. Das Rohr dient dazu, das so gebildete Bor zu verhindern, nach der Kathode zu gelangen, und der in das Rohr eingeführte Stickstoff vereinigt sich mit dem Bor zu Bornitrid. Die Metalle aus den Boraten werden an der Kathode abgeschieden". Hat sich genügend Bornitrid angesammelt, so wird es der Einwirkung von Dampf bei einer Temperatur von 600° oder darüber unterworfen, wobei man Borsäureanhydrid und Ammoniak erhält, gemäß der Gleichung:



**Ernst Henß-Nied. Kontinuierlich arbeitende Ammoniakdestillierapparate für Nebenproduktenkokereien.** (Z. f. chem. App.-Kunde 1, 633 bis 638. 15./9. 1906.)

Die Destillation des Ammoniakwassers zur Verarbeitung auf  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  setzt sich aus den drei Stufen der Abtreibung des  $\text{NH}_3$  aus den flüchtigen Salzen, der Beimischung von Kalkmilch behufs Umsetzens der fixen in flüchtige Salze und der Abtreibung des  $\text{NH}_3$  aus diesen letzteren zusammen. Während für die kontinuierliche Destillation ursprünglich die bekannte S a v a l l e s c h e Kolonne verwendet wurde, suchte F e l d m a n n - Bremen die genannten drei Perioden in einem Apparat zusammenzufassen, wobei die Kolonne direkt auf das Kalkzerstungsgefäß aufgesetzt ist, in welchem das von der Kolonne ablaufende Ammoniakwasser mit der eingeführten Kalkmilch mittels Dampfbrause gemischt wird, während das Gemisch durch Überlauf einer zweiten tiefstehenden Kolonne zufließt; von letzterer fließt das Abwasser durch Syphon ab. Die Destillation erfolgt mittels direktem Dampf, der unten in die Kolonnen eintritt. Die einzelnen Ringe der Kolonnen sind mit Deckeln besetzt, die ein bequemes Reinigen des Innern ermöglichen. Die Firma vorm. H. Breuer & Co. in Höchst a. M. liefert diese Apparate nach verbesselter, J. S c h a e f e r s c h e Bauart, wonach der Kalkmischraum und die zweite Kolonne in einem vertikal geteilten Gehäuse von viereckiger Form

vereinigt sind. Für die Reinigung sind beiderseits geeignete Deckel vorgesehen. Auf diesem kastenförmigen Unterteil steht die erste Kolonne, der oben das Ammoniakwasser zugeführt wird, und zwar durch das warme Abwasser vorgewärmt, wodurch wesentliche Dampfersparnisse erzielt worden sind. Diese Apparate werden für Leistungen von 30—150 cbm in 24 Stunden gebaut, wobei das Abwasser laut Untersuchung 0,001—0,003%, bei forciertem Betrieb 0,005% NH<sub>3</sub> enthält. Über Apparate für Zuführung der Kalkmilch sowie über solche für Darstellung sonstiger Ammoniakprodukte will Verf. später berichten.

Fw.

**L. M. Dennis und Helen Isham. Stickstoffwasserstoffsäure (hydronitric acid).** (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science 21, 241.)

Die Verff. haben durch Behandlung von kristallinischem KN<sub>3</sub> mittels Schwefelsäure (2:1) wasserfreies HN<sub>3</sub> dargestellt. Das getrocknete Gas wurde mittels flüssiger Luft in festen Zustand übergeführt. Sein Schmelzpunkt ist —80°; der Siedepunkt der flüssigen Säure ist 37°. Die Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von Victor Meyer ergab, daß bei einer Temperatur von ungefähr 25° über ihrem Siedepunkt die Säure die Formel HN<sub>3</sub> besitzt. Weiter haben die Verff. mehrere neue Salze der Säure dargestellt und untersucht. Unter anderem wurde die Reaktion zwischen trockener Stickstoffwasserstoffsäure und trockener Chlorwasserstoffsäure sorgfältig untersucht und dabei gefunden, daß sie entsprechend folgender Gleichung vor sich geht:



**Otto Schmidt und R. Böcker. Über die Oxydation von Ammoniak zu Stickstoffsauerstoffverbindungen.** (Berl. Berichte 39, 1366—1370. 21./4. [7./3.] 1906. Chem. Inst. d. Univ. Bonn.)

Über die Verbrennung des Ammoniaks zu Salpetersäure liegen nur wenige quantitative Angaben vor. Die Verff. haben den Reaktionsmechanismus und die Ausbeuteverhältnisse näher studiert. Als Kontaktsubstanz diente nach Ostwald Platinasbest, in einer Versuchsreihe eine elektrisch geheizte Platinspirale. Im Mittel wurden 75—76% des angewandten Ammoniaks als Stickstoffsauerstoffverbindung erhalten, in vielen Fällen über 80%. Das erste Produkt der Reaktion ist Stickoxyd, das mit überschüssigem Sauerstoff sofort Salpetrigsäure-anhydrid bildet. Meist enthält das Oxydationsprodukt 80—90% N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, der Rest war Salpetersäure. Das Optimum der Ausbeute wurde bei der Temperatur „der bei Tageslicht eben sichtbaren Rotglut“ erhalten. Die Verff. ziehen aus ihren Versuchen den Schluß, daß die Darstellung von Salpetersäure aus Ammoniak nach Ostwald (Engl. Pat. 698 [1903]; vgl. Chem.-Ztg. 21, 457 [1903]) bei der heutigen Preislage des Salpeters nicht rentabel sein kann. Dagegen glauben sie (ob auf Grund eigener Versuche, geht aus der Abhandlung nicht sicher hervor), daß ein Verfahren von F. Bayer & Co. (Franz. Pat. 335 229; 27./8. 1903; Chem.-Ztg. 29, 531 [1904]; D. R. P. 168 272) möglicherweise gewinnbringend werden könne. Es handelt sich dabei um die Darstellung von salpetriger Säure durch Oxydation von Ammoniak mit Luft oder Sauerstoff bei Gegenwart

von Pyrit. „Die Ausbeuteverhältnisse sind gute, der Stickstoff im salpetrigsauren Alkali oder Erdalkali kostet ungefähr dreimal soviel wie der des Ammoniaks. Wo daher der Technik billiges Ammoniak, z. B. in Form von Gaswasser, zur Verfügung steht, erscheint die Möglichkeit einer technischen Darstellung von Salzen der salpetrigen Säure aus Ammoniak vorhanden.“ Sieverts.

**Philippe A. Guye. Die Fixierung von atmosphärischem Stickstoff.** (Electrochemical and Metallurgical Industry, 4, 136—139. April 1906.)

Die früher von verschiedenen Forschern ausgeführten Untersuchungen haben zu der Erkenntnis geführt, daß der Vorgang der „Verbrennung“ von Stickstoff in Sauerstoff durch die Grundgesetze der chemischen Dynamik beherrscht wird. Von diesem Gesichtspunkte aus bespricht Verf. die chemischen Erscheinungen, welche eintreten, wenn ein elektrischer Bogen durch atmosphärische Luft hindurchgeht, und zwar 1. die anfängliche Reaktion, 2. den Einfluß der Temperatur und 3. die umgekehrte Reaktion.

D.

**W. Nernst. Über die Bildung von Stickoxyd bei hohen Temperaturen.** (Z. anorg. Chem. 49, 213—228. 14./5. [22./3.] 1906. Berlin. Institut f. physik. Chemie.)

Der Verf. hat die Bildung des Stickoxyds aus Luft in einem Temperaturintervall von 1811—2675° (absol. Temp.) studiert, die Gleichgewichtswerte festgestellt und die technisch wichtige Reaktion damit auch der thermodynamischen Berechnung zugänglich gemacht. Die Erhitzung geschah in Platinöfen und Iridiumöfen. Für die höchsten Temperaturen wurden die Zahlen von Finch (Z. anorg. Chem. 45, 116 [1905], ref. diese Z. 18, 1773 bis 1905) für die Bildung von Stickoxyd durch Knallgasexplosion zugrunde gelegt. Auf die experimentellen und rechnerischen Einzelheiten kann hier nur verwiesen werden. In der folgenden Tabelle bezeichnet T die absolute Temperatur, x die dem Gleichgewicht entsprechenden Volumenprozente NO:

T	x beobachtet	x (berechnet)
1811	0,37	0,35
1877	0,42	0,43
2023	zwisch. 0,52 u. 0,80	0,64
2033	0,64	0,67
2195	0,97	0,98
2580	2,05	2,02
2675	2,23	2,35

Sieverts.

**Karl Jellinek. Über Zersetzungsgeschwindigkeit von Stickoxyd und Abhängigkeit derselben von der Temperatur.** (Z. anorg. Chem. 49, 229—276. 14./5. [22./3.] 1906. Berlin. Physik. chem. Institut.) Dazu: Berichtigung. (Z. anorg. Chemie 50, 100. 9./6. 1906.)

Die Arbeit des Verf. schließt sich an die von Nernst: „Über die Bildung von Stickoxyd bei hohen Temperaturen“ (vgl. das vorige Referat) an. Auch hier können nur kurz die Resultate wiedergegeben werden. Die Reaktion  $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$  ist in dem untersuchten Temperaturintervall 650°—1750° bimolekular in beiden Richtungen. Die Abhängigkeit der Zersetzungskonstante K von der

absoluten Temperatur wird praktisch durch die Gleichung  $\log k = -AT + B$  wiedergegeben. Der Zerfall des Stickoxyds in  $N_2$  und  $O_2$  ließ sich bis  $670^\circ$  abwärts verfolgen. Platin und Iridium wirken auf den Zerfall des Stickoxyds katalytisch beschleunigend, doch nimmt dieser Einfluß gegenüber der Geschwindigkeit der eigentlichen Gasreaktion mit steigender Temperatur ab. Es werden die Zeiten berechnet, in denen sich reines Stickoxyd von Atmosphärendruck zur Hälfte zersetzt:

T° absolut	Zeit in Minuten <sup>1)</sup>
900	7,35 $10^3$
1500	3,30
2100	1,21 $10^{-3}$
2700	3,92 $10^{-7}$
3100	2,25 $10^{-9}$

Ferner werden die Zeiten berechnet, die erforderlich sind, damit sich in Luft von Atmosphärendruck die Hälfte des möglichen Stickoxyds bildet:

T° absolut	Zeit in Minuten
1500	1,81 $10^3$
2100	8,43 $10^{-2}$
2700	8,75 $10^{-6}$
3100	3,10 $10^{-8}$

Unterhalb  $1500^\circ$  ist die Bildung von Stickoxyd praktisch Null. Es sei noch erwähnt, daß sich aus den für  $k$  berechneten Werten die Erhitzungszzeit bei Explosionen von Knallgas mit Luft berechnen läßt. Sie hat bei  $2580$  und  $2675^\circ$  (absolut) die Größenordnung  $10^{-4}$  Sekunden und variiert mit dem Anfangsdruck des explodierenden Gemenges. *Sieverts.*

#### Müntz und Lainé. Verwertung der Torflager zur intensiven Erzeugung von Nitraten. (Génie civ. 49, 107—108. 16./6. 1906.)

Die Verf. sind schon seit einiger Zeit damit beschäftigt, die Umwandlung von Ammoniumsalzen in Nitrat mit Hilfe nitrifizierender Bakterien zu untersuchen. Nachdem sie festgestellt hatten, daß die an organischen Stoffen reichen Böden zur Intensiverzeugung von Nitraten besonders geeignet sind, haben sie gefunden, daß, wenn man Torf als Grundlage nimmt, die Nitrifikation ganz wesentlich beschleunigt wird. Während die Verf. früher die größte Nitrifizierungintensität mit gekörneter Tierkohle erhielten, nämlich  $0,8$  kg Nitrat täglich auf  $1\text{ cbm}$  oder  $5800$  t Nitrat jährlich von einer Salpeteranlage von  $1\text{ ha}$  Oberfläche, betrug die mit Torf gewonnene Menge Nitrat in 24 Stunden  $6,550$  kg auf  $1\text{ cbm}$ , was bei einer Salpeteranlage von  $1\text{ ha}$  ungefähr  $48\,000$  t Nitrat im Jahr ergeben würde. Dieses Nitrifizierungsvermögen ist also mehr als  $1000$  mal so groß wie das der alten von Boussingault erwähnten Salpeterplantagen. Die günstigste Temperatur ist etwa  $30^\circ$ , sie muß möglichst innegehalten werden, da der Verlauf der Nitrifikation als einer biologischen Erscheinung in hohem Maße von der Temperatur abhängig ist. Die Verf. weisen zum Schlusse darauf hin, welche ungeheuren Stickstoffvorräte in den großen Torflagern z. B. Frankreichs aufgespeichert sind und noch nutzbar gemacht werden können. *Wth.*

<sup>1)</sup> Die Tabellen sind nur im Auszug wiedergegeben.

#### A. Siemens. Zur Kenntnis des Phosphors und der Schwefelphosphorverbindungen. (Chem.-Ztg. 30, 263 u. 271. [1906].)

Nach Erlaß des Gesetzes vom 10./5. 1903 betrifft Phosphorzündwaren wird man alle in der Zündwarenindustrie gebräuchlichen Phosphorpräparate auf eine etwaige Beimengung von freiem, gelbem Phosphor prüfen müssen. Für den Nachweis desselben in Schwefelphosphorverbindungen ist ein Verfahren von L. Vignon<sup>1)</sup> beschrieben worden, das mit Rücksicht auf eine Arbeit von E. Jungfleisch<sup>2)</sup> beurteilt werden muß. Letzterer hat nachgewiesen, daß beim Überleiten eines mit wenig, etwa  $3\%$ , Sauerstoff versehenen indifferenten Gases über Phosphor sich ein niederes Oxyd desselben bildet, das beim Austritt in Luft sich unter prächtigem Leuchten weiter oxydiert. Vignon benutzt nun diese Erscheinung, die er mit reinem Wasserstoff erzielt haben will, welcher nach Jungfleisch aber unbedingt etwas Sauerstoff enthalten haben muß, zum Nachweis von freiem Phosphor. Dagegen ist aber nach Verf. zu bedenken, daß, wie Jungfleisch nachgewiesen hat, auch das  $P_2O_3$ , als Zersetzungsprodukt in vielen, länger gelagerten Schwefelphosphorprodukten enthalten, diese charakteristische Reaktion zeigt, die Vignon sche Probe also auch bei Abwesenheit von freiem Phosphor zu einem positiven Resultat führen kann. Weiterhin bespricht Verf. eine Arbeit von Bouloouch<sup>3)</sup> über ein Subjodid des Phosphors. Es ist dies vermutlich nach Verf. ein dem Schenkischen hellroten Phosphor identisches Produkt, mit etwas Phosphorjodür verunreinigt, welches sich ebenso schwer entfernen läßt, wie aus dem Schenkischen das Tribromid. *Herrmann.*

#### Th. Weyl. Über Einwirkung von Wasserstoffsuperoxid auf Phosphor. (Berl. Berichte 39, 1307 bis 1314. 21./4. [2./4.] 1906. Charlottenburg.)

Gelber, amorpher und Schenkischer Phosphor entwickeln beim Erhitzen mit Wasser, mit Natronlauge und mit Wasserstoffsuperoxid Phosphorwasserstoff, daneben entsteht phosphorige Säure und Phosphorsäure. Um zu prüfen, ob die Reaktionsfähigkeit des amorphen und des Schenkischen Phosphors auf einen Gehalt an gelbem Phosphor zurückzuführen sei, wurden beide nacheinander mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff behandelt. Die erhaltenen Produkte gaben bei der Mischerei eine Probe ein negatives Resultat, hatten aber ihre Reaktionsfähigkeit nicht eingebüßt. Bequemster ist durch Schwenk Kohlenstoff läßt sich der gelbe Phosphor durch Kochen am Rückflußküller mit einer  $10\%$ igen Sodalösung entfernen. (10 g unreiner Phosphor wurden 2 Stunden mit 200 ccm  $10\%$ iger Sodalösung im Ölbad auf  $130^\circ$  erhitzt). *Sieverts.*

#### F. K. Cameron und J. M. Bell. Die Phosphate von Eisen und Aluminium. (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science 24, 202.)

Die Verff. haben in Lösungen, welche große Pro-

<sup>1)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 140, 1449 [1905].

<sup>2)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 140, 444 (1905).

<sup>3)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 143, 256 (1905).

zentsätze Phosphorsäure enthalten, kristallinische Phosphate von Eisen und Aluminium vorgefunden. Bei geringerem Phosphorsäuregehalt bestehen die Niederschläge in festen Lösungen. D.

**W. Treitschke.** Über Antimon-Kadmiumlegierungen. (Z. anorg. Chem. 50, 217—225. 31./8. [3./7.] 1906. Göttingen. Institut f. anorg. Chemie der Universität.)

Kadmium und Antimon wurden in einer Kohlendioxydatmosphäre in schworschmelzbaren Glashörnern zusammengeschmolzen. Die Metalle bilden miteinander zwei ehematische Verbindungen SbCd und Sb<sub>2</sub>Cd<sub>3</sub>, für die zweite konnte die Formel nur wahrscheinlich gemacht werden. Die Verbindung SbCd ist stabil und scheidet sich aus Schmelzen mit 30—8 Gew.-% Sb stets spontan aus. Zwischen 70 und 30% Sb wurde sie nur durch Impfen erhalten. Die Schmelzkurve für die Ausscheidung der Verbindung SbCd fällt vom Schmelzpunkt des Sb (631°) zu einem eutektischen Punkt B bei 60% Sb und 455°; erreicht bei 51,6% Sb und 460° ein Maximum (entsprechend SbCd), fällt zu einem zweiten eutektischen Punkt bei 8% Sb und 292° und steigt zum Schmelzpunkt des Cadmiums 323°. Die Verbindung kristallisiert in langen Nadeln. Für die Abscheidung von Sb<sub>2</sub>Cd<sub>3</sub> gestaltet sich die Schmelzkurve folgendermaßen: Die Kurve fällt vom Schmelzpunkt des Antimons zu einem eutektischen Punkt bei etwa 408° und 53% Sb. Das der Verbindung Sb<sub>2</sub>Cd<sub>3</sub> entsprechende Maximum konnte nicht sicher festgelegt werden, ihr Erstarrungspunkt liegt bei etwa 420°. Von 30—9% Antimon verläuft die Kurve mit der vorher beschriebenen identisch. Die Verbindung Sb<sub>2</sub>Cd<sub>3</sub> bildet mit Antimon in dem Intervall 42—52% Sb Mischkristalle. Bei allen Legierungen zwischen 100 und 42% Sb tritt beim Abkühlen spontan eine erhebliche Wärmeentwicklung auf. Diese erreicht bei etwa 53% Sb ihr Maximum. Sie ist auf Bildung der stabilen Verbindung SbCd zurückzuführen. Die labile Verbindung Sb<sub>2</sub>Cd<sub>3</sub> und ihre Mischkristalle lassen sich aus den Schmelzen mit mehr als 42% Sb durch Abschrecken erhalten. Sieverts.

**T. F. Rutter.** Einige Bemerkungen über die elektrolytische Darstellung und über die Eigenschaften der Vanado- und Vanadisalze. (Z. f. Elektrochem. 12, 230—231. 23./3. [9./3.] 1906. Leipzig.)

Nach Piccini und Marino läßt sich Vanadinsäure elektrolytisch leicht zu Vanadosulfat reduzieren; jedoch ist die Herstellung des festen Salzes nicht gelungen. Saure Vanadosalzlösungen entwickeln freiwillig Wasserstoff, und diese Reaktion wird durch Platin beschleunigt. Will man daher Vanadosalz herstellen, so muß man die Verwendung von Pt-Kathoden vermeiden und statt dessen Hg-Kathoden benutzen, an denen wegen der großen Überspannung die Reduktion leicht von statthen geht. Bei Gegenwart von Ammoniumsulfat gelingt dann auch die Abscheidung des festen Salzes VSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O. Saure Vanadosalzlösungen sind sehr kräftige Reduktionsmittel; so werden z. B. CuSO<sub>4</sub> und AgBr glatt reduziert. Die Vanadosalze haben deshalb vielleicht eine Zukunft in der Photographie. — Will man die Reduktion der Vanadinsäure nur bis zum dreiwertigen Vanadosalz treiben, so verwendet man platinerte

Pt-Kathoden, die eine Bildung von Vanadosalz verhindern. Auch Vanadisalze wirken noch reduzierend, aber nicht mehr so stark wie die Vanadosalze. So bleibt CuSO<sub>4</sub> unverändert, dagegen wird Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> noch reduziert, besonders leicht bei Gegenwart von Cu-Salz.

Dr—

**F. Willy Hinrichsen und N. Sahlbom.** Über das Atomgewicht des Tantals. (Berl. Berichte 39, 2600 [1906].)

Das Atomgewicht des Tantals ist zuletzt im Jahre 1865 von Marignac (Z. anal. Chem. 5, 478 [1865]) bestimmt worden. Als Ausgangsmaterial diente reines Kaliumtantalfuorid. Auf Grund dieser Bestimmung wurde von der Atomgewichtskommission der Wert 183 mit einer Fehlergrenze von 0,5 angenommen. Die Verf. haben zunächst die Bestimmungen Marignacs mit einem sehr reinen Präparat der Firma Siemens & Halske wiederholt, ohne daß trotz verschiedener Vorsichtsmaßregeln befriedigende Resultate erhalten wurden. Infolgedessen wurde diese Methode aufgegeben und die Atomgewichtsbestimmung durch die Überführung reinsten Tantalmetallisches in das Oxyd Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> versucht. Das zerkleinerte Metall wurde in einem Rosenschen Tiegel unter Überleiten von sorgfältig gereinigtem Sauerstoff zur Dunkelrotglut erhitzt. Auf diese Weise wurden gut übereinstimmende Resultate gewonnen, die im Mittel zu dem Atomgewicht Ta = 181,0 führten. Liesche.

**Verfahren zur Herstellung eines Binde- und Fixiermittels für Farben.** (Nr. 162 340. Kl. 22g. Vom 7./6. 1904 ab. Alex Junkers in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung eines Binde- und Fixiermittels für Farben, insbesondere für Mineralfarben, darin bestehend, daß man einer Wasserglaslösung Zellstoff in fester Form oder in Lösung zusetzt. —

Der Zellstoffzusatz gibt der Mischung unter Wahrung aller Vorzüge des Wasserglases als Bindemittel eine leichte Streichfähigkeit und befördert die gleichmäßige Austrocknung, während Wasserglas für sich allein wenig streichfähig ist und unregelmäßig trocknet. Ferner wird durch die Zellstoffteilchen eine vollständig gleichmäßige Verteilung der mit dem Bindemittel angesetzten Farben bewirkt, wodurch die Deckfähigkeit erhöht wird. Die Farbe setzt so gut wie gar nicht ab und bleibt daher dauernd streichfertig. Die Anwendung von Lösungen von Zellstoffen in Kupferoxydammoniak oder dgl. ist zwar möglich, aber weniger praktisch. Eine gute Mischung erhält man beispielsweise aus 100 kg Wasserglas von 15—22° Bé., dem 700 g Sulfatzellulose in feiner Verteilung beigemengt werden. Karsten.

## II. 14. Gärungsgewerbe.

**H. v. Laer.** Notiz über die enzymatische Zersetzung von Hydroperoxyd. (Bll. Ass. Belg. 19, 337 bis 361.)

Ohne näher auf die Frage nach der Natur des oder der Enzyme einzugehen, welche Hydroperoxyd unter Sauerstoffabspaltung zu zersetzen vermögen, hat Verf. die Erscheinung selbst näher studiert. Zur Untersuchung gelangte 1. Kartoffel-

preßsaft aus nicht geschälten Kartoffeln. Nicht alle Kartoffeln liefern katalytisch wirkende Säfte, Saft aus geschälten Kartoffeln ist schwächer wirkend als solcher aus ungeschälten. 2. Hopfen. Blätter und Früchte sind enzymreicher wie das Lupulin. 3. Malzmehl, 4. Gerstenmehl, 5. Lebende Bäckerhefe, 6. Dauerhefe, dargestellt im Jahr 1901. Die Ergebnisse der Versuche führen zu folgenden Schlüssen: Die indirekte enzymatische Zersetzung des Hydroperoxydes in Gegenwart leicht oxydabler Stoffe und die direkte katalytische Spaltung des Peroxydes durch eine große Zahl lebender oder toter Stoffe pflanzlicher Herkunft wie die oben genannten sind zwei verschiedene Vorgänge. Ist aber die direkte enzymatische Spaltung des Hydroperoxyds die spezifische Wirkung eines wohl charakterisierten Enzyms (Loew's Katalase), so sind künftig Peroxydasen und Katalasen zu unterscheiden. (Geschieht von den meisten Seiten bereits! Der Ref.) Die auf ihre katalytische Wirkung untersuchten Stoffe zeigen starke Schwankungen in ihren Wirkungen, bei Malz sinkt die Stärke der Wirkung mit der Höhe der Abdarrtemperatur, Dauerhefe war noch 4 Jahre nach ihrer Herstellung wirksam. Darrmalz und Hopfensamen, lebende und tote Hefe scheinen nur unlösliches Enzym ( $\alpha$ -Katalase Loew's) zu enthalten, in Kartoffelsaft und einigen Gersten findet sich auch eine gewisse Menge lösliches Enzym ( $\beta$ -Katalase Loew's). Der schwächende Einfluß höherer Temperatur macht sich bei den Enzymen aus verschiedenen Stoffen in feuchtem Zustand in verschiedenem Maße geltend: Malz ist schon gegen Temperaturen von  $30^\circ$  sehr empfindlich, Dauerhefe wird erst bei Temperaturen von  $40-50^\circ$  geschädigt. Auch diese große Empfindlichkeit gegen höhere Temperaturen spricht für eine Verschiedenheit von Peroxydasen und Katalasen. Im trocknen Zustand vertragen Malz und Dauerhefe ein mehrstündiges Erhitzen auf  $105^\circ$ , ohne ihre katalytische Wirksamkeit völlig zu verlieren. Bei einer bestimmten Anfangskonzentration von Hydroperoxyd ist ein Maximum in der Zersetzungsgeschwindigkeit zu beobachten, dabei findet aber eine raschere Zerstörung des Enzyms statt wie bei schwächeren Konzentrationen. Bei sehr hohen Konzentrationen beginnt die Zersetzung explosionsartig, um dann auszusetzen. Bei niedrigen Konzentrationen wächst die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration. Bei Konzentrationen unter der Optimalkonzentration nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit im Verlauf der Zersetzung ab infolge der Schwächung des Katalysators und der Verringerung der Konzentration. Die Werte für

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{\alpha}{\alpha - x},$$

wobei  $\alpha$  die Anfangskonzentration,  $x$  diejenige nach der Zeit  $t$  bedeutet, zeigen einen Höchstwert, in dessen Nähe der Vorgang einen Augenblick dem logarithmischen Gesetz monomolekularer Reaktionen folgt. An Stelle der wechselnden Mengen Enzym, die im Verlauf der Reaktion zur Wirkung kommen, kann man durch Rechnung eine „mittlere Menge“ Katalysator setzen, es zeigt sich dann, daß die enzymatische Hydroperoxydzersetzung dem Massenwirkungsgesetz folgt.

Mohr.

**Leopold Nathan und Arthur Schmid** (Ref. Willy Fuchs). Über den Einfluß der Metalle auf gärende Flüssigkeiten. 4. Mitteilung. (Z. Bakt. u. Paras. 16, 482—488. 15./6. 1906. Zürich.) Die vergleichenden Versuche über die Einwirkung von Metallen, einzeln und kombiniert, wie sie in Filtern usw. vorkommen, wurden auch auf fertiges Bier ausgedehnt, da hierbei schwere Trübungen und sehr unangenehme Geschmacksveränderungen auftreten können. Neben den Eiweißausscheidungen macht sich auch eine Farbenänderung des Bieres geltend. Diese beiden Erscheinungen wurden getrennt und fast unabhängig voneinander bestimmt. Für die Farbtiefe wurden die Wiener Vereinbarungen zugrunde gelegt und der Trübunggrad mit einer Art Photometer bestimmt, welches näher beschrieben ist. Die einzelnen Metalle, Legierungen und Metallpaare ordnen sich in folgender, von den giftigsten zu den weniger schädlichen abfallenden Reihe: Sn, Sn + Al, Sn + Cu, Fe, Sn + Zn, Nickelstahl, Zn, Fe + Cu, Ni, nickelplattierter Flüßstahl, Weißblech, Sn + Pb, Zn + Cu, Ni + Cu. Die zu dritt vereinigten in folgender Reihe 2Sn + Zn, Sn + 2Zn, Sn + 2Cu. Nur Pb hatte dem Bier einen stark metallischen fremden Beigeschmack mitgeteilt. Verf. weist ausdrücklich auf die eminenten Schädlichkeit des Zinns hin, das allgemein als Überzug der Metallteile in den Gärungsindustrien und selbst in den physiologischen Laboratorien Verwendung findet. In allen Versuchen, in welchen die Schädigung einen sehr hohen Grad erreicht hatte, war das Zinn beteiligt. Besonders wichtig ist, daß Cu + Sn, die meist verwendete Form der Praxis (verzinnte Kupfergefäß), schon an dritter Stelle steht. Die nicht mit Kohlensäure vorgefüllten Flaschen trübten sich in ganz bedeutend kürzerer Zeit. Aus den in dieser und den vorhergehenden Mitteilungen veröffentlichten Versuchsreihen ergibt sich eine wohldefinierte Abstufung für die Schädlichkeit der Metalle. Wenn diese auch unter dem Einfluß wechselnder Bedingungen, wie sie die verschiedenen industriellen und physiologischen Gärungen mit sich bringen, kleinen Schwankungen zwischen benachbarten Gliedern unterworfen ist, so bleibt die relative Stellung der entfernten Glieder zueinander immer die gleiche, und man kann sehr wohl von einer Gesetzmäßigkeit der Giftwirkung der einzelnen Metalle sprechen.

H. Will.

**E. Buchner und J. Meisenheimer.** Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung. (Berl. Berichte 39, 3201—3218. 15./7. 1906. Berlin.) Verff. wenden sich zunächst gegen die Schlusfolgerungen, welche A. Slator (J. chem. soc. 89, 141) aus seinen Versuchen bezüglich der intermediären Bildung von Milchsäure beim Zerfall des Zuckers gezogen hat. Da durch diese eine schädliche Wirkung der Milchsäure nachgewiesen ist, erscheint es vollkommen möglich, daß ihre beschleunigende Wirkung durch die schädliche verdeckt wird. Eine Beweiskraft können Verff. dem einzelnen Versuch von Slator nicht zuerkennen. Die Annahme, daß bei der Spaltung des Zuckers in Milchsäure bei der alkoholischen Gärung intermediär Methylglyoxal auftritt, konnte bis jetzt experimentell nicht gestützt werden. Wiederholte Versuche haben gezeigt, daß im Gegensatz zur Gärung mit lebender

Hefe Bernsteinsäure bei der zellfreien Gärung nicht entsteht. Dagegen wurden bei allen Versuchen erhebliche Mengen von Glycerin angetroffen (5,4 bis 16,5%). Die Wahrscheinlichkeit, daß das Glycerin als direktes Nebenprodukt des Zuckerzerfalles in Alkohol und Kohlensäure auftritt, wird noch dadurch verringert, daß es Verff. in so verschiedenen Mengen angetroffen haben. Die Hypothese, daß es aus den Fetten und Ölen der Hefezellen durch Lipasewirkung (Delbrück, Wochenschr. f. Brauerei 20, 66 [1903]) entstehe, muß fallen gelassen werden. Verff. haben die Angabe nach dem Auftreten von nicht reduzierenden, hochmolekularen Zuckern bei der zellfreien Gärung nachgeprüft. Drei Versuche mit zwei verschiedenen Preßsäften über den Verbleib des Zuckers gaben einen Verlust von 42,24 bzw. 30% Zucker. Unter Anwendung der Hydrolyse schwankte dagegen der Zuckerverlust nur zwischen 2—11%. Diese Schwankungen sind wohl auf unvermeidliche Versuchsfehler, ferner auf die Glycerinbildung und auf die erschwerte Zuckerbestimmung bei Anwesenheit großer Massen von Eiweißkörpern zurückzuführen. Der Nachweis eines aufbauenden Enzyms im Preßsaft aus untergäriger Hefe ist hierdurch zahlenmäßig festgelegt. Bei der Vergärung von Rohrzucker durch Preßsaft wurden aus dem Rohalkohol nur sehr geringe Mengen von Amylalkohol (geschätzt auf 0,01% gegenüber 0,1—0,7% Fuselgehalt des Rohproduktes der Spiritusfabrikation) erhalten, die eben zum Nachweis durch den Geruch genügten. Da Kontrollversuche mit denselben Preßsäften vor Zuckerrücksatz vorliegen, ist es erwiesen, daß diese winzige Menge, aber nur diese, bei der zellfreien Gärung gebildet wurde. Ein deutlich positiver Ausfall hätte vielleicht als eine Bestätigung der Theorie der Fuselölbildung aus Aminosäuren aufgefaßt werden können. Umgekehrt darf die Bildung von nur Spuren keineswegs als eine Widerlegung betrachtet werden.

H. Will.

**H. Elion. Einige Erfahrungen aus der Reinhefefabrikation.** (Chem.-Ztg. 30, 635—636. 27./3. 1906.)

Der Artikel gibt den Inhalt eines Vortrags auf dem Internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Rom wieder, er schildert, ohne wesentlich Neues zu bringen, die Arbeitsweise des Verf. bei der Gewinnung von Reinzuchthefe für Brauzwecke. Interessant ist die Angabe, daß Verf. versuchsweise einen Reinzuchttapparat 10 Jahre lang ununterbrochen im Betrieb halten konnte, ohne daß sich ein Unterschied in den Eigenschaften dieser alten Hefe gegenüber Hefe derselben Rasse, die sich erst kurze Zeit in dem Apparat befand, bemerkbar machte. Nur das Sporenbildungsvermögen war bei der zehnjährigen Hefe geringer. Mohr.

**F. Ehrlich. Über das Verhalten razemischer Aminosäuren gegen Hefe.** (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 56, 840—860. September 1906. Berlin.)

Verf. hat gelegentlich seiner Arbeiten über die Fuselölbildung der Hefe (ebenda 53, 539 [1905]) eine biologische Methode zur Spaltung razemischer Aminosäuren aufgefunden, welche sich infolge ihrer äußerst leichten und ausgedehnten Verwendbarkeit bei Aufwand nur geringer Mittel und durch ihren schnellen und vollständigen Verlauf für die Erkennung und Reindarstellung der einen Komponente

natürlich vorkommender und auch anderer razemischer Aminosäuren als sehr brauchbar erwiesen hat. Das Verfahren beruht auf einer partiellen Vergärung der razemischen Aminosäuren in sehr kurzer Zeit durch viel Hefe in Gegenwart von Kohlehydraten. Der größte Wert ist auf die richtige Abmessung der Mengenverhältnisse der Aminosäuren, des Zuckers und der Hefe zu legen, vor allem muß die Hefe in beträchtlichem Überschuß vorhanden sein, um die vollständige Aufnahme des Stickstoffes der einen Komponente der Aminosäuren zu ermöglichen und gleichzeitig den vorhandenen Zucker durch die Gärung restlos zum Verschwinden zu bringen. Folgende Ausführungsmethode wird empfohlen: 10 g der zu spaltenden Aminosäure werden zusammen mit 200—300 g gewöhnlicher Handelsraffinade in einem geräumigen Stehkolben in 2—3 l Leitungswasser gelöst, eventuell unter Erwärmen. In die (abgekühlte) Lösung trägt man die erforderliche Menge Hefe ein (durchschnittlich 50—150 g), verschließt mit einem Schwefelsäuregärverschluß, schüttelt einige Zeit heftig um und läßt bei Zimmertemperatur stehen. Die Gärung ist in 36—48 Stunden beendet, was sich durch Verschwinden der Reaktion mit Fehlingscher Lösung oder *a*-Naphtol erkennen läßt. Die abgeheberte Lösung und das Filtrat werden durch Filtrieren unter Zusatz von Tonerdebrei oder Kieselgur völlig klar erhalten. Dieses Filtrat wird auf freiem Feuer auf 100—200 ccm eingedampft, nochmals eventuell unter Zusatz von Tierkohle filtriert und schließlich auf dem Wasserbade zum dünnen Sirup eingeengt, der nach eintägigem Stehen zu einer Kristallmasse erstarrt. Nach einmaligem Umkristallisieren erhält man die Aminosäure völlig rein. Bisher wurden auf diese Weise *r*-Alanin, *r*-Leucin und *r*-*a*-Aminoisovaleriansäure gespalten.

pr.

**Leopold Nathan und Willy Fuchs. Über die Beziehungen des Sauerstoffes und der Bewegung zur Vermehrung und Gäraktivität der Hefe.** (Z. ges. Brauwesen 29, 226—234, 243—252, 282—289, 299—304, 312—320. 14./4. 1906. Zürich.)

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen werden, wie folgt, zusammengefaßt. 1. Im Einklang mit den von Buchner erhaltenen Resultaten übt die reichliche Sauerstoffzufuhr keinen erweislich günstigen Einfluß auf die Gäraktivität aus, sondern regt bloß die Sproßtätigkeit an. 2. In einer sauerstofffreien Nährlösung kann geringe Sauerstoffzufuhr die Hefe zu neuer Gäraktivität anregen, ohne daß Sproßung beobachtet werden konnte. 3. Gleichmäßige zweckentsprechende Bewegung der Nährflüssigkeit beschleunigt die Gärung durch Erzeugung großer Kontaktflächen zwischen Würze und Hefe und erzeugt eine vermehrte Menge gut genährter, kräftiger Hefe. 4. Das von einer Nährlösung absorbierte Sauerstoffquantum ist ein Vielfaches der zur Vergärung nötigen Menge. 5. Es kann durch Verminderung der Lüftung, bzw. der Sauerstoffgabe zu der Nährflüssigkeit die durch die Bewegung stärkere Vermehrung paralysiert und auf der Normalen erhalten werden. Die Vergärung geht dann in kurzer Zeit ohne großen Extraktverlust an die Hefe vor sich. 6. Die bei der Gärung entstehende Kohlensäure ist imstande, die Sproßtätigkeit um ein geringes zu vermindern; dagegen hat

sie keinen Einfluß auf die Gäraktivität der Zellen bei genügender Ernährung derselben. 7. Die Hefe stellt bei einer über die Grenze hinausgehenden, dauernden Erschütterung ihre Gär- und Sproßtätigkeit ein und stirbt ab. *H. Will.*

**Alexander Kossowicz.** Über den Einfluß von Mykoderma auf die Vermehrung und Gärung der Hefen. (Z. österr. landw. Vers.-Wes. 1906. Sonderabdruck. Wien.)

Verf. hat bei Gelegenheit der Nachprüfung der Versuche von Wildiers über das Bios gefunden, daß Schimmelpilze (*Penicillium*) imstande sind, die Gärung kleiner Hefemengen in mineralischen Nährösungen, in denen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen keine äußerlich verfolgbare Gärung auftritt, in ganz auffälligem Maße zu begünstigen. Andererseits wurde festgestellt, daß auch bei Einimpfung von 200 000 Zellen noch keine durch kräftige Gasentwicklung charakterisierte Gärung eintritt; hierzu ist eine Impfmenge von 1—10 Mill. Zellen erforderlich. In dem Ausbleiben der Gärung liegt der Kernpunkt der Biosfrage. Wildiers zog zur Erklärung der Abweichung in den Befunden Pasteurs einerseits, Liebig's andererseits den Umstand herbei, Pasteur hätte mit viel größeren Hefemengen gearbeitet als Liebig. Pasteur hat jedoch ebenfalls recht kleine Hefemengen zu seinen Einimpfungen benutzt. In Beücksichtigung dieser Verhältnisse und gestützt auf den Befund, daß es Organismen gibt, die Bios erzeugen, zog Lafar Beimischung von Mykoderma-Zellen zur Erklärung dieser so verschiedenen Versuchsergebnisse heran. Verf. erbringt für diese Anschauung den Beweis durch Versuche mit Sacch. ellipsoideus Hansen, Sacch. cerevisiae I Hansen und dem Lafaren Essigsäure bildenden Sproßpilz. Schon wenige Mykoderma-Zellen, die einer kleinen Hefemenge beigemischt werden, die für sich allein nur eine sehr geringe Vermehrung und gar keine äußerlich sichtbare Gärung aufweist, sind imstande, die Vermehrung der Hefe auf mehr als das Tausendfache zu steigern und die Hefe zu kräftiger Gärung mit starker Gasentwicklung zu veranlassen. Man wird kaum fehlgehen, wenn man die Differenz in den Versuchsergebnissen von Pasteur und Liebig nicht so sehr Abweichungen in der Impfmenge als vielmehr geringen Verunreinigungen der von Pasteur verwendeten Hefen mit Mykoderma, bzw. Sproßpilzen, die den Ammoniakstickstoff direkt ohne Unterstützung anderer Substanzen verarbeiten können, zuschreibt.

*H. Will.*

**A. Bach.** Einfluß der Peroxydase auf die alkoholische Gärung. (Berl. Berichte 39, 1664—1668. 12./5. [20./4.] 1906. Genf.)

Das System Peroxydase-Hydroperoxyd wirkt zwar auf eine ganze Anzahl von Verbindungen oxydierend, die Wirkung ist aber keine weitgehende, und von physiologisch wichtigen Körpern werden sehr viele, vor allem Zucker, überhaupt nicht angegriffen. Verf. versuchte nun festzustellen, ob eine oxydierende Wirkung auf Zucker vielleicht bei gleichzeitiger Einwirkung eines zuckerspaltenden Enzyms stattfinde. Als zuckerspaltendes Material benutzte Verf. Buchner'sche Aceton-Dauerhefe (Zymin), die Peroxydase war aus Merettigwurzel dargestellt. Parallelversuche wurden angestellt mit

Peroxydase, die durch Kochen abgetötet war, mit Zymin und Hydroperoxyd ohne Peroxydase und mit Zymin allein. Als Gärflüssigkeit diente 15%ige Saccharoselösung, die Gärung verlief im Thermostaten bei 30°, bestimmt wurde die Menge des entwickelten Sauerstoffs, der entbundenen Kohlensäure und die Azidität der Gärflüssigkeit nach beendeter Gärung. Die Ergebnisse waren folgende: Die Hydroperoxydzersetzung war in allen Fällen eine vollständige, daher die entwickelten Mengen Sauerstoff die gleichen. Die Gärwirkung des Zymins wird durch die Gegenwart aktiver Peroxydase stark herabgesetzt, abgetötete Peroxydase ist ohne Einfluß. Auf die Azidität der Gärflüssigkeit hat weder die Gegenwart von Peroxydase, noch die von Hydroperoxyd irgend welchen Einfluß. Andere gasfördernde Gärungserzeugnisse, wie Kohlensäure, wurden nicht gefunden. Auch die im Zymin enthaltene Katalase, welche Hydroperoxyd unter Sauerstoffentwicklung zerstört, wird durch die Gegenwart aktiver Peroxydase in ihrer Wirkung gehemmt. Die bei einigen Präparaten gemachte Beobachtung, daß die Hemmung des zuckerspaltenden und des hydroperoxydspaltenden Enzyms gleich groß war, ist nach weiteren Beobachtungen nicht allgemein gültig. Versuche mit Phenolen zeigten, daß das Ausbleiben der Oxydationswirkung des Systems Peroxydase-Hydroperoxyd auf Zucker bei Gegenwart von Zymin nicht auf Störung der Peroxydase durch die Hefenkatalase verursacht wird, sondern einfach durch die Nichtoxydierbarkeit des Zuckers zu erklären ist.

*Mohr.*

**A. Bach.** Peroxydasen als spezifisch wirkende Enzyme. (Berl. Berichte 39, 2126—2129. 16./6. [6./6.] 1906. Genf.)

Während die gewöhnliche Oxydase (Lakkase) ihre Oxydationswirkung sehr allgemein an Phenolen und aromatischen Aminen ausüben kann, zeigt die Tyrosinase eine spezifische Wirkung, indem sie gegen die meisten der genannten Verbindungen wirkungslos ist, dagegen Tyrosin in ein schwarzes Oxydationsprodukt verwandelt; Lakkase ist wiederum ohne Wirkung auf Tyrosin. Da die Wirkungen der gewöhnlichen Oxydase auch durch Peroxydase in Verbindung mit Hydroperoxyd ausgeübt werden können, hat Verf. die Wirkung dieses Systems mit Tyrosin geprüft, und bei der aus Meerrettigwurzeln hergestellten Peroxydase keine Einwirkung feststellen können. Die Oxydasen sind nun aufzufassen als Gemenge von Peroxydasen und Oxygenasen, d. h. von peroxydaktivierenden und peroxydbildenden Enzymen. Das Ausbleiben der Wirkung auf Tyrosin konnte daher seinen Grund haben entweder in der Verschiedenheit des Peroxydaseanteils in der Tyrosinase von der gewöhnlichen Peroxydase oder in der verschiedenen Oxydationswirkung des von der Tyrosinase erzeugten Peroxyds gegenüber dem Hydroperoxyd. Für Entscheidung dieser Frage hat Verf. aus tyrosinashaltigem Saft junger Kartoffelknollen durch Alkoholfällung Niederschläge dargestellt, in denen der sehr empfindliche Oxygenaseanteil sehr stark geschwächt war, während sie sehr reich an dem Peroxydaseanteil waren. Die wässrige Lösung dieses Niederschlags zeigte nur sehr schwache Wirkung auf Tyrosin, die einer sehr kräftigen nach Zusatz von Hydroperoxyd Platz machte. Daraus folgt, daß die Spezifität der Tyro-

sinasewirkung durch eine spezifische Wirkung des Peroxydaseanteils bedingt ist. Der Umstand, daß die bekannten Oxydationsenzyme ohne Einwirkung auf die eigentlichen Reserve- und Nährstoffe, wie Kohlehydrate und Fette sind, läßt vermuten, daß diese Enzyme bei den eigentlichen Atmungsvorgängen nicht oder nur in beschränktem Maße beteiligt sind, ihre Oxydationswirkung ist meist mit Kondensationen verknüpft, so daß diesen Enzymen in Hauptsache die Durchführung oxydativer Synthesen in der Zelle zufällt; die Produkte dieser Synthesen sind Farbstoffe, Richestoffe, Harze und der gleichen. Neben diesen spezifisch wirkenden Oxydationsenzymen scheinen, wie namentlich aus einer neueren Arbeit von W. Palladin (Z. physiol. Chem. 47, 407 [1906]) hervorgeht, noch eigentliche Atmungsenzyme zu existieren, denen die Verbrennung der Reserve- und Nährstoffe obliegt. Mohr.

**A. Bach. Einfluß der Peroxydase auf die Tätigkeit der Katalase.** (Berl. Berichte 39, 1670—1672. 12./5. [20./4.] 1906. Genf.)

Auf Grund der Beobachtung, daß bei der Gärung in Gegenwart von aktiver Peroxydase die Katalasewirkung des Zymins viel rascher abnimmt als bei Gegenwart gekochter Peroxydase, vermutete Verf., daß die Peroxydase in Art der Antikatalase oder des Ferrosins nach Battelli und Stern auf die Katalase lähmend wirke, namentlich bei höherer Temperatur. Die Versuche bestätigten diese Vermutung nicht, die Katalasewirkung von Zymin war bei Gegenwart von gekochter wie von aktiver Peroxydase dieselbe, eine tierische Katalase aus Ochsenleber wurde in ihrer Wirkung sogar durch Peroxydase unterstützt. Das Hemmende ist also auch hier die alkoholische Gärung, in deren Verlauf die Katalaserstörung allerdings durch Peroxydase unterstützt wird. Mohr.

**A. Bach. Über das Schicksal der Hefekatalase bei der zellfreien alkoholischen Gärung.** (Berl. Berichte 39, 1669—1670. 12./5. [20./4. 1906]. Genf.)

Gelegentlich der im vorstehenden Referat geschilderten Versuche hatte Verf. ein rasches Abnehmen des Katalasegehaltes im Zymin während der Gärung beobachtet. Durch Parallelversuche mit Zymin in Saccharoselösung und in Wasser stellte Verf. fest, daß durch Autolyse, wie sie beim Aufbewahren des Zymins in Wasser eintritt, nur eine langsame, geringfügige Abnahme des Katalasegehaltes eintritt, daß dagegen bei Gegenwart von Zucker, also bei der alkoholischen Gärung eine sehr energische Zerstörung der Katalase stattfindet. Die Abnahme im Katalasegehalt ist bei der Autolyse wie bei der Gärung um so größer, je stärker die Verdünnung des Zymins ist. Mohr.

**P. Lindner. Einiges über den Weinbukettschimmel (*Sachsia suaveolens*).** (Z. f. Spiritus-Ind. 29, 55. 16./2. 1906. Berlin.)

Verf. hat den Pilz vor etwa 17—18 Jahren in einer Brennerei entdeckt. In Würze bildet er auf der Oberfläche einen dichten, aus fädigen Elementen bestehenden Filz und auf dem Boden ein lockeres Sediment von hefenförmigen Zellen. Auf Würzelgelatine wird ein rein weißes Luftmycelium und ein höchst angenehmer, weinbukettartiger Geruch entwickelt. Die später auftretende Färbung ist auf dickwandige, schwach grünlich gefärbte Chlamy-

dosporen zurückzuführen. Bemerkenswert ist das Auftreten zahlreicher Fettropfen in älteren an der Luft gewachsenen Mycelfäden. Der Pilz vermag Gärung zu erregen und der Endvergärungsgrad in Würze übertrifft die Kulturhefe. Er vergärt Dextrin, Glukose, d-Mannose, d-Galaktose, Fruktose, Rohrzucker, Maltose, Milchzucker, Raffinose und  $\beta$ -Methylglukosid.

In Tröpfchenkulturen ohne Zusatz von frischer Würze oder anderem Nährmaterial war ein lebhaftes Auswachsen der Hefezellen zu dünnen Fäden zu beobachten; erst später bildeten sich an den Enden der Ausläufer wieder Ketten von hefenähnlichen Zellen oder verzweigte Sproßbüschchen.

Die Sachsia bildet während der Gärung etwas Säure, deren Charakter noch nicht bestimmt ist. Bei Vergärung von gehopfter Würze tritt ein Geschmack auf, der stark an Porter erinnert.

Die günstigste Wachstumstemperatur des Pilzes liegt bei 20—25°; bei 30° und bei 35° war nur noch ein geringes Wachstum ohne Gärungsscheinungen zu beobachten; bei 40° trat auch keine Vermehrung mehr ein.

Auch industriell ist der Pilz zu verwerten gesucht worden. Mirisch und Eberhard haben ein alkoholfreies Getränk herzustellen versucht, indem sie Äpfelsaft damit anstellt. H. Will.

**H. de la Coux. Bakteriologische Prüfung, Asepsis und Kurven der Bakterientätigkeit bei der Brennerei. IV. Resultate der Prüfung der Operationen. Aufstellen der Kurven der Bakterientätigkeit und Ausbeuten.** (Rev. chim. pure et appl. 9, 37—41. 4./2. 1906.)

In der Brennereiindustrie werden die wichtigsten bakteriologischen Prinzipien oft vernachlässigt und die Kontrolle der Vorgänge unregelmäßig, ohne die notwendige Genauigkeit ausgeführt. So erklären sich die Schwankungen in den Ausbeuten und die wiederholten Mißerfolge. Man muß immer, auch beim Arbeiten mit sauren Flüssigkeiten, gewarnt sein, daß schädliche Mikroben sich anpassen und Störungen auf den Gang der Operationen ausüben. Nur Asepsis und Sterilisierung sind die Grundlagen einer rationellen Arbeit. Verf. hat zahlreiche entsprechende Versuche mit dem *Mucor*  $\beta$  und Hefe bei genauerster Kontrolle aller einzelnen Phasen vor und während der Gärung ausgeführt und beschreibt 3 derselben ausführlich. Von dem ersten (mit Mais) sind die zahlreichen Beobachtungen bei Bereitung des Mostes und bei der Gärung in Tabellen zusammengestellt, die Ausbeute beträgt 40 l absoluter Alkohol, auf 100 kg Mais berechnet. Der zweite wurde mit Reis und Mais ausgeführt und lieferte 42 l Alkohol auf 100 kg Gemenge. Bei dem dritten Versuch fand am 3. Tage Infektion statt. Es wurden zahlreiche Milchsäurebazillen gefunden, und der Säuregehalt stieg bedeutend an. Trotzdem wurden noch 35 l Alkohol aus 100 kg Mais gewonnen, während die im Gebrauch befindlichen Verfahren nur 31 l liefern. Die Verläufe der Gärungsvorgänge und der Zunahme der Säure sind im Original durch Kurven veranschaulicht. Es ergibt sich also, daß man beim Arbeiten mit sterilen Mitteln, mit reinen, ausgesuchten Kulturen und bei Beobachtung strengster Asepsis höhere Ausbeuten erlangt, als die besten gebräuchlichen Methoden ergeben. Bucky.

**P. Lindner und F. Stockhausen. Die Assimilierbarkeit der Selbstverdauungsprodukte der Bierhefe durch verschiedene Heferasen und Pilze. Mitteilung II. (Wochenschr. f. Brauerei 23, 519 bis 523. 16./9. 1906. Berlin.)**

Zunächst wurden einige untergärtige Bierhefen und wilde Hefen auf ihre Assimulationsfähigkeit geprüft. Nur Tyrosin, Leucin, Adenin, Asparagin, Asparaginsäure und Ammoniumsulfat wurden kräftig assimiliert, während alle anderen Stickstoffverbindungen versagten. Auffällig ist der Unterschied zwischen den einzelnen Gruppen, deren Glieder untereinander große Übereinstimmung aufweisen. Sehr wählerisch in bezug auf ihre Stickstoffnahrung sind die obergärtigen Hefen, dann folgen die untergärtigen. Tabelle III und IV zeigt die Assimilierbarkeit der Selbstverdauungsprodukte der Bierhefe durch eine größere Anzahl von Brennereihefen. Die Preßhefen und Brennereihefen reihen sich im wesentlichen den gleichen Hefenarten der Tabelle II an. Von den obergärtigen Bierhefen war wieder Rasse U nur auf der Leucinplatte angegangen. Etwas abweichend verhalten sich einige Spezialbierhefen. Dies kommt namentlich auf der Ammoniumsulfatplatte durch starkes bzw. sehr starkes Wachstum zum Ausdruck. Die beiden Varietäten von Sacch. turbidans (obergärtig und untergärtig) zeigten auch nach mehrmaliger Überimpfung auf Würzeagar und nach sechs Monaten in Würze noch das gleiche typische Gärungsbild von ober- und untergärtigen Hefen. Das Verhalten beider Hefen gegen die Stoffe der Bierhefeautolyse war aber dasselbe, nur daß die obergärtige Form auf den Platten im allgemeinen etwas stärkeres Wachstum zeigte als die untergärtige. Von den Kahlhufen wird fast alles aufgenommen, besonders kräftig Asparagin, ungleich weniger dagegen Asparaginsäure. Bemerkenswert ist das Gediehen auf den Nährböden, die von den bisher untersuchten Hefen verschmäht wurden, z. B. Hypoxanthin, Histidin, Cholin u. a., vor allem auch auf Salpeter.

H. Will.

**Paul Regensburger. Vergleichende Untersuchungen an drei obergärtigen Arten von Bierhefe. (Z. Bakt. u. Paras. 2. Abt. 16, 289—303, 438—481 19./5. 1906. Weihenstephan.)**

Verf. hat auf Veranlassung des Ref. 3 obergärtige Bierhefen aus der Sammlung der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München vergleichend untersucht und mit den von diesem studierten untergärtigen Bierhefen (Z. f. d. gesamte Brauw. 1895, 1898, 1899, 1902, 1904 und 1905) untersucht. Oberhefe 25 stammt aus einer Kelheimer Weizenbierbrauerei, Oberhefe Rio aus einer obergärtigen Brauerei in Rio de Janeiro und Oberhefe Nr. 170 aus einer französischen Brauerei. Die 3 obergärtigen Hefen lassen sich in Reinkulturen wie die untergärtigen Bierhefen nach ihren charakteristischen Zellformen durch die mikroskopische Untersuchung der Bodensatzhefe wohl unterscheiden. Auch der äußere Verlauf der Gärung ist verschieden. Die Optimaltemperaturen für die Gärung liegen höher als bei den untergärtigen Hefen. Die Bildung der Endosporen erfolgt für die beiden Hefen Rio und 25 bedeutend früher als für die überwiegende Mehrzahl der untergärtigen Bierhefen, nur Oberhefe 170 nähert sich in dieser Beziehung den letzteren. Die drei Kardinalpunkte der Temperatur für die Spo-

renbildung geben sehr gute Merkmale für die Unterscheidung der drei Oberhefen untereinander ab. Das Hansen'sche Gesetz, daß die Temperaturgrenzen für die Sporenbildung innerhalb derjenigen für die Sprossung liegen, trifft auch für sie zu. Die Hautbildung vollzieht sich genau nach den gleichen Entwicklungsgesetzen, wie sie von Will für die untergärtigen Bierhefen festgestellt wurden. Sie erfolgt also in zwei Entwicklungsphasen. Die zweite Phase kommt bei den drei Oberhefen erst spät und in geringem Maße zum Ausdruck. Die drei Kardinalpunkte der Temperatur für die Hautbildung sind auch bei den drei obergärtigen Hefen ein gutes Unterscheidungsmerkmal, im allgemeinen liegen auch sie höher als bei den in dieser Beziehung untersuchten untergärtigen Bierhefen. Das Wachstum der Bodensatzform in Einzelkolonien auf festem Nährboden (Würzegelatine) scheint ein gutes Unterscheidungsmerkmal gegenüber der Mehrzahl der untergärtigen Arten von Bierhefe zu bilden (Wachstumstypus III und II gegenüber I bei den meisten der letzteren). Das Studium der Entwicklung und des anatomischen Baues der Riesenkolonien auf Würzegelatine ergab zahlreiche Unterschiede zwischen den drei obergärtigen Bierhefen. Es erbrachte auch den Beweis für die Richtigkeit der Anschauungen von Will über die Analogie der Riesenkolonien auf festem und der Hautbildungen auf flüssigem Nährsubstrat. Die Entwicklung erfolgt nach der gleichen Gesetzmäßigkeit, die Will für seine untergärtigen Hefenarten festgestellt hat. Auch bezüglich des anatomischen Baues der Riesenkolonien herrscht zwischen obergärtigen und untergärtigen Bierhefen fast völlige Übereinstimmung. Die Untersuchungen über das chemisch-physiologische Verhalten der drei obergärtigen Hefen, insbesondere gegenüber den Kohlenhydraten der Bierwürze ergaben beträchtliche Verschiedenheiten zwischen den drei obergärtigen Hefen. Das Verhalten der Melitriose ließ auch im vorliegenden Fall einen prägnanten Unterschied zwischen den zwei verschiedenen Hefegruppen, den ober- und untergärtigen, erkennen.

H. Will.

**H. Will. Beiträge zur Kenntnis der Sproßpilze ohne Sporenbildung, welche in Brauereibetrieben und deren Umgebung vorkommen. II. Mitteilung. (Z. ges. Brauwesen 29, 421—423. 20./5. [März] 1906. München.)**

Verf. hat im Jahre 1903 (Z. ges. Brauwesen 26, 265 [1903]) über das Verhalten von 15 Sproßpilzen in Würze und Bier sowie gegenüber Bierhefe eine erste Mitteilung gemacht. In der vorliegenden zweiten werden einige Nachträge gebracht, welche sich ebenfalls noch auf Fragen der Praxis des Brauereibetriebes beziehen. Die meisten der Sproßpilze hatten sich bei den früher durchgeführten Versuchen während der Hauptgärung von untergärtiger Bierhefe überhaupt nicht oder nur in sehr geringem Umfang vermehrt. Als Versuchshefen hatten früher die beiden bekannten, extreme Typen repräsentierenden Hefen Stamm 93 und 7 gedient. Später wurde noch eine andere untergärtige Bierhefe, Rasse P, dann die bekannten wilden Hefen Sacch. turbidans Hansen und Sacch. validus Hansen geprüft. Von allen Organismen vermochte bei den früheren Versuchen nur der Sproßpilz Nr. 15 lebhaft gärender Hefe Widerstand zu leisten. Bei dem

später mit der Rasse P durchgeföhrten Versuch überdauerten außer Nr. 15 auch noch die Arten Nr. 2 und 5 die Hauptgärung. Nach einer Überimpfung in frische Würze war nur Nr. 2 völlig unterdrückt, Nr. 5 jedoch schon sehr in den Hintergrund gedrängt. Damit ist ein weiteres Beispiel für die verschiedene Widerstandsfähigkeit der vorliegenden Sproßpilze gegenüber verschiedenen Rassen von Bierhefe gegeben.

Bei der Vergärung der gehopften Würze von 11,5% Blgg. durch Sacch. turbidans und Sacch. validus blieb nur mehr Nr. 2 und 15 lebend. Nach einer Überimpfung in frische Würze war auch hier Nr. 2 völlig unterdrückt.

In Bier mit einem Alkoholgehalt von 3,57 Gew.-% und 5,175% Extrakt vermochten sich mit Ausnahme der Sproßpilzarten Nr. 7 und 8 alle übrigen mehr oder minder stark zu vermehren. Wenn jedoch das Bier auf der Flasche mit kräftigen Zellen der vorliegenden Organismen infiziert werden sollte, erscheint, wie ein Versuch gezeigt hat, bei gutem, dichtem Verschluß der Flaschen, also bei möglichstem Entzug von Luft, dessen Beeinträchtigung so gut wie ausgeschlossen, um so mehr als durch die Entwicklung der Organismen der Geschmack des Bieres nicht beeinflußt wird. *H. Will.*

**Franz Fuhrmann.** Zur Kenntnis der Bakterienflora des Flaschenbieres (*Pseudomonas cerevisiae*). (Z. Bakt. u. Paras. 16, 309—325. 19./5. 1906. Graz.)

*Pseudomonas cerevisiae* bildet bei 22° kurze, lebhaft bewegliche Stäbchen ohne eine Neigung zur Kettenbildung. An einem Pol der Zelle sitzt ein Büschel feiner, wellig geschwungener Geißelfäden, deren Zahl zwischen 4 und 6 schwankt. Das Temperaturoptimum für das Wachstum liegt um 22°, eine Vermehrung tritt aber selbst bei 0° noch ein, und auf Agar bei 35° entsteht noch ein zarter, dünner Belag. In neutraler Nährbouillon wächst *Pseudomonas cerevisiae* unter Bildung einer dünnen, derben Kahlhaut von grauweißer Farbe, einer allgemeinen Trübung und eines weißgelben Bodensatzes. Die Flüssigkeit nimmt nach einigen Tagen eine hellgelbe Farbe an. Bei höheren Temperaturen wächst das Bakterium als Langstäbchen und bildet lange Fadenverbände, die sich schlängenartig schwach bewegen. Sehr geringe Mengen von Essigsäure hindern jegliches Wachstum. In Traubenzuckerbouillon findet keine Gasbildung statt. *Pseudomonas cerevisiae* ist ein fakultativer Anaerobier. Einstündiges Erhitzen auf Agar bei 60° wird ertragen; eine Sterilisierung ist erst nach 1½ Stunden sicher. In Bier mit einem Alkoholgehalt von 4—5 Vol.-% ist die Resistenz gegen diese Temperatur viel geringer; eine halbstündige Einwirkung genügt zur vollständigen Sterilisierung. In Nährbouillon verhindert ein Zusatz von 1% Äthylalkohol vollständig das Wachstum. In sterilisiertem Bier gedeiht das Bakterium kümmerlich und ruft eine geringe Trübung hervor. Auf mineralischer Nährlösung mit 1% Chlorammoniumgehalt bildet *Pseudomonas cerevisiae* eigenartige Formen. *H. Will.*

**N. Hjelte Claussen.** Beobachtungen betreffend das Vorkommen der Bierpediokokken. (Z. ges. Brauwesen 29, 397—400. 6./7. [Mai] 1906. Chicago.)

Verf. leitet aus seinen Versuchsergebnissen folgende Sätze ab. 1. Es ist möglich, sowohl *Pediococcus damnosus* wie *Pediococcus perniciosus* unter Benutzung genau derselben Methode aus der Natur direkt zu isolieren. Die zwischen beiden bestehenden Unterschiede können folglich auf keine von Brauerreihältnissen abhängige wechselnde Virulenz einer einheitlichen Spezies zurückgeführt werden, sondern sind bis auf weiteres als Artcharaktere aufzufassen. 2. Es ist möglich, die bierschädlichen Eigenschaften eines aus der Natur stammenden Bierpediokokkus bei direkter Züchtung in gärender Würze sofort im vollen Umfange zum Vorschein zu bringen. 3. Das Vorkommen der Bierpediokokken in der Natur scheint ein verhältnismäßig sparsames zu sein. *H. Will.*

**E. Buchner und J. Meisenheimer.** Über die Milchsäuregärung. (Liebigs Ann. 349, 125—139. 1./8. 1906. Berlin.)

Verff. haben schon früher (Berl. Berichte 36, 634 [1903]) drei Versuche mit Dauerpräparaten von *Bacillus Delbrücki* mitgeteilt, welche eine beträchtliche Milchsäurebildung aus Rohrzucker durch die mit Aceton getöteten Dauerbakterien bei Toluolzusatz ergaben. Bei zwei weiteren ausführlichen Versuchen mit 10 g Dauerpräparat der gleichen Organismen lieferten 10 g Rohrzucker 2,1 bzw. 1,25 g Zinklaktat, was 1,26 resp. 0,75 g Milchsäure entspricht. Dauerbakterien, welche eine Stunde auf 90—92° erhitzt, im übrigen aber in gleicher Weise behandelt wurden, bildeten keine Milchsäure. Als Antiseptikum wurde Toluol zugesetzt. Bei einem Versuch erbrachten Verff. außerdem den noch fehlenden strengen Beweis für die Sterilität des Dauerpräparates. Durch die vorliegenden Versuche ist einwandfrei erwiesen, daß auch die Milchsäurebakterien, insbesondere *Bacillus Delbrücki*, die Spaltung des Zuckers zu Milchsäure mit Hilfe eines von der Lebenstätigkeit der Mikroorganismen abtrennbaren Enzyms bewerkstelligen, welches Verff. als Milchsäurebakterienzymase bezeichnen. Versuche mit Presssaft, der durch Zerreiben der auf Ton getrockneten Spaltpilze gewonnen wurde, verliefen erfolglos. Dagegen zeigte der Preßrückstand nach Eintragen in Aceton auf Zuckerzusatz gegenüber den direkt aus den frischen Organismen dargestellten Dauerpräparaten unverminderte Gärwirksamkeit, bzw. Milchsäurebildung. Das Enzym ist also entweder unlöslich, oder es waren bei der Preßsaftdarstellung noch nicht die wirklichen Inhaltssubstanzen der Bakterienzellen in genügendem Maße gewonnen worden. Die Dauerpräparate enthalten auch eine Invertase. Bei der Gärung durch das Dauerpräparat entsteht immer inaktive Säure, gleichgültig ob man von Rohrzucker oder von Malzucker ausgeht. *H. Will.*

**E. Buchner und R. Gaunt.** Über die Essiggärung. (Liebigs Ann. 349, 140—184. 4./7. 1906. Berlin.)

Verff. haben zur Ausfüllung von Lücken, welche ihre früheren Untersuchungen aufwiesen, neue Versuche mit gewöhnlichen Bieressigbakterien (keine Reinkulturen) angestellt. Zunächst konnte die Wirksamkeit des Dauerpräparates aus Bieressigbakterien in neun verschiedenen Fällen festgestellt werden. Die Menge des vorhandenen Agens schwankte bei sonst gleichen Bedingungen für den

Oxydationsvorgang ziemlich stark. Möglicherweise gelingt es nicht immer, die für das oxydierende Enzym schädliche Acetonbehandlung ganz gleichmäßig zu gestalten. Jedenfalls erwies sich die Wirksamkeit auch abhängig von den Züchtungsbedingungen der Organismen. Besonders starke Essigsäurebildung wurde durch die Kultur bei 10—20° erhalten. Das beobachtete Maximum betrug bei dreitägigem Luftdurchleiten, berechnet auf 100 g Dauerbakterien, 4 g Essigsäure. Auf Ton getrock-

nete Bakterien lieferten wirksamere Präparate als feuchte. In zwei Fällen haben Verff. die Bildung von Propionsäure aus Propylalkohol nachgewiesen. Mit diesen Versuchen ist als sicher erwiesen zu erachten, daß die Essigbakterien ihre oxydierende Wirkung der Gegenwart eines Enzyms, einer Oxydase verdanken. Verff. schlagen für dieses den Namen Alkoholoxydase vor. Aus den Bakterien hergestellter Preßsaft zeigte bei Luftgegenwart keine oxydierende Wirkung.

H. Will.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

**St. Louis.** Der Bundesanwalt der Vereinigten Staaten hat bei dem hiesigen Bundeskreisgericht Mitte November 1906 eine Klage gegen die Standard Oil Co. of New-Jersey einreichen lassen, welche auf die Auflösung des Öltrusts hinzielt. Die Klageanträge gehen dahin, den Trust für eine ungesetzliche, gegen das Sherman-Antitrustgesetz verstößende Verschwörung zu erklären, der Standard Oil Co. of New-Jersey zu verbieten, irgendwelche Kontrolle über die mit ihr vereinigten Gesellschaften durch Erwählung oder Ernennung von Direktoren oder anderen Beamten oder auf andere Art auszuüben, den Zweiggesellschaften zu untersagen, an die Standard Oil Co. irgendwelche Dividenden zu bezahlen und allen Angeklagten zu verbieten, irgendeinen Vertrag einzugehen, dessen Zweck darauf hinzielt, den Handel von Petroleum und dessen Produkten zu beschränken oder zu monopolisieren. Neben der Standard Oil Co. of New-Jersey und deren ersten Beamten (Rockefellers, Rogers, Pratt, Pierce usw.) sind als Angeklagte 69 Tochtergesellschaften des Trusts namentlich in der Klageschrift aufgeführt, deren Kapital sich insgesamt auf ungefähr 150000000 Doll. beläßt. Welche kolossalen Einnahmen der Trust erzielt hat, wird durch folgende Zahlen veranschaulicht. Im Jahre 1882 hatte das Vermögen des Trusts, einschließlich der Aktien, nach der Berechnung des damaligen Verwaltungsrates einen Wert von insgesamt 55,7 Mill. Doll. Durch Verausgabung von Trustzertifikaten wurden weitere Anschaffungen im Werte von 13,3 Mill. Doll. gemacht, so daß sich das Gesamtvermögen auf 69 Mill. Doll. stellte. Mit diesem Kapital hat die Gesellschaft in den Jahren 1882—1895 512,9 Mill. Doll. für Dividenden ausgezahlt und gleichzeitig einen Überschuß von 79,5 Mill. Doll. angesammelt. Seit dem Jahre 1896 hat der Trust keine Abrechnungen mehr veröffentlicht, so daß man genauere Angaben über seine späteren Einnahmen nicht machen kann. Die Jahresdividende in den letzten neun Jahren hat sich zwischen 33 und 48% gehalten, der gegenwärtige Vermögenswert wird auf mehr als 200 Mill. Dollar geschätzt. Der Aktienkurs der Standard Oil Co. of New-Jersey ist, seitdem Präsident Roosevelt den Kampf gegen den Öltrust aufgenommen hat, um 150 Punkte gefallen, was für

alle Aktien einer Entwertung um 150 Mill. Doll. entspricht. Für das letzte Vierteljahr hat die Gesellschaft wieder eine Dividende von 10% ausgeschüttet.

D.

**Ein neues Zinkfeld in Tennessee.** Wie Berichte aus Ost-Tennessee erkennen lassen, dürfte sich jener Bezirk in kurzer Zeit zu einem bedeutenden neuen Zinkproduzenten entwickeln. Die East Tennessee Mining & Development Co., deren Hauptsitz sich in Lima (Ohio) befindet, hat in der Nähe von Fall Branch ein Gebiet von 1125 Acres mineralhaltigen Landes für 99 Jahre gepachtet. Streckenweise wird dort unmittelbar unter den Graswurzeln Zinkerz angetroffen, das angeblich 10—15% reiner Konzentrate liefert. Die Gesellschaft, die mit 300 000 Doll. kapitalisiert, und deren Präsident W. D. Poling ist, hat bereits ein vollständiges Hüttenwerk errichtet und mit den nötigen Maschinen ausgerüstet, das Anfang Januar in Betrieb gesetzt werden soll. Die im östlichen Tennessee vorkommenden Zinkerze unterscheiden sich wesentlich von denjenigen des südwestlichen Missouri. Sie sind sehr versprengt und müssen feinvermahlen werden, um eine vollkommene Ausscheidung zu ermöglichen.

D.

**Antillen.** Nach einem Berichte des französischen Konsulates in Barbados (britische Antillen) wurde daselbst im Jahre 1906 von einem Konsortium eine Papierfabrik errichtet, die als Rohmaterial die bei der Zuckerfabrikation verbleibenden Überreste des Zuckerrohrs, die sogen. Bagasse, benutzen will.

Am **Einführhandel der Philippinen im Jahre 1905** war Deutschland u. a. mit folgenden Summen beteiligt: Der Gesamtwert der Einfuhr belief sich auf 30 050 550 Doll., davon entfielen auf Deutschland 1 425 808. Die Einfuhr aus Deutschland hat seit 1902 ständig abgenommen. Im einzelnen stellte sich die Einfuhr in Eisen, Stahl und Waren daraus insgesamt auf 2 577 611 Doll. (davon aus Deutschland 296 737), Chemikalien, Drogen und Farben 1 103 500 (56 415), Papierwaren 453 191 (41 427), Zement 225 932 (75 068), Farben 149 960 (27 258), Messing und Messingwaren 146 297 (32 123), Zink und Zinkwaren 132 186 (23 340), Porzellanwaren 130 559 (14 591), Glaswaren 129 898 (34 176), Parfümerien 83 200 (3921), Schießpulver 57 569 (1593), Zinn und Zinnwaren 55 042 (16 108), Zelloidwaren 38 649 (10 863) Doll. (Nach einem Bericht des Kais. Konsulates in Manila.) Wth.