

60er Säure benötigen? Eisen- und Arsenreinheit, die den weitgehendsten Ansprüchen entspricht, wird im übrigen — wie bekanntlich in einer größeren Fabrik Süddeutschlands — durch Gasfiltration im Rabeischen Sinne einfacher und vorteilhafter gewährleistet.

## Der Pulvermönch Berthold Schwarz.

Von OSCAR GUTTMANN-London.

(Eingeg. d. 8/4. 1908.)

Schon seit längerer Zeit schreibt Feldhaus in verschiedenen Zeitschriften über Berthold Schwarz und die ältesten Nachrichten über die Erfindung des Schießpulvers, wobei er sich auch auf meine Veröffentlichung darüber<sup>1</sup> bezog. Ich habe diese sehr interessanten Arbeiten stets mit Vergnügen gelesen. Feldhaus hat mich zwar falsch verstanden, ich bin aber so mit Arbeiten überhäuft, daß ich mich nicht zu einer Berichtigung entschloß, die mich vielleicht in eine weitere Polemik verwickelt hätte. Nun kommt Feldhaus sowohl in dieser Zeitschrift wie in der „Zeitschrift f. d. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen“ nochmals auf seine Behauptungen zurück und fordert mich namentlich auf, das Wort zu ergreifen, um den armen schwarzen Berthold endlich in der Geschichte ein festes Ruheplatzchen finden zu lassen.

Dies nötigt mich nun zu erklären, daß alle Veröffentlichungen Feldhaus vermuten lassen, ich hätte in meinen „Monumenta pulveris pyrii“ Berthold Schwarz als eine historisch erwiesene Person im ersten Viertel des 14. Jahrhunderts, die das Pulver erfunden hat, angenommen, und daß ich im „Kynoch Journal“ „zu gern für mich die Datierung 1313 im Genter Memorieboek retten möchte“. Die Tatsachen sind aber anders.

Die Eintragung im Genter Memorieboek habe ich schon in meinem Buche über „die Industrie der Explosivstoffe“ im Jahre 1895, also 10 Jahre vor Feldhaus, auf Grund einer Mitteilung van der Haeghens als unauffindbar erklärt. Im Gegenteile war es ja Feldhaus, welcher in zwei Zeitungen auf Grund eines Briefes aus dem belgischen Kriegsministerium die Nachricht brachte,

<sup>1</sup>) Diese Z. 17, 1062 (1904).

daß diese Eintragung existiere, was er allerdings später dementierte. In den „Monumenta pulveris pyrii“ steht kein Wort, das so ausgelegt werden könnte, als ob ich Berthold Schwarz überhaupt als Erfinder des Pulvers in Betracht ziehen wollte. Ich habe vielmehr nachgewiesen, daß Roger Bacon im Jahre 1242 bereits eine Pulvermischung kannte und machte Feldhaus brieflich auf die Arbeit Himes aufmerksam, der das bekannte Anagram Baconis in einwandsfreier Weise löste. Davon hat Feldhaus noch immer keinerlei Erwähnung gemacht. Ich habe ihm ferner nach Erscheinen seiner Studie über Schwarz das Kynoch Journal (welches leider aufgehört hat zu bestehen) gesandt, in welchem ich nochmals auf die Unverlässlichkeit der Angabe Lenz über das Memorieboek hinwies, und einen Brief des Chefs des belgischen Departements der Generalarchive veröffentlichte, welcher erklärt, daß diese Memorieboeks frihestens im 16. Jahrhundert geschrieben wurden und die Jahreszahl 1313 darin nicht vorkomme. In einer Bemerkung hierzu sagt Prof. Greenhill, der mit mir die Millemete sche erste Abbildung eines Geschützes<sup>2</sup>) studierte, er habe bei einem Besuch in Gent die betreffende Stelle doch gefunden, und ich hoffe, ich werde der Sache bald in Gent selbst nachgehen können.

Wie Feldhaus irren kann, zeigt z. B. sein Artikel in der Zeitschrift für historische Waffenkunde 1908, in welchem er auf S. 68 mich in einer Fußnote berichtigt, daß das Freiburger Monument Schwarz die Jahreszahl 1354 und nicht 1353, wie ich schrieb, trage, und in der Fortsetzung dieses Artikels in der nächsten Nummer drückt er auf S. 113 in fetten Lettern die Inschrift mit der Zahl 1353 und nennt Hans Jacob „l-eichtsinnig“, weil er 1354 schrieb.

Feldhaus hält am Jahre 1380 für Berthold Schwarz fest, aber zum Beweise dafür bringt er nur Quellen aus dem 16. Jahrhundert, was doch nicht ganz zuverlässig ist. Ich glaube nach wie vor, daß Berthold Schwarz gelebt und im ersten Viertel des 14. Jahrhunderts die Geschütze erfunden hat, doch, wie ich in den „Monumenta pulveris pyrii“ sagte, müßte er vor dem Jahre 1242 gelebt haben, um das Pulver erfunden zu haben.

<sup>2</sup>) Diese Z. 17, 1060 (1904) und „Monumenta pulveris pyrii“ 1906.

## Referate.

### I. 2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren.

S. Kohn. Über die Möglichkeit einer Massenbestimmung aus der Beobachtung der Fallbewegung geeigneter Niederschläge. (Chem.-Ztg. 31, 1287. [28/12. 1907].)

In der Fallbewegung eines Niederschlags liegt eine Gesetzmäßigkeit. Dies erkennt man, wenn man die Falldauer desselben Niederschlags wiederholt be-

obachtet; er wird für den gleichen Fallraum dieselbe Zeit brauchen. Vermehrt oder vermindert man die Niederschlagsmenge, so wird man das an der Änderung der Fallgeschwindigkeit gewahr. Diese ist abhängig von der Reibung. Hierin liegt die Möglichkeit, eine Mengenbestimmung vorzunehmen, wenn man die Falldauer einer unbekannten Niederschlagsmenge mit der Falldauer von zwei bekannten Niederschlagsmengen (alle drei müssen natürlich unter denselben Bedingungen hergestellt sein) vergleicht. Verf. hat die Fallzeiten von drei Barium-

carbonatniederschlägen, deren Massen A, B, C sich wie 100 : 90 : 81 verhalten, bestimmt. Beim Vergleich der Resultate ergeben sich unter der Annahme, daß B unbekannt ist, die folgenden Beziehungen:

$$t_1^2 = p(r - g), \quad t_2^2 = p(z \cdot r - g), \\ t_3^2 = p(0,81 r - g)$$

( $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  die Fallzeiten für A, B, C;  $p$  = ein Proportionalitätsfaktor;  $r$  die Intensität der an der Masse A auftretenden Reibung;  $g$  die um den Auftrieb verminderte Intensität der Schwerkraft;  $Z$  das unbekannte Verhältnis B : A).

Es ist dann:

$$\frac{t_1^2}{t_2^2} = \frac{r - g}{zr - g} \quad \text{und} \quad \frac{t_1^2}{t_3^2} = \frac{r - g}{0,81 r - g}.$$

Setzt man

$$\frac{t_1^2}{t_2^2} = q \quad \text{und} \quad \frac{t_1^2}{t_3^2} = q'$$

und eliminiert  $r$ , so erhält man die einfache Formel

$$\frac{q - 1}{z \cdot q - 1} = \frac{q' - 1}{0,81 \cdot q' - 1}.$$

Die hieraus berechneten Werte für  $z$  stimmen sehr gut mit dem bei den Versuchen angewandten Verhältnis B : A (90 : 100) überein. Verf. macht noch genauere Angaben über die experimentelle Ausführung dieser Bestimmungsmethode. Die wenigen Beobachtungen gestatten noch keine generelle Anwendung; es soll vielmehr die Mitarbeit der Fachgenossen angeregt werden. *Kaselitz.*

**E. E. Free. Die elektrolytische Bestimmung von kleinsten Kupfermengen.** (Transact. Am. Electrochem. Soc. Neu-York. 17.—19./10. 1907).

**P help<sup>s 1)</sup>** hat vorgeschlagen, das Kupfer auf elektrolytischem Wege zu fällen, den Niederschlag aufzulösen und ihn colorimetrisch zu bestimmen. Verf. vermeidet die colorimetrische Bestimmung und wählt das niedergeschlagene Kupfer direkt. Er bedient sich dabei einer Elektrode aus einem kleinen Stück Platindraht, dessen eines Ende zu einer Spirale gebogen ist, während das andere gerade Ende drei- oder viermal um einen Haken aus starkem Platindraht gewunden wird. Die vom Verf. benutzte Elektrode wiegt 0,3 g. Die Extraktion und Konzentration des Kupfers geschieht in gewöhnlicher Weise. Zur Elektrolyse benutzt Verf. 2—4% Salpetersäure und einige Tropfen Schwefelsäure in ungefähr 25 ccm Lösung und elektrolysiert über Nacht mit ungefähr 1,8 Volt und 0,01 Amp. Das Gefäß dient als Anode. Nach der Fällung wird der Elektrolyt durch einen Syphon abgesaugt, ohne den Strom zu unterbrechen. Die Elektrode wird dann mit einer kleinen Zange von dem Haken abgenommen, nacheinander in Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und mit großer Genauigkeit gewogen. Das Kupfer wird sodann mittels Salpetersäure abgenommen und die Elektrode abermals gewaschen, getrocknet und gewogen. Der Unterschied ergibt den Kupfergehalt. Mengen bis zu 0,05 mg lassen sich dem Verf. zufolge mit ziemlicher Genauigkeit bestimmen. Aus Lösungen, die nur Kupfersalze und Säuren ent-

halten, werden gleichförmig gute Niederschläge erhalten. Bei Anwesenheit von Kohle- oder Platinverbindungen wird der Niederschlag aber schwarz und lose infolge Vereinigung mit diesen Stoffen. Die Störung läßt sich dadurch beseitigen, daß man zunächst eine gewöhnliche elektrolytische Fällung auf eine Platinschale vornimmt, den Niederschlag auflöst und sodann in der vorbeschriebenen Weise noch einmal fällt. Die Kohle und das Platin bleiben in der ersten Schale, und der Elektrolyt für die zweite Fällung ist rein. *D.*

**L. Moser. Zur jodometrischen Bestimmung des Kupfers nach de Haen.** (Z. anorg. Chem. 56, 143 bis 144. 28./10. [3./10.] 1907. Wien.)

Gegen einige in der früheren Arbeit des Verfs. (Z. anal. Chem. 43, 597 [1904]) enthaltenen Angaben sind von **Gooch** und **Heath** (Z. anorg. Chem. 55, 119 [1907]) Einwendungen erhoben worden, welche vom Verf. widerlegt werden. Schwefelsäure ist deshalb zum Ansäuern empfohlen worden, weil sie auch in größerer Menge ohne Störung angewendet werden kann, während die Salzsäure nur in geringer Menge ohne Einfluß bleibt. In größerer Menge löst sie das Kupferjodür auf, es entsteht die leicht oxydable Verbindung  $H_2CuCl_2$ , und durch deren Oxydation bildet sich das Cuprisalz zurück, was einen Mehrverbrauch an Thiosulfat bewirkt. *M. Sack.*

**William Roy Mott. Elektrochemische Methoden für die qualitative und quantitative Bestimmung von freiem Silicium in Gegenwart von Kieselsäure, Silicaten, Oxyden, freiem Kohlenstoff und Carborundum.** (Trans. Am. Electrochem. Soc. Neu-York. 17.—19./10. 1907; nach Electrochemical and Metallurgical Industry 5, 445.)

Ein direktes Verfahren zur Bestimmung von freiem Silicium besteht in der Behandlung des zu analysierenden Materials mit metallischen Fluoriden, z. B. Kupferfluorid, Silberfluorid usw. Das feste metallische Silicium ersetzt elektrochemisch das Metall in Lösung, das niedergeschlagen wird und dann gewogen oder wieder aufgelöst und in irgend einer gewöhnlichen Weise bestimmt werden mag. Diese direkte Bestimmungsmethode wird durch die Anwesenheit von Kieselsäure, Silicaten, metallischen Oxyden, freiem Kohlenstoff oder Siliciumcarbid nicht beeinträchtigt. Im Falle von Silber ist die Bildung einer reinen Silberfluoridlösung mit Fluorwasserstoffsäure ratsam. Das zu untersuchende Material kann in einem Achatmörser vermahlen werden, der durch das härtere Siliciumcarbid teilweise abgerieben werden wird, indessen leidet darunter die Genauigkeit der Bestimmung nicht, wie bei chemischen Methoden der Fall sein würde. Um die Gesamtmenge von freiem Silicium zu bestimmen, ist es nur notwendig, das Material fein genug zu zerreiben, daß es durch einen Sieb Nr. 150 hindurchzugehen vermag. Die Behandlung mit der Silberfluoridlösung soll in einer Platinschale vorgenommen und 1 Stunde bis 1 Tag fortgesetzt werden. Die Reaktion erfolgt gemäß der Gleichung  $Si + 4AgF = 4Ag + SiF_4$ , wobei 1 Atom Si 4 Atome Ag ersetzt. Verf. hat quantitative Bestimmungen ausgeführt mit Stoffen, in welchen nur ungefähr  $1/1\,000\,000$  Teil freies Silicium enthalten war. *D.*

**N. A. Orlow. Über den Nachweis von Ruthenium in den Platiniegierungen.** (Chem.-Ztg. 32, 77. [22./1. 1908].)

1) J. Am. Chem. Soc. 28, 368 (1906).

Eine Probe der Legierung wird mit Blei verschmolzen, der Regulus mit Salpetersäure ausgezogen und der Rückstand an der Luft gegläut, um alles Osmium zu entfernen. Das gegläutete Gemisch von Pt, Ir, Rh, Ru wird mit Salpeter und Kalihydrat erhitzt, die erkaltete Masse mit Wasser ausgezogen und mit Salpetersäure übersättigt. Die braune Flüssigkeit gibt man in ein Probierglas und bedeckt dieses mit Filterpapier. Ist Ru vorhanden, so schwärzt sich das Papier im Verlauf von 12—24 Std. durch die sich bildenden  $\text{RuO}_4$ -Dämpfe. Auf diese Weise lassen sich noch 0,01 g Ru erkennen. Verbrennt man das Papier, und schmilzt man die Asche mit KOH und  $\text{KNO}_3$ , so kann man mit Wasser aus der Schmelze orangefarbenes Ruthenat ausziehen.

Kaselitz.

**Wynter Blyth und L. Goodban.** Die Bestimmung von Phenol und Kresol nach biologischer Methode. (Analyst 32, 154—160. Mai [10./4.] 1907.)

Die Methode der Verff. beruht auf der verschieden starken Giftwirkung von Phenol einerseits und der drei Kresole andererseits, gegenüber *B. coli communis*.

V.

**J. Herzog und V. Hänen.** Quantitative Bestimmung von Phenolhydroxylgruppen. (Berl. Berichte 41, 638—639. 7./3. [18./2.] 1908. Pharmaz. Inst. d. Univ. Berlin.)

Die von Herzog früher (Berl. Berichte 40, 1831 [1907]) zur Identifizierung von Phenolen empfohlenen, mit Diphenylharnstoffchlorid dargestellten Diphenylharnstoffchlorid dargestellten Diphenylurethane zerfallen mit Kalilauge erhitzt in Diphenylamin, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist, und in die nichtflüchtige K-Verbindung des Phenols. Hierauf gründen die Verff. eine Bestimmungsmethode, die sie besonders bei hochmolekularen Phenolen empfehlen, bei denen die Elementaranalyse der Urethane keine Entscheidung über die Formel bringt, z. B. Resorcin—Pyrogallol. Die die Analyse ergänzende quantitative Bestimmung wird in der Weise vorgenommen, daß etwa 1 g des Urethans in einer Druckflasche mit 8 ccm Alkohol und einem Überschuß Kalilauge 1 Stde. im siedenden Wasserbad gekocht wird. Das Reaktionsprodukt wird mit wenig Alkohol in einen Destillationskolben gespült und unter bestimmten Kautelen mit Wasserdampf destilliert. Das völlig übergegangene Diphenylamin wird nach ein bis höchsten zwei Tagen fest und wird auf einem bei  $30^\circ$  getrockneten und gewogenen Filter ebenfalls bei  $30^\circ$  getrocknet und gewogen. Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, daß das Urethan des Phenols, nicht dieses selbst, analysiert wurde, ferner, daß die erhaltene Menge Diphenylamin durch  $169/17 = 9,94$ , das Verhältnis der Molengewichte von Diphenylamin und Hydroxyl, dividiert werden muß, um das Gewicht des Phenolhydroxyls zu erhalten. Die Beleganalysen (Diphenylurethane von Phenol, Resorcin, Pyrogallol, Eugenol, o-Nitrophenol) weisen meist ein Plus auf gegenüber den theoretischen Zahlen; Schwankungen +0,25 bis 0,65%. *Rochussen.*

**Hans Kreis.** Vorschrift zur Prüfung des bei der Komarowskyschen Reaktion zu verwendenden Salicylaldehydes. (Chem.-Ztg. 32, 149. [12./2.] 1908.)

Der zur Ausführung der Komarowskyschen

Reaktion notwendige Salicylaldehyd muß ganz rein sein; er darf vor allem mit reinem Alkohol keine rötliche Färbung geben. Zur Prüfung auf Reinheit versetzt man 5 ccm fuselfreien Alkohol (95%) mit 0,5 ccm der 1%igen Salicylaldehydlösung und 10 ccm konz. Schwefelsäure. Mit reinem Aldehyd wird eine pikrinsäuregelbe Lösung erhalten, die auch beim Erkalten keinen rötlichen Ton annimmt. Ist kein fuselfreier Sprit zur Hand, so vermischte man 3 Tropfen Aldehyd mit 10 Tropfen konz. Schwefelsäure: reine Präparate liefern eine hell-orange rote, unreine Präparate eine dunkle, braunrote Färbung. Auf Zusatz von 5 ccm Alkohol entsteht bei reinem Aldehyd eine farblose, bei unreinem Aldehyd eine mehr oder weniger rote Lösung.

Kaselitz.

**P. Bohrisch.** Die Vanillin- und Salzsäurereaktion für den Nachweis von Campher II. (Pharm. Zentralh. 48, 777. 19./9. 1907.) **L.**: vgl. diese Z. 21, 260 [1908].

Weitere Versuche ergaben, daß die Reaktion mit natürlichem Campher schärfer eintritt, wenn man ein Gemisch von 2 Raumt. Vanillin-HCl und  $2\frac{1}{2}$  Raumt.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anwendet. (Gleiche Gewichtsteile geben nur eine schwache Farbenreaktion.) Gibt man aber zuerst die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum Campher und setzt dann erst die V. HCl zu, so gibt sowohl der natürliche wie auch der synthetische Campher Färbungen, die anfänglich gleich sind und erst nach längerem Stehen sich unerheblich unterscheiden. Um die Ursache des verschiedenen Verhaltens beider Körper festzustellen, wurde natürlicher Campher durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gereinigt und aus Benzin umkristallisiert; er gab aber trotzdem eine starke rot-violett-blau-grüne Reaktion, — ebenso aber auch ein synthetisches Produkt vom F.  $174^\circ$ . Verf. vermutete hierbei die Bildung von Carvenon als Ursache der Farbenerscheinung. Versuche, reinen Campher aus Monobromcampher oder aus Campheroxim darzustellen, mißlangen. Auf Anraten von Prof. Bredt - Aachen wurde in der Weise reiner Campher hergestellt, daß Camphocarbonsäure gespalten wurde; der hierbei gewonnene reine Campher (F.  $176—176,5^\circ$ ) blieb mit V.-HCl allein völlig farblos und gab mit der Mischung aus letzterer und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur eine schwache Rosafärbung. Es ist demnach erwiesen, daß die Farbreaktion durch eine unbekannte Verunreinigung des natürlichen Camphers hervorgerufen wird.

*Rochussen.*

### I. 3. Pharmazeutische Chemie.

**H. Herissey.** Über das Prulaurasin, das Blausäure liefernde Glykosid der Blätter von *Prunus laurocerasus*. Mitget. v. E. Bourquelot. (Ar. d. Pharmacie 245, 463—468. 17./10. 1907. Paris.)

Den früheren Resultaten über das in den Kirschblättern enthaltene Blausäure liefernde Glykosid haftet eine gewisse Unsicherheit an. Verf. wandte sich deshalb von neuem diesem Gebiete zu, er gibt seine Darstellungsmethode des Prulaurasin bekannt und u. a. folgende Eigenschaften des letzteren: Das in dünnen Nadeln krystallisierte und im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknete Produkt

ist farb- und geruchlos und von bitterem Geschmack; F. 120—122°. Es ist durch Emulsion spaltbar und daher linksdrehend; sein HCN-Gehalt beträgt 8,59%. Der aus dem Prulaurasin abspaltbare Zucker ist Traubenzucker, außer diesem wurde Benzaldehyd nachgewiesen. Prulaurasin besitzt die Formel  $C_{14}H_{17}NO_6$ ; die Molekulargröße wurde kryoskopisch zu 298,8 ermittelt. Die Spaltung durch Emulsin erfolgt im Sinne der Gleichung:



Das Prulaurasin ist als ein Isomeres des Amygdonitrilglykosids von E. Fischer und des Sambunigrins von E. Bourquelot und Danjou zu betrachten. Das Studium des Prulaurasins wird fortgesetzt. *Fr.*

**H. Herissey. Über das Blausäure liefernde Glykosid der Samen von Eriobotrya japonica.** Mitget. von E. Bourquelot. (Ar. d. Pharmacie 245, 469—472. 17./10. 1907. Paris.)

Die Samen von Eriobotrya japonica, dem japanischen Mispelbaum, Rosaceae, liefern mit Wasser beim Zerstoßen Blausäure. Das einzige Blausäure liefernde Glykosid erwähnter Samen ist Amygdalin; die Ausbeute aus frischen Samen betrug 1—1,10 g wasserfreies Glykosid. In den Blättern genannten Strauches wurde kein Blausäure lieferndes Glykosid angetroffen. *Fr.*

**J. Herzog. Über die Beschaffenheit und Prüfung eines Cresolum crudum für das D. A.-B.** (Pharm. Ztg. 53, 141. 15./2. 1908. Berlin.)

Erwiderung auf den F. Rascigischen Artikel, Pharm. Ztg. 1908, 99: „Über die Bestimmung des Metakresols in Kresolgemischen“. Unter Bezugnahme auf andere Autoren, Emde, C. Fischer und F. Koske, bleibt Verf. bei seiner früheren Annahme, daß die Rascigische Methode nicht als vollkommen einwandfrei anzusehen ist. Zur Einführung in das Arzneibuch wurde sie von ihm schon deshalb nicht vorgeschlagen, weil nicht in jeder Apotheke ein gut funktionierender Abzug vorhanden ist. *Fr.*

**Wolf. Über Ennan, ein festes Kresolseifenpräparat in Tablettenform.** (Pharm. Ztg. 52, 617. 24./7. 1907. Marburg.)

Ennan ist ein festes Kresolseifenpräparat, das nach Angabe der Erfinder, Dr. med. E. Huhu und Apotheker F. Kümmel, eine Verbindung des Kresols mit stearinsaurem Natrium unter Zusatz von Alkohol und freiem Alkali darstellt. Es ist zum D. R. P. angemeldet und wird demnächst in Tablettenform in den Handel kommen. Verf. hat diese Tabletten auf ihren Desinfektionswert geprüft und weist auf deren Vorteile gegenüber anderen Kresolpräparaten hin. *Fr.*

**Kresol und Liquor Cresoli saponatus.** (Ber. d. Pharm. Ztg. 53, 173—174. 26./2. 1908. Berlin.)

Der Bericht stellt ein Referat vorwiegend aller der Abhandlungen vor, die über Kresol und Liquor Cresoli saponatus in den Jahren 1904 bis Anfang 1908, Nr. 10, in der Pharm. Ztg. erschienen und fast ausnahmslos auch in dieser Zeitschrift kurz wiedergegeben sind. *Fr.*

**E. Eger. Über Kresol und Kresolseife.** (Pharm. Ztg. 52, 1049—1050. 18./12. 1907. Ludwigshafen a. Rh.)

Nach Verf. ist die neue Kresolseife (preuß.

Min.-Erl. v. 19./10. 1907) dem Lysol in den allgemeinen Eigenschaften gleichwertig, ihm jedoch wie auch dem Liquor Cres. sap. D. A.-B. IV durch die Verwendung eines Kresols von bestimmter Zusammensetzung an Desinfektionskraft überlegen. Die neue Verordnung verlangt von dem zu verwendenden Kresol einen Kp. von 199—204°. Diese Forderung genügt Verf. nicht. Man hätte hinzufügen sollen, wie viele Prozente des Kresols bei dieser Temperatur übergehen, oder den Siedepunkt nicht an die Grenzen 199—204, sondern an eine bestimmte Skalendifferenz binden müssen. Zudem sind die Grenzen zu weit gezogen; ein Spielraum von 2 Graden genügt; die amtlich festgelegte Bestimmung 199—204 ist wenig verlässlich. — Die Rascigische Nitriermethode hält Verf. entgegen Herzog für völlig zuverlässig, und er verlangt nicht wie Emde ein Kresol von 90, sondern ein solches von 100% Nitroausbeute. — Neuerdings muß auch das Kresol einer Kresolseifenlösung auf seinen Kp. geprüft werden. Verf. hält ferner eine quantitative Kresolbestimmung für sehr erwünscht, weil minderwertige Fabrikate bis zu 30% Kresol herab vorkommen. Verf. zieht den Cleßlerschen Bestimmungsmethoden (Pharm. Ztg. 49, 189 [1904]), die in einem Berichte von der Jahresversammlung des Schweizer Vereins analyt. Chemiker in der Schweiz veröffentlichte Methode vor. Eine nach Vorschrift hergestellte Kresolseife und der Liquor Cresoli saponatus D. A.-B. IV liefern mindestens 48 ccm Kresol. Durch die Möglichkeit, die neue Kresolseife mit etwa 10 Tln. Benzin und Benzol klar zu mischen, ist man in der Lage, den Liquor des Arzneibuches von der Kresolseife für Hebammen unterscheiden zu können. Ein Vorschlag zur Fassung der Prüfungsvorschrift der Kresolseife ist in der Originalabhandlung enthalten. Hinsichtlich des hohen Preises der Kresolseife empfiehlt Verf. nur für die für Hebammen bestimmte neue Kresolseife die teurere Kaliseife, für Zwecke der Großdesinfektion aber und die Vertilgung von Pflanzenschädlingen eine billigere Kresolnatronseife vorzuschreiben. *Fr.*

**Arthur Horowitz. Über die Zusammensetzung des Pyrenols.** (Apothekerzg. 23, 173—174. 26./2. 1908. Berlin.)

Verfs. Zeilen richten sich gegen die Zernik sche Angabe über Pyrenol in Nr. 100, 1907, der Pharm. Ztg., nach welcher Pyrenol ein etwa 0,2% Thymol enthaltendes Gemisch von Natriumbenzoat und -salicylat sei und sich somit nicht mit der vom Verf. gegebenen Formulierung: „Benzoylthymyl-Natrium benzyloxybenzoicum, die nach letzterem richtiger „benzoicoxybenzoicum“ heißen müsse, decke. Verf. selbst sieht das Pyrenol als ein Präparat an, welches ein Reaktionsprodukt von Thymol und Benzoësäure in einem Schmelzgemische von Natriumbenzoat und -salicylat enthält. F. Zernik dagegen hält seine Befunde aufrecht. *Fr.*

**Max Kuntze. Die maßanalytische Bestimmung des**

**Allylensöls.** (Ar. d. Pharmacie 246, 58—69. 18./2. 1908. [19./12. 1907.] Breslau.)

Verf. schlägt vor, die Senfölbestimmungsmethode des D. A.-B. wie folgt umzuändern: „5 ccm Senfspiritus werden in einem 100 ccm fassenden Meßkolben mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit und 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung versetzt und, nach Ver-

schluß des Kolbens durch einen mit einem 1 m langen Steigrohr versehenen Korkstopfen, unmittelbar eine Stunde lang auf dem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 15° und Auffüllen bis zur Marke mit dest. Wasser sollen auf 50 ccm des klaren Filtrates nach Zusatz von Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaktion und 1 ccm Ferriammoniumsulfatlösung 16,6—17,2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rottfärbung erforderlich sein.“ Besonders das Alter des Senföles und des betreffenden Senfspiritus fällt mit ins Gewicht; die für frisches Öl gefundenen Resultate stimmen untersinander am besten überein.

Fr.

**G. Rohde und A. Antonaz.** Beiträge zur Kenntnis der Chinaalkaloide. (Berl. Berichte 40, 2329. [8./6. 1907].)

Bei der Darstellung von Isonitrosomethylchinotoxin mittels Natriumäthylat und Amylnitrit aus Methylchinotoxin entsteht ein Nebenprodukt, welches die Verff. anfänglich für die Diisnitrosoverbindung hielten. Die vorliegende Untersuchung zeigt aber, daß es sich um die Bildung von Chininsäure handelt. Diese Abspaltung von Chininsäure aus Methylchinotoxin verläuft unter der Einwirkung von Nitrobenzol quantitativ. Was bei dieser Oxydation aus der zweiten Hälfte der Toxinbasen wird, konnte nicht festgestellt werden, es tritt jedenfalls kein Merochinen auf. Dieser Umstand und andere experimentelle Resultate sprechen dafür, daß die Carbonylgruppe der Toxinbasen dem Chinolinkern benachbart ist.

Kaselitz.

**C. Liebermann.** Über eine bei Verarbeitung von Cocainnebenalkaloiden auftretende Nebenbase. (Berl. Berichte 40, 2602—2603. 28./9. [7./8.] 1907.)

Bei der Verarbeitung von 13 kg Nebenalkaloiden des Rohcocains war aus den Rückständen der Ekgoninverunreinigung nach deren Durchschüttung mit Benzol Übersättigen der zurückbleibenden Flüssigkeit mit Ammoniak und Ausschütteln mit Äther in diesen 20 g einer Base übergegangen. Sie bildet ein stark alkalisches, farbloses Öl, das bei 132—137° unter 11—14 mm Druck fast völlig siedet; D bei 21°/4° 1,064; Drehung:  $[\alpha]_D = -51° 55'$  im 1 dm-Rohr bei 19°; sie ist mit Wasser mischbar, die gesättigte Lösung trübt sich bei Handwärme. Die nähere Untersuchung (u. a. Darstellung des Salzsäuresalzes, Platin-, Goldsalzes und Pikrates) wies auf Anhydroekgoninäthylester (Einhorn, Berl. Berichte 20, 1225 [1887]; Willstätter, Liebigs Ann. 317, 234). Durch mehrstündigem Kochen mit Salzsäure erhielt man nun dement sprechend das salzsäure Salz des Anhydroekgonins. Vergleichung des erwähnten Äthylesters mit dem aus Anhydroekgonin, nach Willstätter gewonnenen (a. a. O.), dargestellten Äthylester ergab völlige Identität. — Der Äthylester mag erst aus dem Anhydroekgonin bei der Aufarbeitung entstanden sein, denn in der natürlichen Cocaingruppe treten, wie meist bei den Alkaloiden, nur Methylester auf.

K. Kautzsch.

**O. Linde.** Die maßanalytische Bestimmung der Alkalioide. (Ar. d. Pharmacie 246, 78—80. 18./2. 1908. [11./1. 1908.] Berlin.)

Es handelt sich hier um eine Erwiderung des Verf.

auf die an ihn auf S. 16 der Pharm.-Ztg. 1908 gerichtete Entgegnung C. Kippenbergers, die sich auf den vom Verf. i. J. 1899 im Ar. d. Pharmacie veröffentlichten Teil seiner bisher unvollendet gebliebenen Arbeit über maßanalytische Alkaloidbestimmung bezieht. Verf. betont, daß seine damalige Arbeit, wenigstens im ersten Teile, keine experimentelle, sondern wesentlich berichtende sei, und weist die Selbständigkeit jener Ausführungen nach. Die Kippenberger sche Quecksilberchloridmethode zur Bestimmung der Alkalioide auf titrimetrischem Wege bezeichnet Verf. als unbrauchbar, weil sie bei Verwendung reiner Alkalioide Abweichungen von 4—5% ergibt.

Fr.

**Oscar v. Friedrichs.** Chemische Untersuchung der

Heerabolmyrrhe. (Ar. d. Pharmazie 245, 427 bis 456. 17./10. [20./7.] 1907. Stockholm.)

Über Heerabolmyrrhe wurde bereits von verschiedenen Seiten mit verschiedenem Erfolg gearbeitet. Die wesentlichen Abweichungen in den Resultaten der verschiedenen Autoren dürfte vor allem im ungleichartigen Untersuchungsmaterial zu suchen sein. Verfs. zur Untersuchung verwandte Myrrhe bestand aus der Handelsware „Myrrha electa“; gelb- bis rotbraune Stücke mit wachsglänzendem, halbdurchsichtigem Bruch, angenehm aromatischem Geruch und bitterem, kratzendem Geschmack. Die untersuchte Myrrhe bestand aus Harz, ätherischem Öl, Gummi und Enzym; ein besonderer Bitterstoff konnte nicht nachgewiesen werden. 1. Im ätherischen Öl wurden nachgewiesen: Ameisensäure, Essigsäure (frei), Myrrhol-säure (verestert), m-Kresol, Cuminol, Zimtaldehyd und Heerabol, ein neues Sesquiterpen, tricyclisch, von der Formel  $C_{15}H_{24}$ ; sein Hydrochlorid vom F. 98—99° zeigte eine Molekularrefraktion = 64,98. — 2. Das petrolätherlösliche Harz ergab bei der Trockendestillation Essigsäure, das ätherlösliche  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Commiphorsäure, von denen die zwei ersten mit der Formel  $C_{14}H_{18}O_4$  isomer sind, während die  $\gamma$ -Säure,  $C_{17}H_{22}O_5$ , mit der Myrrhol-säure isomer ist. Ferner wurden nachgewiesen: eine einbasische Estersäure Commiphorinsäure,  $C_{22}H_{36}O_8$ ; zwei Harzphenoole, das  $\alpha$ -Heerabomyrrhol,  $C_{18}H_{26}O_5$  und die  $\beta$ -Verbindung,  $C_{20}H_{26}O_6$ ; ein einwertiger Alkohol,  $C_{14}H_{22}O_2$  wie schließlich Heeraboresen,  $C_{42}H_{56}O_8$ . Der ätherunlösliche Teil bestand aus zwei einbasischen Säuren,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Heerabomyrrhol-säure,  $C_{15}H_{22}O_7$  und  $C_{25}H_{32}O_6$ . — 3. Das Gummi war mit einem zu den Oxydasen gehörenden Enzym vermischt. Es enthält wahrscheinlich Galaktose und Arabinose und war rechtsdrehend.

Fr.

**B. Tollens.** Über das Gummi der Myrrhe. Bemerkung zu der Abhandlung von O. von Friedrichs über das Myrrhengummi<sup>1</sup>). (Ar. d. Pharmazie 246, 70. 18./2. 1908. [21./12. 1907.] Berlin.)

Verf. teilt mit, daß er bereits vor v. Friedrichs mit Hausers über das Myrrhengummi gearbeitet<sup>2</sup>) und nicht nur mit Wahrscheinlichkeit, sondern Gewißheit Galaktose und Arabinose und ferner Xylose erhalten habe; denn Galaktose ( $[\alpha]_D = +80,9^{\circ}$ ) und Xylose ( $[\alpha]_D = +18,9^{\circ}$ ) wurden in Substanz

<sup>1)</sup> Ar. d. Pharmacie 245, 427—457.

<sup>2)</sup> Berl. Bericht 30, 3312—3314 (1903).

und Arabinose als Benzylphenylhydrazone (F. 166°) abgeschieden.

Fr.

**F. Zernik. Diskohol.** (Apothekerztg. 23, 182. 29./2. 1908. Berlin.)

Diskoholpulver, ein Mittel gegen Trunksucht, besteht nach Verf. aus einem Gemisch von Schwefel, gepulverter Päonienwurzel, kohlensaurem Natrium und Weinsäure oder Weinstein. Diskohol ist bereits in der Geheimmitteliste vom 27./6. 1907 aufgenommen, die öffentliche Ankündigung und Anpreisung usw. desselben ist somit verboten.

Fr.

**Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen, arsensaures Eisen in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten.** (Nr. 185 197. Kl. 12p. Vom 17./6. 1902 ab. Kalle & Co, A.-G. in Biebrich a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen, arsensaures Eisen in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten, darin bestehend, daß man eine wässrig ammoniakalische Lösung von arsensaurem Eisen mit einer wässrigen Lösung von Alkali- oder Ammoniumsalzen der nach den Verfahren der Patente 129 031<sup>1</sup>) und 132 322<sup>2</sup>) erhältlichen Protalbin- und Lysalbinsäure oder mit einer Lösung der nach Patent 133 587<sup>3</sup>) erhältlichen Alkalischalte von Albumosen versetzt, den entstandenen Niederschlag abfiltriert und das Filtrat, zweckmäßig im Vakuum, zur Trockne eindampft. —

Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß die im Anspruch genannten Eiweißderivate auch wasserunlösliche Metallsalze in lösliche Verbindungen überzuführen vermögen. Aus den Präparaten wird durch Soda kein Ammoniak freigesetzt, während aus der Ferriarseniatammoniakverbindung, die bei Melin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, 6. Aufl., III, 1875, S. 422 beschrieben ist und ein Doppelsalz darstellt, durch Soda das ganze Ammoniak ausgetrieben wird.

Karsten.

**Verfahren zur Herstellung eines in Wasser und Weingeist leicht löslichen Eisenpräparates.** (Nr. 194 940. Kl. 30h. Vom 5./7. 1906 ab. E. Laves in Hannover.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung eines in Wasser und Weingeist leicht löslichen Eisenpräparates, welches zur Herstellung neutraler, haltbarer Eisenaluminatlösungen geeignet ist, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Eisenaluminat in trockenem oder feuchtem Zustande neutrale Salze der Pyrophosphorsäure zusetzt. —

Bisher wurden Eisenaluminatlösungen mittels Alkalien und alkalischer Salze hergestellt, die aber zur Herstellung klarer und einigermaßen haltbarer Lösungen in großem Überschuß verwendet werden mußten, so daß die Lösungen alkalisch reagierten und seifig schmeckten. Nach vorliegendem Verfahren erhält man neutrale, gut haltbare und weniger unangenehm schmeckende Lösungen.

Kn.

**Verfahren zur Herstellung eines in Wasser und in Weingeist leicht löslichen Eisenpräparates.** (Nr. 195 120. Kl. 30h. Vom 5./7. 1906 ab. Zusatz zum Patente 173 013 vom 4./11. 1904. E. Laves in Hannover.)

**Patentanspruch:** Weitere Ausbildung des Verfahrens nach Patent 173 013, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Eisenaluminat in trockenem oder feuchtem Zustande neben Eisenoxydsaccharat oder Eisenhydroxyd und Zucker neutrale Salze der Glycerinphosphorsäure oder Pyrophosphorsäure zusetzt.

Kn.

**Verfahren zur Darstellung eines aktiven Sauerstoff enthaltenden Produktes.** (Nr. 193 559. Kl. 12i.)

Vom 15./6. 1904 ab. George François Joubert in Paris. Priorität (Frankreich) vom 14./10. 1903.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines aktiven Sauerstoff enthaltenden Produktes, dadurch gekennzeichnet, daß man Borsäure auf ein Alkalisperoxyd einwirken läßt. —

Das Produkt fällt in Gestalt eines feinen, dichten Sandes aus, welcher für den Handel nicht umkristallisiert zu werden braucht. Wegen seines geringen Gehaltes an aktivem Sauerstoff (4%) ist es ein wichtiges Mittel für therapeutische Zwecke, wobei es milde und doch kräftig genug wirkt.

**Verfahren zur Darstellung eines Jod und Quecksilber enthaltenden Cantharidinsäurederivates.** (Nr. 193 219. Kl. 12o. Vom 15./11. 1906 ab. Dr. Alexander Klein in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines Jod und Quecksilber enthaltenden Catharidinsäurederivates, dadurch gekennzeichnet, daß man neutralisierte Cantharidinsäure oder an deren Stelle Cantharidintinktur mit einem großen Überschuß von Quecksilberchlorid und gepulvertem Jod in der Hitze behandelt und das Reaktionsprodukt von dem freien ungebundenen Jod befreit. —

Das Verfahren ermöglicht die Einführung von Jod in die aus Cantharidentinktur oder Cantharidinsäure mit Quecksilberchlorid erhältliche Verbindung, die als ätzendes Mittel bei Knochenneubildungen in der Veterinärpraxis verwendet wurde. Das neue Produkt soll in gleicher Weise benutzt werden.

Kn.

**Verfahren zur Herstellung des neutralen Camphersäuresantaloesters.** (Nr. 193 960. Kl. 12o. Vom 9./9. 1906 ab. J. D. Riedel, A.-G. in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung des neutralen Camphersäuresantaloesters, darin bestehend, daß die neutralen Camphersäurealkylester mit Santalol erhitzt werden. —

Das Produkt verbindet die bakterientötenden Wirkungen der Camphersäure mit der sekretionsbeschränkenden und schmerzstillenden Wirkung des Santalols und wirkt milde, gleichmäßig und anhaltend, weil der Ester nur langsam im Organismus gespalten wird. Das Präparat besitzt nicht die Reizwirkungen des Santalols. Der Austausch des Alkyls gegen den Santalolrest war nicht ohne weiteres vorauszusehen, da diese Reaktion bisher nur bei den Estern der höheren Fettsäuren, aber nicht bei zweibasischen Säuren (mit Ausnahme der Kohlensäure, die aber keine Folgerungen zuläßt) durchgeführt worden war.

Kn.

<sup>1)</sup> S. diese Z. 15, 235 (1902).

<sup>2)</sup> S. diese Z. 15, 720 (1902).

<sup>3)</sup> S. diese Z. 15, 791 (1902).

## I. 4. Agrikultur-Chemie.

**H. Roussel.** Die Industrialisierung der Analyse. (Rev. chim. pure et appl. **10**, 105—113. 24./3. 1907. Aisne.)

Der Verf. beschreibt eingehend die an der „Station Agronomique de l'Aisne“ in Gebrauch befindlichen Methoden und Apparate für die Bestimmung von Stickstoff und Phosphorsäure in Düngemitteln. Dieselben unterscheiden sich nicht wesentlich von den an deutschen landwirtschaftlichen Stationen für den Zweck benutzten Methoden und Apparaten. Die Massenanalyse der Düngemittel ist so vereinfacht, daß auch nicht als Chemiker ausgebildete Personen zu deren Ausführung herangezogen werden können.

V.

**J. Golding und H. B. Hutchinson.** Das Wachstum der Zuckerrübe in den Mittelländern. (J. Soc. Chem. Ind. **26**, 512—513. 26./3. 31./5. 1907. Nottingham.)

Die Versuche erstreckten sich auf den Einfluß des Bodens und der Düngung und wurden mit verschiedenen Rübensorten ausgeführt. Die Ergebnisse waren die folgenden :

1. Künstliche, stickstoff-, kali- und phosphathaltige Düngemittel zeigten keine Steigerung der Qualität der Rübe, wohl aber eine solche des Gesamtertrages.

2. Von vier verschiedenen Varietäten gab die Rübe von Kleinwanzleben den größten Ertrag pro Morgen.

3. Fester Lehmboden war für die Anpflanzung der Zuckerrübe am geeigneten, sumpfhaltiger Boden am ungeeignetsten.

4. Die zweckmäßigste Entfernung war 12—16 Zoll zwischen den Pflanzen in den Reihen. pr.

**M. Hellring.** Über die Steigerung der Rübenerträge durch Anwendung von Reizmitteln. (Blätt. f. Zuckerrübenbau **18**, 278. 1906. Halle, u. Bied. Zentralbl. **1907**, 678.)

Es handelte sich darum, Ertragssteigerungen der Zuckerrübenernte durch Anwendung von Jodkalium und Fluornatrium hervorzurufen. Die Rüben erhielten pro Stück  $1/2$  l einer 0,001%igen Jodkalium- bzw. Fluornatriumlösung, und zwar im Monat Juli und August je dreimal. Die Resultate waren vollständig negativ. Ungleich günstiger sind die Versuche verlaufen, bei denen Elektrizität als Reizmittel diente. Es wurden ganz schwache Ströme von 4 Milliamp. bzw. 2 Milliamp. angewendet. Gewöhnliche Rüben lieferten Knollen von 637 g Gewicht und 12,84% Zucker, also 817,9 Zuckereinheiten; elektrisierte Rüben lieferten Wurzeln von 661 g Gewicht, 13,44% Zucker, also 889,3 Zuckereinheiten. Durch je dreimalige Bewässerung im Juli und August wurde eine weitere Ertragssteigerung auf 774,3 g Gewicht, 14,24% Zucker und 1102,6 Zuckereinheiten erzielt.

Nn.

**Gertrude S. Burlingham.** Studie über den Einfluß von Magnesiumsulfat auf das Wachstum von Setzlingen. (J. Am. Chem. Soc. **29**, 1095 [1907].)

Magnesiumsalze, in Abwesenheit von Calcium, werden im allgemeinen als Wachstum hindernde Substanzen angesehen. Verf. legt auf Grund eines umfangreichen Versuchsmaterials dar, daß von einer bestimmten Verdünnung ab Magnesiumsalzlösungen das Wachstum von Setzlingen befördern, zwar be-

ginnt die stimulierende Wirkung bei der Konzentration m/8192, um bei weiterem Verdünnen ein Maximum zu erreichen. Die Einzelheiten der umfangreichen Arbeit müssen im Original nachgelesen werden.

Kaselitz.

**Verfahren zur Behandlung von Saatgut, insbesondere Weizen, mittels Dämpfen, die aus Schwefel, Salpeter und kohlenstoffreiche Stoffe enthaltenden Gemischen entwickelt werden.** (Nr. 194 786. Kl. 45l. Vom 19./2. 1907 ab. Jacob Bloch in Berlin.)

**Patentanspruch :** Verfahren zur Behandlung von Saatgut, insbesondere Weizen, mittels Dämpfen, die aus Schwefel, Salpeter und kohlenstoffreiche Stoffe enthaltenden Gemischen entwickelt werden, dadurch gekennzeichnet, daß als kohlenstoffreicher Stoff Kolophonium verwendet wird und dem Gemisch überdies noch Salmiak und Kupfersulfat zugesetzt werden. —

Das Verfahren dient zur Vernichtung der dem Getreide anhaftenden schädlichen Sporen. Bei den bisherigen Verfahren, bei denen auf nassem Wege gearbeitet wurde, erhielt man nur eine unregelmäßige Einwirkung und somit keine vollständige Abtötung der Sporen, ferner war auch die Trocknung mühsam und kostspielig, und die Arbeiter konnten durch den verwendeten Kupfervitriol geschädigt werden. Wesentlich für das Verfahren ist eine erhöhte Temperatur, um auch die weniger leicht flüchtigen Bestandteile zu verdampfen. Ferner ist die Anwesenheit des Salmiaks neben der Abietinsäure des Kolophoniums wichtig, damit sich Isonitrile bilden können, die neben Schwefelwasserstoff und Mercaptanen entstehen.

Kn.

**Verfahren zum Entleeren der Superphosphatereaktionsgefäß.** (Nr. 193 916. Kl. 16. Vom 8./7. 1906 ab. Chem. Fabrik, A.-G., vorm. M. Milch & Co., Zweigniederlassung Danzig in Danzig, u. F. Griesel in Schellmühl bei Danzig.)

**Patentansprüche :** 1. Verfahren zum Entleeren der Superphosphatereaktionsgefäß, gekennzeichnet durch die Anwendung einer von denselben getrennten mechanischen Abstech- oder Entleerungsvorrichtung, deren Drehachse außerhalb derselben liegt, und welche sich von außen nach Entfernung einer Stirnwand des Reaktionsgefäßes in dessen erstarrten Inhalt einbohrt, sei es, daß die Abstech- oder Entleerungsvorrichtung gegen das Reaktionsgefäß oder letzteres gegen die erstere bewegt wird.

2. Zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 ein Apparat, bestehend aus einer fahrbaren Trommel mit abnehmbaren Seitenböden, abdeckbarem unteren Entleerungsschlitz und oberer Füllungsoffnung bzw. Schlitz und einem rotierenden, dem Querschnitt der Trommel angemessenen Messerwerk. —

Die Masse in den Superphosphataufschließekellern ist fest zusammengebacken und kann von Hand nur unter nicht unerheblicher Schädigung der Arbeiter infolge der sich beim Losmachen des Superphosphats entwickelnden Wärme und sauren Gase zerkleinert werden. Das vorliegende Verfahren gestattet ein gänzlich gefahrloses Arbeiten.

W.

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

**A. J. J. Vandevelde.** *Niederländischer Codex alimentarius.* (Rev. chim. pure et appl. 10, 393—396 [1907]. Gent.)

Die Mitteilungen enthalten Vereinbarungen über die Untersuchung und Beurteilung von sterilisierter und pasteurisierter Milch, Trockenmilch, Säuglingsmilch und über die Probenentnahme von Milch, Rahm, Buttermilch usw. C. Mai.

**P. Petit.** *Die Unterdrückung der Lebensmittelbefreiungen.* (Moniteur Scient. 794, [IV] (12) 73—75. Februar 1908.)

Die Mitteilungen beziehen sich auf das Gesetz von 1905, das vom nahrungsmittelchemischen Standpunkte aus auf folgenden drei Hauptpunkten beruht: Widersprechende Gutachten, einheitliche und für alle beamteten Untersuchungsanstalten vorgeschriebene Verfahren und gesetzliche Begriffsbestimmung des reinen Nahrungsmittels. C. Mai.

**C. A. von Martius.** *Zur Reform der Nahrungsmittel-Kontrolle.* (Chem.-Ztg. 32, 73—75 und 85—87. 22. u. 25./1. 1908.)

Die Ausführungen decken sich im wesentlichen mit den Beschlüssen der Vollversammlung des deutschen Handelstages vom 25./3. 1904. Der Verf. hält das Verlangen nach Bildung eines besonderen Gerichtshofes für Nahrungsmittelangelegenheiten für unberechtigt und glaubt, daß eine Beseitigung der Ungleichheiten in der Rechtsprechung nur durch eine Klärung der wissenschaftlichen Ansichten über das Lebensmittelwesen möglich ist. C. Mai.

**Das Natriumsperoxyd.** (Pharm. Ztg. 52, 498. 15./6. 1907.)

Wasserstoffsperoxyd ist ein beliebtes Bleich- und Desinfektionsmittel. Für die Technik kam zur Gewinnung desselben in großen Mengen zu Bleichzwecken als fester Ersatz anfänglich Bariumperoxyd, später Natriumsperoxyd in Betracht. Das Hydrat des letzteren  $\text{Na}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_8$  ist zu unbeständig und kann deshalb keine technische Verwendung finden. Das Natriumsperoxyd des Handels ist ein weißes oder grauweißes Pulver, das sich in kaltem Wasser unter zischendem Geräusch und hoher Temperaturentwicklung unter Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und NaOH löst. Leider ist das Natriumsperoxyd ein nicht ungefährlicher Stoff, wie die Mitteilungen über das neueste Waschmittel „Ding an sich“<sup>1)</sup> dargetan haben. Bei Berührung des Pulvers mit der Hand können unter Umständen Ätzungen eintreten. Bringt man das Präparat in Form von Klumpen in Wasser, so wird ein Teil des letzteren und der sofort gebildeten Natronlauge infolge der plötzlich entwickelten hohen Wärme dem Experimentierenden entgegengeschleudert und kann so zu gefährlichen Verletzungen des Gesichts und der Augen führen. Zur Herabminderung dieser Eigenschaft kommt das Natriumsperoxyd obigen Waschmittels mit indifferenten Stoffen vermischt in Form eines feinen Pulvers in Anwendung. Man hat auch versucht, die Gefahr durch Zusatz saurer Salze in Pastillenform, z. B. Bisulfat, herabzumindern, jedoch ohne hinreichenden Erfolg. Fr.

<sup>1)</sup> Pharm. Ztg. 30, 1907.

### Über die Ozonisierung von Flüssigkeiten. (Oil and Colour. 1907, 1413.)

Die von J. Wessels - Paris angegebene Methode der Ozonisierung von Flüssigkeiten beruht auf dem Prinzip der Gegenströmung. Flache Behälter mit durchlöcherten Böden sind horizontal übereinander geordnet. Die zu ozonisierende Flüssigkeit tritt in den obersten Behälter ein und läuft fein verteilt von Gefäß zu Gefäß. Das Gas wird von untenher der Flüssigkeit entgegengeschickt, diese sättigend. An den Seiten des Apparates befinden sich alternierend eingefügt vertikale Kanäle immer bis ca. zur halben Höhe jedes Behälters. Ist die Flüssigkeit sehr zähe, und wird sie durch den Gasdruck gehoben, so fließt sie durch diese seitlichen Kanäle ab; dadurch reguliert sich der Druck gewissermaßen von selbst. Die Anlage hat den Vorteil, daß ein dauernder Prozeß möglich ist, und mit einem relativ kleinen Apparat auch große Mengen Flüssigkeit ozoniert werden können. Nn.

**Carl Brebeck.** *Über kupferhaltige Gemüsekonserven und die Bestimmung des Kupfers.* (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 13, 548—552. 1./5. 1907. Baden-Baden.)

50 g Gemüse werden getrocknet, in der Porzellanschale verascht. Die Asche in Salzsäure gelöst, der Abdampfrückstand des Filtrates mit Wasser und etwas Salzsäure aufgenommen, heiß mit überschüssigem Ammoniak versetzt, der Niederschlag abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Das in einer gewogenen Platinschale aufgefangene Filtrat wird eingeeigt, mit Salzsäure angesäuert und ein Stückchen Zink in die bedeckte Schale gegeben, worauf sich das Kupfer in 10 Minuten als hellroter, glänzender Belag, der unter der Wasserleitung abgespült werden kann, auf der Schale niederschlägt. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol wird die Schale bei 105° getrocknet und gewogen. Der auf dem Zink sich bildende schwarze Überzug ist kupferfrei. Die Flüssigkeiten, in die kupferhaltige Gemüsekonserven eingelegt sind, auch der Essig von stark gekupferten Gurken, sind frei von Kupfer. C. Mai.

**Konservieren von Früchten in frischem Zustande durch Formaldehyd.** (Le Génie Civ. 51, 149 [29./6. 1907].)

In den Kew-Gärten bei London sind vor kurzem Versuche angestellt worden, die zeigen, daß man mit Vorteil Formaldehyd als Antisepticum anwenden kann, um reife Früchte einige Zeit in frischem Zustand zu erhalten, was bisher nicht möglich war. Die Früchte werden einfach 5 Minuten lang in ganz frisches Wasser getaucht, dem 3% der im Handel erhältlichen Formollösung (40% Formaldehyd) zugesetzt sind. Die Früchte mit weicher, eßbarer Schale (wie Kirschen, Erdbeeren) läßt man abtropfen, taucht sie in frisches Wasser und trocknet sie schnell an der Luft auf Drahtnetzen. Wenn die Schale nicht eßbar ist, genügt das Eintauchen in die Formollösung. Man hat so Kirschen 7, Erdbeeren 4, Birnen 40, Weintrauben 7—8 Tage lang aufbewahren können, immer waren es nur ganz reife Früchte. Man könnte so die Aufgabe lösen, frische Früchte auf große Entferungen zu versenden, ohne Schiffe oder Wagen mit Kühlkammern haben zu müssen. Wenngleich der Zusatz von Formaldehyd, wie ihn Perrier auch zum unbegrenzten

Konservieren von Äpfelsaft (Eintauchen der Äpfel in eine 8%ige Formollösung) empfohlen hat, verboten ist, ist er ohne jede Gefahr; wir essen täglich Speisen, wie Schinken, Wurst, Speck, Rauchfische, die ziemlich große Mengen Formaldehyd (0,03—2,6 mg auf 100g) enthalten. *Wth.*

**B. H. Smith. Ameisensäure als Konservierungsmittel.** (J. Am. Chem. Soc. 29, 1236 [1907]. Boston.)

Aus den Versuchen des Verf. geht hervor, daß Ameisensäure in ihrer antiseptischen Wirkung hinter Benzoesäure und Salicylsäure zurückbleibt. Bei dem Versuchsmaterial, gedämpfte Tomaten, zeigte auch die Salicylsäure eine geringere Wirkung als die Benzoesäure, was zu verallgemeinern wohl nicht angeht. Offenbar hängt die Wirkung des Antisepticums sehr von der Natur des Substrates ab. Bezuglich der Stärke der Wirkung wurde dann noch gefunden, daß 0,1% Natriumbenzoat denselben Effekt hervorgerufen hat, wie etwa 0,3—0,5% Ameisensäure. Verf. bespricht weiterhin eingehend die Methoden zum Nachweis von Ameisensäure in Nahrungsmitteln; zur Isolierung der Säure empfiehlt er die Destillation mit Wasserdampf, wobei die Menge des Destillates etwa 3—5mal so groß sein muß als die Probe selbst. Zum qualitativen Nachweis hält er die Eisenchloridprobe, zum quantitativen die Sparrische Methode (Z. anal. Chem. 39, 105) am geeigneten. *Nn.*

**Hans Schneider. Vergleichende Desinfektionsversuche zwischen Lysol und der neuen Kresolseife des preußischen Ministerialerlasses vom 19./10. 1907.** (Z. f. Mediz. Beamte 1908, Heft 2.)

Verf. hat die Angaben des Erlasses, welche eine Überlegenheit der neuen Kresolseife aus Kresol, Kp. 199—204° (m.-p.-Gemisch), behaupten, nachgeprüft und kommt auf Grund vergleichender Desinfektionsversuche zu dem Resultat, daß diese Angaben nicht zutreffend sind, indem im Gegenteil Lysol eine höhere Wirksamkeit als die Kresolseife des neuen Erlasses zeigte. Diese Befunde decken sich mit den Resultaten früherer Untersuchungen, welche Verf. bereits im Jahre 1905 im Inst. f. Inf.-Krankheiten mit einer Kresolseife aus einem m.-p.-Gemisch angestellt hat, und zeigen auch Übereinstimmung mit einem Gutachten, das im Oktober 1906 von dem Geh. Reg.-Rat Prof. Proskauer aus dem Inst. f. Inf.-Krankh. abgegeben worden ist; letzteres ist in der Arbeit von Herzog, Apothekerztg. 1907, Nr. 8 abgedruckt.

**Kulisch. Über die Zusammensetzung und Brauchbarkeit des Fußputzmittels „Tonna!“.** (Mitteil. d. D. Weinbauer. 1907 Nr. 3 88. Sonderabdruck.)

Das von Weinmann in Epernay vertriebene Mittel, eine wässrige Flüssigkeit, ist im wesentlichen eine etwa 0,8%ige Schwefelsäure, die Sulfate, wahrscheinlich als Alaun in einer Menge von etwa 3,5%, sowie 0,71% Eiseinoxid enthält. *C. Mai.*

**Artur Luerssen und M. Kühn. Yoghurt, die bulgarische Sauermilch.** (Centralbl. Bakt. Paras. u. Inf. II. 20, 234—248. 1908. Königsberg.)

Die Verwendung der Reinkultursauermilch als diätetisches Mittel für Gesunde und Kranke ist empfehlenswert, wenn auch eine besondere Heilwirkung nicht bewiesen erscheint. Im Gegensatz hierzu sind aber die Ansichten von Metchnikoff,

dass die Milchsäurebakterien und insbesondere die Yoghurtbazillen geeignet sind, sich im Darm anzusiedeln, dort durch Milchsäurebildung das Wachstum der gewöhnlichen und schädlichen Darmbakterien und die Kotfäulnis hintanzuhalten und dadurch schließlich wesentlich zur Verlängerung des Lebens beizutragen, noch nicht genügend gesichert, um praktische Schlüsse daraus ziehen zu können.

*C. Mai.*

**E. Feder. Zur Erkennung von Wasserstoffsuperoxyd in der Milch.** (Z. Unters. Nahr.- und Genußm. 15, 234—236. 15./2. 1908. Aachen.)

5 ccm Milch werden mit ebensoviel Salzsäure (1,19) und einem Tropfen schwacher Formalinlösung unter mehrmaligem Umschütteln im Reagensrohr 3 bis 4 Min. im Wasserbade auf 60° erwärmt. Bei Gegenwart von 0,01% Wasserstoffsuperoxyd entsteht dann in kurzer Zeit eine prachtvolle blauviolette Färbung, die bei 0,006% noch deutlich, bei 0,003% nur noch schwach eintritt. Reine Milch gibt hierbei Gelbfärbung. Zusätze von 0,035—0,075% Wasserstoffsuperoxyd sind nach 48 Stunden nicht mehr, solche von 0,15% aber nach 72 Stunden noch deutlich erkennbar.

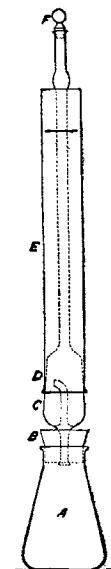
*C. Mai.*

**E. B. Hart. Schwankungen in der Menge des Caseins in der Kuhmilch.** (J. Am. Chem. Soc. 30, 281 bis 285. Januar 1908. [11./11. 1907].)

Aus den mitgeteilten Untersuchungsergebnissen geht hervor, daß das Verhältnis von Casein zu Fett in der Kuhmilch schwankend ist, und zwar auch bei Tieren der gleichen oder verschiedener Gattung. Direkte Bestimmung von Fett und Casein scheint zur Beurteilung der Milch jeder einzelnen Kuh für Käseereizwecke nötig zu sein. *C. Mai.*

**C. E. Gray. Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Wasser in Butter.** (Zirkular Nr. 100, Bureau of Animal Industry, Washington, D. C.)

In eine Flasche A von etwas über 70 ccm Rauminhalt wird eine von oben nach unten graduierte Glasröhre C, die sich unten zu einem Kölbchen erweitert, eingesetzt. Die Abdichtung besteht in einem Kautschukpropfen B. In den Boden des Kölbchens ist ein kleines Röhrchen eingeschmolzen, dessen oberes Ende seitwärts gebogen ist. Die Röhre C ist von einem Glasmantel E umgeben, der zur Aufnahme des Kondensierwassers dient. Die Abdichtung zwischen dem Kölbchen und der Röhre E kann auch durch einen Kautschukpropfen oder durch Einschleifen hergestellt werden. In die Flasche A wird eine abgewogene Menge Butter eingetragen, worauf eine bestimmte Menge von einem Amylreagens (5 Teile Amylacetat zu 1 Teil Amylvaleriat) zugesetzt wird. Nachdem sodann das Rohr C eingesetzt, das Rohr E darübergeschoben und bis nahe an seinen oberen Rand mit kaltem Wasser gefüllt ist, nimmt man den oben in das Rohr C eingeschliffenen Glasstöpsel F heraus und erwärmt die Flasche A über einer Spiritusflamme. Dabei wird das in der Butter enthaltene Wasser verdampft, in dem oberen Teil der Röhre C kondensiert und in dem Kölbchen aufgefangen. Mit steigender Tem-



peratur steigt die Kondensationsmenge an, was die Wassermenge im Kölbchen anzeigt. Mit steigender Temperatur steigt die Kondensationsmenge an, was die Wassermenge im Kölbchen anzeigt.

peratur beginnt auch das Amylreagens zu sieden und treibt auch die letzten Spuren von Wasser und Wasserdampf aus der Flasche. Etwas von dem Amylacetat wird mit in die Röhre C übergeführt, was indessen keine Störung verursacht, da es sich ja infolge seines geringeren spezifischen Gewichtes über dem Wasser absetzt. Die zum Austreiben des Wassers erforderliche Zeit stellt sich auf 5—8 Minuten. Man hebt darauf die Röhre C aus der Flasche A, verschließt sie mit dem Stöpsel F, nimmt die Röhre E, nachdem man das Wasser daraus ausgegossen hat, ab und dreht dann Röhre C senkrecht um, worauf man die Wassermenge von der Graduierung ablesen kann. Die ganze Bestimmung, einschließlich des Abwiegens der Probe, erfordert 15—20 Minuten. Den Schluß des Berichtes bildet eine vergleichende Tabelle der Resultate von Bestimmungen, die teils nach der offiziellen Methode der Assoziation of Official Agricultural Chemists, teils nach der vorbeschriebenen Methode ausgeführt worden sind. (G. hat sich kürzlich den Apparat in den Ver. Staaten patentieren lassen, da die Erfindung aber in seiner amtlichen Tätigkeit gemacht worden ist, so ist jedermann zur Benutzung des Apparates ohne Bezahlung einer Royalty nach dem Gesetz vom 3./3. 1883 berechtigt.) **D.**

**Martin Fritzsche.** *Die bisherigen Erfahrungen und Urteile über die Polenskesche Zahl und ein Beitrag zur Kenntnis derselben bei holländischer Versandbutter.* (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 193—233. 15./2. 1908. Cleve.)

Verf. kommt auf Grund eigener Untersuchungsergebnisse und erschöpfender Berücksichtigung der Literatur zu dem Schluße, daß die Grundlage des Verfahrens nach Polenske zum Nachweise von Cocosfett in Butter durch die vielseitige Nachprüfung nicht erschüttert wurde, und daß die bisher mitgeteilten Abänderungen in der Bestimmung der Polenskeschen Zahl keine wesentlichen Vorteile bieten. Grundbedingung ist Benutzung des von Polenske vorgeschriebenen Apparates und genaues Einhalten des Verfahrens. Als Siedemittel ist eine Menge von 0,5 g Bimsteinpulver von 1 mm Korngröße anzuwenden. Die Zahlen der Polenskeschen Tabellen A und B sind größeren Schwankungen unterworfen, als ursprünglich angenommen wurde. Andauernd einseitige Fütterung mit Rübenköpfen- und blättern, sowie Cocoskuchen führen zu einer Erhöhung der Polenskeschen Zahl und beeinflussen auch die übrigen Werte derselben Butterfettes ähnlich wie ein Cocosfettzusatz. Rohrzucker-, Malzkeim- und Biertrüberfütterung, sowie voraussichtlich auch Ziegenbutter täuschen Cocosfett in Butter nicht vor. Die Ansicht von W. Arnold, daß sich der Polenskesche Apparat zum amtlichen eigene, und das Verfahren den unentbehrlichen analytischen Hilfsmitteln anzurichten sei, wird bestätigt. Die Polenskeschen Zahlen reiner holländischer Molkereiversandbutter lagen bei bis zu Dreiviertel der Proben niedriger als die von Polenske festgesetzten Durchschnittswerte; eine Überschreitung der Höchstzahlen wurde nie beobachtet. Eine Beeinflussung der chemischen Befunde durch Cocoskuchen- oder Rübenfütterung usw. wurde bei solchen Butter nie beobachtet. Es wurde ferner festgestellt, daß, wenn zur Bestimmung der Polenskeschen Zahl nur engmaschige

Drahtnetze von 0,5 mm Maschenweite aus Kupfer oder Messing verwendet werden, man stets gut übereinstimmende Werte erhält. **C. Mai.**

**P. Soltsien.** *Zur Reaktion von Benzoe und Gewürzen auf Zinnchlorür bei Prüfungen auf Sesamöl.* (Chem. Revue 14, 242 [1907]. Görlitz.)

Gerber fand, daß Benzoe, Vanille, Nelken und Zimtauszüge eine gleiche Reaktion mit Furfurolsalzsäure und Zinnchlorür geben wie Sesamöl. Verf. teilt mit, daß die Reaktionen sich wesentlich dadurch unterscheiden, daß die Zinnchlorürreaktion der Gewürze schon in der Kälte auftritt, die des Sesamöls erst bei Temperaturen von 70—80°. Andererseits unterscheiden sie sich von den Färbungen des Zinnchlorürs mit gewissen Teerfarbstoffen und Curcuma durch die Beständigkeit in der Wärme. Um bei Gegenwart von Benzoe Sesamöl nachweisen zu können, muß man mit Salzsäure, wie bekannt, ausschütteln. **Nn.**

**J. Freundlich.** *Rohprotein in Cocosölen.* (Chem. Revue 14, 302 [1907] und 15, 3 [1908]. Mannheim.)

Der Meinung, daß zeitweilige Schwierigkeiten bei der Verarbeitung gewisser Cocosölsorten zu Speisezwecken ihren Grund in einem größeren Gehalt an Eiweißsubstanzen haben, kann Verf. auf Grund seiner Untersuchungen nicht beipflichten. Der Eiweißgehalt der untersuchten Öle war ganz gering. Dagegen glaubt Verf., unter den stickstofffreien Extraktstoffen: Dextrine, Schleimstoffe, Gummi, die störenden Elemente suchen zu dürfen. Ein positiver Befund liegt nicht vor. **Nn.**

**Paul Lehmann und Hermann Stadlinger.** *Zur Kritik der Honigprüfungsmethoden von Oscar Haenle.* (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 14, 643—651. 15./11. 1907. Erlangen.)

Den Verf. war von J. Fiehle (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 14, 299 [1907]) der Vorwurf gemacht worden, sie schenkten bei der Untersuchung des Honigs dessen äußeren Eigenschaften zu wenig Beachtung und bauten ihr absprechendes Urteil (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 13, 379 [1907]) über den Wert der Haenleschen Zuckerformeln nur auf die Untersuchung abnorm zusammengesetzter Honige auf. Sie weisen dies zurück und bringen neue Beweise dafür, daß ihrer Ansicht nach dem Haenleschen System der Honiguntersuchung ein schwankender Boden zugrunde liege. **C. Mai.**

**M. Koechner.** *Über die Leysche Honigprobe.* (Chem.-Ztg. 32, 89. 25./1. 1908.)

Die fluoreszierende Lösung, die man bei der Silberprobe nach Ley (Pharm. Ztg. 1902, 603<sup>1</sup>)) mit Naturhonig erhält, ist nichts weiter als eine kolloidale Lösung von metallischem Silber. Man erhält die Reaktion mit jeder ammoniakalischen Silberlösung. Die Eigenschaft, Silber kolloidal in Lösung zu halten, haben viele hochmolekulare Stoffe, z. B. auch Eiweiß. Versetzt man daher einen Kunsthonig mit Hühnereiweiß, so gibt er ebenfalls die Ley'sche Reaktion. Man wird letztere daher nur mit einem Destillat der fraglichen Honiglösung anstellen dürfen. **C. Mai.**

**Utz.** *Über die Marpmannsche Reaktion zur Unterscheidung von Schleuderhonig und von Honig, der durch Erhitzen gewonnen wurde.* (Z. öff.

<sup>1)</sup> Vgl. auch F. Utz, diese Z. 20, 993 (1907)

Chem. 14, 21—28. 30./1. [10./11. 1907] 1908.  
Würzburg.)

Marpmann hatte s. Z. (Pharm. Ztg. 1903, 1010) zum Nachweise der im unerhitzten Honig vorhandenen Enzyme die bekannte Reaktion nach Arnold oder Storch mit Guajactinktur bzw. p-Phenyldiamin empfohlen. Nach den Erfahrungen des Verf. eignet sich erstere zu diesem Zwecke nicht, wohl aber das p-Phenyldiamin, sowie auch das Ursol D. Man versetzt 10 ccm Honiglösung 1 + 2 unter Umschütteln mit 10 Tropfen 2%iger p-Phenyldiaminlösung und 10 Tropfen 3%igen Perhydrols, wobei sich Schleuderhonig graublau, violett bis indigblau färbt, während erhitzt gewesener Honig ungefärbt bleibt. Aus den angeführten Prüfungsergebnissen von 249 Proben in- und ausländischer Honige, sowie von Kunsthonigen ist zu erscheinen, daß als Schleuderhonig viele Erzeugnisse vorkommen, die diese Bezeichnung streng genommen nicht verdienen, und daß es auch Kunsthonige gibt, bei denen die Reaktion eintritt. Da auch Gemische von erhitztem und unerhitztem Honig die Reaktion geben, so hat diese nur einen bedingten Wert.

C. Mai.

**Harry S. Reed. Die Erkennung und Bestimmung von Benzoesäure in Würzen, Früchten und Fruchtsäften.** (J. Am. Chem. Soc. 29, 1626 bis 1629. November [6./9.] 1907.)

100 g der mit verd. Schwefelsäure versetzten Probe werden wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt und die letzten Chloroformreste mit der Zentrifuge entfernt. Der Auszug wird dann in ein durch Abbildung erläutertes Glasgefäß nach Art der Liebig'schen Ente gebracht, dessen Röhre mit einer Waschflasche und diese mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht. Durch einen durchgesaugten Luftstrom wird zunächst das Chloroform entfernt, das Gefäß mit Rückstand im Exsiccator getrocknet, dann in ein Sandbad vergraben, die Waschflasche mit Normalnatronlauge beschickt und nach Erhitzung des Sandbades anfänglich auf 145, schließlich einige Minuten auf 260° im Luftstrom die Benzoesäure in die Waschflasche getrieben. Der Inhalt der letzteren wird nach Ansäuerung mit Schwefelsäure mit Chloroform ausgeschüttet, der Auszug mit alkoholischer Kalilauge versetzt und im Wasserbade abgedampft. Der Rückstand wird über offener Flamme mit konz. Schwefelsäure bis zum Erscheinen weißer Dämpfe erhitzt und die dabei entstandene Sulfobenzoesäure mit Natriumnitrat zu m-Dinitrobenzoesäure oxydiert. Ihre verd. wässrige Lösung wird dann mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff zu m-Diaminobenzoesäure reduziert. — Zur quantitativen Bestimmung wird die Chloroformausschüttung des saueren Waschflascheninhaltes im Becherglase verdunstet und der Rückstand mit 25 ccm Kalkmilch versetzt; letztere wird aus metallischem Calcium und Wasser bereitet und enthält 0,0145 g Ca im Kubikzentimeter. Die Masse wird im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand mit 25 ccm Wasser behandelt, abfiltriert, mit 15 ccm Wasser nachgewaschen, Filtrat und Waschwasser in der Platinenschale verdampft, der Rückstand geäugt, in 2 ccm zweifach normaler Salzsäure gelöst und mit  $1/10$ -n. Natronlauge zurücktitriert. Weitere 25 ccm der gleichen Kalkmilch werden als blinder Versuch

ebenso behandelt und aus der Differenz die Benzoesäure berechnet.

C. Mai.

**A. Zaitscheck. Zusammensetzung und Nährwert des Kürbis.** (Landw. Jahrb. 1906, 245 u. Ref. Bied. Centralbl. Agric-Ch. 36, 334. 1907.)

Die vom Verf. gefundenen Zahlen sind insofern interessant, als sie von denen anderer Autoren mehr oder weniger abweichen:

Wassergehalt . . . . .	93,89%	—
Asche . . . . .	0,57%	9,33%
Rohprotein . . . . .	1,13%	18,49%
Reinprotein . . . . .	0,87%	14,24%
Rohfett . . . . .	0,66%	10,80%
Rohfaser . . . . .	0,84%	13,75%
N-freie Extraktst. . . . .	2,91%	47,63%
Pentosane . . . . .	0,32%	5,24%
Energie . . . . .	27,84 Cal.	455,6 Cal.

Aus den Fütterungsversuchen ergab sich ein physiologischer Nutzeffekt beim Rind von 70,2%, beim Schwein von 69,0%. — Wegen seiner ausgezeichneten Verdaulichkeit und der guten Verwertung seiner chemischen Energie verdient der Kürbis als Nahrungspflanze volle Berücksichtigung.

Nn.

**A. Bömer. Fruchtsaft-Statistik 1907.** (Z. Unters.-Nahr.- u. Genussm. 15, 129—130. 1./2. 1908.)

Es werden Schwankungs- und Mittelzahlen der für die Beurteilung wichtigsten Bestandteile der Fruchtsäfte zusammengestellt. I. Himbeersaft: Extrakt (direkt) 3,14—8,04, (indirekt) 3,65—6,2. Asche 0,39—0,73, Alkalitätszahl 8,5—15,1. II. Erdbeersaft: Extrakt (direkt) 2,71—8,78, (indirekt) 3,41—6,93, Asche 0,45—0,85. Alkalitätszahl 8,8 bis 14,6. III. Johannisbeersaft: Extrakt (direkt) 2,82—8,07, (indirekt) 3,12—5,63, Asche 0,32—0,62, Alkalitätszahl 6,4—13,2. IV. Kirschaft: Extrakt (direkt) 4,69—14,20, (indirekt) 4,99—14,25, Asche 0,3—0,75, Alkalitätszahl 7,4 bis 12,8. V. Heidelbeersaft: Extrakt (direkt) 3,74—9,82 (indirekt) 3,95—4,57, Asche 0,23—0,35, Alkalitätszahl 7,6—13,7.

C. Mai.

**A. Behre, Fr. Große und K. Thimme. Beiträge zur Kenntnis der Fruchtsäfte des Jahrganges 1907.**

(Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. 15, 131—139. 1./2. 1908. Chemnitz.)

Die Untersuchung einer Reihe von selbst hergestellten Fruchtsäften ergab folgende Mittelwerte: Rote Johannisbeeren: Freie Säure (Äpfelsäure) 1,702—1,938, Asche 0,4820—0,6, Alkalitätszahl 11,87—12,99. Kirschen: Freie Säure 0,829, Asche 0,4898, Alkalitätszahl 12,0. Himbeeren: Freie Säure 2,025, Asche 0,5456, Alkalitätszahl 13,3. Stachelbeeren: Freie Säure 2,14, Asche 0,4298, Alkalitätszahl 10,17. Brombeeren: Freie Säure 1,249, Asche 0,4909, Alkalitätszahl 14,1. Heidelbeeren: Freie Säure 1,347, Asche 0,275, Alkalitätszahl 12,26.

C. Mai.

**E. Bäuer und P. Hasse. Über die Zusammensetzung von 1907er Obst- und Beerenfrüchten und die Bedeutung der chemischen Analyse für die Beurteilung der Marmeladen nebst einem Beitrag zur Fruchtsaftstatistik des Jahres 1907.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. 15, 140—143. 1./2. 1908. Berlin.)

Es wurde eine Reihe von Fruchtmusen und -säften untersucht und die Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt. Bei Himbeersaft betrugen die Werte

für freie Säure (Äpfelsäure) 1,16—1,84, Asche 0,475 bis 0,725, Alkalität 4,4—6,8. Es ergab sich, daß die sog. „Verhältniszahl“ nach L u d w i g (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 11, 212 [1906]) zwar innerhalb enger Grenzen schwankt, daß jedoch keine praktisch verwertbaren Unterschiede zwischen den einzelnen Fruchtarten hervortreten. Besser verwertbare Anhaltspunkte liefern dagegen die Beziehungen zwischen Alkalität und Unlöslichem und zwischen zuckerfreiem Extrakt und Unlöslichem bei Fruchtmusen nach B a i e r und N e u m a n n (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 13, 675. [1907]). C. Mai.

**K. Fischer und K. Alpers.** Beiträge zur Kenntnis der 1907er Fruchtsäfte und Marmeladen. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 144—147. 1./2. 1908. Bentheim.)

Bei 15 Himbeersäften lagen die Mittelwerte für freie Säure (Kubikzentimeter N-Lauge) bei 29,65, Asche 0,502, Alkalität 6,45. Bei 4 Johannisbeersäften freie Säure 36,39, Asche 0,5, Alkalität 5,22. Bei den Himbeermarmeladen schwankt das Verhältnis des wasserunlöslichen zum wasserlöslichen zuckerfreien Extrakt zwischen 1 : 0,94 bis 1 : 0,92; das Verhältnis der Alkalität zum Unlöslichen zwischen 1 : 1,05 bis 1 : 1,57. Bei Erdbeer- und Johannisbeermarmeladen sind die Verhältniszahlen ähnlich. Bei Stachelbeermarmeladen liegen dagegen die Verhältniszahlen des Unlöslichen zum zuckerfreien Extrakt bei 1 : 7,76 und 1 : 8,03; die der Alkalität zum Unlöslichen 1 : 0,33 und 1 : 0,29.

C. Mai.

**F. Schwarz und O. Weber.** Beitrag zur Fruchtsaft-Statistik für das Jahr 1907. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 147—148. 1./2. 1908. Hannover.)

Die Untersuchung von 14 Himbeersäften ergab als Mittelwerte für freie Säure (Kubikzentimeter N-Lauge) 29,2, Asche, 0,495 Alkalitätszahl 12,3 (Lackmus, 11,2 (Phenolphthalein)). C. Mai.

**A. Röhrlig.** Konzentrierte Fruchtsäfte. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 148—152. 1./2. 1908. Leipzig.)

Die Untersuchung der von der Firma Ö h m e & B a i e r in Leipzig nach dem V o l z schen D. R. P. 184 760 vom 11./1. 1905 hergestellten sog. konz. Fruchtsäften, die durch Ausschütteln mit Chloroform usw. erhalten wurden, führte zu folgenden Werten:

	Spez. Gew.	Extrakt	Säure (Äpfel- säure)	Asche	Alkalität
Sucrubid .	1,3605	64,71	19,22	4,98	63,0
Fragarid .	1,3410	63,25	17,14	6,60	77,4
Aprikose .	1,3508	64,51	18,71	4,75	57,0
Ananas. .	1,3521	65,85	11,30	3,80	41,0
Quitte . .	1,3359	56,46	8,52	2,64	29,0
Citrone. .	1,3593	62,97	50,00	3,19	35,7

C. Mai.

**Julius Halmi.** Über ungarische Fruchtsäfte. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 153—160. 1./2. 1908. Budapest.)

Es wurden 90 Früchte und Fruchtsäfte ungarischer Herkunft untersucht und die Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt. Es wurden u. a. folgende Mittelwerte gefunden. Himbeeren: Asche 0,520, Alkalitätszahl 11,05, Säure (Citronensäure) 2,14. Kirschsaft: Asche 0,514, Alkalitätszahl 11,17, Säure 0,71. Johannisbeersaft:

Asche 0,424, Alkalitätszahl 12,29, Säure 2,77. Brombeersaft: Asche 0,528, Alkalitätszahl 13,22, Säure 2,41. In Himbeeren konnte niemals Weinsäure nachgewiesen werden. C. Mai.

**E. Baier und P. Neumann.** Prüfung und Beurteilung von Himbeermarmeladen. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 13, 675—680. 1./6. 1907.)

Himbeermarmeladen weisen gegenüber den Marmeladen aus anderen Obstsorten, namentlich Apfelmarmelade, einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Wasserunlöslichem auf, der bei den untersuchten Proben zwischen 4,2 und 9% schwankte. Aus einem hohen Gehalt an Wasserunlöslichem kann man noch nicht auf Reinheit der Marmeladen schließen, da auch bei Verwendung von Himbeertrestern hohe Werte dafür erhalten werden. Das Verhältnis von Asche und Alkalität im wasserlöslichen Extrakt schwankt erheblich und bietet keinen Maßstab für die Beurteilung der Reinheit. Reine Himbeermarmeladen zeigen zwischen wasserunlöslichem und wasserlöslichem zuckerfreiem Extrakt, sowie zwischen Alkalität und Wasserunlöslichem innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen schwankende Verhältniszahlen; auch ist die Summe beider Verhältniswerte im Vergleich mit anderen Marmeladen für die Beurteilung der Reinheit brauchbar. Als Ergänzung der chemischen Untersuchung ist stets die mikroskopische Prüfung mit heranzuziehen.

C. Mai.

**Jonscher.** Zum Nachweis von Kirschsaft in Himbeersaft. (Z. öff. Chem. 14, 29—30. 30./1. [14./12. 1907] 1908. Zittau.)

Die Literaturangabe, daß reiner Himbeersaft nach der Ausfällung mit Bleiessig ein farbloses Filtrat gäbe, während es bei Anwesenheit von Kirschsaft mehr oder weniger gefärbt sei, ist unzutreffend bei Himbeersaft, der ohne Gärung der Himbeeren gepreßt und bald nach der Pressung mit Zucker gekocht wurde. Solche Säfte geben stets ein blaurotetes Filtrat. Wenn die Säfte dagegen längere Zeit vor der Verkochung gelagert waren unter Zusatz von Konservierungsmitteln, so wird das Filtrat farblos.

C. Mai.

**R. Krzízan.** Zur Kenntnis des Brombeerkerne. (Chem. Revue 13, 7 [1908]. Prag.)

Der fette Reservestoff der Brombeerkerne beträgt auf lufttrockene Substanz bezogen ca. 12,6%. Das Öl ist trocknend. Es enthält als Hauptbestandteile die Glyceride der Linol- und Ölsäure. Linolsäure ist mit ca. 80% unter den Fettsäuren vorherrschend. Linolen- und Isolinolensäure finden sich zu je 1,5%. Die gesamten flüssigen Fettsäuren betragen ca. 91%, die festen ca. 4,7% (vorwiegend Palmitinsäure) des Öles. Flüchtige Säuren fehlen. Nach der Verseifungszahl würde Brombeerkerne 10,2% Glycerin liefern. Im Unverseifbaren (0,83%) wurden 0,6% als Phytosterin erkannt. Nn.

**Wilhelm Bonewitz.** Neuere Untersuchungen über Ananasfrüchte (*Ananassa sativa*). (Chem. Ztg. 32, 176—177. 19./2. 1908. Leipzig.)

Der Aschengehalt betrug in der äußeren Schale 0,67, im Fruchtfleisch 0,45, im inneren Kern 0,40, im Querschnitt 0,61, im Saft 0,59%. Der Wassergehalt dieser verschiedenen Fruchtteile beträgt 85,07 bis 92,48%. In der Asche waren K, Na, Ca, Mg, SO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cl und in Spuren Fe, Mn und F erkennbar. Der Stickstoffgehalt im Radialschnitt

betrug 0,11%. Des Säuregehalt des Saftes entsprach 0,61 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bei der Zuckerbestimmung wurden gefunden: Extrakt 14,25, Saccharose 9,2, Invertzucker 2,98, Gesamtzucker 12,18%. Die Ananasfrucht eignet sich vorzüglich zur Weinbereitung.

*C. Mai.*

**H. C. Gore.** *Studien über Apfelsaft.* (J. Am. Chem. Soc. 29, 1112—1119. Juli [17./5.] 1907.)

Die Säfte verschiedener Sorten Äpfel wurden eingehend untersucht und die Ergebnisse tabellarisch angeführt. Bei Falläpfeln ist der Reichtum des Saftes an Essigsäure bemerkenswert, was bei der Herstellung von Gärungsprodukten zu beachten ist.

*C. Mai.*

**Charles D. Howard.** *Die Untersuchung von Speiseeis.* (J. Am. Chem. Soc. 29, 1622—1626. November [5./9.] 1907. New-Hampshire.)

Zur Bestimmung des Fettes werden 9 g Speiseeis in einem B a b o c k s chen Butyrometer mit 30 ccm einer Mischung gleicher Raumteile Salzsäure (1,19) und 80%iger Essigsäure bis zum Dunkelwerden im Wasserbade erwärmt und nach dem Zentrifugieren der Fettgehalt direkt abgelesen. Zur näheren Untersuchung des Fettes werden 30 bis 40 g Speiseeis nach Zusatz von 1 ccm starker Quecksilbernitratlösung mit 20 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Borsäure, Formaldehyd, Saccharin, Stärke wurden in bekannter Weise nachgewiesen. Von Verdickungsmitteln kommen außer letzterer noch Handelscasein, Gelatine und Traganth in Betracht.

*C. Mai.*

**Ch. Girard und Truchon.** *Über die Destillation der Weine im Vakuum.* (Moniteur Scient. 21, 441 bis 444 [Juli 1907]. Paris.)

Wenn man von Wein zum Zwecke der Branntweinbereitung den Alkohol im Vakuum bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur abdestilliert, so wird der Rückstand in seiner chemischen Zusammensetzung nicht verändert und verliert auch keine seiner sonstigen Eigenschaften. Mit Wasser zum ursprünglichen Volumen gebracht, hält er sich monate lang klar und ohne Bodensatz, nur wird die Farbe etwas verändert, wie bei einem alten Wein. Der Rückstand kann die verschiedenartigste Verwendung finden, z. B. direkt als alkoholfreier Wein, nach Zusatz von 15—20% Zucker und neuer Vergärung als ein dem ursprünglichen ähnlicher Wein, ebenso nach Zusatz von Handelssprit, zum Verschneiden sehr alkoholreicher Weine, zur Herstellung von Schaumweinen, zur Ausfuhr in Länder mit niedrigen Alkoholpreisen, zur Herstellung von Weinessig usw. In einer Tabelle sind die Untersuchungsergebnisse einer Reihe derartiger Erzeugnisse zusammengestellt.

*C. Mai.*

**Kulisch.** *Das Weinschönungsmittel „Clarifiant pour vins“ der Firma Garnier in Paris.* (Mitteil. d. D. Weinbauer. 1907, Nr. 4. Sonderabdruck.)

Das Mittel stellt eine braune, dickflüssige Masse dar, deren Hauptbestandteil Leim ist. Es ist mit künstlichem Äther aromatisiert und enthält eine erhebliche Menge von Sulfiten und Fluorverbindungen.

*C. Mai.*

**K. Ennenbach.** *Kritische Prüfung der „Chemischen Untersuchungen an Moselweinen“ von W. L. Baragiola.* (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 14, 406—413. 15./9. 1907. Traben-Trarbach.)

Verf. unterzicht die Veröffentlichung von W. L.

**Baragiola** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, 135 [1906]) einer eingehenden Kritik. Er bejaht die Frage, ob Naturweine, die bezüglich ihrer Extraktreste nahe an der gesetzlichen Grenze oder sogar unter dieser liegen, einer Verbesserung zugänglich sind, entschieden. Was die Zusammensetzung des Weines an verschiedenen Stellen ein und desselben Fasses anbelangt, so ist diese überall gleich, sofern der Wein völlig vergoren ist. Gegen die Ansicht Baragiolas, daß die ganze Umgärungsarbeit im Grunde genommen nur ein Hinarbeiten auf analysenfeste Weine sei, erhebt Verf. Einspruch.

*C. Mai.*

**R. Reisch und J. Trummer.** *Über die chemische Zusammensetzung der verschiedenen beim Pressen gewonnenen Mostpartien und der daraus hervorgegangenen Weine.* (Die Weintraube, 34, 401; 35, 413.)

Das Ergebnis der Untersuchungen ist kurz folgendes: In ihren chemischen Zusammensetzung unterscheiden sich die Weine aus Preßmost und Scheitermost von denen aus Seihmost durch geringeren Säuregehalt und höheren Stickstoff-, Aschen- und Phosphorsäuregehalt. Zucker- und Säremengen werden vom Seihmost über den Preßmost zum Scheitermost geringer. In bezug auf den Geschmack zeichnen sich Preßmost und Scheitermostweine durch größere Fülle und Bukettreichtum aus. In praktischer Hinsicht ergibt sich, daß es am zweckmäßigsten ist, sämtliche Mostpartien zusammen vergären zu lassen. Zur Erklärung der Bezeichnungen sei erwähnt, daß Verff. unter Seihmost den von der zerstampften Maische ohne Druck ablaufenden Anteil, den „Vorlauf“, bezeichnen. Preßmost fließt durch gelinden Druck der Presse bei unverändert gelassenem Maischstock ab, und Scheitermost ist der nach dem Umscheitern des Maischstockes erhaltene Most.

*Nn.*

**Otto Krug.** *Einige weitere Beiträge zur Kenntnis des Natrongehaltes der Traubenweine.* (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 13, 544—547. 1./5. 1907. Speyer.)

Die Untersuchung von 46 pfälzer Naturweinen 1905er Ernte ergab, daß die gefundene Menge Natron im Höchstfalle 4,5 mg, im Niedrigsfalle 0,1 mg in 100 ccm beträgt. Der Anteil des Natrons an den Mineralbestandteilen beträgt daher kaum 1%. Düngung der Reben mit Chilesalpeter hat keinen Einfluß auf den Natrongehalt des Weines. Die Beanstandung eines Weines auf Grund des § 3, Ziff. 6 des Weingesetzes ist dann angezeigt, wenn bei normalem Chlorgehalt der für Natron ermittelte Wert 10 mg in 100 ccm Wein übersteigt.

*C. Mai.*

**Hubert.** *Bestimmung des Mangans im Wein.* (Ann. Chim. anal. 12, 264—267. 15./7. 1907. Béziers.)

Naturwein enthält höchstens 5—10 mg Mangan im Liter. Größere Mengen röhren von betrügerischen Zusätzen von Permanganat her, zum Zwecke der Entfernung von Schwefeldioxyd, Farbstoff o. dgl. Zur Manganbestimmung werden 100—200 ccm Wein versetzt, die Asche mit Salzsäure gekocht, die verdünnte und filtrierte Lösung mit einem Tropfen Eisenchloridlösung und tropfenweise mit Sodalösung bis zum Entstehen einer Trübung versetzt, letztere mit der eben genügenden Menge Salzsäure wieder zum Verschwinden gebracht und die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit mit überschüssigem Natrium-

acetat versetzt. Der Niederschlag wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen nochmals in Salzsäure gelöst, wieder gefällt und dies noch dreimal wiederholt, da hartnäckig Manganspuren im Niederschlag bleiben. Aus den vereinigten Filtraten wird der Kalk mit Ammoniumoxalat gefällt und aus dem stark ammoniakalischen Filtrat das Mangan mit Wasserstoffsuperoxyd oder durch einen mit Brom beladenen Luftstrom abgeschieden. *C. Mai.*

**S. Paturel.** Neue Studien über Phosphatverbindungen des Weines. (Weinlaube 6, 64 u. Ref. Bied. Zentralbl. Agric.-Ch. 36, 199 [1907].)

In den untersuchten Proben nähert sich der Gehalt an organischer Phosphorsäure etwa 10 mg pro Liter, welchem ein durchschnittlicher Gehalt von etwas mehr als 100 mg Lecithin entspricht. Dagegen besteht zwischen Lecithin und Gesamtphosphorsäure kein konstantes Verhältnis. Das Verhältnis der Lecithin-Phosphorsäure wechselt von 2,3—4,7%. Nach den gefundenen Zahlen sind jedoch 10% der Gesamtphosphorsäure in organischer Bindung, von diesen sind also nur etwa 4% als Lecithin festgelegt. Bezuglich der Natur der andern organischen Phosphorverbindungen läßt Verf. gelten, daß es vielleicht Glycerinphosphate wären. Vom physiologischen Gesichtspunkte wäre das Interesse ein gleiches, da sich die Wirkungen gleichen. *Nn.*

**A. Funaro und A. Rastelli.** Über die Natur der organischen Phosphorverbindung im Wein. (Staz. sperim. agrar. ital. 39, 35.)

Die organische, phosphorhaltige Substanz im Wein ist immer als Lecithin angesprochen und ermittelt durch Multiplikation des Phosphors mal 3,5. — Verff. haben versucht, den Nachweis zu führen, daß im Wein Lecithin gar nicht enthalten ist, sondern nur in Traubé und Most. Das Lecithin wird während der Fermentation aufgespalten, und was im Wein zurückbleibt, sind phosphor-organische Verbindungen anderer Art, insbesondere die Glycerinphosphorsäure. Durch Nachweis einer Stickstoffbase, die Verff. als das Spaltungsprodukt des Lecithins halten, glauben Verff., ihre Ansicht bestätigt. Verff. halten es daher für zweckmäßig, den Phosphorsäuregehalt der Weine auf Glycerinphosphorsäure umzurechnen; er wäre also mit 2,43 zu multiplizieren. *Nn.*

**Hubert.** Bestimmung der Ester in den Weinen. (Ann. Chim. anal. 12, 191—192. 15./5. 1907.)

**Gesamtester.** 50 ccm Wein werden mit 100 ccm  $1/10$ -n. Natronlauge versetzt und nach 24 Stunden 100 ccm  $1/10$ -n. Schwefelsäure zugegeben. Zwei Bechergläser von 750 ccm werden zu  $3/4$  mit Wasser gefüllt und mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und so viel  $1/10$ -n. Natronlauge versetzt, daß die Rosafärbung eine Minute bestehen bleibt. In eines der Gläser gibt man 10 ccm des ursprünglichen Weines und in das andere 50 ccm obiger Mischung, die ebenfalls 10 ccm Wein entspricht. Beide werden dann mit  $1/10$ -n. Natronlauge bis zur bleibenden Rötung titriert. Die Differenz beider Titrationen, mit 0,878 multipliziert, ergibt die Gesamtester als Äthylacetat. **Flüchtige Ester.** Man destilliert von  $1/2$  l Wein in einer Stunde 250 ccm ab. Vom Destillat werden 50 ccm mit 30 ccm reinstem, absolutem Alkohol und 20 ccm  $1/10$ -n. Natronlauge eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt und dann

weiter nach der Vorschrift von Girard und Cuniasse verfahren. *C. Mai.*

**Géza Austerweil und Paul Paottet.** Esterbestimmung im Wein. (Chem.-Ztg. 32, 112—113. 1./2. 1908. Paris.)

In einem durch Abbildung erläuterten Apparate werden 250—100 ccm Wein im Vakuum destilliert, bis etwa ein Drittel der Flüssigkeit übergegangen ist, das Destillat mit 10 ccm  $1/10$ -n. Kalilauge eine Stunde am Rückflußkühler gekocht und das Alkali mit  $1/10$ -n. Schwefelsäure zurücktitriert; 1 ccm  $1/10$ -n. Kalilauge zeigt 0,0088 g Äthylacetat an. *C. Mai.*

**N. Passerini.** Über die Ursache der Aldehydbildung im Wein und über die Aldehydmenge einiger toskanischer Weine. (Staz. sperim. agrar. ital. 39, 221.)

Während der Traubenmost frei von Aldehyden ist, finden sich diese in jedem Wein; die Bildung muß also während der Gärung statthaben. Verf. hat die Ursachen und Einflüsse näher untersucht und gefunden, daß die Aldehyde Produkte der normalen alkoholischen Gärung sind. Ihre Entstehung ist teils Oxydations-, teils Reduktionsprozessen zuzuschreiben. Die Aldehydbildung scheint immer unter dem Einflusse der Mikroorganismen vor sich zu gehen, wobei die anaeroben unbeteiligt zu sein scheinen. Mit der Verwendung von Sulfiten bei der Mostbereitung wird die Aldehydbildung bedeutend gefördert. Bei der großen Zahl der untersuchten toskaner Weine schwankt der Aldehydgehalt beträchtlich (zwischen 1—60 mg). Im allgemeinen zeigten die alkoholreicheren auch einen größeren Aldehydgehalt; die weißen einen höheren als die roten. Auch die älteren Weine enthalten — nicht ganz ohne Abweichung — mehr Aldehyd als die jungen und frischen. *Nn.*

**M. Koebner.** Zur Bestimmung des Gerbstoffes in Weißweinen. (Chem.-Ztg. 32, 77. [22./1. 1908].)

Mit der folgenden Methode hat Verf. gute Resultate erhalten. Als Vergleichslösung benutzt er eine Mischung von 1 g bei 100° getrocknetem Tannin mit 50 g konz. Salzsäure zu 1000 ccm Wasser. In einem Schüttelzylinder werden 10 ccm Wein nacheinander mit 10 ccm Weinsäurelösung (1:10), 3 Tropfen Eisenchloridlösung (1:10), überschüssigem Ammoniak und so viel Wasser versetzt, daß das Ganze 50 ccm ausmacht. Die Lösung wird verglichen mit einer auf gleiche Weise hergestellten Lösung aus 1, 2, 3 oder mehr ccm der oben genannten Vergleichslösung. Findet sich z. B. Übereinstimmung der Farbenintensität zwischen dem Versuch mit Wein und der Lösung, die mit 3 ccm der Tanninlösung hergestellt wurde, so enthalten die 10 ccm Wein 3 mg, 100 ccm also 3 cg Gerbstoff. Man muß möglichst hellfarbige Lösungen vergleichen. *Kaselitz.*

**H. Bötticher.** Ein neuer Apparat zur Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein. (Z. anal. Chem. 45, 755—758. Geisenheim.)

Dieser Apparat, der bei bedeutender Zeit- und Gasersparnis gegen den vorher gebräuchlichen Apparat gut und sicher arbeitet, vermeidet die Berührung der sauren Dämpfe mit Gummistopfen und läßt sich leicht und schnell zusammenstellen. Er

wird von der Firma Ehrhardt und Metzger Nachfl. in Darmstadt angefertigt. *Wr.*

**Guérin.** Verfahren zur Bestimmung der Gesamtsäure und der flüchtigen Säuren in den gefärbten Weinen. (J. Pharm. Chim. 25, 491—492. 16./5. 1907.)

10 ccm des durch kurzes Aufkochen am Rückflußkühler von Kohlensäure befreiten Weines werden mit 5 ccm 10%iger Quecksilberacetatlösung versetzt, der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser bis zu 300 ccm Filtrat ausgewaschen. Letzteres wird mit 10 ccm 20%iger Seignettesalzlösung und 6 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und mit  $\frac{1}{4}$ -n. Kalilauge bis zur bleibenden Rosafärbung titriert. Andererseits werden 5 ccm der Quecksilberacetatlösung, 295 ccm Wasser, 10 ccm der Seignettesalzlösung und 6 Tropfen Phenolphthaleinlösung ebenfalls mit  $\frac{1}{4}$ -n. Kalilauge titriert. Die Gesamtsäure im Liter Wein, als Schwefelsäure ausgedrückt, ergibt sich alsdann nach der Gleichung :

$$\frac{n - n' \cdot 0,049 \cdot 100}{4},$$

wobei  $n$  die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{1}{4}$ -n. Kalilauge bei der ersten und  $n'$  die bei der zweiten Titration bedeuten. Zur Bestimmung der flüchtigen Säuren werden 10 ccm Wein auf dem Wasserbade zur Extraktdecke eingedampft und nach Aufnahme des Extraktes in heißem Wasser das Eindampfen wiederholt. Der Rückstand wird in wenig kochendem Wasser gelöst und die Lösung wie oben behandelt. Wenn man die so ermittelte Säure von der Gesamtsäure abzieht, erhält man die flüchtige Säure.

*C. Mai.*

**A. Heiduschka und G. Quincke.** Quantitative Bestimmung der hauptsächlichsten im Wein vorkommenden Säuren neben Alkohol und Glycerin. (Ar. d. Pharmacie 245, 458—461. 17./10. [31./8.] München.)

Verf. haben ein Verfahren ausgearbeitet, folgendes Gemisch in Gegenwart von Glycerin zu analysieren: Alkohol, Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure und Bernsteinsäure. Das Verfahren lässt sich kurz folgendermaßen zusammenfassen: Ein Teil des Gemisches wird neutralisiert, der Alkohol abdestilliert und nach Oxydation mit einem Kaliumbichromat-Schwefelsäuregemisch jodometrisch bestimmt; im anderen Teile wird die Essigsäure durch Destillation mit Wasserdampf abgeschieden und im Destillat durch Titration ermittelt. Zur Trennung der Milchsäure von den übrigen Säuren wurde die leichte Löslichkeit des milchsauren Bariums gegenüber der Schwerlöslichkeit der übrigen Bariumsalze in 80%igem Alkohol benutzt. Mit der Milchsäure bleibt auch das Glycerin in Lösung; zur Bestimmung dieser Stoffe wird in einem Teile das Glycerin in alkalischer Lösung im halbverdünnten Raume abdestilliert und oxydometrisch ermittelt, während im anderen Teile die Summe von Glycerin und Milchsäure oxydometrisch bestimmt wird. Im Gemisch von Weinsäure, Äpfelsäure und Bernsteinsäure wird nach Abscheidung der Weinsäure als Calciumbitartrat, die Äpfelsäure mit Kaliumpermanganat titriert, während die Bernsteinsäure infolge ihrer Widerstandsfähigkeit aus dem Oxydationsgemisch ausgeäthert und durch direkte Wägung bestimmt werden kann. Die hier skizzierte Methode gibt

brauchbare Werte; weitere Untersuchungen an den verschiedensten Weinen sollen zeigen, ob diese Methode praktisch in der Weinanalyse zu verwerten ist. *Fr. Maxime Cari-Mantrand.* Praktisches Verfahren zur Extraktion des Farbstoffes der Rotweine. Anwendung des Önocyans zum Verbessern der Farbe gezuckerter Weine. (Bll. Soc. chim. Paris 35/36, 1017—1022.)

11 Wein wird mit 10—15% einer Bleisubacetatlösung von 25—28° Bé. versetzt und geschüttelt; der blaue Niederschlag wird abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit fast kein Blei mehr enthält. Man lässt ihn an der Luft trocknen und stellt sein Gewicht fest, das gewöhnlich 90—150 g beträgt. In einem kleinen Teil bestimmt man das Blei durch Eindampfen und Glühen bei Rotglut im bedeckten Porzellantiegel. Hiernach berechnet man die Menge Schwefelsäure, die nötig ist, um die Bleiverbindung des Farbstoffes zu zersetzen. Die so berechnete, mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnte Menge Schwefelsäure gießt man nun tropfenweise unter Umschütteln auf die Hauptmenge des Niederschlages. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad vervollständigt man die Zersetzung, filtriert das gebildete Bleisulfat ab und wäscht aus. Das Filtrat lässt man erkalten, verdünnt auf 250 ccm, dampft 10—20 ccm davon ab, lässt drei Stunden auf dem Wasserbad stehen und notiert das Gewicht des trockenen Farbstoffes. Zur weiteren Verwendung muß die wässrige Lösung zur Extraktkonsistenz eingedampft werden; um die hierbei stets eintretende Zersetzung zu vermeiden, fügt man zu der wässrigen Lösung auf je 1 l Wein 10 g Glycerin. Gewisse stark gefärbte Weine geben bei der Zersetzung der Bleiverbindung ihres Farbstoffes mit Schwefelsäure in der Wärme nur einen Teil des Farbstoffes ab, der Rest fällt erst beim Erkalten aus. In solchen Fällen lässt man die durch Zersetzen der Bleiverbindung mit Schwefelsäure erhaltene Lösung erkalten und dann noch einige Stunden stehen. Man löst den ausgefallenen Farbstoff ohne vorheriges Waschen kalt in 85grädigem Alkohol (20 ccm). Die Lösung dampft man unter Zusatz von 5 g Glycerin bis zur Extraktkonsistenz ein. Man vereinigt nun mit dem Extrakt des löslichen Farbstoffanteiles und erhält so den gesamten Farbstoff. Der so erhaltene Weinfarbstoff (Önocyans) in Glycerinlösung eignet sich 1. zum Auffrischen der Farbe gezuckerter Werke, 2. in der Zuckerwarenfabrikation als Ersatz für Carmin 40 und das Neurot, 3. zur Färbung von Weinessig, 4. zum Färben der Bierwürze. *Wr.*

**G. Maddalozzo.** Neue Forschungen über das Lecithin in Trauben und Wein. (Weinlaube 38, 454. 1906. Bied. Zentralbl. Agric-Ch. 36, 561. 1907.)

Die von italienischen Forschern zurzeit lebhaft diskutierte Frage über den Lecithingehalt der Trauben und des Weines ist auch vom Verf. bearbeitet. Er fand, daß sich das Lecithin auch in Wein und Most allein findet, daß aber aus Most und Tretern erhaltenen Wein reicher an Lecithin ist; wahrscheinlich enthalten auch die Beerenhülsen Lecithin. Aus der Gegend von Barlette untersuchte Weine enthielten 215—349 mg Lecithin im Liter. *Nn.*

**W. L. Dubois.** Die Verwendung von Schwefelkohlenstoff bei der Bestimmung der Salicylsäure im Wein. (J. Am. Chem. Soc. 29, 293—294.)

Dem Wein wird in bekannter Weise mit Äther die Salicylsäure entzogen, der Auszug verdampft und der Rückstand mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Dieser nimmt die Salicylsäure quantitativ auf, während Gerbstoff, Farbstoffe und solche Stoffe, die die Eisenchloridreaktion stören, zurückbleiben.

C. Mai.

**Sanglé-Ferrière und L. Cuniasse. Wirkung des Wassers auf die ätherischen Öle des Absinths.** (J. Pharm. Chim. 25, 428—430. 1./5. 1907.)

3%ige Lösungen der ätherischen Öle in 70%igem Alkohol wurden mit 2 Teilen Wasser versetzt und die entstehende Trübung mit einem Diaphanometer gemessen. Aus den angeführten Zahlen geht hervor, daß Anisöl und Sternanisöl die stärkste Trübung verursachen, während die viel gefährlicheren Öle, wie Absinth- oder Rainfarnöl, eine viel weniger starke Trübung veranlassen.

C. Mai.

**W. Collingwood Williams. Einige Untersuchungen von reinem Jamaika-Rum.** (J. Soc. chem. Ind. 26, 498—500. 31./5. 1907.)

Es wurde eine Reihe reiner, direkt aus Jamaika bezogener Rumproben eingehend untersucht und die Ergebnisse tabellarisch angeführt. Bei gewöhnlichem, hellem Rum wurden folgende Mittelwerte erhalten: Alkohol 79,1 Vol.-%, Extrakt 0,43 g in 100 ccm; auf 100 l Alkohol kommen 78,5 g Gesamt-säuren als Essigsäure, 61 g flüchtige Säuren, 366,5 g Ester als Äthylacetat, 98,5 g höhere Alkohole als Amylalkohol, 4,5 g Furfurol, 15,3 g Aldehyd.

C. Mai.

**A. Gardrat. Über Branntweine und Sprite.** (Le Monit. scientifique 22, 145—150, März 1908.) Häufige Differenzen in den Analysenresultaten von Branntweinen bei Untersuchung seitens verschiedener Laboratorien veranlaßten Verf., eine Anzahl völlig gleicher Branntweine in vier hervorragenden Laboratorien nach den üblichen Methoden untersuchen zu lassen. Die Untersuchungsergebnisse — es wurden bestimmt Säure, Aldehyd, Furfurol, Ester und höhere Alkohole — gehen so weit auseinander, daß die Methoden für völlig unzureichend erklärt werden müssen. Einigermaßen stimmen noch Estergehalt und Säuregehalt überein, die größten Unterschiede ergeben sich für Furfurol und Aldehyd.

Verf. Versuche sollen einen Beitrag zur Erkenntnis der Fehlerquellen für diese Methoden erbringen. Bezuglich des Estergehaltes ließ sich zeigen, daß beim Verdünnen mit Wasser an der Luft so beträchtliche Verflüchtigungen von Estern schon in so kurzer Zeit eintreten, daß zufällige Verschiedenheiten in der Arbeitsweise nach dieser Richtung hin große Analysendifferenzen erklären können. Die Esterverflüchtigung ist umso stärker, je höher der Estergehalt und je stärker der Verdünnungsgrad. Oxydation oder Säurebildung spielt für die Analyse keine merkbare Rolle. Die Unsicherheit bezüglich der höheren Alkohole liegt zum Teil in der Ungleichartigkeit des Vergleichsmaterials begründet. Der als solches verwendete Isobutylalkohol verschiedener Herkunft ergab vollkommen verschiedene Werte, die fraktionierte Destillation einer als reiner Isobutylalkohol bezeichneten Probe ergab untereinander verschiedene Fraktionen. Nach dieser Richtung hin werden weitere Untersuchungen in Aussicht gestellt. Ebenso wie die Analysenergebnisse schwanken, so zeigen auch die Begutachtungen ein und desselben Brannt-

weins durch verschiedene Chemiker große Unterschiede. Verf. warnt davor, die Analyse zur Grundlage der Bewertung zu machen, da häufig gerade sehr gute Branntweine abnorme Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile untereinander zeigen, die Bewertung nach Geschmack und Geruch ist für den Destillateur viel wertvoller als die nach der Analyse.

Mohr.

**Hans Kreis. Beitrag zur Untersuchung der Trinkbranntweine.** (Chem.-Ztg. 31, 999—1001. 5./10. 1907. Basel.)

Zur Beurteilung der Branntweine ist die Bestimmung der höheren Alkohole maßgebend. Diese erfolgt unter Benutzung der Reaktion nach Komarowsky auf colorimetrischem Wege. Eine genügende Menge Branntwein wird mit 5% Natronhydrat in 40%iger wässriger Lösung eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht und dann bis auf einen kleinen Rest abdestilliert. Wenn ein extraktreicher Branntwein vorliegt, hat dieser Operation eine Destillation vorauszugehen. 5 ccm des genau auf 30 Vol.-% eingestellten Destillates werden in einem Stöpselzylinder mit 0,5 ccm einer frischbereiteten 1%igen alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd und 10 ccm Schwefelsäure versetzt und nach dem Umschütteln bis zum Erkalten verschlossen stehen gelassen. Die colorimetrische Vergleichung hat mit Lösungen von bekanntem Gehalt an höheren Alkoholen zu erfolgen, die aus Branntwein der gleichen Art nach vorstehendem Verfahren hergestellt wurden. Bei Serienuntersuchungen kann man sich damit begnügen, die Destillate mit einer Vergleichslösung darauf zu prüfen, ob sie mehr oder weniger als 1 Vol.-% höhere Alkohole enthalten.

C. Mai.

**O. Mezger. Über alkoholfreie Getränke.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 14—19. 1./1. 1908. Stuttgart.)

Vgl. diese Z. 20, 2116 (1907).

C. Mai.

**W. L. Dubois. Die Walkerdenprobe auf Caramel in Essig.** (J. Am. Chem. Soc. 29, 75—77. Januar 1907. [27./10. 1906.].)

Zum Nachweis von Caramel in Essig, namentlich Obstessig, werden 50 ccm der Probe mit 25 g Walkerde geschüttelt, nach halbstündigem Stehen filtriert und die Farbe des Filtrates colorimetrisch mit dem unbehandelten Essig verglichen. Wie aus den mitgeteilten Untersuchungsergebnissen hervorgeht, ist das Verfahren jedoch wegen der verschiedenen Wirksamkeit der Walkerde nicht empfehlenswert und höchstens als Vorprobe brauchbar.

C. Mai.

**Ernst Beckmann. Anwendung der Kryoskopie zur Beurteilung von Gewürzen und anderen Drogen.** (Ar. d. Pharmacie 245, 211—234. 7./5. [21./3.] 1907. Leipzig.)

Durch Ausziehen von Gewürzen mit Äthylenbromid, entweder direkt oder nach vorhergehender Destillation mit überhitzen Wasserdampf und Ausschütteln des Destillates mit Äthylenbromid, läßt sich die Menge des vorhandenen ätherischen Öles durch Ermittlung des Gefrierpunktes des Auszuges in einem durch Abbildung erläuterten Apparate mit an nähernder Genauigkeit bestimmen. Das Verfahren ist auch zur Bestimmung des Fettes in Kakao, anderen fetthaltigen Samen, Milch, Käse und Backwerk geeignet.

C. Mai.

**F. Härtel. Untersuchung und Beurteilung von gemahlenem, schwarzem Pfeffer.** (Z. Unters. Nahr. u. Genußm. **13**, 665—675. 1./6. 1907. Leipzig.)

Die Eigenschaft der Pfefferschalen und der sogen. tauben Körner, sehr arm an Stärke zu sein, wird zu ihrem Nachweis im Pfefferpulver benutzt, indem die Stärke mit Diastase in Zucker übergeführt und dieser bestimmt wird. Unter „Glykosenwert“ wird die auf diese Weise in 100 g Substanz gefundene Menge Glykose verstanden; er betrug bei Pfefferköpfen 11,4, Stielen 7,95, Schalen 2,12—23,70, bei selbstgemahlenem, schwarzem Pfeffer 39,97—42,15. Bei der Beurteilung von gemahlenem Pfeffer erscheint ein Glykosenwert von 30 als untere Grenze gerechtfertigt; Sorten mit niedrigeren Werten sind zu beanstanden. Der Gehalt an Rohfaser schwankt bei normalen Pfeffersorten zwischen 11—16%, der von Abfällen zwischen 19—30%. *C. Mai.*

**F. Härtel und R. Will. Untersuchung und Beurteilung von Pfeffer.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **14**, 567—579. 1./11. 1907. Leipzig.)

Eine Handelsware ist für gewöhnlich um so besser, je höher das Körnergewicht, und je niedriger der Gehalt an tauben Körnern ist. Zur Beurteilung von gemahlenem Pfeffer im allgemeinen können die Bestimmungen von Asche, Sand, Glykosenwert, Rohfaser, ätherischem Öl, Piperin und die mikroskopische Prüfung herangezogen werden. Außer den jetzt selten gewordenen fremden Zusätzen kommen als Fälschung hauptsächlich taube Körner und Pfefferschalen in Betracht. Letztere haben einen bedeutend geringeren Gehalt an Piperin und ätherischem Öl als der schlechteste schwarze Pfeffer. Zum Nachweise von Schalen geben keine Anhaltspunkte die Werte für Wasser, Asche, Harz, ätherisches Öl und Piperin; sichere Anhaltspunkte dagegen Rohfaser und Glykosenwert. Als mit Schalen gefälscht zu beanstanden ist ein schwarzer Pfeffer, der einen Glykosenwert unter 30 und einen Rohfasergehalt über 17% hat. Zur Bestimmung des ätherischen Öles ist das Verfahren nach C. M a n n , des Piperins das nach G u n n i n g - A r n o l d zu empfehlen. Die für Pfeffer von den Vereinbarungen angegebene Höchstzahl für Asche von 7% ist zu hoch und auf mindestens 6,5% herabzusetzen. *C. Mai.*

**Richard Windisch. Beiträge zur Kenntnis des Aschengehaltes des Paprika.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 389—397. 1./4. 1907. Keszthely.)

Bestimmt wurde der Aschengehalt von 20 Paprikaproben von zweifeloser Reinheit. Aus den Untersuchungsergebnissen geht hervor, daß reine, aus den Fruchtschalen, Samen und Samenträgern gemahlene Paprikamuster 7—8% Asche enthalten. Der Aschengehalt der Kelche und Stengel der Paprikafrüchte betrug 10,71—14,12%. *C. Mai.*

**Rich. Krzí'an. Beitrag zur Beurteilung von Paprika.** (Z. öff. Chem. **13**, 161—165. 15./5. [8./5.] 1907. Prag.)

Es wird gezeigt, daß man durch Behandeln mit Alkohol dem Paprikapulver die Schärfe ganz oder teilweise entziehen kann, ohne daß Aroma oder Farbe verloren gehen. *C. Mai.*

**A. Nestler. Über sogen. capsaicinfreien Paprika.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 739—744. 15./6. 1907. Prag.)

Durch flüchtiges Behandeln von Paprika mit Alkohol kann diesem so viel Capsaicin entzogen werden,

daß er fast geschmacklos wird, ohne seine Farbe und seinen Geruch einzubüßen. Das ausgezogene Capsaicin dient wahrscheinlich zur Herstellung sogen. Verstärkungssessenzen, der extrahierte Paprika zum Verfälschen von normalem Paprika. *C. Mai.*

**Kayser. Bestimmung des Gehaltes an Farbstoffen im Safran.** (Z. öff. Chem. **13**, 423—424. 30./11. 1907. Nürnberg.)

Verf. hält das colorimetrische Verfahren nach D o w z a r d (Pharmaceutical J. **4**, 443 [1898]) zur Farbstoffbestimmung im Safran für unbrauchbar, da nach seinen Erfahrungen Abweichungen bis 40% des Crocinegehaltes dabei auftreten. *C. Mai.*

**R. Reich. Ingwer und extrahierter Ingwer.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **14**, 549—567. 1./11. 1907. Leipzig.)

Zur Prüfung und Beurteilung des Ingwerpulvers sind zu bestimmen: Flüchtiges und nichtflüchtiges Ätherextrakt, Alkoholextrakt, desgl. nach der Ätherextraktion, Petroläther- und Methylalkoholextrakt, Asche, Sand, wasserlösliche und -unlösliche sandfreie Asche. Mit Hilfe dieser Werte können die einzelnen unverfälschten Ingwersorten unterschieden und Zusätze von extrahiertem Ingwer und fettem Öl erkannt werden. Der Gehalt an Gewürzbestandteilen ist bei den einzelnen Ingwersorten verschieden groß. Durch unzweckmäßiges Lagern und Aufbewahren treten in kurzer Zeit wesentliche Verluste an ätherischem Öl ein. Die untersuchten Cochin-, Japan- und Afrikaingwer hatten einen Aschengehalt unter 8 und Sandgehalt unter 3%. Bei Bengalgingwer wurden die Zahlen der Vereinbarungen für Asche und Sand überschritten. Cochin- und Japaningwer kommen in gekalktem Zustande im Handel vor, und zwar sind erstere mit Gips, letztere mit Calciumcarbonat überzogen. *C. Mai.*

**K. Wimmer. Coffeinfreier Kaffee.** (Z. öff. Chem. **13**, 436—440. 30./11. 1907. Bremen.)

Verf. macht unbestimmte Andeutungen über das von einer Bremer Fabrik angewandte Verfahren, wonach den ganzen Kaffeebohnen nach einer Vorbehandlung, die den Zweck hat, die Coffeinsalze zu zerlegen, das Coffein durch flüchtige Lösungsmittel bis auf 0,1 oder 0,2% entzogen wird. *C. Mai.*

**A. Beitter. Enriko, ein neues Kaffeeersatzmittel.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **15**, 21—22. 1./1. 1908. Göppingen.)

Das von Heinr. Frank Söhne in Ludwigshafen hergestellte Kaffeeersatzmittel Enriko läßt mikroskopisch Cerealien- und Cichorienwurzelbestandteile erkennen. Es enthält: Wasser 9,1, Stickstoff 1,218, Fett 3,12, Zucker 18,4, stickstofffreie Extraktstoffe 50,52, Rohfaser 7,72, Asche 3,53%. *C. Mai.*

**O. Sachs. Über die in der Schokoladefabrikation als Ersatzmittel für Kakaobutter benutzten Pflanzenfette und Fettgemische.** (Chem. Revue **15**, 9, [1908].)

In der Schokoladefabrikation hat sich die Verwendung billigerer fremder Fette, als es die Kakaobutter ist, zu geringeren Schokoladesorten großen Eingang verschafft. Unter den Fremdfetten haben wir zu unterscheiden: 1. Die einheitlichen Fette (Dikafett oder Gabonfett, Tengkawangfett oder Borneotalg, Ilipefett). 2. Die durch Abpressen aus den Fettgruppen der Cocos-Gruppe gewonnenen Ersatzstoffe (Cocos-

stearin auch Stearolaurin genannt), Palmkernstearin oder Kernölkstein. 3. Fettgemische. Verf. bespricht die einzelnen Fette ihrer Herkunft und Zusammensetzung nach und gibt eine Übersicht der Konstanten.

Nn.

**P. Welmans. Kakao.** (Pharm. Ztg. 52, 891—892. 23./10. 1907. Köln.)

Es ist nicht ganz zutreffend, die von H. Matthies und Fr. Müller<sup>1)</sup> empfohlene Bestimmung der löslichen Kieselsäure in der Kakaoasche als ein „neues“ Hilfsmittel zur Beurteilung eines Schalenzusatzes zu den Bohnen zu bezeichnen, das Prioritätsrecht kommt vielmehr Verfs. verstorbem Mitarbeiter Paul Zipperer<sup>2)</sup> zu. Ferner gibt Verf. das Eintreten erstgenannter Autoren für die Bezeichnung eines Kakao mit weniger als 25% Fett als Normalware, wie die Behauptung derselben, daß durch den zur Fettabpressung bis auf 13—15% nötigen hohen Druck die Kakaomasse in Aroma und Geschmack keine Einbuße erleide, Veranlassung diese Frage vom Standpunkte des Praktikers zu beleuchten. Verf. weist darauf hin, daß vor allem der Kakao butter das feine Aroma zukommt und schreibt diesen Aromastoffen folgende Eigenschaften zu: 1. Sie verleihen fettreichen Schokoladen einen erhöhten Wohlgeschmack. 2. Sie besitzen durch ihre anregende Wirkung die größte Bedeutung für den menschlichen Organismus. 3. Sie schützen die Kakao butter vor Verderben. Je mehr also von diesen Anregungsstoffen aus dem Kakao entfernt werden, um so mehr sinkt sein Wert als Nahrungs- und Genußmittel, und es ist daher der Standpunkt, den die freie Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker in der Frage der Kakao butterentziehung eingenommen hat — nämlich dahin zu wirken, daß dieselbe nicht beliebig weit getrieben werden kann — leicht verständlich. Im übrigen gab nicht der Wunsch nach einem leichter verdaulichen, sondern nur bequemer dispensierbaren Kakao die Veranlassung zur Erfindung eines fettarmen Kakao von 10 bis 11% Fett. Es wird aber bereits ein leichtes Abmessen des Kakao mittels Löffels schon bei einem solchen mit einem Entzug von 35% des Gesamtgewichtes des Kakao erreicht, einem Kakao also, der noch 30% Kakao butter enthält. Und es werden die sog. Chocolats fondants, zarte leichtschmelzende Schokoladen, deshalb vom Publikum bevorzugt, weil ihr Wohlgeschmack durch einen großen Kakao butterzusatz gesteigert wurde; stark entfetteter Puder-kakao ist aber geschmacklich nicht viel mehr als „Kakao kleie“.

Fr.

**Ludwig Weil. Über Kakao.** (Pharm. Ztg. 52, 913 bis 914. 30. 10. 1907. Straßburg.)

Die Zeilen des Verf. richten sich gegen die P. Welmansche Ansicht (Pharm. Ztg. 1907, Nr. 85), daß 30—35% fetthaltiger Kakao dem weniger fettreichen vorzuziehen sei. Verf. tritt für fettarme Kakao ein. Die Stützpunkte der Welmanschen Thesen über die Kakao butter als Träger des

Aromas wie über die Bezeichnung eines 15% fetthaltigen Kakao als Kakao kleie hält er nicht für beweiskräftig. Schließlich erinnert er daran, daß zur diesjährigen Versammlung des Verbandes Deutscher Schokoladenfabrikanten im September niemand die Festlegung eines Mindestfettgehaltes des Kakao verlangt hat.

Fr.

**Fritz Müller. Über Kakao.** (Pharm. Ztg. 53, 57—58. 18./1. 1908. Basel u. St. Ludwig i. E.)

Verf. glaubt mit Sicherheit voraussagen zu können, daß der nach besonderem Verfahren stark entfettete Kakao (ca. 15% Fettgehalt) ebenso seine Existenzberechtigung hat, wie der auf ca. 25—30% entfettete, und daß die Kakao fettfrage zu einer rein wirtschaftlichen wird. Lediglich wirtschaftliche Interessen bilden nach ihm den Ausgangspunkt des Streites in der Kakaoangelegenheit. Der Antrag der Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker vom Jahre 1905: „Kakao mit weniger als 25% Fett ist keine Normalware mehr“, ist nach Verf. nicht ohne weiteres auch auf den Kakao übertragbar, der nach besonderem patentierten Verfahren durch wiederholtes, abwechselndes Abpressen und Pulverisieren mit eigens dazu gebauten Maschinen gewonnen wird. — 1906 wurde von erwähnter Vereinigung von der Festsetzung einer Grenzzahl für den Fettgehalt des Kakao-pulvers Abstand genommen. Verf. wendet sich danach gegen die Ausführungen von P. Welmans - Köln in einer Arbeit „Kakao“ in Nr. 85 der Pharm. Ztg., 1907. Nicht der abgepreßten Kakao butter selbst, sondern den Zutaten komme das Aroma zu. Letzteres, wie auch die Stoffe, welche die anregende Wirkung auf den menschlichen Organismus ausüben, sind nach Verf. in der fettfreien Kakaomasse zu suchen. Die Bezeichnung Kakao kleie ist nach Verf. selbst „geschmacklich“ für stark entfetteten Kakao unzutreffend. Verf. hält sonach die von P. Welmans gegen den fettarmen Kakao erhobenen Einwände für unhaltbar. Schließlich weist er noch die P. Welmansche Auffassung über das Prioritätsrecht des Verfahrens zur Beurteilung eines Schalenzusatzes zu Kakao nach dem Kieselsäuregehalte zurück.

Fr.

**Victor Genin. Untersuchungen von Kakaomassen.**

(Rev. chim. pure et appl. 10, 303—305. 15./9. 1907. Paris.)

Es wurden 22 verschiedene Kakaomassen untersucht und die Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt. Es lagen z. B. die Werte für Fett zwischen 51,7 und 56,9, Invertzucker 1,4—1,9, Gesamtasche 2,56—3,56, wasserlösliche Asche 0,75—1,35%.

C. Mai.

**Richard Böhme. Über die Fabrikation von Kakao mit bestimmtem Fettgehalt.** (Chem.-Ztg. 32, 97—99 und 110—112. 29./1. u. 1./2. 1908. Köln.)

Unter Hinweis auf eine Vereinbarung des Verbandes deutscher Schokoladenfabrikanten, wonach Kakao-pulver mit einem Fettgehalt unter 20% als solche gekennzeichnet und entsprechend billiger verkauft werden sollen, zeigt Verf., daß es möglich ist, Kakao-pulver mit einem auf 1—3% genauen Fettgehalt ohne jedesmalige Untersuchung des Pulvers herzustellen, wenn nur der Fabrikant den Fettgehalt der für jede einzelne Marke zur Verwendung kommenden Kakaomasse einmal feststellen ließ und diese

<sup>1)</sup> Betrifft den Abschnitt „Kakao“, Pharm. Ztg. 51, 1907.

<sup>2)</sup> Die Schokoladenfabrikation von Dr. Paul Zipperer, II. Aufl. 1901.

Fettzahlen seiner Abpreßberechnung dann zugrunde legt. Die Festlegung einer unteren Fettgrenze von 20% für gutes Kakaopulver ist deshalb wünschenswert, weil die Gefahr der Unterschreitung einer bei 25% liegenden Fettgrenze ungleich viel größer sein würde. Um bei der Untersuchung des Kakaopulvers auf Fettgehalt vergleichbare Zahlen zu erhalten, ist ein bis in alle Einzelheiten genau festgelegtes Verfahren erforderlich.

C. Mai.

**Fritz Streitberger. Beitrag zur Bestimmung der Rohfaser in Kakao. (Apothek.-Ztg. 22, 291. 17./4. 1907. Jena.)**

Die Verfahren zur Rohfaserbestimmung nach König, Henneberg-Weender, Matthes und Müller, Ludwig wurden an einer und derselben Kakaoprobe einer vergleichenden Prüfung unterzogen, wobei sich Werte von 11,35, 7,02, 6,81 und 5,61% ergaben.

C. Mai.

**H. Matthes und F. Streitberger. Über die Zusammensetzung der Kakao-Rohfaser. (Berl. Berichte 40, 4195—4199. 26./10. [12./10.] 1907. Jena.)**

Aus je 9 g Kakaopulver wurde nach den Verfahren von Weender, J. König und dessen Abänderung von Matthes und Müller die Rohfaser dargestellt und auf ihren Stickstoffgehalt untersucht, der zu 0,0068—0,0285 g gefunden wurde. Ferner wurde festgestellt, daß Cellulose durch ammoniakalisches Wasserstoffsperoxyd verändert wird und einen Gewichtsverlust von 2,79—4,4% erleidet. In der Kakao-Rohfaser, die mit verdünntem Alkohol behandelt wurde, steigt der Gehalt an in Kupferoxydammoniak Löslichem auf etwa 55%. Den durch ammoniakalisches Wasserstoffsperoxyd oxydierbaren Teil der Rohfaser als „Lignin“ zu bezeichnen, ist unzulässig.

C. Mai.

**J. König. Zur Bestimmung der Rohfaser (des Kakao) und zur Trennung von Cellulose, Lignin und Cutin in derselben. (Berl. Berichte 41, 46—49. 18./1. 1908. [17./12. 1907]. Münster i.W.)**

Verf. weist die von Matthes und Streitberger (Berl. Berichte 40, 4195 [1907]) gegen das von ihm (Berl. Berichte 39, 3564 [1906]) vorgeschlagene Verfahren der Rohfaserbestimmung erhobenen Einwände scharf zurück und betont, daß das Wesen dieses Verfahrens von ihm niemals abgeändert wurde.

C. Mai.

**H. Matthes. Zur Bestimmung der Kakao-Rohfaser. (Berl. Berichte 41, 400—403. 8./2. [23./1.] 1908.)**

Verf. sieht in den Ausführungen von J. König (siehe vorstehendes Referat) keine sachliche Widerlegung der Angaben von Matthes und Streitberger (Berl. Berichte 40, 4195 [1907]) und hält daher seine Kritik des Verfahrens nach König aufrecht.

C. Mai.

**Julius Tóth. Beitrag zur Einzelbestimmung der im Tabak vorkommenden, nicht flüchtigen organischen Säuren. (Chem.-Ztg. 31, 374 [1907].)**

Verf. hat in einer früheren Arbeit die Gesamtmenge der Säuren in verschiedenen Tabaksorten durch Titration bestimmt und vergleichshalber auf Oxalsäure berechnet. Er hat nun Oxalsäure, Citronensäure und Äpfelsäure nach der Methode Schlossing einzeln bestimmt und die Werte dann auf Oxalsäure berechnet. Beide Bestimmungen ergeben Differenzen; die einzeln bestimmten, auf Oxalsäure berechneten Werte ergeben einmal mehr,

ein andermal weniger als die titrimetrisch ermittelten. Verf. führt dies auf die Unzuverlässlichkeit der Trennungsmethode zurück.

Kaselitz.

**W. H. Lindley. Bericht der Erdstromkommission.**

(J. Gasbel. u. Wasserversorg. 50, 217 [1907].) Es wird berichtet über die in der letzten Zeit in Freiburg, Erfurt, Stuttgart, Leipzig, Liegnitz, Danzig und Karlsruhe ausgeführten diesbezüglichen Arbeiten. Sie lehrten, daß die Verhältnisse in den verschiedenen Städten recht verschieden liegen, daß aber mit Nachdruck darauf hingearbeitet werden muß, daß Schutzmaßregeln im Interesse der Gas- und Wasserwerke eingeführt werden. Die Kommission hat auf Grund der neueren Erfahrungen auch neue Leitsätze aufgestellt für die Maßregeln zum Schutze der Gas- und Wasserröhren gegen schädliche Einwirkungen der Rückströme elektrischer Gleichstrombahnen, welche die Schienen als Rückleitung benutzen.

—g.

**v. Boehmer. Die Wasserversorgung des Selz-Wiesbachgebietes. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 50, 449 [1907].)**

Die eingehenden Mitteilungen beziehen sich auf das vierte der großen Gruppenwasserwerke in der Provinz Rheinhessen (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 48, 852, 1090; 49, 8, 94, 121; 50, 289), welches 18 verschiedene Gemeinden mit insgesamt etwa 16 000 Einwohnern zu versorgen hat. Besonders interessant sind auch die Mitteilungen über die geologischen Verhältnisse. Das durch die Neuanlagen erschlossene Wasser erwies sich in der allerersten Zeit relativ stark eisenhaltig. Doch ist der störende Eisengehalt, wie sich dies übrigens auch schon früher im Bodenheimer Gebiet gezeigt hatte, nach einigen Betriebsmonaten so weit verschwunden, daß eine Enteisenungsanlage nicht erforderlich war. Betreffs der Einzelheiten der Anlage muß auf das Original verwiesen werden.

—g.

**Gross. Das Wasserversorgungswesen in Württemberg. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 50, 805 [1907].)**

Die in der Abhandlung enthaltenen geschichtlichen Mitteilungen verdienen um so mehr Beachtung, als wohl Württemberg mit Recht als das Land bezeichnet werden kann, das in vorbildlicher Weise als erstes die Wasserversorgung für Landgemeinden in größerem Maßstabe eingeführt hat.

—g.

**v. Boehmer. Die Wasserversorgung des Seebachgebietes. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 50, 289 [1907].)**

Die Abhandlung, auf deren Einzelheiten hier nicht eingegangen werden kann, beansprucht insofern besonderes Interesse, als sie ausführliche Mitteilungen über eine Gruppenwasserversorgung bietet, an welcher eine große Anzahl von Gemeinden beteiligt sind, und auch das Entnahmegeriet in bezug auf seinen geologischen Aufbau und seine Grundwasser-Verhältnisse wesentliche Verschiedenheiten zeigt.

—g.

**E. Götze. Wasserversorgung von Bremen. Grundwasser in der Umgebung. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 50, 105—109, 128—137 [1907].)**

Die ausführlichen Mitteilungen über die bisherige auf geeignete Ausnutzung von Flusswasser basierende Wasserversorgung von Bremen betreffen das Versorgungsgebiet selbst, den Wasserdruck im Rohrnetz, die Hochbehälter, die Betriebsweise, die auf

dem Werek geleistete Arbeit, die nach dem dem Verf. patentierten System zur Anwendung gebrachte Doppelfiltration (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 1903, 165) und die nach amerikanischem Muster in Anwendung gebrachte Vorklärung mit schwefelsaurer Tonerde. Ferner wird über Versuche zur Erschließung von Grundwasser berichtet, welche das besondere Interesse des Chemikers ebenso in Anspruch nehmen, wie die Mitteilungen über die Doppelfiltration und die Vorklärung auf chemischem Wege. Nach Ansicht des Verf. muß das Flußwasserwerk noch lange auf voller Leistungsfähigkeit gehalten werden, auch wenn die Stadt sich entschließt, die aufgedeckten unterirdischen Schätze auszuwerten.

—g.

**Kolkwitz.** Biologie der Sickerwasserhöhlen, Quellen und Brunnen. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 50, 850 [1907].)

Verf. bespricht die wichtigsten in unterirdischen Gewässern, sowie in viel größerer Menge in offenen Kesselbrunnen und zisternenartigen Behältern vorkommenden mikroskopischen wie makroskopischen Lebewesen tierischer wie pflanzlicher Natur und weist zugleich auf deren Bedeutung für die Beurteilung des betreffenden Wassers, eventuell auch für die Veränderungen, die das Wasser durch sie erfahren kann (Eisen- und Manganabscheidungen usw.) sowie auch für die Selbstreinigung hin.

—g.

**Hugo Kühl.** Die Zählung der Bakterien. (Apothekerztg. 22, 661—663. 10./8. 1907. Berlin.)

Verf. berichtet in klarer Weise über die einfachsten und praktischsten Methoden zur Feststellung der Bakterienzahl in flüssigen Untersuchungsobjekten, Milch und Wasser, wie in festen, z. B. dem Boden. Er bespricht gleichzeitig die geeigneten Nährböden und die Einflüsse, die einer genauen Untersuchung im Wege stehen. Für Milch zieht er wegen der verflüssigenden Bakterien den Gelatinenährboden stets Agar vor. Für die Bestimmung der Bakterienzahl in festen Gegenständen, Erde, Kot usw. hält er die Thiele'sche<sup>1)</sup> Methode für die genaueste aber auch umständlichste. Verfs. angeführten Versuche zeigen, daß man bei Bakterienzählungen den Nährboden sehr zu berücksichtigen hat. Fr.

**Hugo Kühl.** Die bakteriologische Untersuchung des Wassers. (Apothekerztg. 23, 62—63. 22./1. 1908. Berlin.)

Verf. bespricht den Nachweis von Typhusbazillen, Choleravibionen und Tuberkelbazillen in Trink- und Abwässern. Er gedenkt ferner des Bacterium Coli, wie der Denitrifikations-, Gärungs- und Fäulnisbakterien.

Fr.

**R. Woy.** Kritische Besprechung der Erfahrungen mit der Breslauer Grundwasserversorgung. (Z. öff. Chem. 13, 401—411. 15./11. 1907. Breslau.)

Verf. stimmt im allgemeinen der Lührig'schen Theorie über die Ursachen der Breslauer Trinkwasserverschlechterung im Jahre 1905 zu, nur bezüglich der Umwandlung des Ferrosulfates in Bicarbonat vertritt er eine andere Ansicht. Aus seinen diesbezüglichen Versuchen geht hervor, daß sich Ferrosulfat in saurer oder neutraler Lösung nicht verändert, dagegen in Gegenwart von Alkalien und Erdalkalien unter sofortiger Absättigung der Schwei-

felsäure in Eisenoxydul zerfällt, wobei letzteres bei Gegenwart von Luft sofort in Oxyd übergeht. Diese Umwandlung geht aber nur sehr langsam vor sich und braucht selbst unter den günstigsten Bedingungen mehrere Tage. Ferrobicarbonat entsteht aber nur bei völligem Luftabschluß und bei großem Kohlensäureüberschüß. Die aus Bicarbonat freiwerdende Kohlensäure genügt zur Bildung von Ferrobicarbonat, wenigstens unter gewöhnlichem Drucke nicht. Im übrigen betont Verf. das völlige Versagen der hygienischen Sachverständigen bei der Einrichtung der Breslauer Grundwasserversorgung und die Unentbehrlichkeit der chemischen Untersuchung in dieser Frage.

C. Mai.

**H. Lührig.** Über die Ursachen der Grundwasserverschlechterung in Breslau. (Z. Unters. Nahr. u. Genußm. 13, 441—483. 15./4. 1907. Breslau.)

Durch die im Grundwasser unter Luftabschluß erfolgte allmähliche Zersetzung der organischen Schlickmassen haben sich große Mengen von Eisen-sulfid gebildet. Nachdem das Wasserwerk in Betrieb gesetzt war, begann eine Absenkung des Grundwasserspiegels, wodurch die eisensulfidhaltigen Schichten dem Einfluß des Luftsauerstoffes ausgesetzt wurden, wobei große Mengen von Ferrosulfat entstanden. Die Trockenlegung großer Geländestrecken führte zur Bildung zahlreicher Trockenrisse, die der Luft ungehindert Zutritt verschafften. Bei der Überflutung des Geländes drang Wasser durch die Risse in den Boden ein, löste die neugebildeten Salze, insbesondere das Ferrosulfat und etwa schon fertig gebildetes Mangan-sulfat, reicherte sich beim weiteren Vordringen in das Erdreich mit diesen an und schob die immer mehr sich konzentrierende, durch freie Schwefelsäure saure Salzlösung vor sich her. Wo Braunstein im Boden angetroffen wurde, erfolgte glatte Lösung durch das Ferrosulfat und die Schwefelsäure zu Mangan-sulfat. Ein artesischer Einbruch tertiären Wassers hat nicht stattgefunden.

O. Mai.

**O. Smrek.** Hydrologische Untersuchung von Grundwassergebieten mit spezieller Rücksichtnahme auf diesbezügliche Untersuchungen in der Umgebung von Mannheim. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 50, 905 [1907].)

Die Arbeit verdient deswegen besondere Beachtung, weil sie auch Hinweise gibt auf die beste Ausnutzung der geologischen Verhältnisse des Versorgungsgebietes im allgemeinen, wie im speziellen, sowie auch zur Ermittlung der Schwankungen des Grundwasserspiegels und zur Bestimmung der Durchflußmenge des Grundwasserstroms.

—g.

**Verwendung von Eisenvitriol zur Wasserreinigung in den Vereinigten Staaten von Amerika.** (Seifenfabrikant 27, 783. [1907].)

Die Reinigungswässer von der Herstellung von Draht und Drahtwaren, die Eisen- und Kupfersalze in Mengen von jährlich ca. 25 000 t wegführten, sind von der Am. Steel and Wire Co. nunmehr zur Wiedergewinnung der Salze verwendet, die wiederum in großem Maßstabe zur Wasserreinigung gebraucht werden. Der Reinigungsprozeß vollzieht sich in der Weise, daß das zu filtrierende Wasser in große Bassins gepumpt wird, wo es an der Eintrittsstelle zunächst mit Kalkmilch zusammentrifft. Man beobachtet sofort eine Gerinnung. An der Stelle,

<sup>1)</sup> Zentralbl. f. Bakt. II, 11, 251.

wo der Niederschlag zu schwinden beginnt, wird Eisenvitriol zugesetzt; bevor dann das Wasser die Sandfilter erreicht, kommt das Kupfersalz hinzu. Dies bewirkt in Verbindung mit dem überschüssigen Kalk die Abtötung der Mikroben. Nach dem Passieren der Sandfilter ist das Wasser zum Gebrauch geeignet. In einigen Schlachthäusern hat man mit solchen Anlagen begonnen. *Nn.*

**E. Rutsatz. Die Wasserversorgungsanlagen der Rheinischen Wasserwerksgesellschaft, insbesondere Bau und Betrieb des durch Sauggas angetriebenen Wasserwerkes Westhorn b. Köln.** (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 50, 1083—1087; 1100—1106; 1119—1122 [1907].)

Die umfangreiche Abhandlung bietet für den Spezialisten eine große Menge schätzbarer Details. Es sei auch besonders auf die auch weitere Kreise interessierenden Mitteilungen über Einrichtung und Funktionierung einer größeren Sauggeneratoranlage mit je zwei Generatoren, Staubfängern, Skrubbern, Kondensatoren, Sägemehlreinigern und Gaskesseln hingewiesen. Die Apparate bilden zwei getrennte Systeme, die aber wechselseitig auf die Motore geschaltet werden können. Das Anlassen der Motore geschieht mittels Druckluft, welche durch den Kompressor erzeugt und in zwei schmiedeeisernen, im Maschinenkeller untergebrachten Luftdruckbehältern aufgespeichert wird. —*g.*

**E. J. Köhler. Reinigung von Oberflächenwasser durch Filtration, Lüftung und Durchlichtung nach dem Verfahren von Puech.** (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 50, 282 [1907].)

Das Verfahren ist zur Reinigung stark verunreinigten Flußwassers in Paris mehrfach mit Erfolg angewendet worden. Das Rohwasser hat erst eine Reihe Grob- und Vorfilter zu passieren, welche treppenförmig hintereinander angelegt und mit Kaskaden und Überläufen ausgestattet sind, um eben im Wasser eine innige Berührung mit Luft und eine genügende Durchlichtung zu ermöglichen. Den zuletzt angeordneten Feinfiltern bleibt dann im wesentlichen nur die Aufgabe, die Entkeimung zu vervollständigen und die letzten Suspensionen zu entfernen. Verf. gibt zugleich eine genaue Beschreibung der im Betriebe erprobten Anlage. —*g.*

**Renk. Über die Gewinnung einwandfreier Proben für die hygienische Prüfung von Trinkwasser.** (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 50, 997 [1907].)

Verf. spricht zum Thema im allgemeinen und im speziellen hinsichtlich Probeentnahme von Wasser aus Bohrlöchern, aus Brunnen unter verschiedenen Verhältnissen, aus Schrotten, aus Schürfgräben, sowie auch zur Ermittlung der Fähigkeit eines Wassers, aus Bleiröhren Blei aufzunehmen. —*g.*

**F. Hundeshagen. Vorschläge zu einer praktischeren Fassung der Ergebnisse von technischen Wasseranalysen und rationelle Formeln zur Bestimmung und Berechnung des jeweils zweckmäßigsten Verfahrens für die technische Reinigung der Betriebswässer.** (Z. öff. Chem. 13, 457—478. 15./12. 1907. Stuttgart.)

An Stelle der veralteten Bezeichnungen vorübergehende und bleibende Härte sollte stets Carbonat- und Nichtcarbonathärte oder für letztere eventuell „Sulchlonithärte“ angegeben werden. Neben den gewöhnlichen Gewichtszahlen oder auch an ihrer Stelle sollten von den wichtigsten Bestandteilen des

Wassers die Härteäquivalente verzeichnet werden. Es werden dann rationelle Formeln zur Bestimmung und Berechnung des jeweils zweckmäßigsten Verfahrens für die chemische Reinigung von Betriebswässern gegeben und ihre allgemeine Brauchbarkeit an praktischen Beispielen dargetan.

*C. Mai.*

**F. Schwarz. Über ein zinkhaltiges Trinkwasser.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. 14, 482—484. 1./10. [Julii] 1907. Hannover.)

Das Wasser eines Pumpbrunnens enthielt im Liter 32,4 mg Zinkoxyd. Es wurde festgestellt, daß das Wasser neben Sauerstoff viel freie Kohlensäure enthielt, die die Aufnahme von Zink aus der verzinkten Leitungsröhre, die die Verbindung der Pumpe mit dem Brunnen bildete, bewirkten. In dem Wasser gekochte Bohnen und Erbsen färbten sich lebhaft grün, und es konnte Zink darin nachgewiesen werden. Der Genuß des Wassers hatte auch Gesundheitsstörung zur Folge. Die Verwendung verzinkter Wasserleitungsrohren erscheint daher nicht unbedenklich. —*C. Mai.*

**A. Brüning. Zinkhaltige Trinkwässer.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. 14, 755—756. 15./12. 1907. Düsseldorf.)

Aus theoretischen Gründen ergibt sich, daß verzinkte Eisenrohre, abgesehen von dem Falle einer vollkommen intakten Verzinkung, so lange ein zinkhaltiges Wasser liefern müssen, als ihnen noch Zink anhaftet; erst dann kann das Eisen angegriffen werden. Eine Bildung von Zinkcarbonat aus dem Rohre selbst, analog der von Bleicarbonat auf den Bleirohren, ist ausgeschlossen. Es muß also vor der Verwendung verzinkter Eisenrohre für Wasserleitungen gewarnt werden, gleichgültig ob das betreffende Wasser kohlensäurehaltig ist oder nicht.

*C. Mai.*

**Mats Weibull. Ein manganhaltiges Wasser und eine Bildung von Braunstein bei Björnstorpe in Schweden.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. 14, 403—405. 15./9. 1907. Åkarp.)

Das untersuchte Wasser enthielt bis zu 69 mg Manganoxydul im Liter. Der Ursprung des Mangan gehaltes im Grundwasser ist auf das Vorkommen von Dioritschiefer mit einem Mangangehalt von 8,2% MnO zurückzuführen. —*C. Mai.*

**R. Hajek. Gelungene Ausscheidung der Manganverbindungen aus Tiefbrunnenwasser.** (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 50, 767 [1907].)

Verf. teilt zunächst mit, daß die von Zeit zu Zeit sich einstellenden Trübungen und Färbungen des Wassers der Wasserleitung von Arad in Ungarn auf einen Mangangehalt des Wassers zurückzuführen sind. Nachdem aber in entsprechender Weise Sorge dafür getragen war, daß das stark belüftete Wasser auch Zeit und Gelegenheit hatte, seine Oxydationsprodukte abzusetzen, ist der Übelstand gehoben. Noch schneller sei die Ausscheidung durch Zusatz von geeigneten Mengen von Kalkmilch in das belüftete Wasser zu bewirken; doch habe man zurzeit im Arader Wasserwerk davon noch abgesehen. Be treffs der Details sei auf das Original verwiesen. —*g.*

**Edmund Ernyei. Bestimmung des Mangans in Trinkwasser.** (Chem.-Ztg. 32, 41—42. 11./1. 1908. Budapest.)

100 ccm des gegebenenfalls mit Zinkoxyd vom

Eisen befreiten Wassers werden im Kolben mit etwa 5 ccm 30%iger Schwefelsäure, dann mit etwas mehr Silbersulfatlösung, als zur Ausfällung des Chlors erforderlich ist, und darauf mit 1—2 g Kaliumpersulfat versetzt, 20 Min. lang gekocht, mit destilliertem Wasser ergänzt und nach Zugabe von Kaliumjodid und Stärkelösung mit  $1/100$ -n. Natriumthiosulfatlösung titriert. Das erforderliche Kaliumpersulfat muß ammoniakfrei sein, was bei dem käuflichen Präparat nicht der Fall ist. Zur Reinigung wurdeh 150 g des letzteren mit 15 g Ätzkali in 1 l Wasser bei  $60^{\circ}$  gelöst, die durch Watte filtrierte Lösung abgekühlt und die Krystalle nach dem Abspülen mit wenig Wasser bei Zimmertemperatur getrocknet.

C. Mai.

**Mertens. Mitteilungen über Verhalten von stark eisenhaltigem Wasser zu dunkelbraun gefärbtem Tiefenwasser.** (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 50, 787 [1907].)

Die Mitteilungen beziehen sich auf verschiedene Versuche, welche unternommen wurden, um den in Posen und Umgebung reichlich fließenden tieferen Grundwasserstrom, dessen Wasser allerdings jedenfalls von Huminstoffen dunkelbraun gefärbt ist, zur Trinkwasserversorgung heranziehen zu können. Es zeigte sich u. a., daß ein brauchbares farbloses Wasser erhalten werden konnte, durch Mischung des braunen Wassers in geeigneter Menge mit einem anderen zur Verfügung stehenden eisenhaltigen Grundwasser, indem sich Eisen und Huminstoffe jedenfalls gegenseitig ausscheiden. Verf. hat auch bereits die Verhältnisse ausprobiert, unter denen beim Arbeiten im Großen in angedeuteter Richtung ein gutes Resultat erzielt werden kann, und hält es nicht für ausgeschlossen, daß huminstoffhaltige Wässer überhaupt zu einer billigen Fällung des häufig in Grundwässern enthaltenen Eisens und Mangans, vielleicht auch zur Herabsetzung der Härte benutzt werden können. Weiter bespricht Verf. die Enteisenung von Wasser mittels Zentrifugen unter gleichzeitiger Benutzung eines von ihm näher beschriebenen Schnellfilters.

—g.

**Wernicke und Weldert. Untersuchungen über das von Wernicke angegebene Verfahren der gegenseitigen Enteisenung und Entbräunung von eisenhaltigen und durch Huminstoffe braun gefärbten Grundwässern.** (Sonderabdruck aus: Mitteilungen aus der Königl. Prüfungsanstalt für Wasserversorg. u. Abwasserbeseitig. zu Berlin 1907, Heft 8.)

Der Stadt Posen stehen für Zwecke der Wasserversorgung ein hartes und sehr eisenreiches oberflächliches Grundwasser und ein durch Huminsäureverbindungen braun gefärbtes Tiefengrundwasser zur Verfügung. Die Versuche, das letztere zur zentralen Wasserversorgung der Stadt Posen mit heranzuziehen, sind schon älteren Datums, und es ist auch schon seit den neunziger Jahren bekannt, daß Entfärbung desselben möglich ist, wenn man den elektrischen Strom an Eisenelektroden hindurchleitet, desgleichen durch Zusatz von Kalk, Tonerdesalzen usw. Im Jahre 1906 zeigte Mertens, der Direktor des Posener Wasserwerkes, daß bei einfacher Vermischung des oberflächlichen, stark eisenhaltigen Grundwassers mit dem die Huminstoffe führenden braunen Tie-

fengrundwasser Eisenabscheidung unter gleichzeitiger Entfärbung eintritt, und daß unter bestimmten Verhältnissen beide Wasser sich gegenseitig derartig reinigen, daß ein brauchbares Genuss- und Gebrauchswasser resultiert. Nach Verff., welche mit der wissenschaftlichen Aufklärung der gemachten Beobachtungen beauftragt wurden, ist die die Braunkärbung des Wassers bewirkende organische Substanz in kolloidaler Lösung vorhanden, und zwar beträgt die Menge des im Wasser vorhandenen Kolloids etwa 60 mg pro Liter. Beim Zusammentreffen mit dem eisenhaltigen Wasser, in welchem nach Luftzuführung ein Teil des Eisens schon als kolloidales Eisenhydroxyd vorhanden ist, erfolge dann die gegenseitige Ausfällung beider kolloidal gelöster Substanzen. Das braune Grundwasser hält sich jahrelang ohne Veränderung und reagiert dann immer noch auf geeignetes eisenhaltiges Grundwasser in der oben beschriebenen Weise. Verf. hat auch mit Erfolg versucht, die Umsetzung und Entfärbung des braunen Wassers durch künstlich bereitete Lösungen zu bewirken. Es ist ferner, insbesondere von Lührig und Blasky die Entfernung von Mangansalzen aus Wässern durchgeführt worden, welche außer Mangan noch Eisen, entweder als Ferrosalz oder in kolloidaler Form gelöst enthalten, und zwar sowohl mit natürlichem Posener Tiefgrundwasser als auch bei Anwendung eines in bestimmter Weise erhaltenen wässrigen Auszuges aus Braunkohle. Das gleiche Verhalten wie die Braunkohlenextrakte zeigten auch manche Torfauszüge, jedoch bei weitem nicht alle. Die bisherigen im Großen in Posen vorgenommenen Filtrationsversuche haben ergeben, daß eine sofortige Filtration nach Mischung der beiden dort zur Verfügung stehenden Grundwassersorten nach Mischung der beiden Wässer durch Schnellfilter ein gutes Resultat gibt.

—g.

**L. Darapsky. Enteisenung von Grundwasser nach dem Verfahren von Deseniss und Jacobi.** (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 50, 1160 [1907].)

Dasselbe beruht im wesentlichen darauf, daß ein reichlich bemessener Luftstrom zugleich mit dem Wasser das Filter passiert und auf diesem Wege das darin gelöste Eisen gleichzeitig oxydiert und als Ocker darin zurückgehalten wird. Trotzdem das Luftquantum dabei viel mehr beträgt als das zur Oxydation überhaupt erforderliche (das Volumen der Luft soll dem des Wassers mindestens gleich sein), vereinfacht sich die Anordnung in jeder Weise, indem einmal der Belüftungsapparat wegfällt, und weiter der Filterraum nicht mehr im Verhältnis der dargebotenen Fläche, sondern mit seinem Gesamtinhalt wirkt, gleichgültig in welcher Ausdehnung dieser dem eintretenden Wasserströme dargeboten wird. Es handelt sich dabei um eine Kontaktwirkung, die unabhängig von der Natur des Materials ist und nur durch die Häufigkeit der Berührung reguliert wird. Diesem letzteren Zwecke dient eben der Luftüberschuß, und die Enteisenung tritt um so schneller ein, je feiner das Filtermaterial, und je größer die mitgeführte Luftmenge ist. Betreffs der Einzelheiten muß auf die ausführliche Originalabhandlung und die ihr beigegebenen Zeichnungen verwiesen werden. —g.

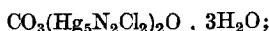
**C. Guldensteden-Egeling. Die colorimetrische Bestimmung von Blei in Trinkwasser.** (Apotheker-Ztg. 22, 275. 10./4. 1907. Berlin. Nach Pharm. Weekbl. 1907, Nr. 13.)

Zur Bestimmung des Bleies im Trinkwasser gibt man zu 100 ccm in einem Glaszyylinder einen Tropfen Essigsäure, einen Tropfen Kaliumchromat-Lösung (1 = 10) und röhrt gut um. Bei Gegenwart von Blei entsteht dann je nach der Menge desselben eine mehr oder weniger starke Trübung, entweder sofort oder nach einigen Augenblicken. Nach einiger Übung weiß man ungefähr, wieviel Kubikzentimeter der Kontrollflüssigkeit man zu 100 ccm verdünnen muß, um eine Trübung von gleicher Stärke zu erhalten. Ein Unterschied in der Stärke der Trübung ist am besten bei Flüssigkeiten mit 0,5 bis 1 mg Blei pro Liter nach etwa halbstündiger Einwirkung des Reagens wahrzunehmen. Bei höherem Gehalt muß das Wasser verdünnt werden, bei niedrigerem nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure durch Abdampfen konzentriert werden. — Eisen, Kupfer und Zinn stören nicht. Die beschriebene Reaktion mit Kaliumchromat ist wohl bequemer als die mit Schwefelwasserstoff, aber weniger empfindlich. Die Chromattrübung ist in Glaszylin dern auf schwarzer Unterlage zu beobachten.

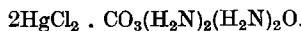
Fr.

**A. Buisson. Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks im Trinkwasser.** (Pharm. Ztg. 52, 301. 10./4. 1907. Berlin. J. d. pharm. et chim. 25, 7. 1907.)

Das neue Verfahren beruht im Prinzip darauf, daß Natriumcarbonat aus der Lösung von Quecksilberchlorid und eines Ammoniumsalzes einen Niederschlag fällt. Der Vorgang ist folgender:  $4\text{NH}_4\text{Cl} + 10\text{HgCl}_2 + 10\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_3(\text{Hg}_5\text{N}_2\text{Cl}_2)_2\text{O} + 20\text{NaCl} + 9\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Als Zwischenprodukt entsteht dabei eine Verbindung  $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{HgO}$ , die in der Reaktionsmischung löslich ist, sich mit dem Chlorammonium vereinigt und erst aus dieser Verbindung durch Soda gefällt wird, und zwar als



durch Trocknen bei  $100^\circ$  färbt sich dieser Niederschlag gelb und zeigt dann die Zusammensetzung



Bei Ammoniakmengen oberhalb 1 mg soll das Verfahren, welches nachher beschrieben ist, sehr genaue Zahlen ergeben.

Fr.

**A. J. J. Vandevelde und F. Leperre. Über die Selbstreinigung der Flusswässer.** (Bll. Soc. chim. Paris 20, 343—347. Oktober 1906. Gent.)

Die Mitteilungen enthalten die Untersuchungsergebnisse des Flusswassers von Gent. Es geht daraus hervor, daß das Wasser vor seinem Eintritt in die Stadt unreiner ist, als nach seinem Austritt.

C. Mai.

**F. Ehrlich und Kolkwitz. Chemisch-biologische Untersuchungen der Elbe und Saale.** (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 57, 478—571. Oktober 1907. Berlin.)

Die Untersuchungen, an denen das Institut für Zuckerindustrie sowie die Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung beteiligt waren, wurden veranlaßt durch ein Gutachten der Direktion der Hamburger Wasserwerke,

nach welchem die zeitweise auftretenden unangenehmen Geruchs- und Geschmacksveränderungen des Elbwassers nur von Zuckerfabriken aus dem Magdeburgischen und dem Saalegebiete herrühren könnten. Es wurden sechs Reisen unternommen und an 14 Stellen, zwischen Schandau und Hamburg, Proben aus der Elbe, an 9 Stellen aus der Saale, von Halle an abwärts, entnommen und eingehend untersucht. Das Ergebnis der eingehend beschriebenen und tabellarisch verzeichneten Untersuchungen war zunächst die Feststellung einer deutlich wahrnehmbaren Versalzung durch die Abwässer der Salzbergwerke und Kalifabriken, gegen welche die Verschmutzungen durch organische Stoffe zurücktraten, besonders bei hohem Wasserstande. Auf einer Reise, welche bei niedrigem Wasserstande, mitten in der vollen Tätigkeit der deutschen und böhmischen Zuckerfabriken unternommen wurde, trat die Wasserverschmutzung durch Auffinden treibender Rübenreste, dumpfigen Geruch und üppige Sphärotilusflora klar zutage, und zwar von Schandau bis unterhalb Dresden, aber diese Einflüsse verwischten sich im weiteren Laufe der Elbe und ernsthafte Kalamitäten wurden überhaupt nicht beobachtet. Das Saalewasser zeigte ebenfalls an einzelnen Stellen Anzeichen der Einwirkung von Zuckerfabrikabwässern und zwar durch Bildung großer Schaumberge an den Wehren und Geruch nach Rüben. Allerdings ist dieser Geruch auch im Sommer zu konstatieren, wo die Zuckerfabriken nicht arbeiten, und röhrt wohl von sonstiger pflanzlicher Vegetation und stark humushaltigem Boden her. Die Oxydierbarkeit des Elb- und Saalewassers war zur Winterszeit, während der die Zuckerfabriken am intensivsten arbeiten, wesentlich geringer als zu anderen Zeiten, woraus zur Genüge hervorgeht, daß man den Abwässern von Zuckerfabriken nicht ohne weiteres eine Erhöhung der Oxydierbarkeit des Wassers zur Last legen kann.

pr.

**Waldeck. Berufskrankheiten der Industriearbeiter.**

(Mitt. a. d. Praxis d. Dampfk.- u. Maschinenbetr. 29, 525—526, 535—537.)

Die Mitteilungen rufen auf Berichten französischer Gewerbeinspektoren und beziehen sich auf Blei- und Quecksilbervergiftungen, Hauterkrankungen durch Kupfer, Paraffin, Kreosot, auf die sogen. lymphangite des sucries (eine Krankheit ohne ernsten Charakter, welche bei Arbeitern in Fabriken auftritt, wo die Krystallisation des Zuckers in Kesseln geschieht und die Arbeiter mit nackten Beinen in die Melassebottiche, Tröge usw. steigen mußten), Affektion durch Phosphortrisulfid (Ersatz des weißen Phosphors bei Zündhölzchen) spezielle Berufserkrankungen bei den Metalldruckern, Krankheitsfälle hervorgerufen durch sogen. Anilinrot und Hauterkrankungen durch Elektrolyse. Es wird zugleich auf die wichtigsten Schutzmaßregeln und die mit diesen gemacht Erfahrungen hingewiesen. —g.

Dasselbe. (30, 67 [1907].)

Nach spezielleren Mitteilungen über die Phosphornekrose im allgemeinen und ihre Statistik finden zunächst, die als Ersatzmittel des gewöhnlichen Phosphors „das Phosphoresquisulfid“ und das sogenannte „Sulfophosphid“, welche nach Verf. eben auch nicht ganz giftfrei herstellbar seien, Besprechung. Zum Schluß wird das Dr. Gans-

sche Zündsalzgemisch und seine Herstellung behandelt. Eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium wird zunächst teilweise mit Kupferchlorid oxydiert; nach Zusatz von Chlorbarium entsteht sodann eine weißgelbe Ausfällung von Cuprobarium-polythionat. Der gereinigte Niederschlag wird schließlich nach dem Vermischen mit den üblichen indifferenten Füllstoffen der Einwirkung von Schwefel unterworfen, wobei sich das eigentliche Zündsalz, das Sulfocuprobariumpolythionat bildet.

**H. W. Wiley.** Allgemeine Ergebnisse der Untersuchungen über die Einwirkung von schwefliger Säure und Sulfiten auf die Verdauung und die Gesundheit. (Circular Nr. 37, Bureau of Chemistry, Washington, D. C. 22/11. 1907)

Der vorliegende Bericht schließt sich an die bereits früher mitgeteilten gleichartigen Berichte des chemischen Bureaus in Washington über den Einfluß von Borsäure und -salzen bzw. von Salicylsäure und Salicylaten an (diese Z. 20, 1856 [1907]). Die Ernährungsversuche wurden auch hier mit 12 gesunden jungen Leuten in der früher angegebenen Weise ausgeführt und ergaben als Resultat eine Überarbeitung der Nieren zwecks Herausschaffung des Schwefels aus dem Organismus und infolgedessen ein ernstliches Unwohlsein der jungen Leute. Es ist demnach durchaus wünschenswert, daß der Zusatz von schwefliger Säure in irgendwelcher Form zu menschlichen Nahrungsmitteln vermieden werde.

D.

**R. E. Blouin, P. E. Archibald und J. A. Hall jun.** Die Wirkungen von Louisiana-Sirupen und Melassen auf den menschlichen Organismus. (Bll. Agricultural Experiment Station, Louisiana-Staatsuniversität, Audubon Park, 1./7. 1907.)

Von der Zuckerversuchsstation, in Verbindung mit der staatlichen Gesundheitsbehörde, ist eine Anzahl praktischer Ernährungsversuche mit in Louisiana hergestellten Sirupen und Melassen ausgeführt worden. Der Zweck der Versuche ging dahin, die Wirkungen des hohen Sulfitgehalts der Melassen usw. auf den menschlichen Organismus zu beobachten. Den im Gefängnis befindlichen Versuchspersonen (12 gesunden Negern) wurde genügende Freiheiten gestattet, um ihnen die Gefangenschaft leicht zu machen, und es wurde nur die gewohnte Arbeit von ihnen gefordert. Die Sirupe konnten sie in Verbindung mit normaler Diät zu sich nehmen, ein Zwang hierzu fand nicht statt. Durchschnittlich nahmen die Neger je 140 g Melasse zu sich (enthaltend 84—299 mg S in Form von Sulfiten). Es wurde in jedem einzelnen Falle eine Zunahme des Körpergewichts und der roten Blutkörperchen beobachtet. Das körperliche Wohlbefinden wurde in keinem Falle irgendwie beeinträchtigt.

D.

**Theodore W. Schaefer.** Die Verunreinigung der Luft unserer Städte mit Schwefeldioxyd, die Ursache von Atmungserkrankungen. (Boston Med. a. Surg. J. 47, 106—110. 25/7. 1907. Sonderabdruck.)

Besprochen werden die Gegenwart von Schwefeldioxyd in Rauch und Nebel, seine wechselnde Menge in der Atmosphäre der Städte, seine Giftwirkung auf die Atmungsorgane, die Untersuchung der Luft auf Schwefeldioxyd, dessen Erkennung und Bestimmung und die Gesetzgebung und Verhinderung der Luftverunreinigung.

C. Mai.

**Gustave M. Meyer.** Vorläufige Mitteilung über die Giftigkeit einiger Anilinfarbstoffe. J. Amer. Chem. Soc. 6, 892—909. [20./4.] 1907. Labor. für biolog. Chemie der Columbia-Universität, Neu-York.)

M. verfolgt weiter die Untersuchungen über die Giftigkeit von Anilinfarbstoffen, die zur Färbung von Nahrungsmitteln dienen (vgl. diese Z. 20, 1529 [1907]). Zunächst werden Bemerkungen über den Gebrauch von Nahrungsmittelfarben (zum Färben der Nahrungsmittel sind im allgemeinen nur sehr kleine Mengen erforderlich) und über verschiedene vorliegende (teils sich widersprechende) Befunde über die Wirkung, Giftigkeit solcher Farben gemacht. (Weyl, „The sanitary relations of the coal tar colors“; übersetzt von Lippmann [1892]. J. Frentzel, Z. Nahr.- u. Genußm. 4, 968 [1901]. Chlopin, ibid. 5, 24 [1902]; Hygien. Rundschau 13, 201 u. 253 [1903]). In vorstehender Arbeit wurden nun näher untersucht: Curcumin S, Tartrazin, Naphtholrot S, Carmoisin  $\beta$ , Naphtholgelb S, Goldorange und Ponceau 2 R. Es wurde die allgemeine Wirkung, die sie am Hunde nach Eingabe verschiedener Mengen und während ziemlich langer Perioden hervorrufen, studiert; ferner wurden die Farbstoffe im Organismus verfolgt, ihrer Isolierung aus Urin, Fäces, Galle und Milch wurde nachgegangen, Leber, Niere, Magen und Eingeweide wurden histologisch untersucht und endlich die Farbstoffe auch auf ihren Einfluß auf die peptische Verdauung in vitro geprüft (Gudemann, J. Am. Chem. Soc. 27, 1430 [1907]). Bestimmungen über die Beimengungen (Füllung) und Asche der Farben sind mit angeführt. — Die Untersuchungen führten zu folgenden Resultaten: Keiner dieser Farbstoffe wies unter den gegebenen Bedingungen irgend einen merkbaren Grad von Giftigkeit auf (höchstens in einem Falle). Die Farbstoffe wurden unverändert mit dem Kot und in geringer Menge mit dem Urin ausgeschieden. Sie wurden in der Galle aufgefunden, waren aber nicht in der Milch ausgeschieden. Die peptische Verdauung in vitro wurde durch die Farben hindernd beeinflußt; jedoch mag diese Wirkung wohl den anorganischen Beimischungen (Füllungen) zuzuschreiben sein. Die Studien werden fortgesetzt.

K. Kautzsch.

**Fr. Schäfer.** Die Verwendung von Steinkohlenteer zur Herstellung staubfreier Straßen. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 50, 1042 [1907].)

Verf. erstattet Bericht über seine auf einer Studienreise nach England gemachten diesbezüglichen Erfahrungen. In England sei die Verwendung von Teer zur Herstellung staubfreier Straßen über das Versuchsstadium hinaus entwickelt und bereits in großem Umfange praktisch durchgeführt. Sie habe sich bei richtiger Ausführung als zweckdienlich und dauernd wirksam erwiesen. Vereinzelte Mißerfolge seien auf Fehler des Materials oder der Ausführung zurückzuführen. Beide Ausführungsmethoden:

1. Oberflächenteer bestehender Straßen, sowie
2. Herstellung neuer Straßenflächen aus vorher geteertem Baumaterial vermögen nicht nur praktisch staubfrei, sondern auch wasserdichte, also schmutzfreie Straßenflächen zu schaffen. Die Kosten beider Methoden seien erschwinglich, ja sogar in Hinblick auf die viel größere Dauerhaftigkeit der Teerstraßen vielfach niedriger als die Her-

stellungs- und Instandhaltungskosten gewöhnlicher Straßen. Der gewöhnliche Steinkohlenteer sei auch das geeignete, allen anderen Staubbindern überlegene Material. —g.

**A. Brandeis. Die Hygiene in ihrer Anwendung auf gasförmige Stoffe der Industrie<sup>1)</sup>.** (Österr. Chem.-Ztg. 11, 8. [1/1. 1908].)

In der Beobachtung und Beurteilung von Vergiftungsscheinungen durch Gewerbegase hat sich eine Reihe von Widersprüchen ergeben. Der Vortr. unterscheidet zwei Gruppen von Gasen: die absolut gefährlichen und die bedingt gefährlichen. Die Repräsentanten der ersten Gruppe sind  $\text{HCy}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ . Zur zweiten Gruppe sind die Gase zu rechnen, die bei besonderer Disposition des Individuums, bei ungünstigem Verhältnis zum Sauerstoff, durch wiederholte bzw. lang andauernde Einwirkung u. ä. den Organismus schädigen. Hier sind zu nennen:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{J}$ ,  $\text{Br}$ . Der Vortr. beschäftigt sich mit den Einflüssen dieser Gase, den spezifischen Verhütungsmaßregeln und tritt für die Kenntnis der Nachweismethoden ein. Besonders verteidigt er die spektroskopische Untersuchungsart. Er bespricht dann die allgemeine Prophylaxe, betont den Nutzen einer rationellen körperlichen und hygienischen Erziehung des Arbeiters, wünscht eine selektive Aufnahme und bekämpft das Erbarbeitertum. Bei der Besprechung der Einrichtung der Gewerbeinspektoren hält es *B r a n d e i s* für notwendig, das Arbeitsgebiet der Inspektoren fachlich abzugrenzen und die technischen Funktionen von den rein hygienischen zu trennen.

*Kaselitz.*

**Fr. Schanz und K. Stockhausen. Wie schützen wir unsere Augen vor der Einwirkung der ultravioletten Strahlen unserer künstlichen Lichtquellen.** (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 50, 988 [1907].)

Verff. bestätigten durch Untersuchungen mit dem Quarzspektrophotographen, daß unsere künstlichen Lichtquellen mit wachsender Lichtstärke bzw. wachsender Temperatur immer reicher an ultravioletten Strahlen geworden sind. Diese ultravioletten Strahlen rufen nachgewiesenermaßen Reizerscheinungen am vorderen Auge hervor; es besteht aber auch die Möglichkeit, daß die Altersveränderungen der Linse (der graue Star) dadurch beschleunigt werden. Verff. haben versucht, ein Glas herzustellen, welches die ultravioletten Strahlen stärker absorbiert, als die anderen, und damit auch, wie experimentelle Untersuchungen lehrten, Erfolg gehabt. —g.

**Abwässerreinigung.** (Papierfabrikant 5, 2252—2254 [1907].)

Beschreibung eines zur Abwässerreinigung geeigneten Filters. Das Wasser strömt in einem trichterförmigen Gefäß an den Wänden nach unten und steigt in der Mitte durch eine Koksschicht wieder auf. —x.

**Rohland. Die Tone als halbdurchlässige Wände und Mittel zur Klärung von Fabrik- und Abwässern.** (Tonind.-Ztg. 31, 972—973. 9./7. 1907. Stuttgart.)

Nach den Versuchen des Verf. (Z. f. Elektrochem.

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten in der „Österr. Ges. z. Förd. d. chem. Ind.“ in Prag.

11, 28 [1905]) lassen Kaolin und magerer Ton Lösungen von Kupfersulfat, Kaliumdichromat, Eisen-saccharat, Kieselsäure und Stärke durch, während stark plastische Tone Kupfersulfat, Kaliumdichromat, Natriumchlorid und Bariumchlorid hindurchlassen, Eisensaccharat, Kieselsäure und Stärke dagegen nicht. Dies hat seinen Grund darin, daß hochplastische Tone Kolloidstoffe enthalten, die die Diffusion kolloidaler Lösungen, wie es die letzteren sind, verhindern. Diese Eigenschaft der Halbdurchlässigkeit plastischer Tone ist für agrikulturchemische Vorgänge von Bedeutung, wie Verf. (Landw. Jahrbücher 1907, 477) gezeigt hat, und gibt ihm jetzt den Gedanken, sie als Mittel zur Klärung von Abwässern zu verwenden, was in einem folgenden Artikel ausgeführt werden soll. *M. Sa:k.*

**Verfahren zur Herstellung löslicher Trockenmilch.**

(Nr. 193 264. Kl. 53e. Vom 18./5. 1904 ab. Universal Milk Powder Company Limited in London.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung löslicher Trockenmilch, dadurch gekennzeichnet, daß der Milch vor oder während des Eindampfens Kalk in Form der Kalkverbindungen der höheren Alkohole und Zuckerarten, im besonderen Calcium-saccharat, zugesetzt wird. —

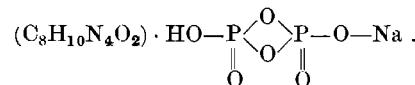
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Neutralisieren von Milch, um eine Ausscheidung des Caseins durch Milchsäure zu verhindern. Der Zusatz von freiem Kalk führt Geschmackveränderungen der Milch herbei, die durch Benutzung des vorliegenden Verfahrens fortfallen, da auch bei der Umsetzung des Calciumsaccharates als Fremdkörper nur Zucker frei wird, der nicht stört. *W.*

**Verfahren zur Herstellung von Doppelsalzen aus Coffein und metaphosphorsauren Alkalien.**

(Nr. 194 533. Kl. 12p. Vom 17./3. 1907 ab. F. Hoffmann-la Roche & Cie. in Basel.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Doppelsalzen aus Coffein und metaphosphorsauren Alkalien, darin bestehend, daß man in Alkalimetaphosphatlösungen Coffein unter gelindem Erwärmen auflöst und die Lösung, zweckmäßig im Vakuum, eindampft. —

Das Produkt besitzt wahrscheinlich die Formel



Es ist leicht wasserlöslich und beständig und besitzt vor anderen Coffeindoppelsalzen den Vorzug, daß die Wirkung des Coffeins nicht herabgesetzt ist, und daß keine Nebenwirkungen eintreten. Außerdem ist der Gehalt an Metaphosphorsäure therapeutisch wertvoll. Insbesondere üben die Salze keine Reizwirkung auf den Magen aus, fällen Eiweiß nicht und führen daher keine Verdauungsstörungen herbei. *Kn.*

**Verfahren zur Herstellung einer Seife gegen Bleivergiftung.** (Nr. 189 873. Kl. 23e. Vom 14./7. 1904 ab. Chemische Werke G. m. b. H.

[vorm. Dr. C. Zerbe] in Freiburg i. B.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung einer Seife gegen Bleivergiftung u. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß eine mit einer genügenden Menge von Schwefelalkalien versehene Seife mit Vaseline ver-

setzt und schließlich mit einem luftundurchlässigen Überzug umhüllt wird. —

Der Überzug soll eine Zersetzung des Schwefelalkalis während des Lagerns der Seife verhindern, während der Zusatz von Vaseline oder dgl. die Zersetzung durch Luftzutritt während des Gebrauches nach Möglichkeit ausschließen soll. Bei der Herstellung der Seife muß das Schwefelnatrium, da es sich mit dem Wasser zu NaSH und NaOH umsetzt, als Alkali berücksichtigt und demgemäß weniger Lauge zugesetzt werden. *Karsten.*

## I. 6. Physiologische Chemie.

### L. Marchlewski. Studien in der Chlorophyllgruppe.

(Berl. Berichte 41, 453. [22./2. 1908].)

Durch Behandlung einer Chlorophyllösung in 80%igem Alkohol mit gasförmiger Salzsäure bildet sich ein schwarzer Niederschlag, der an das Chlorophyllan von H o p p e - S e y l e r erinnert. Verf. stellt nun fest, daß das Salzsäuresediment und das von W i l l s t ä t t e r durch Einwirkung von Oxalsäure auf Chlorophyllösung erhaltene Phäophytin bezüglich ihrer Eigenschaften fast vollkommen übereinstimmen. Beide geben auch bei der Behandlung mit konz. Salzsäure Phyllocyanin und Phylloanthin. Das Chlorophyllan enthält diese beiden Abbauprodukte schon beigemischt, da es durch Säureeinwirkung bei höherer Temperatur entsteht. *Kaselitz.*

### Adolf Jolles. Über den Gesamtstoffwechsel vom chemischen Standpunkte. (Österr. Chem.-Ztg.

11, 32—38. 21./12. 1907. 1./2. 1908. Wien.)

Verf. erörtert in seinem in der Generalversammlung des Vereins österreichischer Chemiker am 21./12. 1907 gehaltenen Vortrage zunächst den durch Stoffwechselversuche ermittelten Gesamtbedarf des Körpers an Nahrung, ferner, in welcher Weise sich der Verbrauch der Kohlehydrate, Fette und des Eiweiß vollzieht, wenn der Körper sich von seinen Reservestoffen ernährt (Hungerstoffwechsel). Hierauf werden die zur Ernährung erforderlichen Gemische und ihre Ausnutzung und weiterhin die einzelnen Stufen der Verwandlung der Nahrungsstoffe im Organismus besprochen. Hierbei werden auch die im Laufe des Stoffwechsels sich bildenden, für den Organismus schädlichen Verbindungen erwähnt, wie Phenol, Kresol, Indol usw., von denen sich der Körper durch Überführung in eine unschädliche Form befreit, nämlich Paarung mit Schwefelsäure und Ausscheidung durch den Urin. Fernerhin wendet sich der Verf. zu den durch Fermente bewirkten Oxydationsprozessen, zur Glucosurie und ihren Begleiterscheinungen, zur Cystinurie, sowie endlich zu den Beziehungen der Organe zueinander. Der Aufklärung harrt noch das Verhalten des Nervensystems, durch dessen Vermittlung ein großer Teil der Genußmittel, Arzneimittel und Gifte seine Einwirkung auf den Stoffwechsel ausübt. *pr.*

### H. Lüthje. Die Eiweißsynthese im tierischen Körper.

(Pflüg. Arch. f. Physiol. 113, 547 u. Ref. Bied. Zentralbl. Agric.-Ch. 36, 177 [1907]. Erlangen.)

Von dem Gedanken ausgehend, daß Kaninchen in der Gefangenschaft vorwiegend Knollengewächse (Kartoffeln, Rüben) bekommen, in denen bis zu 50%

und mehr des Stickstoffs als Nichteiweiß vorhanden sind, wurde der Versuch gemacht, mit den stickstoffhaltigen, eiweißfreien Extraktstoffen der Kartoffel als einzigen Stickstoffträger der Nahrung bei einem Kaninchen Stickstoffgleichgewicht zu erzielen. Es gelang dies nicht, das Tier ging an Eiweißhunger zu Grunde. Die Stickstoffretentionen, wie sie Löwi und Verf. an Hunden mit einer Nahrung erzielen konnten, die als Stickstoffträger nur abiuretische Produkte der Eiweißspaltung enthalten, treten nur auf, wenn gleichzeitig große Mengen von Kohlehydraten verabreicht werden, nicht aber, wenn daneben nur Fett gegeben wird. Es bestehen daher enge Beziehungen (vielleicht Bildung von Amidozuckern) zwischen gewissen stickstoffhaltigen Stoffwechselprodukten und Kohlehydraten. *Nn.*

### Emil Abderhalden, Karl Kautzsch und E. S. London.

Studien über die normale Verdauung der Eiweißkörper im Magendarmkanal des Hundes. (Z. physiol. Chem. 48, 549—556. 6./9. [3./8.] 1906. I. chem. Institut der Universität Berlin und pathol. Labor. des K. Instit. für experimentelle Medizin, St. Petersburg.)

Die Verdauung der Proteine durch die proteolytischen Fermente des Magendarmkanals ist bisher mehr oder weniger unvollkommen vorgenommen worden: durch Einwirkung von Magensaft und Pankreasssaft auf Eiweiß in vitro, dann, indem man die reichlich mit Eiweiß gefütterten Tiere zu bestimmter Zeit tötet und den Inhalt des Verdauungskanals untersuchte (E. Abderhalden, Abbau und Aufbau der Eiweißkörper im tierischen Organismus. Z. physiol. Chem. 44, 17 [1905]). Ferner wurde die Untersuchung des aus Fisteln entnommenen Darminhaltes ausgeführt (E. S. London, Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper; Z. physiol. Chem. 47, 368 [1906]). In allen Partien des Darms fand sich Tyrosin. Aus den gewonnenen vergleichbaren Werten (vgl. Original) ist folgendes hervorzuheben: Im Magen werden allerhöchstens Spuren von Aminosäuren gebildet. Die relativ geringen Mengen der erhaltenen einfachen Abbauprodukte weisen darauf hin, daß die tieferen Spaltprodukte fortlaufend resorbiert werden. Möglicherweise wird eine große Menge komplizierter Produkte direkt resorbiert. Alle Produkte gaben Millions Probe. Von Bedeutung ist noch, daß auch das aus der Ileocöalfistel stammende Produkt Aminosäuren enthielt, daß also die Resorption nicht nur in den oberen Teilen des Dünndarmes stattfindet. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

*K. Kautzsch.*

### W. Rothe. Künstliche Verdauungsversuche an einigen pflanzlichen Nahrungsmitteln. (Z. physiol. Chem. 51, 185—200. 6./4. [6./2.] 1907. Königsberg i. Pr.)

Zur Bestimmung der Gesamtverdaulichkeit der stickstoffhaltigen Bestandteile verschiedener Nahrungsmittel wie Haferpräparate, Gerste, Grünkernhirselsorten, Buchweizenmehl, Reis-, Griesfabrikate, Erbsen-, Linsen- und Bohnensorten, wurden je 2 g lufttrockene zerkleinerte Substanz mit 250 g konz. Magensaft, — die Schleimhäute von sechs Schweinemagen waren mit 15 l Wasser und 300 ccm 10%iger Salzsäure 24 Stunden behandelt und das Filtrat auf 0,2% Salzsäure gebracht worden — bei

37—40° 48 Stunden unter allmählichem Zusatz von Salzsäure bis zum Gehalt von 1% belassen. Die ungelöste Substanz wurde nach Kjeldahl bestimmt. Der Verdauungskoeffizient betrug bei Buchweizenmehl 78,18%, Quakerreis 80,91% und bei den anderen Präparaten über 90%. Weiterhin wurde festgestellt, wieviel von 100 mg N in Form von pepsinlöslichem Eiweiß (berechnet aus der Differenz der gefundenen Zahlen für den Gesamtstickstoff und unverdautem Stickstoff) während 30 Minuten bei 37° gelöst wird: 1. Durch 250 ccm Wasser, 2. durch 250 ccm einer 0,05—0,01 und 0,2%igen Salzsäure, 3. durch 250 ccm Flüssigkeit, die 25 bzw. 50 ccm Magensaft bei einem Salzsäuregehalt von je 0,05—0,1 und 0,2% enthielt. Die für N erhaltenen Zahlen wurden mit 5 multipliziert und die Menge des im hinzugesetzten Magnaft vorhandenen N abgezogen. Es zeigte sich, daß die Löslichkeit der Eiweißstoffe der einzelnen Nahrungsmittel eine sehr verschiedene ist. Das pepsinlösliche Eiweiß geht größtenteils schnell in Lösung und zwar schon durch schwach mit Salzsäure angesäuertes Wasser. Die geringste Löslichkeit sowohl gegen Wasser und Salzsäure (unter 10%) als auch gegen Magensaft (bis 26 bzw. 42,3%) weist Hirse auf. Einige Präparate, Hafermehl Hirse, Gerstenflocken, zeigen in der Löslichkeit gegen Wasser und Salzsäure nur geringe Unterschiede. Ebenso ist im allgemeinen kein nennenswerter Löslichkeitsunterschied bei Verwendung von 25 bzw. 50 ccm Magensaft wahrzunehmen. Die Eiweißstoffe werden durch Dämpfen, wie bei den Leguminosenmehlen, schwerer löslich. Von den nicht präparierten Leguminosenmehlen wurden bereits durch Wasser bis zu 82% (bei grünen Erbsen, dagegen nur 29,9% bei Erbsenmehl), vom pepsinlöslichen Stickstoff, durch Salzsäure sogar 80—98% gelöst. Diese leichte Löslichkeit steht im Widerspruch zu der Annahme, daß die Leguminosen schwer verdaulich sind. (Wegen der einzelnen Daten muß auf die im Original befindlichen Tabellen verwiesen werden.) U. a. werden noch Arbeiten über die relative Verdaulichkeit des Eiweißes einzelner Nahrungsmittel (Berju, Deutsche Medizinalzeitung 1901, Nr. 48; M. Wintgen, Veröffentlichg. a. d. Gebiete des Militärsanitätswesens 1905, 29, S. 40; A. Stutzer, Landw. Vers.-Stat. [1890] 73, 107) besprochen. *K. Kautzsch.*

**E. S. London, Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper. 8. Mitteilung: Methodische Angaben.** (Z. physiol. Chem. 51, 241—243. 6./4. [4./3.] 1907. Patholog. Labor. des Kaiserl. Instituts für experimentelle Medizin zu St. Petersburg.)

Verf. gibt eine Beschreibung seiner Methode, mit der er am Hunde die Verdauungsstätigkeit des Magens untersucht. *K. Kautzsch.*

**Emil Abderhalden, Casimir Funk und E. S. London. Weiterer Beitrag zur Frage nach der Assimilation des Nahrungseiweißes im tierischen Organismus.** (Z. physiol. Chem. 51, 269—293. 20./4. [13./3.] 1907)

Zur Erkenntnis des Aufbaues der Proteine im Organismus galt es vor allem, festzustellen, in welcher Beziehung das Nahrungseiweiß zu demjenigen des tierischen Organismus steht. *E. Abderhalden* und *F. Samuely* (Z. physiol. Chem. 46, 193 [1905]; vgl. diese Z. 20, 238 [1907]), haben nun bei

Beantwortung der Frage, ob jenseits des Darms spezifisch aufgebaute Nahrungseiweißstoffe nachzuweisen sind, gefunden, daß eine Beeinflussung der Zusammensetzung der Eiweißkörper des Serums beim Pferd nach Verfütterung von Gliadin, das einen mindestens dreimal so großen Glutaminsäuregehalt besitzt als die Serum eiweißkörper unter normalen Bedingungen, nicht festzustellen ist. Aus diesem Befund wird nun geschlossen, daß das Nahrungseiweiß normalerweise im Magendarmkanal in seine Bausteine zerlegt wird, und daß dann Darm oder Leber körpereigenes Eiweiß, und zwar zunächst die Plasmaeiweißkörper aufbaut und diese an das Blut weitergibt. Um nun auch den speziellen Ort der Eiweißsynthese zu bestimmen, haben Verff. Versuche mit Hunden angestellt, deren Leber durch Anlegung einer Eckschen Fistel aus dem Kreislauf ausgeschaltet war. Als Schlüßfolgerung sei hervorgehoben, daß allen Beobachtungen nach das Nahrungseiweiß vor seiner Resorption so weit abgebaut wird, daß es sofort zu körpereigenem Eiweiß aufgebaut werden kann, und daß dieser Aufbau höchstwahrscheinlich direkt in der Darmwand erfolgt. Bezüglich der eingehend gegebenen, interessanten Erörterungen der Verff. über das gestellte Problem muß auf das Original verwiesen werden. *K. Kautzsch.*

**Emil Abderhalden, L. Baumann und E. S. London. Weitere Studien über die normale Verdauung der Eiweißkörper im Magendarmkanal des Hundes. II. Mitteilung.** (Z. physiol. Chem. 51, 384—390. 20./4. [19./3.] 1907.)

In Anschluß an frühere Studien über den Abbau der Proteine im Magendarmkanal des Hundes unter normalen Verhältnissen bei Verfütterung von Fleisch durch Untersuchung der durch Fisteln entnommenen Verdauungsprodukte (Emil Abderhalden, Karl Kautzsch, E. S. London; vgl. vorherg. Ref.) werden weiterhin Versuche bei Eiweißfütterung (und später bei Gliadinfütterung) vorgenommen. — Nach den bisher erhaltenen Resultaten läßt sich also die Eiweißverdauung in drei Etappen teilen: 1. der Verdauungsprozeß im Magen ohne Bildung nennenswerter Mengen von Aminosäuren; 2. Verdau im Duodenum durch Pankreassaft- und bzw. Darmsaftwirkung; 3. energische Eiweißverdauung in den übrigen Darmabschnitten durch den Einfluß der Fermente des Darmsaftes. *K. Kautzsch.*

**Otto Cohnheim. Zur Spaltung des Nahrungseiweißes im Darm. II. Mitteilung.** (Z. physiol. Chem. 51, 415—424. 20./4. [27./3.] 1907. Physiologisches Institut zu Heidelberg.)

Verf. vervollkommnet seine Versuche über die Verdauung von Eiweiß durch kombinierte Wirkung des Pepsins und Erepins (O. Cohnheim, Z. physiol. Chem. 49, 64 [1906]; siehe diese Z. 20, 1530 [1907]). — Unter Anschließung an die gegebenen physiologischen Verhältnisse wurde einem Hunde Eiweiß (Rindfleisch) verfüttert und dann die aus einer 5—6 cm unterhalb des Pylorus befindlichen Duodenalfistel (Einspritzung von saurem Mageninhalt) ausfließende Masse unter starker Kühlung gesammelt. (Genaue Ausführungen vgl. im Original; Methodik vgl. auch L. Töbler, Z. physiol. Chem. 45, 185 [1905].) Es ergab sich, daß durch die aufeinanderfolgende Wirkung der Verdauungs-

fermente ebensoviel Arginin (12,5%) abgespalten war, wie durch die Säurespaltung (13%). Peptid wurde nicht gefunden. — Vorliegende Versuche lassen angezeigt erscheinen, daß die Möglichkeiten einer kompletten Eiweißspaltung im Darmkanal gegeben sind, und daß das Erepsein neben den anderen Fermenten die Vollständigkeit der Eiweißspaltung bewirkt. *K. Kautzsch.*

**L. M. Horowitz.** Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper. IX. Mitteilung: Über die Bakterien des Verdauungstraktus beim Hunde. (Z. physiol. Chem. 52, 95—106. 20./6. [4./5.] 1907. Pathologisches Laboratorium des K. Instituts für experimentelle Medizin zu St. Petersburg.)

Verf. stellt Untersuchungen an über die bakterielle Flora des Magendarmtraktus an Hunden außerhalb der Verdauungsperiode nach 24stündigem Hungern, und dann während der Verdauung, nach Milch- und Hühnereiweißfütterung. — Aus den Versuchen ist zu entnehmen: Die Zahl der Bakterien im Dünndarm steigt regelmäßig gegen das anale Ende zu; sie ist nach dem Fasten sehr gering, vermehrt sich aber in der Verdauungsperiode. Manche obligaten Bakterien des Dünndarmes gedeihen gewöhnlich nur in bestimmten Abschnitten. Während der Verdauung einer bestimmten Nahrungsart läßt sich im Dünndarm eine gewisse Vermehrung derjenigen Bakterien konstatieren, welche auf die betreffenden Nahrungsstoffe eine besondere chemische Wirkung auszuüben pflegen, so z. B. *B. acidi lactici* bei Milchverdauung, *B. Proteus vulgaris* bei Eiweißnahrung. Einige obligate Bakterienarten des Dünndarmes, besonders aus seinem unteren Teile, spalten Eiweiß, die meisten davon wirken auch kräftig auf Kohlehydrate, namentlich auf Lactose; keine der Bakterienarten benutzt ausschließlich Fett zu ihrer Entwicklung. In den zahlreichen eiweißspaltenden Bakterien des unteren Dünndarmes ist die Zweckmäßigkeit ersichtlich, daß die noch unverdauten Eiweißportionen, die nicht selten dorthin gelangen, wo bekanntlich Verdauungssäfte nur noch geringe Wirkung ausüben, möglichst wenig der Verdauung entgehen. Per os mit der Nahrung aufgenommene Bakterien gehen im Magen bzw. Darm rasch zu grunde. Von den Verdauungssäften besitzt nur reiner frischer Magensaft, dieser aber in hohem Grade, bakterientötende Wirkung; Galle samt Gallensäuren, Pankreasaft und Darmsaft sind dagegen gute Nährböden. Die Eiweißverdauungsprodukte und Verdauungssäfte (Flüssigkeit aus Pylorusfistel ohne freie Salzsäure) begünstigen ebenfalls das Bakterienwachstum. In Mischkulturen gehen die zufälligen Saprophyten unter dem vernichtenden Einfluß der obligaten Dünndarmbakterien bald zugrunde. *K. Kautzsch.*

**Emil Abderhalden, Kornel von Körösy und E. S. London.** Weitere Studien über die normale Verdauung der Eiweißkörper im Magendarmkanal des Hundes. III. Mitteilung. (Z. physiol. Chem. 53, 148—163. 4./9. [4./8] 1907.

In weiterer Verfolgung der Studien über die normale Verdauung der Eiweißkörper, wodurch der Frage nachgegangen werden soll, ob der Resorption der Proteine ein weitgehender Abbau vorausgeht, führten Verff. Versuche nach Gliadinfütterung an denselben Hunden und nach demselben Verfahren

aus, wie Emil Abderhalden, Karl Kautzsch und E. S. London<sup>1)</sup> und E. Abderhalden, L. Baumann und E. S. London<sup>1)</sup> angegeben haben. Die Resultate stimmen mit den früher erhaltenen überein: im Magen wurden nur Spuren von Aminosäuren gefunden, am meisten erhielt man aus der Ileumfistel und noch geringe Mengen aus der Ileocöcalfistel. — Um den Einwand zu entkräften, daß während der Zeit des Auffangens des Chymus eine weitere Verdauung eintrete könne, wurden unter ähnlichen Bedingungen Kontrollversuche (in vitro) ausgeführt: sie gaben fast völlig negative Resultate. — Um darzutun, ob nicht etwa bei der Verarbeitung Aminosäuren gebildet werden, wurde Speisebrei direkt auf solche Säuren untersucht: man konnte bereits derart verschiedene Aminosäuren nachweisen. — Die Prüfung auf die Aminosäuren, vereinigt mit den früher erhaltenen Produkten, ergab: Leucin in allen Darmabschnitten, ausgenommen im Magen; Glykokoll und Prolin aus dem Chymus des Ileums; Glutaminsäure in allen Produkten der III. Esterfraktion bei 0,5 mm Druck und 100° bis 200° Ölbadtemperatur; ebenso Asparaginsäure. Alanin war wahrscheinlich mit Valin vermischt vorhanden. Aus den Destillationsrückständen, in Alkohol gelöst, konnten Anhydride gewonnen werden; ihre Bestimmung steht noch bevor. — Um weiterhin die Magenverdauung von Dipeptiden in vivo zu prüfen (E. Fischer und E. Abderhalden, Z. physiol. Chem. 46, 52 [1905] und 51, 264 [1907]) wurde ein Versuch am Magenfistelhund nach Verfütterung von Glycyl-l-tyrosin (mit Fleisch) ausgeführt. Es war kaum Spaltung eingetreten, welches Ergebnis analog demjenigen negativen Befund ist, der früher bei Einwirkung von Pylorusaft und reinem Duodenalsaft auf dasselbe Dipeptid erhalten wurde (E. Abderhalden und P. Ronan, Z. physiol. Chem. 47, 359 [1906]).

E. Abderhalden, B. Bloch und P. Ronan haben kürzlich gefunden (Z. physiol. Chem. 52, 435 [1907]), daß nach Verabreichung einiger racemischer Phenylalanindipeptide an einen Alkaptonuriker diese Dipeptide ebenso wie das in freier Form eingeführte Phenylalanin im Harn als Homogentisinsäure zur Ausscheidung gelangt. Nach verschiedenen Beobachtungen, die darin, daß Phenylalanin aus Proteinen und aus Dipeptiden bei Einwirkung von Verdauungssäften, Organpreßsäften im allgemeinen nicht frei wird und mit Erepsein asymmetrische Spaltung der Peptide eintritt, zu schließen, daß der totale Abbau der racemischen Phenylalanindipeptide jenseits des Darms in den Geweben erfolgt war. Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß die totale Spaltung der racemischen Phenylalanindipeptide beim Alkaptonuriker erst in den Geweben erfolgte, daß aber bereits im Darmkanal der asymmetrische Abbau eingesetzt hat, und das dabei frei gewordene L-Phenylalanin als solches resorbiert wurde. Die zwei Phasen im Abbau der racemischen Phenylalanindipeptide sind auch im Einklang mit den beobachteten, zeitlich verschiedenartig verlaufenen Homogentisinsäureausscheidung zu bringen. *K. Kautzsch.*

<sup>1)</sup> Vgl. die vorstehenden Referate.

**E. S. London und W. W. Polowzowa. Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper. XV. Mitteilung. Zur Frage über das Verhalten des Fleisches im Magen.** (Z. physiol. Chem. 53, 403—410. 15./10. [8./9.] 1906.)

Verff. verweisen zunächst auf die Vorteile der neuen Methodik der Fistelversuche am Hunde (E. S. London, Z. physiol. Chem. 51, Heft 3; 53, 246; s. vorstehende Referate) hin. — Sektionen haben gezeigt, daß durch die weiten Fistelröhren keine pathologischen Veränderungen eingetreten waren. — Im vorliegenden werden Versuche am Pylorusfistelhund (Usatij) mitgeteilt. Verff. kommen zu dem Schluß, daß auch Fleisch ebenso wie Eiereiweiß und Brot den Hundemagen verläßt, ohne eine bemerkbare Resorption von Stickstoffsubstanz zu erleiden.

K. Kautzsch.

**S. Levites. Über die Verdauung der Fette im tierischen Organismus.** (Z. physiol. Chem. 49, 273—285. 31./10. [20./9.] 1906. Patholog. Labor. des K. Instituts für experimentelle Medizin, St. Petersburg.)

Die chemischen Vorgänge bei der Fettverdauung beziehen sich auf Spaltung des Fettes und auf die Seifenbildung. Frühere Forscher haben sich vorzugsweise mit der Frage über die Resorption des Fettes befaßt. Verf. verfolgt nun das Verhalten des Fettes während des ganzen Verlaufes der Verdauung in den einzelnen Teilen des Darms und zwar nach Verfütterung von je 100 g Rinderfett, Kuhbutter, Schweinfett an Fistelhunden. Die Versuche ergeben: Die Verdauung der Fette besteht aus zwei chemischen Vorgängen: Spaltung in Fettsäuren und Glycerin und Bildung fettsaurer Salze. Keiner dieser Prozesse erreicht den Endpunkt. In jedem Punkte des Verdauungstraktes stellt sich ein etwaiges Gleichgewicht zwischen Neutralfett und Fettsäuren oder Neutralfett, Fettsäuren und fettsauren Salzen ein. Im Magen erleidet das Fett nur ganz geringe chemische Veränderung (Verseifung), falls das Saftgemisch aus dem Duodenum fern bleibt; anderenfalls ist die Fettspaltung erheblich. Im Magen geschieht keine Resorption. Das Fett wird im Vergleich mit Eiweiß und Kohlenhydraten äußerst lange im Magen aufgehalten, höher schmelzendes Rinderfett kürzer als die anderen Fette. Erst in den oberen Teilen des Dünndarmes gelangt das Fett als solches oder in Form freier Fettsäuren zur Resorption (J. Munk, Virchows Archiv 95, 1884). Zwischen Fettspaltung (Verseifung) und Fettresorption herrscht gewisser Parallelismus; je weiter die Verseifung vorgeschritten ist, je größer ist die Resorption. Das Fett wird ohne Beimengung fremder Nahrungsmittel gut ausgenützt bis fast 96% bei Kuhbutter und Rinderfett, etwas schlechter bei Schweinfett (wahrscheinlich infolge seiner laxativen Eigenschaften).

K. Kautzsch.

(Fortsetzung.) II. Teil. (Z. physiol. Chem. 53, 349—355. 15./10. [19./8.] 1907.)

Zur Entscheidung der Frage, ob alles Fett in Form freier Fettsäuren oder mit als Seifen resorbiert wird, wurde die Verdauung von Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure in Vergleich zu den Natriumsalzen (in Mengen von 20—25 g) und gelegentlich auch die des Glycerins verfolgt. — Verf. weist zunächst darauf hin, daß die Art der Verabreichung der Nahrung für

die Resorption von großer Bedeutung ist. Die Untersuchung am Jejunumfistelhund ergab nach Fütterung von 20 g Palmitinsäure mit 150 g Weißbrot in den Entleerungen 80,30% unresorbierte Palmitinsäure; wurde dagegen die Säure verflüssigt mit Weizenmehl vermischt und mit etwas Kochsalz gebacken, so fanden sich 37% unresorbiert. In den folgenden Versuchen sind die festen zwei Fettsäuren in letzter Form, die Ölsäure, die Salze und das Glycerin mit Weißbrot vermengt gegeben worden. Die erhaltenen Entleerungen (Verdauungssäfte) betrugen auffallend große Mengen (bis zu 1 kg). Beim Jejunumfistelhund fand man in den Entleerungen den größten Teil der Fettsäuren als solche wieder und nur geringe Mengen an Alkali gebunden. Resorbiert waren

von Stearinsäure . . . . .	19,15%
„ Palmitinsäure . . . . .	63,00%
„ Ölsäure . . . . .	83,15%;

von den entsprechenden Natriumsalzen viel mehr: 53,47%, 67,28% und 90,60%. — Wie bei den Versuchen mit Neutralfetten ist auch hier die Resorption um so geringer, je größer die Entleerungsmenge aus der Ileocoecalfistel ist. Der Ileocoecalfistelhund ergab:

Resorbiert von Stearinsäure im Mittel . . . . .	35,06%
„ von Palmitinsäure im Mittel . . . . .	78,30%
„ von Ölsäure im Mittel . . . . .	98,20%

Die größte Menge der unresorbierten Säuren war an Alkali gebunden. Von dem ölsauren Natrium war alles resorbiert, von dem palmitinsauren Natrium waren im Mittel 89,66% resorbiert, von dem stearinsauren Natrium waren im Mittel 86,65% resorbiert.

Dem Jejunumfistelhund wurden ferner 50 g Glycerin verfüttert. In den Fistelentleerungen konnten mit Sicherheit keine nennenswerten Mengen von Glycerin nachgewiesen werden.

K. Kautzsch.

**E. S. London und W. W. Polowzowa. Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper. XVI. Mitteilung. Weitere Verdauungs- und Resorptionsversuche.** (Z. physiol. Chem. 53, 429 bis 452. 22./11. [22./8.] 1907.)

Resorptionsversuche am Zweifistelhund (Pudel mit einem zwischen beiden Fisteln befindlichen Darmabschnitt von ca. 120 cm Länge). Bezuglich der Methodik sei auf das Original verwiesen. (Vgl. auch: E. S. London, Z. physiol. Chem. 53, 246 [1907]!) Versuche über Eiweißresorption bei Eingabe löslicher Produkte der Eiweißverdauung führten zu folgenden Schlüssen: Im Jejunum wurden die geprüften Flüssigkeiten, Eiweißabbauprodukte, bei mäßiger Durchleitungsschnelligkeit in der Proportion von ca. 50% resorbiert. Von den stickstoffhaltigen Abbauprodukten gelangen 40—60% zur Resorption. Die Konzentration der Eiweißabbauprodukte bei der Resorption (auf N berechnet) betrug im Mittel 0,39%. Ausschließlich durch die Magenverdauung werden die Eiweißsubstanzen in einen durch den Darm gut resorbierbaren Zustand übergeführt. Das Glykokoll wird in gleichem Maße wie die höheren Produkte der Eiweißspaltung resorbiert. Der Zusatz von duodenalen Verdauungs-

säften zu den Produkten der Magenverdauung scheint deren Resorptionsgrad nicht zu steigern. Bei Eiweißnahrung werden auf dem Wege bis zum Coecum die Stickstoffsubstanzen unvollkommen resorbiert; noch ca. 60% davon gelangen im Jejunum zur Resorption. Von den duodenalen Verdauungssäften werden im Jejunum ca. 30% resorbiert.

**Fettresorption.** Die Versuche führten zunächst zu folgendem Ergebnis: Wässrige Lösungen von Monobutyryl (1%ige) und oleinsaurem Natrium passieren den Darm langsamer als die eiweißspaltprodukthaltigen Flüssigkeiten. Oleinsaures Natrium wird in viel geringeren Proportionen im Darm resorbiert, als es bei Monobutyryl und auch bei stickstoffhaltigen Flüssigkeiten der Fall ist. Vom Jejunum aus bewirkt oleinsaures Natrium reichliche Absonderung der transpylorischen Säfte (besonders Darmsaft). Die Flüssigkeitsvermehrung nach Fütterung mit Seifen (vgl. Levites, Z. physiol. Chem. 53, 349; siehe vorst. Referat) kommt auf Kosten der Duodenalsäfte und des Darmsaftes zustande. —

**Kohlenhydratresorption:** Zuckerrsp. Dextrinlösungen (Amylodextrin, Erythrodextrin, Glykose) kommen im Jejunum sehr rasch zur Resorption, indem einzelne Portionen derselben sogar *in toto* resorbiert werden können. Dextrinlösungen bewirken vom Jejunum aus fast gar keine Gallenabsonderung, dagegen aber sehr reichliche Sekretion des pankreatischen Saftes. —

Zum Verdauungsvermögen der Duodenalsäfte — Galle mit Pankreasssaft und Darmsaft: (Versuche mit Eiweiß, Kartoffelstärke und Schweinefett oder Monobutyryl.) Das Verdauungsvermögen für Eiweißstoffe beträgt bei zwölfständiger Bruttarumwirkung im Mittel 75,9%: ungefähr die Hälfte davon wird von den Peptonen gebildet, und die Albumosen betragen im Mittel 11,4%. Der Effekt der Verdauung scheint in direktem Zusammenhang mit der Säfthemenge zu stehen. Kohlenhydrate (Stärke) werden in geringer Quantität von 13% verdaut, das Verhalten der Spaltungsprodukte (Dextrin und Zucker) zeigt dabei keine Konstanz. Die Fettspaltung wird im Mittel durch 10,13 ccm zur Neutralisation der freien Säure verbrauchten  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH-Lösung ausgedrückt, wobei der Verdauungseffekt mit der Fettmenge in keinem direkten Zusammenhang zu stehen scheint.

*K. Kautzsch.*

**Wilhelm Dietz.** Über eine umkehrbare Fermentreaktion im heterogenen System. Esterbildung und Esterverseifung. (Z. physiolog. Chem. 52, 279—325. 16/7. [29/5.] 1907. Physikal.-Chem. Institut der Universität Leipzig.)

Verf. gibt zunächst einige allgemeine Bemerkungen über die Fermentreaktionen. — Entsprechend dem Verhalten der Katalyse kennt man mehrfach umkehrbare Fermentreaktionen (Croft Hill, J. of Chem. Soc. 73, 634 [1898]; Kastle und Löwenhardt, Am. J. Chem. 24, 491 [1900]). Neuestens hat Pottewin (Compt. rend. 136, 1152 [1903]; 137, 378 [1904]) mittels eines aus der Pankreasdrüse des Schweines erhaltenen Enzyms Ölsäure und Glycerin in Mono- und Triolein umwandeln und umgekehrt die Ester mit Wasser und Ferment versetzen können. Verf. befaßt sich mit der Aufgabe, inwieweit bei diesen

Reaktionen die Experimente mit den Forderungen der chemischen Dynamik und Statik übereinstimmen, und zwar behandelt er die eben erwähnte Reaktion Pottewin's der Esterbildung und Esterverseifung: Alkohol + Säure  $\rightleftharpoons$  Ester + Wasser mittels Pankreasferment. — Verschiedene Präparate des Ferments hatten sehr verschiedene katalytische Eigenschaften. Die Versuche wurden mit Äthylalkohol und Ölsäure und mit Isoamylalkohol und Normalbuttersäure ausgeführt. Die Reagenzien wurden nach Zusatz des Fermentes, eines gelblich-weißen Pulvers, in Glaszylin dern bei 35° gerührt. Zur Messung des Fortschrittes der Reaktion wurden je 5 ccm entnommen, mit Alkohol versetzt — um die Reaktion zum Stillstand zu bringen und den Amylalkohol mit Barytwasser mischbar zu machen — und dann mit Barytwasser und Phenolphthalein titriert. — Durch das ungelöst bleibende Ferment wird also ein heterogenes System, Fermentphase und Flüssigkeitsphase, erzeugt. Die Reaktion findet nur in der Fermentphase statt. Der Vorgang verläuft im ganzen System wahrscheinlich folgendermaßen: die in Lösung befindlichen Stoffe diffundieren in die Fermentphase und werden hier infolge der katalytischen Eigenschaften des Enzyms zur Reaktion gebracht; die entstandenen Stoffe diffundieren nun ihrerseits in die Lösung. — Gleichgewichtszustand war erst nach mehreren Tagen erreicht; das Verteilungsgleichgewicht der gelösten Stoffe zwischen Flüssigkeits- und Fermentphase stellte sich rasch ein.

Der Geschwindigkeitszustand ist unabhängig von der Richtung, in welcher die Reaktion verläuft, er wird weder von der Fermentkonzentration, noch von dem Alter des Fermentes beeinflußt, und ferner ist das Fermentgleichgewicht auch unabhängig von der Güte des Fermentes. Zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Fermentmenge war Proportionalität vorhanden. Das Ferment besitzt nach allem sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht im allgemeinen den Charakter eines echten Katalysators. Jedoch in betreff der Gleichgewichtslage zeigte sich ein Unterschied. Bei Verwendung von H-Ionen bei vorliegender Reaktion liegt das Gleichgewicht mehr nach der Seite der Esterbildung als bei Anwendung von Ferment als Katalysator. Nach der Definition der Katalyse muß aber der Gleichgewichtszustand bei einer umkehrbaren Reaktion von der Natur des angewandten Katalysators unabhängig sein. Da nun der Gleichgewichtszustand durch den Katalysator geändert werden kann, wenn dieser während der Reaktion eine chemische oder physikalische Änderung erfährt, so ist vorliegenden Falles die Gleichgewichtsverschiebung sehr wahrscheinlich derart zu erklären, daß das Ferment durch die Adsorption, welche es auf die Reaktionskomponenten ausübt, selbst eine physikalisch-chemische Änderung erleidet. Das Wasser scheint den größten Einfluß auf die Gleichgewichtsverschiebung auszuüben. Die Abweichung des Fermentgleichgewichtes von dem homogenen bedingt nun aber einen Widerspruch mit dem zweiten Hauptatz der Thermodynamik; das heterogene Fermentsystem läßt sich nämlich zu einem Perpetuum mobile zweiter Art verwenden. (Zur Erklärung letzterer Tatsache sollen die Versuche fortgesetzt werden.) — Bezüglich der

eingehenden Ausführungen und Berechnungen muß auf das Original verwiesen werden. *K. Kautzsch.*

**J. E. Siebel. Elektrodynamik der Ernährung und der Muskelkraft und die Umwandlung der Energie.** (Originalmitteilung des Zymotechnischen Instituts, Chicago, 1./4. 1907.)

Die Untersuchungen und Experimente des Verf. sollen die folgenden Tatsachen feststellen: 1. Daß die Energieform, durch welche die Nahrungsmittel im animalischen Körper zur Krafterzeugung verfügbar werden, weder die Wärme, noch die Elastizität, sondern die Elektrizität ist, obgleich in gänzlich verschiedener Weise, als sie M u e l l e r und andere andeutungsweise vermutet haben. 2. Daß die Muskelkontraktionen durch die gegenseitige Anziehung paralleler elektrischer Ströme bewirkt werden, welche Ströme in den als elektrische Batterien wirkenden Muskelementen durch die Oxydation der Nährmittel mittels atmosphärischer Luft bei der Bluttemperatur direkt erzeugt werden. 3. Daß durch diese durch den Verf. experimentell bestätigte Auffassung nicht nur der so äußerst günstige Nutzeffekt der Nahrungsmittel im Tierkörper vollständig erklärt wird, sondern auch (wie gleicher Weise die Kraftäußerung der Muskeln) rechnerisch und mit quantitativer Genauigkeit bestimmt werden kann. Zugleich findet dabei die Frage bezüglich der inneren Mechanik des Zusammenwirkens der Muskeln, Nerven und Nervenzentren eine äußerst klare, einfache und verständliche Lösung. 4. Daß durch die von dem Verf. konstruierten elektrischen Batterien, in welchen ähnlich wie im Tierkörper brennbare Kohlenstoffverbindungen, wie Alkohol, Zucker, Fette usw. durch atmosphärischen Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert werden, die Aufgabe der rationellen Energieerzeugung aus Brennstoffen (ohne wesentliche Entwertung oder Dissipation der Energie) praktisch gelöst wird.“ — Von den verschiedenen vom Verf. bei seinen Untersuchungen als positives Element verwandten Nährsubstanzen lieferte verd. Alkohol die höchste elektromotorische Kraft. Dann kamen Lösungen von Traubenzucker, Rohrzucker, Oleate und Peptone in der vorstehenden Reihenfolge. „Dieser Umstand, in Verbindung mit den allgemeinen Prinzipien thermodynamischer Energie betrachtet, deutet an, daß jene Nährmittel im menschlichen System sich in der erwähnten Ordnung ersetzen.“ *D. Emil Reiß. Versuche zum Gesetz der Wirkung des Wechselstromes auf organisiertes Gewebe.* (Z. f. Elektrochem. 13, 474—477. 26./7. [29./6.] 1907. Institute für physikalische Chemie der Universität in Göttingen und Berlin.)

Nach N e r n s t (Z. f. Elektrochem. 1904, S. 664) beruht die Wirkung des elektrischen Stromes im organisierten Gewebe nur auf Ionenverschiebungen, d. i. Konzentrationsänderungen; haben diese einen bestimmten Grad erreicht, so tritt die erste für unsere Sinne erkennbare physiologische Wirkung, die Reizung, auf. Für die elektrische Reizung mit Wechselströmen wurde das Gesetz aufgestellt, daß die Stromstärke, die einen bestimmten physiologischen Effekt ausübt, proportional der Wurzel aus

der Frequenz des angewandten Wechselstromes und einer Konstanten ist:

$$\frac{J}{\sqrt{N}} = C \text{ oder } J = \sqrt{N} \cdot C;$$

Abweichung gilt nur dann, wenn die Länge der von den einzelnen Stößen des Wechselstromes ausgelösten Konzentrationswellen mit den Dimensionen einer Zelle kommensurabel wird, also bei sehr kleinen Wechselfrequenzen. Verf. hat nun mittels verbesserter und vereinfachter Apparatur Versuche an den Nerven des Menschen, am motorischen Nerven des Frosches, am Froschmuskel (teils auch an sensiblen Pflanzen — Mimosa pudica) angestellt und das N e r n s t s che Gesetz einschließlich der Abweichung völlig bestätigen können. Den exaktesten Beweis, der in vorliegender Arbeit dargetan wird, lieferten die Versuche an sensiblen Nerven des Menschen. — Als Indicator für den Effekt des Wechselstromes diente die untere Reizschwelle der sensiblen Nerven zweier Finger, d. h. der Strom wurde so lange verstärkt, bis eben ein leises Prickeln wahrnehmbar war. (nicht völlig genau bestimmbar!). Die zu untersuchenden Finger, die mit den Apparaten in einen Stromkreis hintereinander geschaltet wurden, befanden sich in mit physiologischer Kochsalzlösung gefüllten, mit Platin isolierten Glasröhren, in die oben als Elektroden zwei kleine Platinplättchen eingeschmolzen waren. — Durch die erreichte Bestätigung obiger Formel für die sensible Nervenreizung durch Wechselströme (im Bereich von etwa 30 bis 3500 Polwechseln in der Sekunde) wird die N e r n s t s che Anschauung, daß der elektrische Strom im organisierten Gewebe durch Auflösung osmotischer Vorgänge wirkt, zu einer wohl begründeten Theorie. *K. Kautzsch.*

**J. de Rey-Pallade. Über das Philothion.** (Bll. Soc. chim. France (4), 1, 1051—1053 [1907].)

Das wasserlösliche Albumin des Kreislaufes enthält keinen Philothionwasserstoff, im Gegensatz zum löslichen Muskelalbumin. Das Philothion erfüllt anscheinend die Rolle eines reduzierenden Fermentes.

*C. Mai.*

**Thomas Osborne und Isaak F. Harris. Über die Löslichkeit des Globulins in Salzlösungen.** (Z. anal. Chem. 45, 733—741. Dezember 1906.) [Aus dem Am. J. of Physiology 14, Nr. 11, bearbeitet und übersetzt von Dr. Grießmayr.]

Die Versuche wurden mit sorgfältig hergestelltem Edestin, dem Globulin des Hanfsamens, ausgeführt, und zwar wurde das Verhalten dieses Körpers gegen die Lösungen von Chloriden, Sulfaten, Bromiden und Jodiden, einer starken Base mit einer schwachen Lösung und umgekehrt, von Acetaten, Ammoniumsalzen, Nitratlösungen und Metallsalzen studiert. Die sehr mannigfaltigen Einzelheiten lassen sich kaum auszugsweise wiedergeben; es muß deshalb auf die Originalarbeit verwiesen werden. *Wr.*

**Wm. J. Gies. Neue Studien über Mucin und Nucleoprotein: 1) Anorganische Salze, 2) Organische Salze, 3. Farbstoffverbindungen, 4) Quantitative Bestimmung.** (Transact. Am. Chem. Soc., New York. Nach Science 25, 463.)

Es wurden zahlreiche, in Wasser lösliche Salze der Mucine und Nucleoproteine hergestellt, so mit Cal-

cium, Trimethylamin usw. Meist vereinigt sich das Säureprotein leicht mit der Base und die in Wasser lösliche Verbindung kann aus dem Filtrat durch Fällung mit Alkohol erhalten werden. Unter Mitwirkung von W. H. W e l k e r, A. D. E m m e t t und J. R o s e n b l o o m werden zurzeit eingehende Untersuchungen über die Chemie dieser Körper vorgenommen, wobei auch das elektrische Leistungsvermögen, die Elektrolyse, pharmakologische und biologische Verhältnisse berücksichtigt werden sollen. Es ist unmöglich, nach gewöhnlichen Fällungsmethoden Mucin oder Nucleoproteine vollständig aus ihren alkalischen Lösungen durch Ansäuern niederzuschlagen, auch wenn die größte Vorsicht angewendet wird, um einen Überschuß an Säure zu verhüten. Bei Mucin z. B. betrug der Verlust 20%, doch kann der Teil, welcher durch Säure nicht ausfällt, aus dem Filtrat durch Alkohol in geringem Überschuß gefällt werden. Alle Angaben bisheriger Beobachter über die Menge des Mucins in normalen und abnormen Geweben sind ungenau, wahrscheinlich stets zu niedrig.

D.

**Emil Abderhalden und Arthur Voltinovici.** Weitere Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung der Proteine. (Z. physiol. Chem. 52, 368—374. 16./7. [6/6.] 1907. Chem. Institut der Universität Berlin.)

1. **I c h t h y l e p i d i n a u s d e n S c h u p p e n v o n C y p r i n u s C a r p i o (K a r p f e n).** Zur Darstellung des Ichthyolepidins wurden die Schuppen von Karpfen nach C. T. M ö r n e r (Z. physiol. Chem. 24, 125 [1898]) mit Wasser, sehr verd. Salzsäure, Kalilösung, Essigsäure behandelt und dann bis zum Verschwinden des Glutins mit 0,1%iger Salzsäure bei 40° digeriert. Die Analyse des gewaschenen lufttrockenen Präparates, das 0,06% Asche enthielt, führte zu folgender Zusammensetzung:

50,87% C; 6,56% H; 15,69% N; 1,02% S; 25,8% O.

Die mit rauchender Salzsäure — zur Bestimmung des Tyrosins mit Schwefelsäure — ausgeführte Hydrolyse, nach der üblichen Weise (Estermethode) vorgenommen, ergab, auf aschefreie und bei 100° getrocknete Substanz bezogen, folgende Zahlen: 5,7% Glykokoll, 3,1% Alanin, 15,1% Leucin, 6,7% Prolin, 1,2% Asparaginsäure, 9,2 Glutaminsäure, 1,0% Tyrosin.

2. **H y d r o l y s e d e s B l u t f i b r i n s.** Mechanisch gereinigtes Fibrin aus Pferdeblut mit physiologischer Kochsalzlösung und Wasser, und dann mit Alkohol und Äther gewaschen, enthielt, bei 100° getrocknet, 0,5% Asche und gab bei der Hydrolyse folgende Mengen an Aminosäuren: 3,0% Glykokoll, 3,6% Alanin, 1,0% Valin, 15,0% Leucin, 3,6% Prolin, 2,5% Phenylalanin, 2,0% Asparaginsäure, 10,4% Glutaminsäure, 0,8% Serin und 3,5% Tyrosin.

Ein anderes „unreines“ Präparat ergab ähnliche Werte, während ein drittes Präparat 2,0% Glykokoll und 12,5% Glutaminsäure lieferte. Die verschiedene Zusammensetzung ist nicht auffallend, da Fibrin seiner Entstehung nach kaum als ein auch nur einigermaßen einheitlicher Eiweißkörper ange- sprochen werden kann.

K. Kautzsch.

**S. F. Acree. Formaldehyd-Farbprobe auf Proteine. I.**

(Am. Chem. J. 37, 604—619. Juni 1907 [Juli 1906]. Johns Hopkins University.)

Die Biuretprobe ist keine Reaktion zur Unterscheidung komplizierter Eiweißkörper von Eiweißspaltprodukten (Peptonen, Polypeptiden usw.). Verf. hat nun gefunden, daß die Formaldehydreaktion (A c r e e, J. Biol. Chem. 2, 145), welche darin besteht, daß nach Zufügung von einer Formaldehydlösung und von etwas konz. Schwefelsäure zu dem Eiweißkörper eine violette Zone zwischen Lösung und Schwefelsäureschicht entsteht, eine Unterscheidung komplexer Eiweißstoffe von Polypeptiden usw. gewährt. Die Probe wird allgemein so ausgeführt, daß 0,01 g Substanz mit 0,10 ccm einer Formaldehydlösung — etwa von der Konzentration 1 : 5000 — 2—3 Minuten behandelt wird, worauf dann 0,5 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt werden. Die Proteine geben eine violette Zone zwischen den zwei Flüssigkeitsschichten. Organische Säuren, Zucker, Alkohole, Ester, Amide, Polypeptide, Aminosäuren, Semicarbazide usw. geben im allgemeinen keine Färbung. Kontrollversuche ohne Anwendung von Formaldehyd ergaben nur bei einigen wenigen Substanzen eine Färbung, aber niemals bei Eiweißkörpern; in wenigen Fällen wurde mit ersteren Substanzen dann auch bei Gegenwart von Formaldehyd die Violettfärbung erhalten. — Die Untersuchungen werden fortgesetzt; insbesondere soll die Frage beantwortet werden, ob die Formaldehydprobe komplexe Eiweißkörper sowohl von den ganz einfachen Derivaten als auch von den Proteinen nahestehenden Albumosens und Peptiden zu unterscheiden gestattet. Verf. unterwirft zum Schluß noch die einschlägige Arbeit (über den Verlauf der Farbreaktion) von Otto R o s e n - h e i m (Biol. Chem. J. 1, 233) einer kurzen Befprechung.

K. Kautzsch.

**P. A. Levene und W. A. Beatty.** Über die Spaltung der Gelatine mittels 25%iger Schwefelsäure. (Z. physiol. Chem. 49, 245—251. Rockefeller Institute for Medical Research, Neu-York.)

Eine mittels 12stündigen Kochens von 400 g Gelatine mit 3 l 25%iger Schwefelsäure ausgeführte Hydrolyse ergab — entgegen bei Hydrolyseierung anderer Eiweißkörper gemachten Beobachtungen — eine nur unvollständige Spaltung; das Reaktionsprodukt enthielt noch viel Gelatosen. — Nach Beseitigung der basischen Bestandteile mittels 10%iger Phosphorwolframsäure wurden mit konz. Phosphorwolframsäurelösung drei Fraktionen, die letzte krystallinisch, gefällt, die, nachdem sie nach Befreiung von der Phosphorwolframsäure mit Gerbsäure von den eiweißartigen Substanzen getrennt waren, auf Aminosäuren und Prolinglycylpiperacid untersucht wurden. Die 1. Fraktion ergab etwa 1,5 g Leucin, die 2. scheinbar eine Mischung von Glykokoll und Alanin und die 3. Glykokoll und Oxyprolin. Prolinglycylpiperacid und  $\alpha$ -Prolin konnten nicht nachgewiesen werden. Die unvollständige Hydrolyse lieferte demnach Aminosäuren in derselben Ordnung, wie sie bei der tryptischen Verdauung vorkommen. — Verf. weisen darauf hin, daß die Ordnung, in welcher die verschiedenen Aminosäuren bei der Hydrolyse abgespalten werden, einige Auskunft über die Ordnung, in der diese Säuren im Eiweißmolekül vereinigt sind, geben können.

Bemerkung über vereinfachte Gewinnung des Prolylcyclipiperacids: Das konz. Verdauungsprodukt wird mit 95%igem Alkohol extrahiert, der zur Sirupkonsistenz eingedampfte Auszug mit Aceton gefällt, der Verdampfungsrückstand der Mutterlauge mit absolutem Alkohol ausgezogen, mit Äther versetzt und nach mehreren Stunden filtriert. Aus der alkoholätherischen Lösung scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung das Piperacid reichlich aus.

K. Kautzsch.

**Wm. J. Gies.** Über ein Glucoprotein im Sehnenge-  
webe, das nicht durch Säuren gefällt wird.  
(Transact. Am. Chem. Soc., New York; nach  
Science 25, 463.)

Sehnengewebe liefert beim Ausziehen mit Kalkwasser ein in Wasser lösliches, sauer reagierendes Glucoproteinprodukt, das aus diesen Auszügen nicht durch Säuren gefällt werden kann. Es ist möglich, daß es von der Hauptmasse des Glucoproteins im Extrakt herrührt, wenn letzterer zur Ausfällung des Mucins angesäuert wird. D.

**Emil Fischer und Karl Raske.** Verwandlung des  
l-Serins in d-Alanin. (Berl. Berichte 40, 3717  
bis 3724. 28./9. 1907. Berlin.)

**Emil Fischer und Ernst Koenigs.** Synthese von Poly-  
peptiden. XVIII. Derivate der Asparaginsäure.  
(Berl. Berichte 40, 2048. 11./5. [3./4.] 1907.  
Berlin.)

**A. Altmann.** Über das Biocitin. (Apothekerztg. 23,  
174. 26./2. 1908. Brünn.)

Biocitin ist ein Lecithinpräparat, dessen Lecithin nach einem neuen zum Patent angemeldeten Verfahren von H a b e r m a n n und E h r e n f e l d in physiologisch reinem und chemisch unverändertem Zustande gewonnen wird. Das Präparat stellt ein feines, gelblichweißes Pulver von sehr schwachem, bisquitartigem Geruch und Geschmack dar, das sich mit dem gebräuchlichsten Getränken und Speisen leicht mischt. Verf. ermittelte folgendes: Lecithin 10,74%, Eiweißstoffe (Vitellin und Casein) 38,41%, Milchzucker 28,65%, Fett 11,02%, Wasser 7,66%, Asche 4,05%. — Gesamtstickstoff 6,21%, Gesamtphosphor 1,37%. Fr.

**Emil Abderhalden und Martin Kempe.** Synthese von  
Polypeptiden. 20. Mitteilung. Derivate des  
Tryptophans. (Berl. Berichte 40, 2737 8./6.  
[30./5.] 1907. Berlin.)

**Emil Fischer.** Synthese von Polypeptiden XXI.  
Derivate des Tyrosins und der Glutaminsäure.  
(Berl. Berichte 40, 3704—3717. 28./9. 1907  
Berlin.)

**Emil Fischer und Emil Abderhalden.** Bildung von  
Polypeptiden bei der Hydrolyse der Proteine.  
(Berl. Berichte 40, 3544—3562. 28./9. [30./7.]  
1907. Chem. Inst. der Univ. Berlin.)

Durch partielle Hydrolyse des Seidenfibroins und Elastins waren 3 Dipeptide, Verbindungen des Glykokolls mit d-Alanin, l-Tyrosin und l-Leucin, in Form ihrer Anhydride isoliert worden (Berl. Be-  
richte 39, 752, 2315 [1906]). Die Art der Kombination der betreffenden Aminosäuren blieb unentschieden. Das Glycin-Alanin-Dipeptid haben Verf. nun mit Hilfe des  $\beta$ -Naphthalinsulfoderivates als Glycyl-d-alanin erkannt; wird jenes mit verd. Salzsäure erhitzt, so wird die Peptidkette gesprengt und die Naphthalinsulfokombination bleibt erhalten. Das Verfahren scheint für Strukturbeweise bei

Polypeptiden allgemein anwendbar zu sein. — Partielle Hydrolyse des Seidenfibroins — 500 g mit  $1\frac{1}{2}$  l rauchender Salzsäure 4 Tage bei  $16^\circ$ : Nach Befreiung von den mit Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen wurde aus einem Teile der Lösung mittels  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid das  $\beta$ -Naphthalinsulfoglycyl-d-alanin erhalten, das beim Kochen mit 10%iger Salzsäure  $\beta$ -Naphthalinsulfoglycin ergab. Der andere Teil der Mutterlauge lieferte nach Veresterung und Trennung von den Monoaminoäureestern einen Rückstand, der, in Alkohol gelöst, (nach Wochen) ca. 200 g amorphe Massen abschied. Systematisches Umlösen ergab viel Glycyl-d-alaninanhydrid, wenig Glycyl-l-tyrosinanhydrid und (neuerdings) vielleicht noch ein d-Alanyl-l-serinanhydrid. — Phosphorwolframsäureniederschlag: Nach üblicher Zerlegung mit Baryt wurde im Vakuum eingedampft und der erhaltene Sirup aus Methylalkohol umgelöst. Aus dem im Wasser am leichtesten löslichen Produkt (Gemisch) konnte ein nicht krystallisierender Körper gewonnen werden, der ein aus 2 Mol. Glykokoll, 1 Mol. Alanin und 1 Mol. Tyrosin zusammengesetztes Tetrapeptid zu sein schien; er zeigt ähnliches Verhalten wie die Albumosen, was auf die Gegenwart von Tyrosin zurückgeführt wird. Durch Pankreassäft wurde Tyrosin — aber unvollständig — abgeschieden. Die totale Hydrolyse ergab eine ziemlich annähernd stimmende Menge an Aminosäuren für genanntes Tetrapeptid. Partielle Hydrolyse lieferte Glycyl-d-alaninanhydrid und Glycyl-l-tyrosinanhydrid.

Partielle Hydrolyse des Elastins. 1. 600 g mit 3 l 70%iger Schwefelsäure  $3\frac{1}{2}$  Tag bei  $37^\circ$  und einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur: Der Phosphorwolframsäureniederschlag ergab kein einheitliches Produkt. Die Mutterlauge lieferte, nach Eindampfen im Vakuum durch Behandeln mit Alkohol und dann mit Essigäther 2,25 g d-Alanyl-l-leucin. — 2. Mit  $1\frac{1}{2}$  l rauchender Salzsäure 4 Tage bei  $36^\circ$ : Der von den Monoaminoäuren befreite Anteil schied aus alkoholischer Lösung Wochen hindurch amorphe Anhydridmengen ab, die von Zeit zu Zeit abgesaugt wurden. Die erste Fraktion enthielt vorwiegend l-Leucylglycinanhydrid, die späteren l-Leucyl-d-alaninanhydrid; das unreine Produkt wurde durch Kochen mit Chinolin oder durch Sublimation rein gewonnen. — Eine andere Portion Elastin ergab ein aus Prolin und Alanin bestehendes Anhydrid und ein in Alkohol schwer lösliches, sich amorph abscheidendes Produkt, das jedenfalls Glycylvalin-anhydrid war; durch Destillation wurde es krystallinisch erhalten, ging aber beim Umlösen wieder in den amorphen Körper über. —

Hydrolyse von Gliadin: 500 g mit  $2\frac{1}{2}$  l 70%iger Schwefelsäure 16 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und 3 Tage im Brutraum aufbewahrt: Die Mutterlauge des Phosphorwolframsäureniederschlages ergab schließlich unter gewissen Vorsichtsmaßregeln behandelt, l-Leucyl-d-glutaminsäure, etwa  $2\frac{1}{2}$ % des durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Teiles der Spaltprodukte. —

Diglycylglycin und Pentaglycylglycin geben mit rauchender Salzsäure nach einigen Tagen bei  $25^\circ$  und  $16^\circ$  zum großen Teil Glykokoll und Glycylglycin. — Schließlich wird aufmerksam gemacht,

daß der von P. A. Levene und W. A. Beatty (Biochem. Z. 4, 303 [1907]) gelieferte Nachweis für ein von ihnen als „Lysinglycylpeptid“ beschriebenes Produkt ungenügend ist. — E. Fischer weist auch den von Levene (Biochem. Z. 4, 299 [1907]) erhobenen Anspruch, das erste krystallisierte Derivat eines Dipeptides aus Proteinen entdeckt zu haben, als unberechtigt zurück.

K. Kautzsch.

**Dieselben. Über das Verhalten einiger Polypeptide gegen Pankreasafft.** (Z. physiol. Chem. 51, 264—268. 20./4. [13./3.] 1907. I. Chem. Institut der Universität Berlin.

Verff. haben im Anschluß ihrer früheren Spaltungsversuche (vgl. Z. physiol. Chem. 46, 52 [1905] und diese Z. 20, 240 [1907]) noch nachstehende optisch-aktive Dipeptide (in wässriger Lösung) auf ihr Verhalten gegen frischen Pankreasafft geprüft und die an genanntem Ort gegebenen allgemeinen Resultate — Konfiguration des Moleküls, Struktur der Aminosäuren und die Reihenfolge ihrer Verkettung kommen für die Wirkung des Pankreasafftes in Betracht — völlig bestätigen können. Hydrolysierbar sind: d-Alanyl-d-alanin, d-Alanyl-l-leucin, l-Leucyl-l-leucin, l-Leucyl-d-glutaminsäure; nicht hydrolysierbar sind: d-Alanyl-l-alanin, l-Alanyl-d-alanin, l-Leucylglycin, l-Leucyl-d-leucin, d-Leucyl-l-leucin. Die hydrolysierbaren Dipeptide bestehen ausschließlich aus den natürlich vorkommenden Aminosäuren — eine Tatsache, die auf die Natur mancher racemischer Dipeptide schließen läßt.

K. Kautzsch.

**Hans Euler. Fermentative Spaltung von Dipeptiden.** (Z. physiol. Chem. 51, 213—225. 6./4. [20./2.] 1907. Chem. Labor. der Hochschule Stockholm.)

Verf. weist darauf hin, daß die von E. Fischer dargestellten Dipeptide, als einheitliche Substrate bekannter Konstitution, durch Untersuchung ihrer Spaltungen, die in einer Reaktion erster Ordnung bestehen, für die physikalische Chemie der Verdauung von allgemeiner Bedeutung sind. — In vorliegendem Falle werden zunächst die Resultate bei Anwendung von Glycylglycin als Substrat mitgeteilt. Das Dipeptid wurde bei 37° mit verschiedenen Mengen Alkali und dem vorher gelösten Erepinspräparat gemischt und die Spaltung durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit der Mischung bei 18° bei starker Konzentration verfolgt. Es ergab sich, daß die Spaltungs geschwindigkeit des Glycylglycins durch Erepin in hohem Grade von der Alkalinität der Lösung abhängt. Die Spaltung des Glycylglycins ist eine Reaktion erster Ordnung, und die entsprechenden Geschwindigkeitskoeffizienten  $K$  bleiben unter günstigen Umständen bis zum Ablauf der halben Reaktion konstant. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist für gewisse Konzentrationsverhältnisse von der Peptidkonzentration nur wenig abhängig. Bei kleiner Fermentmenge steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Substratkonzentration. Die Reaktionsgeschwindigkeit zeigte sich meist proportional der Enzymkonzentration. — Zusammenfassend wird auf eine Analogie zwischen der Wirkung des Trypsins und des Erepins hingewiesen. Des fer-

neren wurden Spaltversuche mittels Pankreasafft am Alanlyglycin ausgeführt; innerhalb gewisser vom Konzentrationsverhältnis abhängiger Grenzen ergab sich die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Enzymkonzentration. — Verf. stellte außerdem fest, daß im häufig energischer als Pankreasafft (E. Fischer u. Abderhalden, Berl. Berichte 37, 3103 [1904]) wirkenden Pankreatin (Rhenania) noch Erepin wirksam ist. Aus Glycerinextrakt der Dünndarmschleimhaut vom Schwein wurde ein haltbares Erepinspräparat gewonnen.

Im Anschluß an vorstehende Arbeit werden die Dissoziationskonstanten von Glycylglycin, Leucylglycin und Alanlyglycin mitgeteilt.

A. Kautzsch.

**Emil Abderhalden und A. H. Koelker. Die Verwendung optisch-aktiver Polypeptide zur Prüfung der Wirksamkeit proteolytischer Fermente.** (Z. physiol. Chem. 51, 294—310. 20./4. [13./3.] 1907. I. Chem. Institut der Universität Berlin.)

Fermente, die wie diejenigen des Pankreasafftes die von Emil Fischer synthetisch gewonnenen Polypeptide spalten, kommen offenbar allen Organen zu (Emil Fischer und Emil Abderhalden, Z. physiol. Chem. 44, 52 [1905]; diese Z. 20, 240 [1907]). Das Verhalten der Organfermente gegen Polypeptide ist ein verschiedenes. So können die trypsinartig und die pepsinartig wirkenden Fermente durch die Polypeptide unterschieden werden, indem nur die trypsinartigen spaltend wirken (E. Abderhalden und Peter Ronan, Z. physiol. Chem. 47, 359 [1906]). — Die Anwendung optisch-aktiver Polypeptide hat nun zur quantitativen und vergleichenden Untersuchung der Wirksamkeit bestimmter Fermentlösungen eine sehr brauchbare Methode ergeben. Das optisch-aktive Polypeptid wird in der Fermentlösung gelöst (mit Toluol überschichtet) und bei 37° das Drehungsvermögen sofort bestimmt; nach gewissen Zeitintervallen wird wieder abgelesen, und so der allmähliche Abbau des Peptides verfolgt bzw. die Wirksamkeit der Fermentlösung geprüft. Aus den vorliegenden Resultaten ergibt sich vorläufig: Pankreasafft greift d-Alanyl-d-alanin nur sehr langsam an (nach 24 Stunden war die Drehung kaum verändert), Darmsaft hydrolysiert es rascher, Hefepreßsaft am raschesten. Die zunehmende Wirksamkeit durch erhöhte Konzentration der Fermentlösung läßt sich deutlich erkennen. Die angegebene Untersuchungsmethode erscheint geeignet, die Gesetze der Fermentwirkungen festzustellen.

K. Kautzsch.

**Emil Abderhalden und Leonor Michaelis. Der Verlauf der fermentativen Polypeptidspaltung.** (Z. physiol. Chem. 52, 326—337. 16./7. [1./6.] 1907. I. Chem. Institut der Universität Berlin und bakteriol. Labor. des städtischen Krankenhauses am Urban, Berlin.)

E. Abderhalden und A. H. Koelker haben gezeigt, in welch einwandfreier Weise die optisch-aktiven Polypeptide geeignet sind, die Gesetze über die Wirkung der proteolytischen Fermente studieren zu lassen. (Z. physiol. Chem. 51, 294 [1907]. Vgl. vorstehendes Referat.) U. a. wurde in genannter Arbeit festgestellt, wie die Spaltung des Dipeptides (d-Alanyl-d-alanin) verläuft, wenn bei gleichblei-

bender Konzentration an Peptid die Fermentmenge wechselt. Die dabei erhaltenen Resultate (vgl. S. 306—309) werden nun im vorliegenden einer Analyse unterworfen. Verff. kamen dabei zu folgenden Schlüssen: Bei gleicher Anfangsmenge des Substrates nähert sich mit abnehmen der Fermentmenge die Kurve des Umsatzes immer mehr der geraden Linie. Bei gleicher Anfangsmenge des Substrates nähert sich mit zunehmen der Fermentmenge die Kurve des Umsatzes immer deutlicher der logarithmischen Kurve. Ferner wurde die Abhängigkeit des Umsatzes von der Menge des Fermentes behandelt. Um diese Probleme entscheiden zu können, ist noch die Kurve für den Umsatz unter Ausschaltung des Einflusses der Spaltprodukte, „die ideale Kurve der Fermentwirkung“, festzustellen. (Versuche sind im Gange.) Schließlich wurde eine Gleichung gesucht, welche der Umsatzkurve gerecht wird. Die diesbezüglichen Erörterungen leiteten zu einer zunächst rein empirischen Formel (vgl. Original), die prinzipiell zu dem gleichen Resultat führt, wie die von V. H en r i (Lois générales de l'action des diastases. Paris, 1903, S. 92) für die Spaltung des Rohzuckers durch Invertin abgeleitete Formel. — (Bezüglich der Berechnungen muß auf das Original verwiesen werden.)

K. Kautzsch.

**Emil Abderhalden und Alfred Gigon.** Weiterer Beitrag zur Kenntnis des Verlaufs der fermentativen Polypeptidspaltung. (Z. physiol. Chem. 53, 251—279. 15./10. [11/8.] 1907. Chem. Institut der Universität Berlin.)

Die Arbeiten über die Wirksamkeit peptolytischer Fermente in bezug auf optisch-aktive (aus in der Natur vorkommenden Aminosäuren aufgebaute) Polypeptide werden fortgesetzt (Emil Abderhalden und A. H. Koelker Z. physiol. Chem. 51, 294; Abderhalden und L. Michaelis, 52, 326 [1907]), und zwar verfolgen Verff. nun den zeitlichen Fermentabbau bei gleichbleibender Dipeptidmenge und wechselnder Fermentmenge, bei gleichbleibender Fermentmenge und wechselnder Konzentration des Dipeptides und ferner den Einfluß der sich bildenden Spaltprodukte (bzw. von zugesetzten Aminosäuren) auf die Fermenthydrolyse.

I. Versuche mittels Hefepreßsaft und wechselnder Menge von *d*-Alanyl-*d*-alanin und ferner mittels Glycyl-*l*-tyrosin ergaben, daß mit geringerer Menge Saft die Hydrolyse verlangsamt wird. Der Verlauf der Hydrolyse war, wie auch sonst beobachtet wurde, ein schubweiser, was vielleicht auf Bildung übersättigter Lösung von abgespaltenem Tyrosin und dabei zeitweilige Bindung desselben durch Ferment zurückzuführen ist.

II. Konstante Fermentmenge und wechselnde Konzentration des Dipeptides: Die Versuche wurden mit Glycyl-*l*-tyrosin (kristallisiert, ganz reines) mittels Pankreassaftes und vor allem mit Hefepreßsaft ausgeführt. Mit zunehmender Dipeptidmenge verlangsamt sich wiederholt die Hydrolyse. Es zeigte sich ohne weiteres die hemmende Wirkung der sich bildenden Abbauprodukte auf den zeitlichen Ablauf, der auch hier schubweise (unregelmäßig) vor sich ging.

III. Hydrolyse von Glycyl-*l*-tyrosin durch Hefepreßsaft bei Zusatz von Monoaminoäuren. Alle in den Proteinen vorkommenden optisch-aktiven Amino-

säuren haben die Hydrolyse von Glycyl-*l*-tyrosin stark gehemmt, während die entsprechenden Antipoden keine oder doch nur eine geringere Hemmung zeigten. Die Racemkörper nehmen eine Zwischenstellung ein. Das kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzende Glykokoll beeinflußte den zeitlichen Ablauf der Hydrolyse nicht oder nur gering. Aus alledem liegt der Schluß nahe, daß das hydrolysierende Ferment in direkte Beziehung zu den genannten Eiweißabbauprodukten tritt, mit ihnen ev. eine Bindung eingeht, wobei zweifellos die Konfiguration eine Rolle spielt. — Die vorliegenden Versuche lassen erkennen, warum der Eiweißabbau in vitro viel langsamer verläuft als im Magendarmkanal, wo die Abbauprodukte sofort resorbiert werden, wo also das hemmende Moment eingeschränkt wird. Ähnlich verhält es sich beim Glycyl-*l*-tyrosin (in vitro), wo das abgespaltene Tyrosin durch Ausfallen beseitigt wird.

K. Kautzsch.

**Emil Alderhalden und Bruno Bloch.** Untersuchungen über den Eiweißstoffwechsel, ausgeführt an einem Alkaptonuriker. (Z. physiol. Chem. 53, 464—483. 22./11. [10/10.] 1907. Chem. Inst. d. Univ. Berlin u. mediz. Klinik zu Bascl.)

Eine Identifizierung des Stickstoffstoffwechsels mit dem Eiweißstoffwechsel führt zu ganz unrichtigen Schlüssen (Emil Abderhalden, Lehrbuch der physiol. Chem., Berlin-Wien 1906, S. 682). Verff. fordern, daß für den Eiweißstoffwechsel noch andere Werte zur Kontrolle herangezogen werden: so die Verfolgung der Schwefelbilanz, und eine dritte Größe bildet sich beim Alkaptonuriker durch Bestimmung der Homogentisinsäure, als welche im wesentlichen die gesamten aromatischen Bausteine des Eiweißes, Tyrosin und Phenylamin, in Form von Alkaptonäuren im Harn erscheinen. Vorauslängig operieren Verff. mit Feststellung der Stickstoff- und Homogentisinsäureausscheidung. — Bei Beantwortung der Frage: „Entspricht der durch vermehrte Flüssigkeitszufuhr ausschwemmbare Stickstoff vermehrtem Eiweißzerfall, oder handelt es sich um in anderer Form deponierten Stickstoff?“ gelangen Abderhalden und Bloch (indem bei einem Versuch Eingabe von 5 l Wasser plötzlich eine stark negative Stickstoffbilanz bei gleichbleibender Homogentisinsäuremenge hervorrief) zu dem Schluß, daß jeder Versuch über Stickstoffretention durch einen oder mehrere Ausschwemmungsversuche zu kontrollieren ist, am besten unter Berücksichtigung der Schwefelausscheidung. — Die Frage: „Stammt der im Harn erscheinende Stickstoff in überwiegender Menge aus dem zugeführten Nahrungseiweiß, oder ist der Zerfall von Organ- resp. Zelleiweiß die oder wenigstens eine wesentliche Quelle des Harnstickstoffes?“ haben Verff. so in Angriff zu nehmen versucht, daß die Versuchsperson, auf ein bestimmtes Stickstoffminimum eingestellt, einen Teil des Nahrungseiweißes durch tief abgebautes Eiweiß (verdaute Milch) ersetzt erhielt, worauf dann das gleiche Präparat minus eines Teiles (ein Drittel) des Tyrosins gegeben wurde. Es gelang in diesem Falle nicht, mit tief abgebaute Eiweiß Stickstoffgleichgewicht zu erhalten. Bestimmte Schlußfolgerungen können aus den betr. Versuchen noch nicht gezogen werden. — Versuche zu entscheiden, in welchem Umfange beim Men-

schen Gelatine an und für sich und nach Zusatz fehlender resp. in zu geringer Menge vorhandener Aminosäuren (auf Casein bezogen) Eiweiß zu ersetzen vermag, führten zunächst zu dem Ergebnis, daß unter den betr. Bedingungen (vgl. im Original!) die Gelatine ap und für sich jedenfalls nicht das ganze durch sie ersetzte Eiweiß zu vertreten vermochte. Nach Zusatz von Aminosäuren wurde die vorher negativ gewordene Stickstoffbilanz wieder positiv; die Nachperiode mit Gelatine allein ergab jedoch auch positive Stickstoffbilanz, die allerdings nach und nach abfiel. Weshalb die Gelatine in den ersten Tagen einen größeren Nutzeffekt entwickelt, als nach einiger Zeit, läßt sich am einfachsten so erklären, daß in dem Maße, in dem der Organismus seine zur Ergänzung der Gelatine zu Eiweiß verfügbaren Bausteine hergegeben hat, die mit der Gelatine zugeführten wertloser und unbrauchbarer werden. — Untersuchung der Haare eines Alkaptonurikers auf Tyrosin ergab das gleiche Resultat, wie diejenige von Haaren normaler Individuen. (E. A b d e r h a l d e n, B. B l o c h u. P. R o n a, Z. physiol. Chem. 52, 435 [1907].

K. Kautzsch.

**L. Borchardt.** Über die Assimilationsweise der Elastinalbumosen. (Ein Beitrag zur Frage nach dem Schicksal der Eiweißkörper im Blute.) (Z. physiol. Chem. 51, 506—518. 29./5. [24./4.] 1907. Physiolog. Institut zu Heidelberg.)

Um das Schicksal der dem Organismus einverleibten Eiweißkörper zu verfolgen, benutzt Verf. vorteilhaft als markierte n, d. h. durch eine ganz spezifische Reaktion charakterisierten Eiweißkörper (N e u m e i s t e r, Lehrbuch der physiol. Chemie S. 303), das Hämialastin, eine Elastinalbumose, die beim Kochen einen Niederschlag gibt, der sich beim Erkalten wieder löst — Hämialastinreaktion — (H o r b a c z e w s k i, Z. physiol. Chem. 6, [1882] 330); außerdem zeichnen sich Elastin und seine Verdauungsprodukte infolge des Mangels der Tryptophangruppe durch Fehlen der A d a m - k i e w i c z - H o p k i n s s e n Reaktion mit Glyoxylsäure aus.

Aus den an Kater und Hund vorgenommenen Versuchen ergeben sich folgende Resultate:

Die Methode der enteralen und parenteralen Einführung gekennzeichneter Eiweißkörper ist geeignet, weitere Aufschlüsse über Aufbau und Abbau des Eiweißmoleküls zu geben. Intravenös injiziertes Hämialastin ist nach 3 Stunden nach der Injektion im Blut und in den Organen nachweisbar; besonders reichlich findet man es dann in der Dünndarmwand. Das mit der Nahrung aufgenommene Hämialastin ist im Blut und einigen Organen auf der Höhe der Verdauung in unverändertem Zustande in Spuren wieder zu finden; damit ist zugleich das Vorkommen von Albumosēn im Blut, die der Nahrung entstammen, erwiesen. K. Kautzsch.

**S. Küttnér.** Über die Volhardsche Pepsinbestimmung. (Z. physiol. Chem. 52, 63—90. 20./6. [3./5.] 1907. Chem. Labor. d. Inst. f. Exper. Medizin in St. Petersburg.)

Verf. bespricht und vergleicht die auf physikalischen Grundlagen beruhenden Methoden zur Pepsinbestimmung von Magensaften und Magensaftpräparaten:

Die Schütz'sche Polarisationsmethode (Z.

physiol. Chem. 9, 575), die Mette'sche Eiweißröhrenbestimmung bzw. die verbesserte B i d d e r und S c h m i d t'sche Methode (M e t t e, Contribution de l'innervation de la glande sous-stomacal. St. Petersburg 1889 [russisch]. B i d d e r und S c h m i d t, die Verdauungssäfte und der Stoffwechsel, 1852), die S c h ü t z - B o r i s s o w - s c h e Regel (B o r i s s o w, Über Pepsinogen und Übergang desselben in wirksames Pepsin. Dissertation, St. Petersburg 1891 [russisch]) und die V o l h a r d'sche Titrationsmethode Münchener Med. Wochenschr. 1903, Nr. 19; vgl. auch K ü t t n e r, Z. physiol. Chem. 50, 472).

An der Hand zahlreicher Versuche wird die V o l h a r d'sche Methode näher betrachtet; insbesondere wird der ungleiche Verdauungseffekt, der durch die S c h ü t z - B o r i s s o w - s c h e Regel ausgedrückt wird, eingehend behandelt.

Aus den Zusammenstellungen geht hervor, „daß man bei Bestimmung der verdauenden Kraft von natürlichen Magensaften oder künstlichen Magensaftpräparaten aus den nach der V o l h a r d'schen Methode erhaltenen Aciditätszunahmen weder nach der S c h ü t z - B o r i s s o w - s c h e n Regel, noch nach dem Gesetz der direkten Proportion in allen Fällen auf den Pepsingehalt schließen kann.“ — Des weiteren hat sich u. a. ergeben, daß bei den geringsten Magensaftmengen die für die Verdauung günstigsten Bedingungen geschaffen sind, mit wachsender Menge Magensaft die Verhältnisse aber immer ungünstiger werden. Das Zurückgehen des Verdauungseffektes kann dadurch begründet sein, daß z. B. die Spaltung des Eiweißmoleküls zunächst nur auf einer Salzsäurespaltung beruht, die nach und nach einer immer weitergehenden Abspaltung von Amidosäuren aus dem Eiweißmolekül und einem dadurch bei der Titration gegenüber der Salzsäure vermindernden Alkaliverbrauch Platz bietet, oder es können bei der Verdauung Körper entstehen, die das Pepsin in seiner Wirkung verzögernd beeinflussen, es kann aber auch der immer größer werdende Überschuß an abgespaltenen Salzsäure die Verdauung beeinflussen.“ — Zum Schluß kommt Verf. zu dem Satz, daß die Verdauungskurve eine kontinuierliche, wenn auch anfangs steil aufsteigende ist.

K. Kautzsch.

**Emil Abderhalden und Arthur Voitnovici.** Hydrolyse des Keratins aus Horn und aus Wolle. (Z. physiol. Chem. 52, 348—367. 16./7. [4./6.] 1907. I. Chem. Institut der Universität Berlin.)

Um einige zu den Albuminoiden gehörige Proteine zu vergleichen, haben Verff. K e r a t i n e untersucht, und zwar im Keratin des Hammelhorns und in dem der Schafwolle den Gehalt an Aminosäuren — fast lediglich nach der E. F i s c h e r'schen Estermethode, die zu Vergleichszwecken sehr brauchbare Resultate liefert — ermittelt.

Die gefundenen Zahlen für Schafwolle sind zur Vergleichung denjenigen, die früher bei der Hydrolyse des Keratins aus Pferdehaaren (E. A b d e r - h a l d e n und H. G i d e o n W e l l s, Z. physiol. Chem. 46, 31 [1905]) und aus Gänsefedern (E. A b d e r h a l d e n und E. R. L e C o u n t, Z. physiol. Chem. 46, 40 [1905]) ermittelt worden sind, gegenübergestellt und die Resultate der Hydrolyse des Hammelhorns mit denjenigen der Hydrolyse des Rinderhorns (E m i l F i s c h e r und Th. D ö r -

pinghaus, Z. physiol. Chem. 36, 462 [1902]) verglichen.

	Keratin aus Schafwolle	aus Pferdehaaren	aus Gänsefedern
	%	%	%
Glykokoll . . . . .	0,58	4,7	2,6
Alanin . . . . .	4,4	1,5	1,8
Valin . . . . .	2,8	0,9	0,5
Leucin . . . . .	11,5	7,1	8,0
Prolin . . . . .	4,4	3,4	3,5
Serin . . . . .	0,1	0,6	0,4
Asparaginsäure . . .	2,3	0,3	1,1
Glutaminsäure . . .	12,9	3,7	2,3
Tyrosin . . . . .	2,9	3,2	3,6
Cystin . . . . .	7,3 <sup>1)</sup>		

	Keratin aus Horn vom Hammel	Horn vom Rind
	%	%
Glykokoll . . . . .	0,45	0,34
Alanin . . . . .	1,6	1,2
Valin . . . . .	4,5	5,7
Leucein . . . . .	15,3	18,3
Prolin . . . . .	3,7	3,6
Serin . . . . .	1,1	0,7
Phenylalanin . . . .	1,9	3,0
Asparaginsäure . . . .	2,5	2,5
Glutaminsäure . . . .	17,2	3,0 <sup>2)</sup>
Tyrosin . . . . .	3,6	4,6
Cystin . . . . .	7,5	—
Arginin . . . . .	2,7	—
Lysin . . . . .	0,2	—

Im Keratin des Hornes von jungen Hammeln wurden 15,6% Glutaminsäure, von alten Tieren dagegen 17,2 und 18,5% gefunden. — Am Aufbau der sog. Keratinsubstanzen der dem Vergleich unterworfenen Gebilde ist jedenfalls ein Gemenge von verschiedenenartigen Proteinen beteiligt. K. Kautzsch.

Wm. J. Gies. Einwirkung von Säuren auf Sehnen, mit einigen Angaben über die Darstellung von Elastin, Kollagen und Mucin. (Transact. Am. Chem. Soc., New York. Nach Science 25, 462.)

Wenn Schnitte der Achillessehne in verd. Säure, z. B. 0,1%ige Salzsäure gelegt werden, schwellen sie in wenigen Stunden sehr an, wenn die Stücke dünne Querschnitte darstellen, zu großen, durchsichtigen, Maulbeerartigen Massen. Die Schnitte quellen ungleich in verschiedenartigen Säuren von gleicher Konzentration, und die gequollenen Massen sind starr und prallen ab, wenn sie gegen eine harte Fläche geworfen werden. Obgleich Sehnengewebe für gewöhnlich sehr widerstandsfähig sind, können solche gequollenen Massen leicht in einer Fleischschniedemaschine zerkleinert werden und das so gebildete Haschee gibt mit Wasser eine klare, klebrige Masse, die leicht durch ein Tuch gepreßt werden kann, wobei die einzelnen gelatinösen Teile nicht mehr bemerkbar sind. Die Masse zeigt in ihrem Bestand eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Weißen von Eiern, es mangelt ihr aber die gelbliche Farbe des letzteren. Wenn eine solche Lösung mit Alkali behandelt wird, oder ein gequollenes Stück Sehne in eine alkalische Lösung geworfen wird, z. B. in halbgesättigtes Kalkwasser, so verschwindet die Durchsichtigkeit fast augenblicklich,

und die Masse kehrt in den früheren Zustand eines weißen, undurchsichtigen, faserigen Körpers zurück. Diese merkwürdige Umwandlung kann sehr leicht herbeigeführt werden, auch mit Stücken, die monatelang in Säure gelegen haben. Die alkalische Flüssigkeit enthält das ganze Mucin des Gewebes, während das Kollagen nicht in den Gallertzustand überzugehen scheint. Diese Tatsachen liefern den Ausgangspunkt für verbesserte Methoden zur Darstellung von Elastin, Kollagen und Mucin aus Sehnen und Bändern. Die Untersuchung wurde angestellt, um speziell den chemischen Zustand des Mucins im Bindegewebe zu ermitteln. Weitere Nachforschungen sind im Gange; bis jetzt sprechen die Ergebnisse für das Vorhandensein einer Verbindung von Mucin und Kollagen in den Geweben. D. L. L. van Slyke und D. D. van Slyke. Die Genauigkeit des Phenolphthaleins als Indicator zur Bestimmung des Säuregrades des Caseins. (Transact. Amer. Chem. Soc. Nach Sciences 25, 410.) Verff. haben festgestellt, daß bei der Bestimmung des Säuregrades des Caseins durch Titrieren mit Alkali verschiedene Indicatoren voneinander abweichende Resultate liefern, und daß besonders Phenolphthalein höhere Werte ergab als Lackmus oder Methylorange. Hierbei haben sie sich für das Phenolphthalein als den besten Indicator entschieden. Es wurden auch Messungen über die Leitfähigkeit der Lösung angestellt, welche ergaben, daß diese mit der Zugabe von Alkali bis zur Neutralisierung abnimmt und sich von da an nicht mehr verändert. Die so erhaltenen Resultate stimmten völlig mit den durch Phenolphthalein erhaltenen überein.

D. L. L. van Slyke und D. D. van Slyke. Die Wirkung der Säuren auf Casrin. (Transact. Amer. Chem. Soc., Neu-York. Nach Science 25, 410.)

Verff. haben gefunden, daß in einer Säurelösung suspendiertes Casein aus der Lösung Säure aufnimmt und unter geeigneten Bedingungen der Verdünnung, Temperatur usw. in festem Zustand bleibt. Die hierbei vom Casein aufgenommene Säuremenge schwankt je nach der Konzentration und Art der Säure, der Temperatur und der Dauer der Einwirkung. Die Mengen und Erscheinungen entsprechen nicht einfachen chemischen Verbindungen von Säure und Casein, sondern genau den Verhältnissen, die von Bemelen unter der Bezeichnung „Absorptionsverbindungen“ beschrieben hat. D.

C. Harries und K. Langheld. Über das Verhalten des Caseins gegen Ozon. (Z. physiol. Chem. 51, 342—372. 20./4. [19./3.] 1907. Chem. Institut der Universität Kiel.)

Um weitere Erkenntnis über Spaltprodukte des Eiweiß zu erbringen, unternehmen Verff. entgegen den bisher allgemein üblichen Spaltungsmethoden Versuche, die auf die bereits seinerzeit von Gorrup-Besanez (Liebig's Ann. 110, 96) in Angriff genommene Oxydation von Eiweiß durch Ozon beruhen. (Vgl. C. Harries, Liebig's Ann. 343, 311 [1905], C. Harries, Berl. Berichte 38, 2990 [1905].)

Die Versuche zeigten, daß die Oxydation wahrscheinlich stets in gleichem Sinne vor sich geht. Chemisch einheitliche Körper konnten dabei nicht isoliert werden. Nachweislich werden bei der Spaltung Substanzen mit Keto- und Alde-

1) Bei einem anderen Präparat 12,5%.

2) In Wirklichkeit 16—18%.

hydgruppen gebildet. — Das Gemisch der durch die Ozonisation erhaltenen Spaltkörper wurde nun 1. durch direkte Fällung mit Bleiacetat und 2. durch sukzessive Behandlung mit Phosphorwolframsäure und Bleiacetat in Fraktionen geschieden und diese nach Spaltung mit kochender konz. Salzsäure nach E. Fischer (Z. physiol. Chem. 33, 151 [1905]) auf Aminosäuren untersucht. Dabei wurde gefunden, daß die einzelnen Fraktionen ähnliche Gemenge von Aminosäuren — Leucin, Aminovaleriansäure, Alanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und nicht charakteristische Säuren — enthielten; nur der durch Phosphorwolframsäure nicht fällbare Teil enthielt wenig oder kein Leucin. Phenylalanin und Tyrosin wurden nicht gefunden; die ozonisierte Lösung gab weder die Millonsche, noch die Tryptophanreaktion. (Der aromatische Kern wird in Verbindung mit einer basischen Gruppe durch Ozon zerstört unter Bildung von mit Phenylhydrazin reagierenden Substanzen.) Über die Art der Oxydation werden folgende Erörterungen gegeben. Das Proteid könnte an etwa vorhandenen aliphatischen Doppelbindungen zerlegt werden; ferner könnte sich die Aufspaltung des Moleküls auch ohne Annahme anderer als der Polypeptidbindungen allein durch Zerstörung der aromatischen Ringe erklären lassen.

K. Kautzsch.

Zd. H. Straup und R. Witt. Über die Einwirkung von Bromlauge auf Casein. (Wien. Monatsh. 28, 605—624. Juni. [21./3.] 1907. Chemisches Institut der Universität Graz.)

Während mit K n o p s c h e r Bromlauge von den bisher auf ihr Verhalten zu derselben untersuchten Aminosäuren, die als Spaltprodukte des Eiweißes auftreten, nur das Arginin (als Harnstoff [Guanidin]-derivat!) Stickstoff entwickelt (H. St u c h e z, Wien. Monatsh. 27, 601. [1906]), wird aus Casein und verschiedenen anderen Proteinen durch die Bromlauge ein sehr erheblicher Teil des Stickstoffes abgeschieden. In 5%igen Lösungen der Proteine, und zwar aus Casein, Gelatine, Hühnereiweiß, Globulin aus Pferdeserum in Wasser oder verd. Natronlauge wurden — bei den Konzentrations- und Temperaturverhältnissen im Azotometer (H ü f n e r) — etwa 20% des Gesamtstickstoffs als Gas entwickelt und ungefähr ebensoviel nach vorheriger Hydrolyse und Übersättigung mit Natronlauge. Die N-Mengen, die sowohl nach der Hydrolyse mit Salzsäure als auch nur nach Lösen in Natronlauge durch Einwirkung der Bromlauge erhalten wurden, waren bei ein und demselben Protein und ebenfalls bei den vier genannten untereinander ziemlich dieselben, etwa 16—20% des Gesamtstickstoffs. — In den hydrolysierten Proteinen wurde durch Destillation mit Magnesia der „leicht abspaltbare“ Stickstoff abgeschieden. Die gefundenen Zahlen stimmen bis auf Globulin ziemlich mit den von C o n h e i m erhaltenen überein; für letzteres erhielt Verf. 6%, während sich nach C o n h e i m für das nicht hydrolysierte Globulin 11% N berechnet.

Bei den Versuchen mit Casein erwiesen sich die ätherlöslichen und flüchtigen Oxydationsprodukte bis auf etwas Leucin! — N-frei. Gefunden wurden verschiedene Fettsäuren, besonders n-Valeriansäure (deren Muttersubstanz vielleicht n-Leucin ist), von nicht flüchtigen Säuren: Oxalsäure und

Bernsteinsäure. Wahrscheinlich waren auch Benzaldehyd bzw. andere Aldehyde vorhanden. Die Spaltung der übrigen Oxydationsprodukte ergab bei der fraktionierten Destillation der Ester etwa die Hälfte weniger Aminosäuren als E. Fischer (Z. physiol. Chem. 33, 151) aus Casein erhielt. Glutaminsäure, r-Prolin, Asparaginsäure, Phenylalanin, jedenfalls auch Glykokoll und Alanin waren nicht vorhanden. Aktives Prolin und Leucin — in den Esterfraktionen trat auch Bernsteinsäureester auf — waren leicht nachzuweisen. Arginin wurde wiederum nicht gefunden; Histidin und Lysin traten in denselben Mengen auf, wie E. H a r t (Z. physiol. Chem. 33, 347 [1901]) für Casein angibt.

K. Kautzsch.

M. van Herwerden. Beitrag zur Kenntnis der Labwirkung auf Casein. (Z. physiol. Chem. 52, 184 bis 206. 20./6. [24./5.] 1905. Physiolog. Laboratorium in Utrecht.)

Verf. bespricht zunächst einschlägige Arbeiten über die Einwirkung des Labs auf Casein. — Bei der Käsebildung wird bekanntlich durch das Lab eine chemische Änderung des Caseins und außerdem Fällung eines (oder mehrerer) der Spaltprodukte durch die anwesenden Kalksalze hervorgerufen. Der als Kalksalz gefällte Eiweißkörper, das Paracasein, ist bisher nur wenig untersucht (H a m m a r s t e n, Z. physiol. Chem. 22, 103 u. a.). Neben dem Käse wird durch das Labenzym das Molkeneiweiß, ein in Lösung bleibendes Produkt, gebildet, und außer dem Molkeneiweiß ist noch eine andere in Lösung verbleibende Substanz nachgewiesen, die man anfangs für eine Spur gelöster Paracaseinverbindung hielt (P e t r y, H o f m e i s t e r s Beiträge 8, 339 [1906]).

Verf. unterzieht verschiedene Beobachtungen einer Prüfung und untersucht die Spaltprodukte, welche sich nach kurzer oder langdauernder Einwirkung des Labenzym bei schwach saurer oder neutraler Reaktion bilden. Da sich dabei ergab, daß die Enzymwirkung kontinuierlich fortschreitet, indem aus den Spaltprodukten wieder andere gebildet werden, so war eine genaue Isolierung solcher Produkte nicht durchführbar. Als Ergebnis der Arbeit sei folgendes angeführt: Das Labenzym wirkt in solcher Weise auf das Caseinmolekül ein, daß aus diesem andere Moleküle mit sehr labilem Gleichgewicht entstehen. Aus dem ursprünglichen Hauptspaltungsprodukt, dem Paracasein A, werden durch weitere Einwirkung des Enzyms immer mehr und mehr Paracasein B und eine Substanz C gebildet. Bei langdauernder Labwirkung tritt noch eine primäre Albumose hinzu. — Das Casein ist kein stabiler Körper. Es hängt ihm eine auch ohne Zusatz irgend eines Enzyms oder Agenses leicht abspaltbare Substanz an, die höchstwahrscheinlich ein abgespaltenes Fragment des Caseinmoleküls ist, und die mit der erwähnten Substanz C übereinstimmt. — Freie H-Ionen sind zur Koagulation der Milch oder einer kalkreichen Caseinatlösung, wie bereits S o h m i d t - N i e l s e n angab (Festschrift H a m m a r s t e n. S. 21), nicht notwendig. In der mit Phenolphthalein sehr schwach rot gefärbten Milch verschiebt sich die Reaktion (bei Körpertemperatur) nach der sauren Seite, bis schließlich die Milch durch Lab koagulieren kann, während die Reaktion noch schwach alkalisch oder

neutral gegen Lachmus ist. Nur bei bleibender, stärkerer Alkalität tritt keine Koagulation ein.

*K. Kautzsch.*

**Emil Abderhalden und Casimir Funk. Beitrag zur Kenntnis der beim Kochen von Casein mit 25%iger Schwefelsäure und mit starker Salzsäure entstehenden Spaltprodukte.** (Z. physiol. Chem. 53, 19—30. 4./9. [22./7.] 1907. Chem. Institut der Universität Berlin.)

Nach A b d e r h a l d e n führt die Hydrolyse von Proteinen mittels sechsständigen Erhitzens mit konz. Salzsäure oder mindestens zehnständigen Kochens mit verd. (25%iger) Schwefelsäure im wesentlichen stets zu denselben Resultaten. Insbesondere ergeben die Versuche mit Casein, entgegen anderen Angaben (vgl. F. R. Kutschner und J. S e e m a n n, Z. physiol. Chem. 49, 298 [1906]!) gleiche Mengen — und mit mehr als 10—11% — Glutaminsäure. —

Durch die Hydrolyse der Proteine mit Säuren bleibt bisher ein Teil der Spaltprodukte, zweifellos auch durch die noch unvollkommene Methode der Isolierung, unbestimmt. Verff. haben nun die Abbauprodukte des Caseins einer eingehenden Untersuchung unterworfen und konnten neuerdings Anhydride von Dipeptiden (Leucyl-d-valylanhydrid, Leucylimid und l-Phenylalanyl-d-analinanhydrid) ermitteln.

Was die Bildung der Anhydride anbetrifft, so ist die Annahme am naheliegendsten, daß die Anhydride aus Dipeptiden sekundär entstanden sind. Die Bildung von Peptiden aus bereits entstandenen Aminosäuren durch Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure ist nicht wahrscheinlich; Versuche ergeben negative Resultate. — Um zu entscheiden, ob bei partieller Hydrolyse Anhydride entstehen, wurde Casein mit der fünffachen Menge 70%iger Schwefelsäure fünf Tage im Brutraum behandelt: Anhydride waren höchstens in Spuren vorhanden.

*K. Kautzsch.*

**Emil Abderhalden und Carl Voegtlin. Studien über den Abbau des Caseins durch Pankreassaaft.** (Z. physiol. Chem. 53, 315—319. 15./10. [11./8.] 1907. Chem. Institut der Universität Berlin.)

Bei dem Abbau der Proteine durch Pankreassaaft werden die einzelnen Bausteine sehr verschieden rasch abgebaut. So war z. B. bei der Einwirkung von aktiviertem Pankreassaaft auf Edestin schon am 2. Tage alles Tyrosin abgeschieden, während die Glutaminsäure am 16. Tage erst zu zwei Dritteln abgespalten war (E m i l A b d e r h a l d e n und B é l a R e i n b o l d, Z. physiol. Chem. 44, 284 [1905] und 46, 159 [1905]). Verff. untersuchen nun ganz analog das Verhalten von Casein (H a m m a r s t e n) gegenüber aktiviertem Pankreassaaft vom Hunde. — Wie bei Edestin wurde Tyrosin rasch und vollständig abgeschieden, und die Glutaminsäureabspaltung stieg nur allmählich, und zwar besonders langsam vom 8. bis 10. Tage an, wahrscheinlich infolge Hemmung der Fermentwirkung durch die Spaltprodukte. Während beim Edestin nach 8 Tagen erst 31% Glutaminsäure abgespalten waren, fanden sich aber hier bereits ca. 80% vor. Durch Zusatz von Darmsaft zum Pankreassaaft wurde die Hydrolyse beschleunigt (Wirkung von Erepsin?), aber völlig

Spaltung war auch da am 21. Tage noch nicht eingetreten.

*K. Kautzsch.*

**O. Schumm. Benzidin als Reagens auf Blutfarbstoff.** (Pharm. Ztz. 52, 604. 20./7. 1907. Allgemeines Krankenhaus Hamburg-Eppendorf.)

Verf. weist nach, daß dem Benzidin als Reagens auf Blutspuren (O. und R. A d l e r, Z. physiol. Chem. 41, 59—67 [1904]; O. S c h u m m und C. W e s t p h a l, Z. physiol. Chem. 46, 510 [1905]; E. S c h l e s i n g e r und F. H o l s t, Münchener Med. Wochenschrift 1907, Nr. 10) je nach Herkunft bzw. Art des Präparates eine sehr verschiedene Empfindlichkeit zukommt. (Empfohlen wird besonders Benzidin. puriss. M e r c k, Benzidin von K a h l b a u m. — Einige Präparate erwiesen sich als unbrauchbar.) — Das Benzidin soll als genügend brauchbar betrachtet werden, wenn es noch bei einer Blutverdünnung von 1 : 100 000 bis 200 000 eine schwach positive Reaktion gibt, d. h., wenn 8 ccm einer Lösung von 1 g frischen defibrinierten menschlichen Blutes in 100 000 bis 200 000 ccm destill. Wassers mit 2 ccm frischer, gesättigter alkoholischer Benzidinlösung, einigen Tropfen Essigsäure und 2 ccm (3%ig.) Wasserstoffsuperoxyd innerhalb zweier Minuten eine deutliche bläulichgrüne Färbung geben.

*K. Kautzsch.*

**St. Dombrowski. Über die chemische Natur des spezifischen Farbstoffes des Harns.** (Z. physiol. Chem. 54, 188—238. 31./12. [3./12.] 1907. Mediz.-chem. Institut der Universität Lwow [Lemberg].)

Verf. gibt zunächst einen Überblick über die bereits seit 1798 von F o u r c r o y und V a u q u e l i n zur Erforschung der H a r n f a r b e (bzw. der Extraktivstoffe, die nach B e r z e l i u s die Färbung bedingen) gemachten Untersuchungen. (Vgl. im Original.) — Neues Licht auf die Extraktivstoffe warf die Entdeckung der Oxyproteinsäure von B o n d z y n s k i und G o t t l i e b; ihre Arbeiten wurden durch Auffindung der Alloxyproteinsäure und der Autoxyproteinsäure im Harn erweitert. Die beim normalen Stoffwechsel offenbar entstehenden farblosen Proteinsäuren und die ihnen nahe verwandten f a r b i g e Verbindung stellen verschiedene Stufen des Aufbaues des Eiweißmoleküls dar. Der bereits kurz beschriebene, „Urochrom“ genannte Farbstoff wird durch vorliegende Arbeit näher untersucht. Die Gewinnung des Urochroms aus Harn, die Reindarstellung und Elementaranalysen desselben, des Ca-, Ag- und Cu-salzes werden angegeben. Der Harnfarbstoff, das Urochrom, hat die Eigenschaft einer Säure. Durch Kali- oder Natronlauge wird locker gebundener Schwefel leicht abgespalten; Jodsäure reduziert das Urochrom zu Jodwasserstoff (Unterschied von den Proteinsäuren!); das Silbersalz gibt mit Methyljodid eine esterartige Verbindung. Weder die sauren, noch die alkalischen goldgelben Lösungen zeigen einen Absorptionsstreifen. —

Sollte das Urochrom ein dem Urobilin nahe stehendes Produkt sein, so müßte es Hämopyrrol leicht abspalten lassen. Die Spaltversuche ergaben einen Pyrrolkörper, aber c e i n Hämopyrrol. Die aus dem Urochrom durch Spaltung erhaltene Pyrrolverbindung liefert dasselbe Spektrum wie das Pyrrol, und dieses ist verschieden von den Spektren des Hämopyrrolurobilins und des Harnurobilins.

Spaltversuche ergaben aber kein Cystin, dagegen einen melaninartigen Körper, „Uromelanin“. Dieses Produkt mag, seiner Zusammensetzung nach, nahe verwandt sein mit dem Farbstoffe der Menschenhaare, der Röshaare und mit der Hippomelaninsäure. — Auf Grund von spektroskopischen Untersuchungen wurde keine Verwandtschaft zwischen Hämatin oder Urobilin mit Urochrom festgestellt; ebenso weist die Zusammensetzung (der Schwefelgehalt des letzteren) merkbare Unterschiede auf. Das Urochrom ist vielmehr als ein vom Eisen abzuleitendes Produkt anzusehen, ebenso gilt dies für die Melanine, wie aus den Untersuchungen des Urochroms gefolgert wird. Das Uromelanin erwies sich als Eisenfrei; es wird nun angenommen, daß auch am Bau der melanoidischen Farbstoffe das in ihnen gefundene Eisen (Phymatorhusin, K. A. H. Möller) nicht beteiligt ist. Das Urochrom mag vielleicht auch in Beziehung zu dem aus den Spaltprodukten der trypischen Verdauung von Eiweißstoffen durch Fällung mit Brom erhaltenen Proteinochrom stehen.

K. Kautzsch.

**G. Dorner. Zur Bildung von Kreatin und Kreatinin im Organismus, besonders der Kaninchen.** (Z. physiol. Chem. 52, 225—278. 16./7. [28./5.] 1907. Labor. f. mediz. u. experiment. Pharmakologie d. Univ. Königsberg i. Pr.)

Im Anschluß an die Arbeit Jaffes: „Untersuchungen über die Entstehung des Kreatins im Organismus“ (Z. physiol. Chem. 48, 403), in der nachgewiesen wurde, daß Glykocynamin im Organismus zu Kreatin methyliert wird, hat Verf. vorliegende Untersuchungen ausgeführt. — Zur Kreatininbestimmung bedient er sich der von Folin angegebenen, vorteilhaften colorimetrischen Methode mittels der Pikrinsäurereaktion (Jaffé, Z. physiol. Chem. 10, 391). Verf. fand, daß beim Hunger, bei Zerfall größerer Mengen Körpereiweiß Kreatin im Harn des Kaninchens in steigenden Mengen auftritt; Einschränkung der Nahrung war ohne erkennbaren Einfluß auf die Kreatinausscheidung. Versuche mit Glykocynamindarreichung, während welcher das Tier nur geringe Gewichtsabnahme zeigte, ergaben, daß etwa 4,6 bis 8,5% des Glykocynamins im Organismus zu Kreatin methyliert wurden. Diese Resultate stimmen mit denjenigen, die Jaffé mittels der von ihm modifizierten Chlorzinkmethode erhalten hat, ziemlich überein. — Es zeigte sich, daß bei Tieren, die normalerweise kein Kreatin oder Kreatinin im Harn ausscheiden, der Methylierungsvorgang nur äußerst langsam und unvollständig eintritt. — Verf. hat auch das Verhalten von Glykocynamin bei der Autolyse von Muskeln geprüft. Er fand, daß, unter gewissem Vorbehalt, mit großer Wahrscheinlichkeit der Kaninchenmuskel auch im Reagensglas die Fähigkeit besitzt, Glykocynamin zu Kreatin zu methylieren.

Die Frage, ob Methylguanidindarreichung beim Kaninchen eine Vermehrung des Kreatinins im Harn hervorruft, war nach den Versuchen von Jaffé und von Pommereing (Hofmeisters Beiträge I, 561) — neuestens ebenso auch von Achelis (Z. physiol. Chem. 50) beim Hunde festgestellt — verneint worden. Verf. kam nun

mittels der colorimetrischen Bestimmung zu gleichen Resultaten.

Nach weiteren entsprechenden Versuchen an Hunden findet eine Bildung von Kreatin aus Nukleinsubstanz der Thymusdrüse nicht statt.

Endlich wurden noch Fütterungsversuche an Tieren, die auf kreatinfreie Diät gesetzt waren, mit eiweißhaltigen Substanzen, die keine extrahierbare Fleischbasen enthielten, ausgeführt. Eingabe von Muskelrückständen verursachte beim Hunde keine Steigerung der Kreatinausscheidung, während letztere sich nach Fibrinnahrung sehr wahrscheinlich erhöhte.

K. Kautzsch.

**F. Rosenberger. Über eine Heptose im menschlichen Urin.** (Z. physiol. Chem. 49, 202—209. 31./10. [31./7.] 1906. Physiolog. Institut der Universität Heidelberg.)

Aus dem Urin einer Patientin wurde durch Ausziehen mit Methyl- resp. Äthylalkohol und Fällen mit Äther eine optisch inaktive, eine rechtsdrehende und eine dritte, zuerst schwach linksdrehende, später optisch inaktiv werdende Substanz isoliert; der Urin reduzierte oft stark, zeigte aber dabei kein Kupferlösungsvermögen. Nur die rechtsdrehende Substanz war gärfähig (mit Bierhefe), und nur ihre Lösung ergab Osazone (45 Minuten mit Phenylhydrazin und Essigsäure auf dem Wasserbade erhitzen!). Die an verschiedenen Tagen erhaltenen Osazone schmolzen meist bei 203—204°, zum Teil auch bei 196° und bei 206°. Es war zu folgern, daß verschiedene Zuckerarten vorlagen. Zur genaueren Feststellung des Zuckers wurde aus einer größeren Portion Urin auf eine Reindarstellung gearbeitet und die Osazone näher untersucht. Sie zeigten, in Pyridin gelöst, kein Drehungsvermögen, Schleimsäure und Zuckersäure konnten nicht erhalten werden, Gärproben waren ebenfalls negativ. — Die Versuche weisen darauf hin, daß eine Heptose vorlag — ein Fall, der übrigens kaum vereinzelt dasteht (O. Simon, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 49, 457; Leo, Virchows Archiv 107, 108).

K. Kautzsch.

**B. Wagner. Über die Ursache der sauren Reaktion des Harns.** (Chem.-Ztg. 31, 485 [1907].)

Verf. hat Harn von Gesunden bei 30—40° und hohem Vakuum fast zur Trockne eingedampft und den Rückstand mit Alkohol, der 10% Äther enthielt, extrahiert. Es ist ihm gelungen, die festen Harnbestandteile in einem schwach alkalisch reagierenden, alle Phosphate enthaltenden, anorganischen und in einen stark sauer reagierenden, phosphatfreien, organischen Teil zu zerlegen. Aus dem organischen Anteil konnte Hippursäure isoliert werden, die Verf. als die, wenn auch nicht alleinige, Ursache der sauren Reaktion anspricht. Er nimmt an, daß die Säure locker an Harnstoff gebunden ist. Weiterhin legt Verf. dar, daß die Phosphate im Harn in einem der neutralen Reaktion möglichst nahekomgenden Verhältnis von einfach zu zweifach saurem Salz vorhanden sind.

Kaselitz.

**M. J. Gallhat. Modifikation der Methoden zur Bestimmung des Gesamtharnkohlen- und -Stickstoffes.** (Bll. Soc. Chim. de France 4, 1016 bis 1025. 20./9.—5./10. 1907. Bordeaux.)

Verf. modifiziert das gewichtsanalytische Désgrrezsche Verfahren zur Bestimmung des Harnkohlenstoffes, das auf der Oxydation des letzteren

mittels eines Chromschwefelsäuregemisches zu  $\text{CO}_2$  und Bestimmen derselben nach Art der Verbrennungsanalyse beruht, insofern, als er es zu einem titrimetrischen umwandelt und ferner an Stelle von Chromsäureanhydrid Mangansuperoxydhydrat, gewonnen durch Versetzen einer gesättigten Permanganatlösung mit einem Überschuß von Mangansulfat, verwendet. Er behält den D e s g r e z-schen Apparat bei, fängt die  $\text{CO}_2$  in einer mit titriertem Barytlauge beschickten M e y e r-schen Kugelröhre auf und verwendet zur Zurücktitration der Lauge  $1/4\text{-n. H}_2\text{SO}_4$ . Dieses Verfahren hat Verf. in bezug auf die C-Bestimmung an Hippur- und Harnsäure und in bezug auf die N-Bestimmung an Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure und Eiweiß mit bestem Erfolge nachgeprüft. Chloride werden zuvor durch Silbernitrat gefällt. Die Gesamtkohlenstoffbestimmung im Harn dauert keine volle Stunde; im Zersetzungsrückstande der C-Bestimmung befindet sich der Gesamtharnstickstoff als Ammoniumsalz, aus dem der Stickstoff mit Hilfe von  $\text{BrONa}$  volumetrisch ermittelt wird. Man kann also auf diese Weise das Kohlenstoff-Stickstoffverhältnis eines Harnes leicht und sicher feststellen. Fr.

**Hans Liebermann.** Über die Gruppe von stickstoff- und schwefelhaltigen organischen Säuren, welche im normalen Menschenharn enthalten sind. (Z. physiol. Chem. 52, 129—145. 20./6. [13./5.] 1907. Physiologisches Institut der Universität Leipzig.)

Fußend auf die Arbeiten von Bondzynski, Domrowski und Paneck (Z. physiol. Chem. 46, 83), nach welchen die Existenz der Uroferrinsäure im normalen Harn in Frage gestellt und sie nur als ein Zersetzungspunkt einer oder beider Säuren, die in der rohen Alloxyproteinsäure enthalten sind, der Alloxyproteinsäure und des Urochroms, betrachtet wird, stellt Verf. über genannte Substanzen neue Untersuchungen an, die zu folgenden Ergebnissen führten: In den im normalen Menschenharn vorkommenden stickstoff- und schwefelhaltigen organischen Säuren, die unlösliche Mercurisalze, wasserlösliche, alkoholunlösliche Bariumsalze bilden, ist ein Teil des Schwefels in Form von Ätherschwefelsäure enthalten. Die „Alloxyproteinsäure“ (Bondzynski und Mitarbeiter), die Ätherschwefelsäure enthält, ist keine einheitliche Substanz. Aus der mit Ammoniumsulfat gesättigten Lösung der „Alloxyproteinsäure“ läßt sich durch Eisenallaun eine Substanz isolieren, die sich wie Uroferrinsäure verhält, die Ätherschwefelsäure, jedoch keinen mit Alkali abspaltbaren Schwefel enthält. Der von Bondzynski und Mitarbeitern als „Urochrom“ beschriebene Stoff enthält diesen oder einen anderen Farbstoff nur in geringer Menge, ist aber selbst kein Farbstoff. Bei einer verbesserten Darstellungsmethode der Uroferrinsäure wurde ein Ätherschwefelsäure enthaltener Präparat gewonnen.

K. Kautzsch.

**J. H. Long und W. A. Johnson.** Weitere Beobachtungen über die Natur der Faecesfette. (J. Am. Chem. Soc. 29, 1214. 1907.)

Wie frühere Untersuchungen der Verf. gezeigt haben, ist der Phosphorgehalt des Faecesfettes bei verschiedenen Individuen großen Schwankungen unterworfen. Auch bei den vorliegenden Versuchen

enthalt eine Probe A, mit F.  $65^\circ$ , 1,17%; eine zweite B, vom F.  $70^\circ$  0,51% Phosphor. Der Stickstoffgehalt betrug 0,42 bzw. 0,28%. Im Vergleich zum Phosphorgehalt ist die Menge Stickstoff der zweiten Probe (B) verhältnismäßig hoch. Direkte Beziehungen N : P konnten bei beiden Fetten nicht abgeleitet werden. Andere Konstanten sind:

bei A Jodzahl 22,2 Vers. Z. 216,7  
bei B Jodzahl 24,2 Vers. Z. 153,6.

Aus der ätherischen Lösung des Fettes A wurde mit viel Aceton ein Niederschlag erhalten, dessen Hauptmenge eine gummöse Masse darstellt, während ein kleiner Anteil (1,6% des Rohfettes) eine gelblich-weiße körnige Substanz vom F.  $150^\circ$  bildet. Der Gehalt an P betrug 4,14%, an N 1,27%, also ein Verhältnis 3 : 2. Der Schmelzpunkt des Hauptanteiles vom Acetonniederschlag war ungenau um 100 herum; der P-Gehalt betrug 2,39, der N-Gehalt 0,57%. Wenn somit der Acetonniederschlag als Lecithin nicht angesprochen werden kann, so glauben die Verf. doch annehmen zu müssen, daß ein lecithinartiger Körper in relativ großen Mengen zugegen ist.

Nn.

**D. Ackermann.** Ein Beitrag zur Chemie der Fäulnis. (Z. physiol. Chem. 54, 1—31. 10./12. [1./11.] 1907.)

22 kg Rinderpankreas wurden mit Wasser zwei Monate faulen gelassen. Die eingegangene Flüssigkeit wurde nach Ansäubern mit Phosphorsäure bis zur völligen Fällung (der Eiweißkörper) mit konz. wässriger Gerbsäurelösung (nach Kutschner und Steudel) versetzt. Nach Behandeln mit Barytlösung und zur Reinigung mit Bleioxyd wurden aus der Lösung die Fäulnisbasen mittels Phosphorwolframsäure gefällt, hierauf mit Baryt in Freiheit gesetzt und die Flüssigkeit dann von Chlor und Purinbasen befreit. Das Filtrat wurde mit  $\text{AgNO}_3$  versetzt, hierauf mit Barytlösung gefällt, die Lösung mit Salzsäure und Schwefelsäure behandelt und im Filtrat nun mit Phosphorwolframsäure ein weißes Produkt gefällt. Die daraus frei gemachten Basen wurden nach Einengen der Flüssigkeit mit Pikrinsäurelösung versetzt. Die Untersuchung des Pikrinsäureniederschlags ergab: Tetramethylendiamin und Pentamethylendiamin. Das Filtrat wurde nach Befreiung der Pikrinsäure mit Quecksilberchlorid gefällt. Dieser Niederschlag lieferte Pentamethylendiamin (das nicht leicht löslich in Alkohol ist!). Aus dem Filtrat konnten zwei Goldsalze erhalten werden. Die zugrunde liegenden zweisäurigen Basen bezeichnete Verf. als Marcitin  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}_3$ (?) und Putrin  $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ ; ihre Konstitution ist noch unentschieden. Cholin wurde bisher nicht aufgefunden. Das Filtrat der Quecksilberchloridfällung ergab noch Tetramethylendiamin (als Aurat bestimmt). Aus dem zurückbleibenden Sirup konnte endlich noch eine Goldverbindung gefällt werden. Die zugrunde liegende Base nannte Verf. Putridin. Er beschreibt Gold- und Platinsalz; eine bestimmte Angabe über die Zusammensetzung kann noch nicht gegeben werden. (Bezüglich der ausführlichen, näheren Angaben muß auf das Original verwiesen werden). — Ackermann machte noch verschiedene allgemeine Mitteilungen über die Chemie der Fäulnis.

K. Kautzsch.

**C. Th. Becker und R. O. Herzog. Zur Kenntnis des Geschmackes.** (Z. physiol. Chem. 52, 496—505. 3.e8. [1./7.] 1907. Chem. Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.)

Unter sorgfältig beobachteten Vorsichtsmaßregeln, besonders auch in Beziehung psychologischer Art, wurde die Geschmacksempfindlichkeit mit Säuren, Alkalien, Salzen und Kohlenhydraten untersucht. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß die schwächsten Konzentrationen, die eben noch wahrgenommen werden konnten, die Schwellenwerte, und daß ferner die Lösungen verschiedener Stoffe, die eben gleichstark sauer schmecken, zur Vergleichung kamen. — Bei gewissen Konzentrationsintervallen läßt sich die Geschmacksintensität gleichartig schmeckender, chemisch verschiedener Werte gut bestimmen; dabei ergaben sich für die Säuren, wenn die Intensität der Salzsäure gleich 100 gesetzt wird, die relativen Werte: Salzsäure 100, Salpetersäure > 100, Trichloressigsäure 76, Ameisensäure 84, Milchsäure 65, Essigsäure 45,4, Buttersäure 32. (Unterschiede um 0,0002-n. Salzsäure konnten mit Sicherheit erkannt werden.) Die Stärke der Säuren (nach Ostwald) ist also kein direktes Maß ihres sauren Geschmackes, und ebenso ist die Intensität des Geschmackes nicht durch den Diffusionskoeffizienten bestimmt. Die Kohlenhydrate geben: Rohrzucker > Lävulose > Milchzucker = Dextrose > Maltose > Galaktose. Diese Ergebnisse sind in mittleren Grenzen unabhängig von der Temperatur und dem Volumen.

Die Bestimmungen der Schwellenwerte sind erheblich ungenauer; es ist eigentlich nur möglich, die Größenordnung bei bestimmter Versuchsanordnung anzugeben. Ein Unterschied gegen reines Wasser wurde noch wahrgenommen:

Bei Säuren vom Gehalt ccm 0,5—1  $10^{-4}$  normal, bei Alkalien vom Gehalt „  $10^{-4}$  normal, bei Salzen vom Gehalt ccm 0,5—1  $10^{-3}$  normal, bei Kohlenhydraten vom Gehalt —  $10^{-2}$  normal.

#### K. Kautzsch.

**M. Alexandre Hebert. Giftigkeit der Chrom-, Aluminium- und Magnesiumsalze; ihre Wirkung auf verschiedene Fermente. Vergleich mit analogen Eigenschaften seltener Erden.** (Bll. Soc. chim. de France 4, 1026—1032. 20./9.—5./10. 1907. Paris.)

Verf. teilt die verschiedenen Metalle nach der Wirkung ihrer Salze in folgende Gruppen mit abnehmender Giftigkeit ein:

Für Fische: Zr — Th, Al, Cr — Ce, La — Mg; Für Pflanzen: Zr — Th, Ce, La, Cr, Al — Mg; Für Aspergillus: Th — Ce, La — Zr, Al — Cr, Mg;

Für Bierhefe: Th, Zr — Cr — Al — Ce, La, Mg;

Für unlösliche Fermente: Zr — Th, Al — Cr — Ce, La, Mg;

Im allgemeinen: Zr, Th — Al, Cr — Ce, La — Mg.

Die Giftigkeit oder die antiseptische Kraft obiger Metalle steht also in keinem Verhältnis zu den Atomgewichten und der Wertigkeit derselben. — Zr, Th, Al und Cr sind für Tiere und niedere Organismen gleich giftig, während sich Ce, La und Mg

durch eine mehr oder weniger große Unschädlichkeit auszeichnen. *Fr.*

**Verfahren zur Darstellung eines eisenreichen Nucleins aus Hefe.** (Nr. 194 950. Kl. 12p. Vom 6./6. 1906 ab. A. Ascoli in Mailand.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines eisenreichen Nucleins aus Hefe, darin bestehend, daß man Hefe mit wässrigen Alkalien behandelt, die so erhältliche alkalische Lösung zunächst teilweise mit wässriger Eisenchloridlösung neutralisiert, von dem entstandenen Eisenhydroxyd abfiltriert, das Filtrat mit konz. Salzsäure bis zur neutralen oder schwach sauren Reaktion versetzt und von neuem mit Eisenchlorid fällt, worauf der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. —

Bei den bisher üblichen Verfahren zur Einführung von Eisen in Nuclein waren die eingeführten Eisenmengen sehr gering; außerdem waren die Verfahren teuer und umständlich. Nach vorliegendem Verfahren wird dagegen ein hoher und konstanter Eisengehalt erhalten. Dem Verfahren nach Pat. 118 050 und dem amerikanischen Pat. 637 354 gegenüber, bei welchem nicht Hefe, sondern eigens daraus hergestellte Nucleinsäure als Ausgangsmaterial verwendet wird, und das außerdem umständlich und wegen der Verwendung von Alkohol teuer ist, ergibt das vorliegende Verfahren ein Produkt von gänzlich anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften. *Kn.*

**Verfahren zur Trennung und Reingewinnung von kolloidalem Bläscheninhalt bzw. innerem Sekret und in den Solzzustand übergegangenen beigemengten Zellkolloiden bei der Verarbeitung von Schilddrüsen und anderen Organen.** (Nr. 194 774. Kl. 30h. Vom 1./12. 1906 ab. E. Hoenicke in Dresden. Zusatz zum Patente 183 211 vom 3./10. 1905.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Trennung und Reingewinnung von kolloidalem Bläscheninhalt bzw. innerem Sekret und in den Solzzustand übergegangenen beigemengten Zellkolloiden bei der Verarbeitung von Schilddrüsen und anderen Organen mit innerer Sekretion gemäß dem Verfahren des Patentes 183 211, gekennzeichnet durch die Verwendung von Filtern, wie Berkefeldfilter oder Membranen, z. B. Pergamentpapier, Dünndarm, zwecks Filtrieren oder Dialysieren nach oder während der Mazeration der betreffenden Organe. —

Das Verfahren beruht auf dem großen Unterschiede in der Durchtrittsfähigkeit des Bläscheninhaltes und der Zellbestandteile bei Verwendung der angegebenen Filter und Membranen. Man kann so die verschiedenen Kolloide trennen. Das Verfahren hat dabei den Vorzug, daß keine chemische Beeinflussung der Eiweißstoffe möglich ist, und daß man außerdem außer dem reinen Bläscheninhalt auch das Zelleiweiß in reinem Zustande gewinnt. *Kn.*

## I. 8. Elektrochemie.

**Alfred Coehn und Carl Ludwig Jacobsen. Über das elektrochemische Verhalten des Goldes und seine Passivität.** (Z. anorg. Chem. 55, 321—355. 12./10. [10./8.] 1907. Göttingen.)

Es wurde untersucht, inwieweit das Studium der Zersetzungsspannung die Kenntnis von den Vorgängen bei der Elektrolyse von Metallen mit wechselnder Valenz, insbesondere des Goldes, fördern kann. Die kathodische Zersetzungskurve zeigt bei Lösungen mit einer Wertigkeitsstufe  $[\text{KAu}(\text{CN})_2]$  nur einen Knickpunkt, bei Lösungen mit verschiedenen Valenzen ( $\text{AuCl}_3$ ) mehrere Knickpunkte, deren Zugehörigkeit zu bestimmten Vorgängen festgestellt wurde. Die Goldanode in  $\text{AuCl}_3$ -Lösung ist nicht unangreifbar, sondern wird erst nach Überschreitung eines bestimmten Potentialgebietes passiv. In Cyankalium ist das Gold anodisch einwertig löslich, wird aber im käuflichen Cyankalium bei geringen Konzentrationen passiv, was durch die Anwesenheit von  $\text{Na}^+$ -Ionen bewirkt wird. Die Passivität wird durch die Bildung von unsichtbaren schwerlöslichen Deckschichten an der Anode erklärt.

M. Sack.

**Verfahren zur Herstellung von Elektroden aus geschmolzenem Eisenoxyd beliebiger Herkunft.** (Nr. 193 367. Kl. 12h. Vom 21./12. 1906 ab. [Griesheim-Elektron.])

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Herstellung von Elektroden aus geschmolzenem Eisenoxyd beliebiger Herkunft, dadurch gekennzeichnet, daß man der zum Gießen der Elektroden bestimmten, noch feuerflüssigen Oxydschmelze ein Metalloxyd, wie Eisenoxyd, Chromoxyd, Manganoxyde, zusetzt, zum Zwecke, in der Schmelze vorhandenes Oxydul in magnetisches Eisenoxyd überzuführen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die in eine Form gegossene Schmelze nur so weit abkühlen läßt, bis an der Formwand eine genügend starke, zylindrische, feste Schicht gebildet ist, alsdann den übrigen noch flüssigen Inhalt in den Schmelzofen zurückgießt und den so erhaltenen, aus Eisenoxydul oxyd bestehenden Hohlzylinder mit einer Metallseife versieht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in die in eine Form gegossene Schmelze noch vor dem völligen Erstarren ein hohles oder massives, gutleitendes Metallstück (z. B. Metallstab) einsetzt. —

Die Gegenwart des beim Schmelzen von Eisenoxyd entstehenden Überschusses von Eisenoxydul schwächt die mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit der Eisenoxydelektroden ab. Die

nach dem Verfahren hergestellten Elektroden sind praktisch frei von Oxydul, werden im Betriebe weder chemisch noch mechanisch angegriffen und sind von guter Leitfähigkeit. W.

## II. 1. Chemische Technologie. (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit).

**Erwin Blümner. Praktische Vorrichtung zum Absaugen von Niederschlägen.** (Chem.-Ztg. 32, 232. 4/3. 1908. Berlin.)

Die Neuerung besteht aus einem Absauger aus glasiertem Porzellan mit einem Siebboden von 8 cm Durchmesser, der in das zu filtrierende Reaktionsgemisch eingehängt wird. Das Filter ist durch einen Gummiring befestigt. Mittels des Absaugers, der vor den üblichen Filtrierzvorrichtungen manigfache Vorteile besitzt, kann man große Mengen Flüssigkeit in kurzer Zeit klar filtrieren. Die Reinigung ist einfach und ohne Unterbrechung des Absaugens vorzunehmen. Für den Großbetrieb ist die Ausführung aus Steinzeug in größeren Dimensionen geplant.

pr.

**von Heyendorff. Ersatz von Saugschlauch durch gewöhnlichen Gummischlauch.** (Chem.-Ztg. 31, 1198 30./11. 1907.)

Gewöhnlicher Gummischlauch ist bekanntlich bei Vakuumfiltration, da er breit gedrückt wird, nicht zu verwenden. Zieht man nun einen Gummischlauch über ein Glasrohr und umwickelt man ihn mit dünnem Eisendraht in mäßig weiter Spirale, so erhält man nach dem Entfernen des Glasrohres einen geeigneten Saugschlauch. Kaselitz.

**C. C. Paterson. Photometrische Vergleiche der Lichteinheiten.** (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 50, 1086 [1907].)

Bei den im National Physical Laboratory zwischen der Pentanlampe, der Hefnerlampe und Carcelllampe angestellten photometrischen Vergleichungen wurde ganz besondere Sorgfalt darauf gelegt, die Lampen, soweit als irgend möglich, nach den Vorschriften und Methoden wie in den Ländern zu verwenden, wo sie als Einheiten gebraucht werden; auch wurde die Abhängigkeit der Lichtstärke von der Beschaffenheit der Luft (Feuchtigkeitsgehalt, Druck) berücksichtigt. Aus den ausführlichen Mitteilungen sei nur folgendes herausgegriffen:

$$\frac{\text{Pentanlampe (brennend in Luft von 10 l)}}{\text{Hefnerlampe (brennend in Luft von 8,8 l)}} = \frac{10}{0,914} = 10,95;$$

$$\frac{\text{Pentanlampe}}{\text{Carcelllampe}} = \frac{10}{9,825} = 1,018$$

(hierbei gleiche Verhältnisse vorausgesetzt).

Die Carcelllampe gibt, was Konstanz anbelangt, Schwankungen von  $\pm 3\%$  um den Mittelwert, was vielleicht daran liegt, daß es schwer ist, Dochte von gleicher Saugkraft für dieselbe herzustellen. Die Hefnerlampe von nur ca.  $1/11$  der Lichtstärke der Pentanlampe ist einfacher konstruiert, leichter zu handhaben und auch leichter vorschriftsgemäß herzustellen als diese, dagegen ist die Flamme der 10-Kerzen-Pentaneinheit leichter einzustellen und auch konstanter als die der Amylacetatlampe.

Schließlich wird über vergleichende Versuche mit verschiedenen Exemplaren derselben Lampenart und Brennstoffen (Amylacetat bzw. Pentan) verschiedener Herkunft berichtet, desgleichen über die benutzten Methoden zur Messung der Luftfeuchtigkeit und die zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln beim Gebrauche der Carcelllampe. —g.

**J. Becker. Das Le Chatelier-Pyrometer<sup>7</sup> in seiner neuen Quarzglasmontierung.** (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 50, 895 [1907].)

Die leicht zerbrechlichen und nicht mehr reparierbaren Porzellanröhren sind durch Röhren aus gezogenem englischen Quarzglas ersetzt. Die Quarzglasröhre ist von der sie umgebenden Eisenröhre

durch einen Schamottering getrennt. Es darf überhaupt glühendes Quarzglas nie mit Eisen in Berührung kommen, weil sonst Durchschmelzen und Brechen erfolgen kann. Das Quarzglaspyrometer ist nicht nur viel haltbarer als das mit Porzellanhörnchen; es erfolgt auch das Einstellen des Voltmeters auf die zu messende Temperatur so schnell, daß man in ca. 2 Stunden 30 Messungen vornehmen kann.

—g.

#### **H. Pleyer. Über Heizwertbestimmungen von Gasen.**

(J. Gasbel. u. Wasserversorg. 50, 831 [1907].) Verf. empfiehlt zur ständigen Kontrolle des Heizwertes der Gase das im Jahre 1901 beschriebene Gascalorimeter von E. d. Graefe, welches bei aller Einfachheit und Billigkeit, und obwohl es keiner Gasuhr bedarf und auch nur ein geringes Gasvolumen erfordert, recht brauchbare Werte liefert und z. B. gestattet, in 20 Minuten durch zwei Analysen den Heizwert des Gases zu kontrollieren. Es wird auch auf die ebenfalls bei den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin, erhältlichen Tabellen aufmerksam gemacht, welche die Umrechnungen wesentlich erleichtern und über eine Anzahl vergleichender Bestimmungen mittels Junkerschem Apparat und Graefeschem Gascalorimeter berichtet.

—g.

#### **Junkers. Das automatische Calorimeter von Prof.**

**Junkers.** (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 50, 520 [1907].)

Die neue Form des Apparates bringt die Heizwerte direkt zur Ablesung und ist auch mit einem Registrierapparate kombiniert, welcher den Heizwert fortlaufend aufzeichnet. Bezuglich Einzelheiten und Ausstattung sei auf das Original und die demselben beigegebenen Zeichnungen verwiesen.

—g.

#### **Frederick E. Joes. Ein Farbenschirmcolorimeter.**

(J. Franklin Inst. 1907, 421. [Dezember].)

Das vom Verf. erfundene Beugungscolorimeter ist in der Handhabung nicht sehr einfach. In dem neuen Apparate hat er das Beugungsgitter ersetzt durch drei verhältnismäßig große Öffnungen, die mit farbigen Schirmen bedeckt sind. Die Schirme lassen nur die Strahlen A—C  $\frac{1}{4}$  D (reines Rot), ein schmales, gut charakterisiertes Band im Grün mit dem Maximum bei b (Wellenlänge 517) und F  $\frac{1}{2}$  G bis H (blauviolett) hindurch. Die Schwierigkeit lag in der Herstellung des Grüns. Die Farben werden durch drehbare Linsen für das Auge gemischt. Der Apparat arbeitet genau so exakt wie das Beugungscolorimeter, und es lassen sich mit ihm alle vorkommenden Farben vergleichen und mit drei bestimmten Spektralfarben messen und bezeichnen.

Kaselitz.

#### **A. Dosch. Beurteilung der Verbrennungsvorgänge bei Feuerungsanlagen.** (Z. f. chem. App.-Kunde 2, 393, 421, 449, 473. 1./8. 1907.)

Zur Beurteilung einer Feuerung sind Messungen des Zuges, namentlich an Rost und Fuchs bzw. der Differenz beider, der Temperatur im Feuerraum, in den Zügen und im Fuchs, sowie der Zusammensetzung der Abgase erforderlich. Die Zugmessung läßt an einer einzelnen Stelle, z. B. vor dem Fuchsschieber, Unregelmäßigkeiten in der Verbrennung nicht erkennen, wohl aber die Differenz zwischen Rost und Fuchs, indem, den Zug im Fuchs als gleichbleibend angenommen, mit Zunahme der Luftmenge, sei es bei zu trockener Brennschicht oder aus

welchem Grunde sonst, auch die Differenz wächst und umgekehrt. Das Gleiche gilt, normale Verhältnisse vorausgesetzt, auch noch bei Änderung der Schieberstellung, indem der größeren Differenz eine größere Rostleistung entspricht. Der einfachste Meßapparat ist die bekannte U-Röhre, welche vollkommen gestaltet ist in dem Zugmesser nach Krell. Er besteht aus einem flachen Gefäß von größerem Querschnitt, dessen Hals den einen Schenkel bildet, während der andere, seitlich am Gefäß in Höhe des Niveaus anschließend, schräg aufwärts gerichtet ist, so daß der Neigung entsprechend größere Ausschläge erzielt werden. Nach Dr. Rabe erhält das U-Rohr an den oberen Schenkelenden Erweiterungen, so daß die Druckdifferenzen auf einen größeren Querschnitt wirken, im unteren engen Teil des Rohres, der die Skala trägt, also größere Ausschläge hervorgerufen werden. Um dieselben kenntlich zu machen, ist dieser untere Teil des Rohres einschließlich des anderen Schenkels mit einer anderen spez. schwereren Flüssigkeit gefüllt. Durch Anschluß der beiden Rohrenden an verschiedenen Stellen der Feuerung lassen sich die Druckdifferenzen ohne weiteres ablesen, und mittels eines Vierweghahnes kann der Messer leicht ein- und ausgeschaltet werden.

Zur ständigen Kontrolle eignet sich der Messer nach Dürr-Schulze in der Form eines Manometers. In demselben hängt eine in eine Sperrflüssigkeit tauchende Glocke von geeigneter Form pendelnd an zwei einseitig angebrachten Schneiden, auf denen sie durch ein Gewicht schwebend gehalten wird. Zwei Rohranschlüsse außen am Gehäuse, deren einer in das Innere der Glocke, der andere in den Häuserraum außerhalb der Glocke führt, werden mit den betreffenden Stellen der Feuerungsanlage verbunden, und die Glocke stellt sich der Druckdifferenz entsprechend ein. Diese Bewegung der Glocke wird auf einen auf der Skala spielenden Zeiger übertragen. Um den Apparat selbstregistrierend zu machen, wird mit der Glocke durch Hebelübertragung ein Schreibstift verbunden und durch Kombinieren von zwei solchen Messern, deren einer den Unterdruck an der Feuerung, der andere die Differenz zwischen Feuerung und Fuchs mißt, ist eine umfassende Kontrolle möglich.

Für Messung der Temperatur kommt nur das Pyrometer in Frage, dessen Quecksilber, unter Kohlensäure von 20 Atm. Druck stehend, bis ca. 520° richtig zeigt. Durch Verbindung mit einer Einrichtung, den Stand des Quecksilbers mittels einer Glühlampe auf lichtempfindliches, auf eine durch Uhrwerk bewegte Trommel gespanntes Papier zu übertragen, läßt sich das Instrument selbstregistrierend machen.

Verf. erörtert weiter die Zusammensetzung der Rauchgase und beschreibt nach Erwähnung des Orsatapparates zur Bestimmung des CO<sub>2</sub>-Gehaltes der Gase die sog. Schnellgaswage als in Prinzip und Handhabung einfachsten Apparat. Er beruht auf der Bestimmung des spez. Gew. der Rauchgase, welches hauptsächlich vom CO<sub>2</sub>-Gehalt abhängt, im Vergleich zur Luft. Die Bestimmung erfolgt mittels eines dem eben erwähnten Krellschen Zugmesser ähnlichen Manometers, dessen Gefäß mit gefärbtem Alkohol gefüllt ist. Ein 2 m hohes, unten mit Kreuzstück versehenes Standrohr ist

einerseits mit Handpumpe zum Absaugen des Rauchgases, andererseits mit dem Hals der Dose verbunden, so daß die 2 m-Gassäule auf der Flüssigkeit lastet und dieselbe im anderen, offenen und mit verschiebbarer Skala versehenen Schenkel zum Ansteigen bringt. Die Skala wird vor dem Versuch auf 0 eingestellt und gibt direkt den  $\text{CO}_2$ -Gehalt in Prozenten an. In dem sog. Gasanalysator ist die Handpumpe durch einen selbsttätigen Sauger, Ejektor, ersetzt und dadurch ein ununterbrochener Anzeigen erreicht. An ein mit den Schenkeln nach unten gerichtetes U-Rohr ist hier an höchster Stelle die Leitung zum Ejektor angeschlossen, während die Schenkelenden je zwei Anschlüsse tragen, derart, daß der eine Schenkel mit der Atmosphäre und mit dem Meßrohr der Dose in Verbindung steht, der andere mit der Rauchgasleitung und dem Hals der Dose. Der Ejektor saugt also fortgesetzt durch den einen Schenkel Luft, durch den anderen Rauchgas, so daß der Meniscus im Meßrohr jederzeit den Gewichtsunterschied und damit den  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Gases anzeigt. Um das Verdunsten der Dosenfüllung zu verhindern, sind in beiden Zuleitungen mit Alkohol gefüllte Säcke eingeschaltet. In ähnlicher Weise, wie das Pyrometer, kann auch dieser Apparat durch photographische Aufzeichnung seiner Angaben selbstregistrierend gemacht werden. Für größere Anlagen wird er mit Fernablesung eingerichtet, indem der Stand stark vergrößert auf einen Mattglaschirm projiziert wird, und durch geeignete Rohrverbindungen kann auch jede einzelne Feuerung für sich angeschlossen und kontrolliert werden. Als Lieferant der Apparate wird die Firma G. A. Schulte, Charlottenburg, angegeben. *Fw.*

**A. Dusch. Vergleichende Verdampfungsversuche.** (Braunkohle 6, 27—32, 469, 485, 533, 549. 1/10. 1907.)

Nach Aufzählung der Vorbedingungen für Anstellung von Vergleichsversuchen, wie sie zur Erprobung von Neuerungen irgend welcher Art zu machen sind, nämlich Verwendung gleicher Kohlensorten, gleiche Verbrennungsweise, gleiche Betriebsverhältnisse usw., erörtert Verf. im einzelnen die Einflüsse von Unterschieden in diesen Punkten auf die Versuchsresultate. Bei Verwendung gleicher Kohlensorten braucht man den Heizwert derselben nicht zu kennen, aber Aschen- und Wassergehalt müssen jeweils berücksichtigt werden, und man muß einen mittleren Wirkungsgrad z. B. 0,7 der Rechnung zugrunde legen. Verf. zeigt an Beispielen, welchen Einfluß die Vernachlässigung dieser Werte mit sich bringt. Aber selbst bei Kenntnis des Heizwertes ist die Berücksichtigung der jeweiligen Verhältnisse des Kessels bezüglich Reinigung usw., des Rostes und seiner Beschaffenheit und der Betriebsweise hinsichtlich Feuerung und Dampfentnahme notwendig, und man sucht am besten jeweils vor den Versuchen gleiche Zustände in diesen Hinsichten herzustellen und zu diesem Zweck die Versuche an zwei aufeinander folgenden Tagen vorzunehmen, da die rechnerische Verfolgung von Verschiedenheiten umständlich, wenn nicht unzureichend ist. Auch beim einzelnen Versuch an sich müssen Ungleichheiten im Anfangs- und Endzustande hinsichtlich Wasserstand, Dampfdruck usw. berücksichtigt oder besser vermieden werden. Untersuchungen der Rauchgase sind nach

Bedarf vorzunehmen, um die Verbrennung zu beurteilen. Verf. stellt zahlenmäßig den Einfluß von Ungleichheiten fest, namentlich hinsichtlich Temperaturschwankungen, die durch die Bedienung und das Maß der Anstrengung des Kessels, Zuführung des Speisewassers und Entnahme des Dampfes veranlaßt werden. *Fw.*

**Dr. C. Richard Böhm. Verbund Wasserdestillierapparat „Schmeißer“.** (Z. f. chem. App.-Kunde 3, 113—117. 1/3. 1908.)

Der Schmeißer'sche Apparat ist ein Mehrfach-Verdampfer, indem der Dampf einer mittels Dampfschlange oder, falls das Kondenswasser mit verwendet werden kann, mittels direktem Dampf geheizten Destillierblase sich an den Wänden einer zweiten Blase kondensiert und diese heizt. Dieser Vorgang wiederholt sich bis acht und mehr Male, wobei natürlich die Spannung des entwickelten Dampfes von Stufe zu Stufe abnimmt, bis er im letzten Raum, der eine Kühlslange enthält, der Atmosphäre gleichkommt. Die Anordnung ist derart, daß die erste Blase cylindrische Gestalt hat und die verschiedenen Kondensations- und Verdampfräume diese abwechselnd ringförmig umgeben. Alle Räume sind unterwärts durch den gemeinsamen Boden abgeschlossen, während der obere Boden zwar auch durchgeht, aber abwechselnd Übergänge freiläßt, nämlich von der ersten Blase zum ihn umgebenden ersten Kondensationsraum, von dem diesen umgebenden zweiten Verdampfräum zum zweiten Kondensationsraum usw. Unterhalb des Bodens sind die Kondenserräume durch U-förmige Rohre untereinander verbunden in der Weise, daß sämtliches Kondensat dem äußersten Kühlmantel zufließt und von hier, ca. 70° warm, direkt entnommen oder, wenn erforderlich, noch über eine zweite Kühlslange geleitet werden kann, die der des letzten Kühlmantels vorgeschaltet ist und das Kondensat völlig kühlt. In den U-Rohren angebrachte Verengungen verhindern im Falle zu geringer Speisung den direkten Durchtritt von Dampf. Die Speisung der ersten Blase, sowie der übrigen Verdampfräume erfolgt durch am unteren Boden angeschlossene Rohrleitungen mittels des schon vorgewärmten Wassers der im letzten Kühlmantel liegenden Schlange, und zwar wird jeder Raum für sich gespeist oder die Räume werden hintereinander geschaltet, wie z. B. für Konzentrierung von Säften und ähnliche Zwecke erforderlich. In jedem Fall ist die Speisung automatisch mit Hilfe von in der Zuleitung angebrachten Schwimmerventilen und mit minimalem Verlust an abfließendem Kühlwasser. Die Vorteile gegenüber einfachen Destillierblasen liegen in dem geringen Verbrauch an Heizdampf und Kühlwasser und der großen Leistungsfähigkeit. Ein Apparat von 1100 mm Durchmesser und 1450 mm Höhe liefert stündlich 400 l destilliertes Wasser und mit 1 kg Dampf 3,5 l bzw. bei direktem Dampf 4,5 l, mit einem Verlust von Kühlwasser von 2,5 l bei direkter Entnahme vom Apparat (70°) oder von 4,7 l bei volliger Kühlung. Der Apparat wird gebaut von der Kupferschmiede und Armaturenfabrik Fr. Neumann, Berlin N. 4. *Fw.*

**Th. Kautny. Acetylenothermie.** (Z. f. Dampfk. u. Maschinenbetr. 30, 337 [1907].)

Es werden unter gleichzeitigem Hinweise auf die große Bedeutung, welche der Acetylenothermie als

einem unserer vielseitigsten technischen Hilfsmittel noch vorbehalten zu sein scheint, insbesondere Mitteilungen gemacht über das Acetylen-Sauerstoffschweißverfahren im allgemeinen und in speziellen Fällen und über die gebräuchlichen Acetylen-Sauerstoffschiessbrenner. —g.

**Graphit als Schmiermittel.** (Seifensiederzg. 35, 9 [1908].)

Die Verwendungsart des Graphits als Schmiermittel kann in drei Formen geschehen: 1. In Verbindung mit flüssigen Ölen und Fetten 2. in Verbindung mit festen Fetten, Wachsen usw., 3. für sich allein oder in Verbindung mit anderen mineralischen Substanzen. Es ist bekannt, daß schon ein Zusatz von 5% Graphit zu einem Schmieröl dessen Schmierwirkung bedeutend erhöht. Ein größerer Zusatz von Graphit ist leider nicht möglich, da sich der Graphit sonst absetzt. Man hat daher versucht, Graphit mit leichten Kohlenwasserstoffen getränkt, mit Glycerin zu einer Emulsion zu verarbeiten. Dieses Schmiermittel dient im besonderen zu Kondensationsdampfmaschinen. Vielseitiger und häufiger ist die Verwendung des Graphits zu festen Schmierungen, als Kamm- und Zahnräder-, Ketten-, Wagen-, Hanfseil-, Drahtseilschmierungen und Walzenbriketts. Verf. bespricht diese einzelnen Präparate und gibt zweckentsprechende Vorschriften. Die Verwendung trocknen Graphits hat sich bisher erst zu besonderen Zwecken eingeführt. Nn.

**E. G. Acheson. Entflockter Graphit.** (J. Franklin Inst. 164, 375—382. November 1907.)

Analog der vom Verf. beim Ton beobachteten Steigerung der Plastizität und des damit verbundenen Verlustes der Filterbarkeit durch Zusatz von Gerbsäure geht auch der feine natürliche oder künstliche, in Wasser aufgeschämmte Graphit durch 3—6% Tanninzusatz in kolloidalen („entflockten“) Zustand über. Die feinen Teilchen bleiben monatelang in Suspension. Der kolloidale Graphit ist ein vorzügliches Schmiermittel für schnell rotierende Wellen. Das Eisen rostet trotz des Wassers nicht. Dem Verf. ist auch gelungen, Graphit, statt in verdunstendem Wasser, in Öl zu suspendieren, und er bringt die beiden Schmiermittel unter den Namen „Aquadag“ und „Oildag“ in den Handel. M. Sack.

**E. M. Besemfelder. Das Standfilter. Ein neues Rüstzeug für die technische Großindustrie und die Wasserversorgung.** (Z. chem. Apparatenkunde 2, 529 [1907].)

Verf. gibt an der Hand von Zeichnungen eine genaue Beschreibung des von H. André in Pankow unter Verwendung der porösen bewährten Filtersteine der Firma W. Schuler in Isny (Württemberg) zuerst hergestellten sog. Standfilter und bespricht seine vielfache Anwendbarkeit. In der Kaliiindustrie findet dasselbe mit Vorteil Verwendung zur Abscheidung des Tones aus Lösungen tonhaltiger Salze. Es wird der Verschlammung der Knochenkohle vorgebeugt, wenn der Zuckersaft, ehe er auf die Kohlefilter gelangt, durch ein Standfilter geht. In der Papierindustrie wird der Zellstoff im Standfilter entwässert und gebleicht. Metallführende Haldenrückstände können im Standfilter mit Säuren aufgeschlossen werden. Standfilter werden auch die Schankischen Auslangebatterien zu ersetzen

vermögen und auch Extraktionen im Großen nach Art des Soxhlet'schen Extraktionsverfahrens ermöglichen. Ganz besonders wichtig dürften unter gewissen Verhältnissen die Standfilter aber auch für die Beschaffung einwandfreien Genuß- und Gebrauchswassers werden. —g.

**Speisewasserreinigung und Vorwärmung.** (Z. Dampfkessel- u. Maschinenbetr. 30, 367 [1907].)

Es wird der von Chr. Hülsmeier in Düsseldorf auf den Markt gebrachte Kesselparschoner „Vapor“ an der Hand von Zeichnungen genauer besprochen. Bei demselben ist u. a. auch der Tatsache Rechnung getragen, daß die Speisung nicht gegen den Dampf oder die Luft, sondern nur in unverdampftes Wasser gepumpt werden darf. —g.

**Heinrich Wehner. Die Sauerkeit der Gebrauchswässer als Ursache der Rostlust und Mörtelzerstörung und die Mittel zu ihrer Beseitigung.** (Apptretur-Ztg. 1907, 65. Frankfurt a. M.)

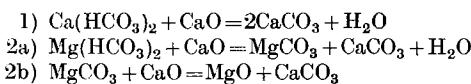
Für die oft recht heftige Einwirkung gewisser, im übrigen tadelfreier Wässer auf metallene Armaturen und kalkhaltige Materialien hat man nachgewiesen, daß einfach der Gehalt dieser Wässer an freier Kohlensäure und gelöstem Sauerstoff die Schuld trägt. Verf. hat Gelegenheit gehabt, diese Verhältnisse genau zu prüfen und auch die Abhilfemittel kritisch durchzuproben. Die Möglichkeit dieser Vorgänge ist gegeben: 1. Im kalten durch Einwirkung von Kohlensäure im gelösten, freien Zustand auf Mörtel und Metall; gegebenenfalls noch nebenher auf das Metall allein durch den Sauerstoff der gelösten Luft; 2. in der Kochhitze durch Einwirkung der gelösten freien oder der sich aus Bicarbonaten abspaltenden Kohlensäure auf Metall. Bei der Reinigung solcher Wässer ergibt sich also als einzige Aufgabe die Entfernung der freien und halbgebundenen Kohlensäure und des Sauerstoffs. Die Säure kann entfernt werden durch Bildung von Carbonat, nicht jedoch Bicarbonat, also durch Zusatz freien Alkalies oder durch Ausrieselung. Zur Eliminierung des gelösten Sauerstoffs ist die gewöhnliche Rieselung nicht zu verwenden, da sich im Gegenteil bei diesem Verfahren das Wasser noch mehr an Luft anreichert. Hier ist mit Erfolg die Rieselung in evakuierten Kesseln, wie sie vom Verf. angegeben ist, angezeigt. Das behandelte Wasser wird dabei in seiner allgemeinen Qualität nicht im geringsten beeinträchtigt, und dazu läßt sich eine solche Einrichtung leicht an jedes Pumpwerk anschließen. Nn.

**E. E. Basch. Wasserreinigung.** (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 30, 309 [1907].)

Verf. gibt eine Übersicht seiner seit 1905 erschienenen Publikationen aus dem Gebiete der Chemie des Kesselspeisewassers unter gleichzeitiger Bezugnahme auf die diesbezügliche Literatur im allgemeinen. Über die meisten dieser Arbeiten von E. E. Basch ist in den letzten Jahren in dieser Z. bereits referiert worden. Die Abhandlung: „Zur Deutung technischer Wasseranalysen“, enthält diese Z. im Original (20, 92 [1906]). Es sei darum nur noch speziell verwiesen auf die Abhandlungen: Schädliche Bestandteile des Kesselspeisewassers (Z. Heizung, Lüftung und Beleuchtung 1906, 177. 185), desgleichen: „Ölfreies Kondensat“ (Kraft, Z. Fabrikbetrieb 1905, 957) und: „Härte natürlicher Wässer“, (Chem.-Ztg. 28, 176). —g.

**M. Mayer und E. G. Kleiner. Kritische Untersuchungen über Wasserreinigung.** (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 50, 479—487, 502—508 [1907].)

Die Untersuchungen beziehen sich insbesondere auf den Einfluß der freien Kohlensäure, die Löslichkeit von kohlensaurem Kalk in kohlensaurenhaltigem Wasser, den Einfluß der Erwärmung auf den Kohlensäuregehalt des Wassers, das Verhalten der Magnesiumsalze die Magnesia bestimmung nach Pfeifer sowie nach anderen, den zeitlichen Verlauf der Abscheidung von Magnesia, mit Kalk in der Kälte wie auch bei 70°, die Abscheidung von Magnesia mit Kalk und kohlensaurem Natrium in der Kälte, die Reinigung eines dolomitischen Wassers, die Reinigung gipshaltiger Wässer, die Reinigung von Wässern, welche neben Gips Magnesiumsulfat und Chloride enthalten. Nach den Erfahrungen, welche Verff. gemacht haben, können mit den nach Pfeifer berechneten Reinigungszusätzen bei Wässern normaler Zusammensetzung günstige Resultate erhalten werden. Indessen beruht der Effekt nicht auf der Richtigkeit seiner Formeln, wie ganz deutlich bei besonderen Umständen (Anwesenheit von sehr viel freier Kohlensäure, Natriumbicarbonat und größeren Mengen Magnesia) hervortritt. Die Grundgleichungen für die Berechnung des Kalkzusatzes:



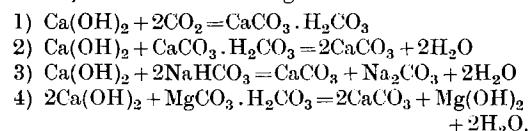
entsprechen nicht den tatsächlichen Verhältnissen. Tatsächlich fällt mit Calciumcarbonat auch etwas Bicarbonat und zwar in einem Verhältnis, das sich nicht vorher sehen läßt. Der Umsatz nach Gleichung 2a) wird wohl in allen Fällen vor sich gehen, d. h. Kalk und Magnesia fallen in dolomitischen Verhältnissen; der Vorgang nach 2b) dürfte nur dann statt haben, wenn Kalk im Überschuß vorhanden ist. Pfeifer rechnet auf 1  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  stets 2CaO, und da die Magnesia bestimmung nach seiner Methode auch immer etwas zu hoch ausfällt, so ergibt sich nach seiner Berechnung stets ein gewisser Kalküberschuß. Dieser überschüssige Kalk kann aber die freie Kohlensäure binden, und es wird darum der Reinigungseffekt nach Methode Pfeifer meist ein günstiger sein können. Die Berechnung des Soda-zusatzes nach der Pfeiferschen Formel  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 18,9$  Härtegrade wird nie ganz richtig ausfallen, weil die permanente Härte nach W artha-Pfeifer stets etwas zu niedrig bestimmt wird. Die Pfeifersche Methode der Bestimmung der Zusätze an Kalk und Soda führt also nur deshalb zu günstigen Resultaten, weil sich die Fehler gegenseitig kompensieren. In besonderen Fällen muß daher dieses Verfahren versagen, während die von den Verff. angegebene Form der experimentellen Ermittlung des Kalk- und Soda verbrauchs falsche Werte nicht ergeben könne. Den Schluß der Abhandlung bilden Mitteilungen über Wasserreinigung mit Barytsalzen insbesondere mit Bariumcarbonat und Ätzkalk. U. a. wird da-

rauf aufmerksam gemacht, daß für eine gute Reinigung nach letzterem Verfahren viel Zeit gebraucht wird. —g.

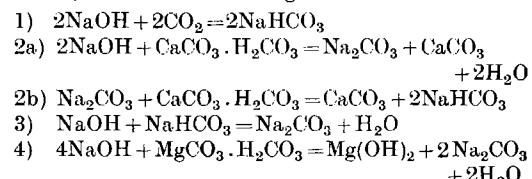
**Eduard Bartow und J. M. Lindgren. Einige Reaktionen bei der Wasserreinigung.** (J. Am. Chem. Soc. 29, 1293 [Juli 1907].)

Verff. haben verschiedene Wässer mit zunehmenden Mengen von Kalkwasser, Soda, Natronlauge, Soda (konst.) und Kalkwasser (wechselnd) versetzt und dann jedesmal die Änderung der Alkalität gegen Phenolphthalein und Methylorange, den Gehalt an Kalk und Magnesia bestimmt. Durch Eintragung der analytischen Resultate in Koordinatensysteme haben sie Kurven erhalten, die erkennen lassen, daß fast der Reihe nach die folgenden Reaktionen vor sich gehen:

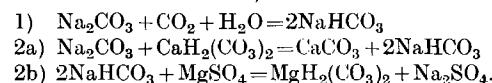
a) Bei der Einwirkung vom Kalk:



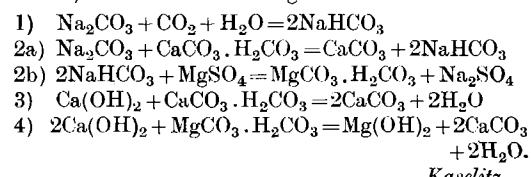
b) Bei der Einwirkung von NaOH:



c) Bei der Einwirkung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (bei Anwesenheit von Sulfaten):



d) Bei der Einwirkung von Soda und Kalk:



Kaselitz.

**Klut. Die Enthärtung des Wassers.** (Pharm. Ztg. 52, 951. 13. 11. 1907. Berlin.)

Einleitend behandelt Verf. die verschiedenen Härtearten eines Wassers und die Nachteile eines harten Wassers für Haus und die Industrie. Zur Enthärtung des Wassers ist die Bestimmung von Kalk und Magnesia, sowie der Carbonathärte, ev. auch der freien Kohlensäure, Voraussetzung. Am besten und vorteilhaftesten haben sich in Praxis zum Entarten Ätzkalk und Soda bewährt. Die Kalksalze werden hierbei als Calciumcarbonat, die Magnesiasalze als Hydroxyd niedergeschlagen. Die zum Weichmachen eines Wassers erforderlichen Chemikalienmengen berechnet man am einfachsten nach der J. Pfeiferschen Formel<sup>1)</sup>. Zur Enthärtung von Wasser bringt man am besten abends 1 cbm des betreffenden Wassers in einen geeigneten Behälter, fügt die berechnete Menge Kalkwasser unter Umrühren hinzu und darauf die erforderliche Soda-

1) Diese Z. 15, 9, 193 ff. (1902).

menge, mischt gut durch und läßt über Nacht bedeckt ruhig stehen. Am nächsten Morgen gießt bzw. hebt man die über dem Bodensatze stehende klare Flüssigkeit ab. Solches Wasser ist dann eisenfrei und hat meistens eine Härte unter 5°, wenn die Zusätze richtig bemessen worden sind. Das gereinigte Wasser prüft man mit Ammoniumoxalat, Lackmuspapier und Clark'scher Seifenlösung. Im Großen, z. B. für Kesselspeisezwecke im Eisenbahnbetriebe, werden nach diesem Verfahren die meisten Wässer enthärtet. Man verwendet hierzu besondere, für gewöhnlich automatisch wirkende Apparate. Zu Trinkzwecken ist im allgemeinen ein künstlich mit Chemikalien enthärtetes Wasser nicht zu empfehlen. Über die Brauchbarkeit des Ganschen Verfahrens, Wasser mit Hilfe eines künstlichen Zeolithfilters zu enthärteten und zu enteisenen, liegen bislang noch keine Erfahrungen aus der Praxis vor.

Fr.

**Automatisch wirkender Apparat zur Zuführung der gerade nötigen Reinigungszusätze in Wasserreinigern. System H. Desrumaux.** (Le Génie Civil 50, 341 [1907].)

Der an der Hand von Zeichnungen beschriebene Apparat gestaltet, der gerade im Reiniger enthaltenen Wassermenge stets die richtige Menge der Reinigungszusätze zuzuführen, und hat sich als durchaus betriebssicher erwiesen. Betreffs der Details muß auf das Original und die demselben beigegebenen Zeichnungen verwiesen werden. —g.

**F. Ulzer und E. Baderle. Vergleichendes Gutachten über das Kalk-Baryt-Wasserreinigungsverfahren gegenüber dem Kalk-Soda-Verfahren.** (Mitt. der K. K. Technol. Gew.-Mus. Wien 17, 10 [1907].)

Verf. haben bei Laboratoriumsversuchen mit kalksulfatreichen Wässern nach dem von H. Reisert neuendrings wieder aufgenommenen Baryt- bzw. Kalk-Barytverfahren gegenüber dem noch meist üblichen Kalk-Soda-Verfahren recht günstige Resultate erzielt und sind auch durch die Wirkung desselben im Großen recht befriedigt worden. Sie meinen, daß das Kalk-Barytverfahren in allen Fällen benutzt werden könne, in denen das Kalk-Soda-Verfahren bisher angewendet wurde, und weisen von neuem auf die Tatsache hin, daß das Kesselwasser beim Kalk-Rarytverfahren nicht unnötig mit Natriumsulfat belastet wird. —g.

**M. M. Richter. Die Riementechnik als Brandstifterin.** (Chem.-Ztg. 31, 1255. 18./12. 1907.)

Die beim Gleiten der Riemen auf den Riemscheiben entstehende Reibungselektrizität wird als Riementechnik bezeichnet. Die mehrfach vorgekommenen Explosions sind aller Wahrscheinlichkeit nach auf Riementechnik zurückzuführen. Die Versuche des Verf. mit zwei eisernen Scheiben und Lederriemern haben diese Annahme bestätigt. Das Potential an der Riemscheibe war Null und wuchs nach der Mitte des Riemens zu bis zu 13 000 Volt. Erregung und Tourenzahl stehen in direktem Verhältnis. Die Riementechnik kann dadurch, daß man den Riemen mittels hygroskopischer Substanzen feucht hält, vernichtet werden. Die Berufsgenossenschaft hat daher im Verein mit dem Reichsversicherungsamt in ihre Unfallsondervorschriften für die Herstellung von Aluminiumbronze die Bestimmung aufgenommen, daß die Außenseite des

Riemens wöchentlich einmal mit einem Gemisch von 1 T. Wasser und 1 T. Glycerin bestrichen werden muß.

Kaselitz.

**Kolonnenapparat zur Ausführung von Destillationen,**

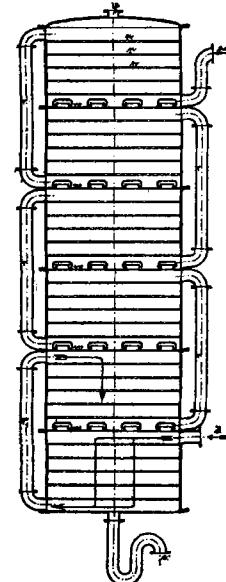
**Absorptionen oder dgl.** (Nr. 194 567. Kl. 12a.

Vom 13./12. 1906 ab. Dr. K. Kubierschky in Braunschweig.)

**Patentanspruch:** Kolonnenapparat zur Ausführung von Destillationen, Absorptionen oder dgl., bei denen die aufsteigenden Gase oder Dämpfe durch die Wechselwirkung mit der entgegenströmenden Flüssigkeit spezifisch schwerer werden, dadurch gekennzeichnet, daß die durch horizontale, nur für die Flüssigkeit, aber nicht für Gase durchlässige Zwischenwände gebildeten Kammern mit Hilfe von Gasleitungsrohren derart verbunden sind, daß die Gase oder Dämpfe von dem unteren Teil jeder Kammer nach dem oberen Teil der nächsthöheren geleitet werden. —

Die Destillation in Kolonnenapparaten in den Fällen, bei denen die Gase spezifisch schwerer werden, bot Schwierigkeiten, weil durch Zurücksinken der nach oben spezifisch schwerer werden den Gase und Dämpfe Unterströmungen entstanden, die das Resultat beeinträchtigten. Durch Verwendung von Kolonnen mit gleichsam unterbrochenen Querschnitten (Glockenwäscher) an Stelle solcher mit freiem Querschnitt wurde das Zurücksinken verhindert, dafür hatte man aber erhebliche Druckverluste in der Kolonne. Man mußte daher vielfach die komplizierteren Trommelwäscher verwenden. Bei der vorliegenden Erfindung wird der reine Gegenstrom in eine Reihe von systematisch verbundenen Gleichströmen zerlegt, wodurch Unterströmungen ausgeschlossen werden. Die Verbindungsrohre zwischen den einzelnen Kammern können, wie in der Zeichnung, außerhalb der Kolonne oder auch innerhalb liegen.

Kn.



ist durch die Hahn'sche Annahme des Mesothoriums<sup>1)</sup> erklärt, da dieses leicht durch chemische Reaktionen entfernt werden kann. Die Periode von Mesothorium wird zu 5,5 Jahren berechnet; die quantitative Bestimmung der Änderung der Aktivität von Thorium mit der Zeit bestätigt diese Zahl.

Kaselitz.

**Wilhelm Manchot. Über Sauerstoffaktivierung.**

(Sonderdruck a. d. „Verhandlungen der Phys.-Med. Ges. zu Würzburg“, N. F. 39, 215—239 [1908].)

Die Erscheinung, daß durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs ein Stoff entsteht, welcher ein stärkeres Oxydationsvermögen besitzt, hat man als Aktivierung des Sauerstoffs bezeichnet. Mit Ausnahme des Falles bei Phosphor, wo Ozon auftritt, bildet sich bei der Autoxydation meist Wasserstoffsperoxyd. Der ganze aufgenommene Sauerstoff wird in  $H_2O_2$  übergeführt bei Körpern, die dem Typus  $AH_2$  eingeordnet werden können (Hydroanthrachinon, Hydrazokörper, Indigo). Die bei anderen Körpern von Engler nachgewiesene Peroxydbildung ist hier nicht anzunehmen. Da Hydrochinon in der Hitze in Chinon und Wasserstoff dissoziert, so wird auch in der Kälte ein Gleichgewicht  $AH_2 \rightleftharpoons A + H_2$  vorhanden sein. Naszierender Wasserstoff gibt aber mit Sauerstoff Wasserstoffsperoxyd. Somit kann die Oxydation dieser Hydroverbindungen auf eine Oxydation von naszierendem Wasserstoff zurückgeführt werden. Alkalien beschleunigen die Autoxydation. — Die Autoxydation von Metalloxydulverbindungen läßt sich gleichfalls als eine indirekte auffassen, wenigstens beim  $CoCy_2$  und beim  $Ti(OH)_3$ . Beim  $Fe(OH)_2$  läßt sich die Frage nicht entscheiden, da weder  $H_2O_2$  noch ein Superoxyd direkt nachweisbar sind. Verf. zieht diese Erscheinungen bei der kritischen Betrachtung der Vorgänge im Blute mit heran und kommt zu dem Schluß, daß im Organismus Sauerstoffbindung und Sauerstoffverwertung räumlich getrennt sind, daß eine Sauerstoffzehrung im Blute nicht stattfindet. — Bei der Betrachtung der Oxydationsprozesse durch die üblichen Oxydationsmittel gelangt Verf. zu der Annahme, daß, ebenso wie bei der Autoxydation das ganze  $O_2$ -Molekül reagiert, auch in diesen Fällen zuerst eine Anlagerung der Oxydationsmittel stattfindet. Einige experimentelle Befunde sprechen für diese Theorie, der strikte Nachweis steht noch aus.

Kaselitz.

**Verfahren zur Darstellung von Natriumperborat.**

(Nr. 193 722. Kl. 12i. Vom 4./6. 1905 ab. Deutsche Gold- & Silberschmiedeanstalt vorm. Roeßler in Frankfurt a. M.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Natriumperborat, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalipercarbonat auf Alkaliborate zur Einwirkung bringt. —

**Beispiel:** In 300 T. Wasser werden 156 T. Natriumsperoxyd unter Zugabe von Eis eingebracht. Nun werden so lange staubfreie, kohlen-säurehaltige Abgase eingeleitet, bis kein freies Alkali sich mehr in Lösung befindet, wobei ein Überschuß an Kohlensäure nichts schadet. Hierauf gibt man eine konz. Lösung von Natriumetaborat hinzu,

die z. B. aus 124 T. Borsäure und 20 T. Ätznatron hergestellt ist. Unter Röhren läßt man nun das Natriumperborat ausfallen und kühl auf etwa 2°, sorgt ferner dafür, daß die Flüssigkeitsmenge so groß ist, daß alle Soda gelöst gehalten wird. W.

**Verfahren zur Gewinnung von Platin aus platinhaltigen Stoffen.** (Nr. 193 457. Kl. 40a. Vom 20./5. 1906 ab. [By].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Gewinnung von Platin aus platinhaltigen Stoffen, darin bestehend, daß man diese Stoffe mit einem feuchten, gasförmigen Gemenge von Chlorwasserstoff und Chlor behandelt, auslaugt, die erhaltene Lösung, unter Umständen nach Zusatz von Chlorbarium, mit Chlorammonium oder Chlorkalium eindampft, den Verdampfungsrückstand mit Alkohol auslaugt, aus diesem das Platin mit heißem Wasser auszieht und in bekannter Weise ausfällt. —

Das Verfahren eignet sich z. B. für die Extraktion des Platinasbestes der Schwefelsäureanhydridfabrikation und vermeidet sowohl Platinverluste als auch Verschwendungen von Säuren. W.

**Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff oder sauerstoffreichen Gasgemischen aus Chloraten oder Perchloraten.** (Nr. 194 327. Kl. 12i. Vom 6./6. 1906 ab. G. F. Jaubert in Paris.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff oder sauerstoffreichen Gasgemischen durch Entzünden pulverförmiger, mit katalytisch wirkenden oder die Verbrennung unterhaltenden Stoffen und einem inerten Stoff, wie z. B. gebrannter Infusorienerde, gemischter Chlorate oder Perchlorate, dadurch gekennzeichnet, daß die Gemische innerhalb einer gasdurchlässigen, gegen hohe Temperaturen widerstandsfähigen Umhüllung (Asbestgewebe) entzündet werden. —

Die pulverförmigen Gemische werden in Säckchen aus Asbestgewebe eingeschlossen und zweckmäßig mit Hilfe einer aus einer leicht entzündlichen Masse bestehenden Zündpille entzündet. Die Verbrennung der Gemische setzt sich dann gleichmäßig bis zum vollständigen Verbrauch der Mischung fort. W.

**Verfahren zur Gewinnung eines bei Berührung mit einer Flüssigkeit, wie Wasser, in ruhiger Weise Sauerstoff entwickelnden Präparates aus Alkalisperoxyd.** (Nr. 193 560. Kl. 12i. Vom 15./2. 1905 ab. H. Foersterling und H. Philipp in Perth Amboy (Midd., V. St. A.).)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Gewinnung eines bei Berührung mit einer Flüssigkeit, wie Wasser, in ruhiger Weise Sauerstoff entwickelnden Präparates aus Alkalisperoxyd, dadurch gekennzeichnet, daß man das Superoxyd schmilzt und die geschmolzene Masse erstarrten läßt. —

Das geschmolzene Produkt ist wegen seiner größeren Dichte viel haltbarer sowohl gegen mechanische Einflüsse als auch gegen die Einflüsse der Atmosphärierilien. W.

**Verfahren zur Herstellung von Phosphormetallen.** (Nr. 190 450. Kl. 12i. Vom 30./9. 1906 ab. G. Ebrüder Seyboth in München.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Phosphormetallen durch Einwirkenlassen von Phosphor auf Metalloxyde in Gegenwart eines organischen Klebstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß man ein trockenes Metalloxyd mit amorphem Phos-

<sup>1)</sup> Vgl. diese Z. 21, 305 (1908).

phor, Dextrin, Salmiak und Kolophonium zusammenreibt, worauf man aus dem erhaltenen Gemisch Blöcke preßt. —

Nach dem Zusammenreiben des Phosphors mit den Metalloxyden in Gegenwart von Dextrin oder dgl. und Pressen der Masse wird die Reaktion schon in der Kälte vollständig durchgeführt. W.

**Schwefelofen mit regulierbarem Luftventil.** (Nr. 194 948. Kl. 12i. Vom 12./2. 1907 ab. Thomas Adams Clayton in London.)

**Patentansprüche:** 1. Schwefelofen mit regulierbarem Luftventil, gekennzeichnet durch die Anordnung eines das Ventil beeinflussenden Hebels, welcher seinerseits unter dem Einflusse eines infolge der Hitze des Ofens sich ausdehnenden Metallkörpers steht.

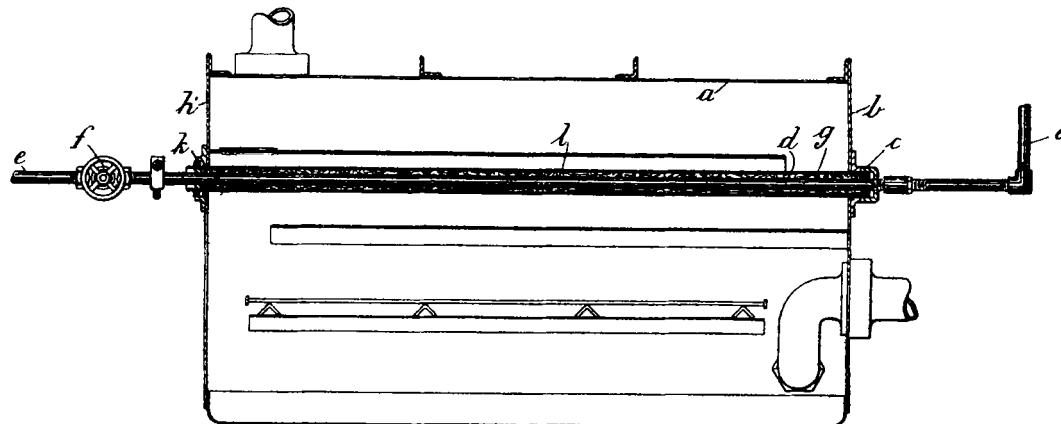
2. Ausführungsform des Schwefelofens gemäß Anspruch 1, nach welcher der Metallkörper aus

hydratnebel mittels Filtration durch Koks einer Waschung mit wässerigen Lösungen von Alkalihydraten usw. unterzieht, wodurch als Antichlor wirkende Bisulfite gebildet werden. Der Erfolg des Verfahrens ist ein absolut reines Gas und eine dementsprechende Erhöhung der Haltbarkeit der Kontaktmasse. W.

**Verfahren zur Ausführung von Gasreaktionen mit Hilfe elektrischer Entladungen.** (Nr. 193 518. Kl. 12h. Vom 9./6. 1905 ab. Dr. A. Hauke in Schönlanken.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Ausführung von Gasreaktionen mit Hilfe elektrischer Entladungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase in eine als Reaktionsherd dienende Gassphäre eingeführt werden, die durch elektrische Entladungen (Flammenbögen oder dgl.) in einer Flüssigkeit gebildet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeich-



einem im Innern des Ofens angeordneten Rohr (g) besteht, welches sich fest an die eine Wand des Ofens anlehnt und mit dem anderen Ende durch die gegenüberliegende Wand hindurchragt, und welches ferner im Innern ein ebenso angeordnetes zweites kühlbares Rohr (d) enthält, an dessen herausragendem Ende der einarmige Hebel (o) befestigt ist.

3. Ausführungsform des Schwefelofens gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine derartige Anordnung des Hebels, daß er bei Ausführung des Aufschlages eine Muffe (v) zu bewegen vermag, welche für gewöhnlich die an dem Einströmungsrohr (t) des Luftventils vorgesehenen dreieckigen Öffnungen (u) bedeckt. W.

**Verfahren zur Reinigung der Kiesofengase von Chlor.** (Nr. 194 176. Kl. 12i. Vom 24./5. 1901 ab. Ges. der Tentelewschen chem. Fabrik in St. Petersburg.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Reinigung der Kiesofengase von Chlor, dadurch gekennzeichnet, daß man die mittels Staubkammer und anschließenden Wasserkühlern vorgereinigten Gase zunächst zur Kondensation der restlichen Schwefelsäurehydratnebel und zur vollständigen Abscheidung des Flugstaubes durch ein Koksfilter führt und danach zur Entfernung des Chlorgehaltes mit der Lösung eines Alkalihydrates oder der Milch eines Erdalkalihydrates wäscht. —

Nach der Erfindung gelingt die vollkommene Entchlorung dadurch, daß man den Gasstrom nach gründlicher Entfernung der Schwefelsäure-

net durch die Verwendung von Elektroden, die aus Leitern zweiter Klasse bestehen. —

Das Verfahren soll beispielsweise zur Oxydation des Stickstoffs der atmosphärischen Luft durch elektrische Funken- oder Flammenbogenentladungen Verwendung finden. Taucht man eine unter Spannung stehende Elektrode, z. B. aus Metall, die von einer im kalten Zustand nicht leitenden Röhre umgeben ist, in eine Flüssigkeit, und steht dieser Hohlröhre eine zweite, gleichfalls unter Spannung stehende Elektrode (Platte, Röhre) gegenüber, so kann man bei geeigneter Stromspannung und Stromdichte stille bis laut knatternde und flammenbogenartige elektrische Entladungen unter der Flüssigkeit hervorrufen. Führt man nun durch die erstgenannte Hohlelektrode in die Entladungszone das gasförmige Reaktionsgemisch, so werden die Reaktionsprodukte von der umgebenden Flüssigkeit sofort kondensiert, chemisch gebunden oder chemisch umgesetzt. Bei der Stickstoffoxydation setzen sich z. B. die intermediately gebildeten Stickoxide sofort mit dem den Reaktionsherd umgebenden Medium direkt zu höheren Verbindungsstufen (Salpetersäure, Nitrate, Nitrite) um. W.

**Verfahren zur Herstellung von Siliciumoxyd durch unvollständige Reduktion von Siliciumdioxyd.** (Nr. 189 833. Kl. 12i. Vom 26./7. 1905 ab. Henry Noel Potter in Neu-York.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Herstellung von Siliciumoxyd durch unvollständige Reduktion von Siliciumdioxyd, dadurch gekennzeichnet, daß man

das Reaktionsgemisch in entsprechender Zusammensetzung mit der Maßgabe einer hohen elektrisch erzeugten Temperatur in einer geschlossenen, von chemisch wirksamen Gasen freien Kammer aussetzt, daß die auftretenden gasförmigen Reaktionsprodukte möglichst leicht aus dem Reaktionsfelde entweichen können.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl vor wie während der Reaktion die Kammer zum Teil evakuiert wird, um das erzeugte Siliciummonoxyd noch schneller aus dem Reaktionsfelde zu entfernen. —

In der Praxis werden 12 T. Kohlenstoff und 65 T. Siliciumdioxyd verwendet. Das Verfahren wird zweckmäßig so ausgeführt, daß man das Gemenge in einen geschlossenen elektrischen Widerstandsofen so einbringt, daß die elektrische Wärmequelle den Graphitstift gerade bedeckt, mithin den Ofen nur zum Teil ausfüllt. Es steigen dann die während der Erhitzung der Reaktionsmasse entstehenden Dämpfe auf, und das dampfförmige Siliciummonoxyd lagert sich an den unbedeckten Teilen der Ofenwandung als braunes Pulver ab. *W.*

#### Verfahren zur Extraktion von in Freiheit gesetztem

**Jod aus Laugen.** (Nr. 184 692. Kl. 12i. Vom 21./4. 1906 ab. Société Française la Norginie in Paris. Für Anspruch 1 Priorität [Frankreich] vom 23./5. 1905.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Extraktion von in Freiheit gesetztem Jod aus Laugen durch Ausschütteln mit Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei Vaselinöl verwendet und das Jod aus der dabei erhaltenen Lösung durch Übertreiben mit Wasserdampf gewinnt.

2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Jod enthaltende Vaselinöl mit einer das Jod als Jodid bindenden Lösung, z. B. einer Sulfatlösung, ausschüttelt, zum Zwecke, durch wiederholtes Behandeln dieser Lösung mit neuen Mengen jodhaltigen Vaselinöles eine konz. Lösung von Jodiden zu gewinnen. —

Das Verfahren eignet sich zur Extraktion von Jod aus Lösungen, welche von der Auslaugung von Seetang, Tangasche oder dgl. herühren. Bisher hat man zum Ausschütteln von Jod aus diesen Lösungen Kohlenwasserstoffe, insbesondere Benzol und Petroleum, verwendet. Bei der Destillation des Jods mit Hilfe von Wasserdampf werden jedoch Benzol und andere leichtflüssige Kohlenwasserstoffe mit den Joddämpfen übergerissen, während bei Anwendung von Vaselinöl (von der Formel  $C_nH_{2n+2}$ ) der Wasserdampf nicht imstande ist, dieses mit überzureißen, so daß in der Vorlage ein sehr reines Jod sich niederschlägt.

**Verfahren zur Überführung von fettigem Graphit in eine mit Wasser und Öl gut mischbare Form.** (Nr. 191 840. Kl. 23c. Vom 4./4. 1907 ab. Edward Goodrich Acheson in Stamford [Ontario, Kanada]. Priorität vom 10./12. 1906 auf Grund der Anmeldung in den Vereinigten Staaten von Amerika.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Überführung von fettigem Graphit in eine mit Wasser und Öl gut mischbare Form, dadurch gekennzeichnet, daß man den Graphit mit einer tanninhaltigen Lösung oder einem Extrakt von Stroh behandelt. —

Durch das Verfahren wird vermieden, daß der fettige Graphit sich zu Flocken zusammenballt, wozu er sehr geneigt ist und in welchem Zustande er nicht mit Wasser oder Öl mischbar ist und deshalb nicht suspendiert bleibt. *Kn.*

#### Wetterfeste Anstrichfarben.

(Nr. 188 329. Kl. 22g.)

Vom 23./5. 1906 ab. Dr. Pönnis in Berlin.)

**Patentanspruch:** Wetterfeste Anstrichfarben, welche neben dem Farbenpigment Wasserglas, Alkalilauge und Zement enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasserglas in Form der nicht oder nur sehr wenig verdünnten käuflichen Lösung von etwa 40° Bé. und Alkalilauge in einer Konzentration von etwa 40° Bé. und in einer Menge von etwa 20—40% der Wasserglaslösung darin enthalten sind. —

Die Masse ist an sich wasserlöslich, wird aber durch den Zementzusatz widerstandsfähig gegen Witterungseinflüsse, sowie gegen Alkalien und Säuren. Dies war bei dem reichlichen Gehalt an Ätzalkali nicht zu erwarten. Der Anstrich schützt auch die Gegenstände gegen Brennbarkeit. Die Farben sind zum Anstrich der verschiedensten Materialien geeignet. *Karsten.*

**Malerfarben, die als Bindemittel Alkalisilicate enthalten.** (Nr. 192 642. Kl. 22g. Vom 27./5. 1906 ab. Albert Winther in Leipzig.)

**Patentanspruch:** Malerfarben, die als Bindemittel Alkalisilicate enthalten, und die neben dem Farbenpigment noch Glas- oder Mineralpulver enthalten können, gekennzeichnet durch einen Zusatz von Alkalisulfat zum Bindemittel, zum Zwecke, ein Zähflüssigwerden der Farben zu verhüten. —

Durch das Verfahren wird der Übelstand vermieden, daß die Farben unter der Einwirkung der Luft zu rasch zähflüssig werden, wodurch ihre Anwendung besonders bei größeren Arbeiten erschwert war. *Kn.*

**Ölfarbe.** (Nr. 186 541. Kl. 22g. Vom 12./4. 1905 ab. Maurice Hérisson in Paris. Priorität vom 22./4. 1904 auf Grund der Anmeldung in Frankreich.)

**Patentanspruch:** Ölfarbe, gekennzeichnet durch einen Gehalt von durch Fällung erhaltenem kieselensaurem Baryt. —

Der kieselensaure Baryt hat den Vorzug, die gelbe Farbe des Leinöls nicht anzunehmen und an der Luft keine Veränderungen im Farbenton zu erleiden. Die Anstriche sind viel dauerhafter als solche aus Farbenmischungen mit Blanc fixe oder Lithopon und widerstehen sogar alkalischen Laugen. Die Farbe läßt sich ohne Vorbereitung auf Zement und Metall aufstreichen und ist widerstandsfähig gegen Seewasser. Sogar auf feuchten Flächen haftet der Anstrich. Er läßt sich hämmern und schützt Metalle gegen Oxydation. *Karsten.*

#### Verfahren zur Herstellung von Kalkfarben.

(Nr. 192 722. Kl. 22f. Vom 25./12. 1906 ab. Edward Charles Ludwig Kressel in Budapest.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Kalkfarben, dadurch gekennzeichnet, daß der zur Verwendung gelangende Farbstoff in einem bei niedriger Temperatur flüchtigen Mittel gelöst und diese Lösung unter Verdampfung des Lösungsmittels zur Auffärbung verwendet wird. —

Bisher wurde die Auffärbung des Farbstoffs auf den Farbstoffträger bei Kalkfarben mittels

wässriger Lösungen der Farbstoffe erzielt, wobei jedoch der Farbstoff nicht genügend verteilt wurde, so daß man keine gleichmäßigen und scharfen Farbtöne erhielt. Dieser Mangel wird bei vorliegendem Verfahren vermieden.

Kn.

#### Verfahren zur Herstellung von Brokatfarben aus

**Conchyliengehäusen.** (Nr. 194 179. Kl. 22f.

Vom 21./11. 1906 ab. Dr. R. Lindhorst in Schramberg.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Brokatfarben, dadurch gekennzeichnet, daß man Conchyliengehäuse mit heißen Alkalilösungen unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck oder mit heißem Wasser oder heißen Salzlösungen unter hohem Druck oder mit überhitztem Wasserdampf behandelt und die zurückbleibende Muschelsubstanz so dann mechanisch zerkleinert.

Bei Verwendung von schönen, farbigen Conchyliengehäusen, wie den verschiedenen Arten Perlmuttermuscheln, *Heliotis* usw., erhält man ein in den prächtigsten Farben schillerndes Produkt für Tapetendruck, Chromolithographie usw. Die verschiedenen Perlmuttermuscheln usw. lassen sich von der unansehnlichen Kruste durch leichtes Aufklopfen mit einem Hammer befreien, sofern sie vorher mit heißer alkalischer Lösung auf 3—7 Atm. erhitzt und wieder abgekühlt worden sind. W.

#### Verfahren zur Herstellung von Schwefelzinkfarben.

(Nr. 180 718. Kl. 22f. Vom 14./8. 1904 ab.

**J a q u e s G i b a n d und O l u f B a n g in Hennebont (Morbihan, Frankr.).**

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Schwefelzinkfarben, die eine im Vergleich zu ihrem Gehalt an Schwefelzink große Deckkraft besitzen, dadurch gekennzeichnet, daß Schwefelzink oder Lithopon auf fertig gebildetem Calciumcarbonat oder Calciumsulfat oder Magnesiumoxyd oder Magnesiumcarbonat niedergeschlagen werden.

Das Produkt besitzt eine reinere Farbe und größere Deckkraft als reines Zinksulfid oder Lithopon, obwohl die Zusätze an sich keine Deckkraft besitzen. Auch ist das Produkt gegen Witterungseinflüsse beständiger.

Karsten.

**Desgleichen.** (Nr. 189 945. Kl. 22f. Vom 19./9. 1906 ab. Zusatz zum Patente 180 718 vom 14./8. 1904; s. vorstehendes Referat.)

**Patentanspruch:** Eine weitere Ausbildung des Verfahrens nach Patent 180 718, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle der im Hauptpatent genannten Verbindungen Bariumcarbonat verwendet.

Das auf Bariumcarbonat niedergeschlagene Produkt ist von noch größerer Widerstandsfähigkeit gegenüber den Witterungseinflüssen als das des Hauptpatentes. Dies dürfte darauf beruhen, daß die Umwandlung des Zinksulfats im Maße seiner Bildung in Zinkcarbonat und Erdalkalisulfat mittels Bariumcarbonat leichter verläuft als mittels Calciumcarbonat.

Karsten.

#### Verfahren zur Herstellung von Zinksulfid aus zinkhaltigen Mineralien.

(Nr. 192 531. Kl. 22f.

Vom 24./8. 1906 ab. J o h a n n e s C l a u d e A n t o i n e M e y e r in Lyon, Frankr.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Zinksulfid aus zinkhaltigen Mineralien, dadurch gekennzeichnet, daß in die essigsäure Lösung bei Gegenwart von Bleiacetat Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, wobei zunächst die Sulfide des Eisens

und Bleis gefällt werden, während Zinksulfid nach dem Filtrieren aus der zinkhaltigen Lösung durch weiteres Einleiten von Schwefelwasserstoff abgeschieden wird. —

Das „Lithopon“ genannte Gemisch verdankt seine Deckkraft nach Angabe des Erfinders fast ausschließlich dem Zinksulfid, welches sogar bedeutend besser als Bleiweiß decken soll. Nach dem Verfahren soll es gelingen, ein vollkommen weißes Zinksulfid herzustellen, was bisher nicht ohne allzugroße Kosten möglich war, und was dem Erfinder durch vollständige Entfernung aller gefärbten Metallsulfide (Blei, Cadmium, Zinn, Eisen, Mangan), welche in den Zinkmineralien vorkommen, gelingt. W.

#### Verfahren zur Herstellung einer lithoponähnlichen

**weißen Farbe.** (Nr. 182 730. Kl. 22f. Vom 15./2. 1906 ab. L é o n B r u n e t in Brioude [Frankr.].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung einer lithoponähnlichen weißen Farbe, gekennzeichnet durch die Umsetzung von Schwefelbarium oder Bariumoxyd mit Zinksulfit. —

Das Produkt ist ebenso wie Lithopon verwendbar. Bei der Herstellung ist es nicht erforderlich, entfärbte Öle zu benutzen, weil bei Benutzung nicht gebleichter Öle ein Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure zur Entwicklung von schwefliger Säure und Bleichung der Öle genügt. Karsten.

#### Verfahren zum unmittelbaren Aufarbeiten von zink-

**carbonathaltigen Erzen auf Farben.** (Nr. 182 050. Kl. 22f. Vom 15./7. 1903 ab. M i - r a n d a M a l z a c in Paris.)

**Patentanspruch:** Verfahren zum unmittelbaren Aufarbeiten von zinkcarbonathaltigen Erzen auf Farben, dadurch gekennzeichnet, daß die Zinkerze mit der entsprechenden Menge gebrannten Kalkes erst fein vermahlen und dann durch eine wässrige ammoniakalische Lösung im Überschuß ausgezogen werden, worauf die wässrigen Auszüge erhitzt und die resultierenden Niederschläge isoliert werden. —

Das erhaltene Zinkweiß besitzt gute Deckkraft. Das Verfahren ist gegenüber dem des engl. Pat. 22 366/1898, bei welchem Zinkerze mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat ausgelaugt und aus den Lösungen die Zinkverbindungen durch Zusatz einer Base oder Einblasen reichlicher Mengen von Kohlensäure gefällt werden, wesentlich einfacher und liefert, auch falls bei dem älteren Verfahren Kalk verwendet wird, ein besseres Produkt, weil bei dem älteren Verfahren stets durch kohlensäuren Kalk verunreinigte Produkte erhalten werden, während nach dem vorliegenden Verfahren je nach der Menge des Kalkzusatzes reines Zinkoxydhydrat oder ein Gemisch von basischem Zinkcarbonat und Zinkoxydhydrat erhalten wird.

Karsten.

#### Verfahren zur Darstellung von schwarzem Eisen-

**oxyduloxyd.** (Nr. 182 221. Kl. 22f. Vom 17./9. 1905 ab. Peter Fireman in Braddock Heights (V. St. A.).)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Herstellung von schwarzem Eisenoxyduloxyd durch Fällung einer Ferrosalzlösung mit Alkali oder Alkalicarbonat und nachträgliche Oxydation des gefällten Eisenoxyduls, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxydation nur so weit getrieben wird, daß das Verhältnis von Oxydulisen zu Oxydeisen innerhalb der Grenzen 1 : 0,8 bis 1 : 1 liegt, worauf der Niederschlag ab-

filtriert, gewaschen und schließlich an der Luft bei niedriger Temperatur getrocknet wird.

2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß das nach dem Verfahren des Anspruchs 1 durch Fällung von Eisenoxydul und spätere Luftoxydation oder auch das auf dem üblichen Wege hergestellte Eisenoxyduloxyd, bei welchem das Verhältnis von Oxyduleisen zu Oxydeisen ungefähr wie 1:2 ist, unter Luftabschluß oder im Vakuum getrocknet wird. —

Das schwarze Eisenoxyduloxyd soll als Ersatz für gewisse Rußsorten bei der Darstellung von schwarzen Druckfarben benutzt werden, um ein gutes Fabrikat zu mäßigen Preisen liefern zu können.

Wiegand.

**Verfahren zur Herstellung von als Druckfarbe verwendbaren Eisenoxyduloxydverbindungen.** (Nr. 189 944. Kl. 22f. Vom 13./12. 1905 ab. Peter Fireman in Braddock Heights [V. St. A.]. Zusatz zum vorstehenden Patente.)

**Patentansprüche:** 1. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Patent 182 221 zur Herstellung von gefälltem, schwarzem, submagnetischem Eisenoxyduloxyd durch Fällung einer Ferrosalzlösung mit Alkali oder Alkalicarbonat und nachträgliche Oxydation des gefällten Eisenoxyduls, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxydation des gefällten Eisenoxyduls nur so weit getrieben wird, bis das Verhältnis von Oxyduleisen zum Oxydeisen in den Grenzen 1:0,5—1:2 schwankt.

2. Eine Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Ferrosalzlösung nur so weit oxydiert wird, daß das Verhältnis von Oxyduleisen zum Oxydeisen in den Grenzen 1:0,5—1:2 schwankt, worauf die Lösung gefällt und der Niederschlag bei Luftabschluß getrocknet wird. —

Der im Hauptpatent beschriebene Farbstoff besteht aus magnetischem Eisenoxydoxydul im Verhältnis von 1 Oxyduleisen zu 2 Oxydeisen oder etwas weniger. Die nach vorliegendem Verfahren entstehenden Farbstoffe kann man als trockene, gefällte, schwarze, submagnetische Ferro-Ferrioxyde bezeichnen, da in ihnen das Verhältnis des Oxydeisens zum Oxydeisen größer ist als der Formel  $FeO \cdot Fe_2O_3$  entspricht. W.

**Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen roter, orangefarbener oder violetter Nuancen aus Eisenoxydulsalzen.** (Nr. 192 485. Kl. 22f. Vom 4./1. 1907 ab. Scherfenberg & Prager in Berlin.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen roter, orangefarbener oder violetter Nuancen aus Eisenoxydulsalzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Eisenoxydulsalze zwecks Bindung der Säure in trockenem Zustande mit Erdalkalien vermischt und das erhaltene Gemenge bei einer Temperatur, bei der die Säuren nicht entweichen können, erhitzt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischung vor dem Erhitzen noch weitere Mengen Erdalkalisulfat als Verdünnungsmittel beigegeben werden.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischung

Chlorsalze zugesetzt werden, zum Zwecke, violett nuancierte Farben zu erhalten.

4. Ausführungsform der Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalierdsulfate in gefälltem, fein zerteiltem Zustande verwendet. —

Gegenüber dem bekannten Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus Eisenvitriol durch Glühen mit Kochsalz oder Magnesiumsulfat oder durch Fällen mit Kalkmilch, Abfiltrieren, Waschen, Trocknen und Calcinieren hat das vorliegende Verfahren den Vorzug, daß weder Fällbottiche, noch Trockenkammern, noch Absorptionsvorrichtungen für Säuredämpfe erforderlich sind, und daß man schon bei niedriger Temperatur Farbstoffe von schönem Feuer und großer Deckkraft erhält. Kn.

**Verfahren zur Gewinnung von Körperfarben.** (Nr. 189 269. Kl. 22f. Vom 9./4. 1907 ab. Firma C. Knueppel in Tempelhof-Berlin.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Gewinnung von Körperfarben, welche, wie Farblacke, Chromgelb, Zinkgelb u. dgl. auf dem Wege der Fällung erhalten werden, dadurch gekennzeichnet, daß man die zur Fällung dienenden Salzlösungen durch ein senkrechtes, unten in ein horizontales Kreuz auslaufendes und in die zu fällende Flüssigkeit eintauchendes, mit Öffnungen versehenes Rohr mittels eines kontinuierlichen Luftstromes einbläst.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man gleichzeitig mit der in den Fällbehälter einzuführenden Salzlösung eine Lösung von Olein (Ölsäure) in Spiritus einlaufen läßt. —

Durch das Verfahren wird eine Fällung in äußerst fein verteiltem Zustand erhalten, wodurch die Deckfähigkeit und die Lebhaftigkeit und Reinheit des Tones günstig beeinflußt wird. Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von basisch schwefelsaurem Blei.** (Nr. 187 946. Kl. 22f. Vom 17./5. 1905 ab. Toelle & v. Hofe in Köln-Deutz.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von basisch schwefelsaurem Blei, dadurch gekennzeichnet, daß man die berechnete Menge Schwefelsäure der Bleiglätte allmählich unter ständigem Rühren zusetzt. —

Das sich bildende basisch schwefelsaure Blei besitzt große Deckkraft, ist rein weiß. Die Formel entspricht der des basischen Carbonats:  $2PbSO_4 \cdot Pb(OH)_2$ . Wiegand.

**Verfahren zur Darstellung von basischen, in Wasser unlöslichen Bleisalzen.** (Nr. 186 972. Kl. 22f. Vom 17./5. 1905 ab. Toelle & v. Hofe in Köln-Deutz.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von basischen, in Wasser unlöslichen Bleisalzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die zunächst in Pastenform gebrachten, in Wasser unlöslichen neutralen Salze mit der berechneten Menge Bleiglätte verröhrt. —

Man erhält je nach der Menge der zugesetzten Glätte die Salze  $2PbSO_4 \cdot Pb(OH)_2$ ,  $PbSO_4 \cdot Pb(OH)_2$ ,  $2PbSO_4 \cdot 3Pb(OH)_2$ . Die Salze sind von rein weißer Beschaffenheit und eignen sich gut zu weißen Anstrichen. Wiegand.

**Verfahren zur Herstellung einer antimonhaltigen weißen Farbe.** (Nr. 190 657. Kl. 22f. Vom 28./6. 1905 ab. Léon Brunet in Brioude F [Frankr.].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung einer antimonhaltigen weißen Farbe, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der verflüchtigenden Röstung von Schwefelantimon sich bildenden, aus Antimonoxyd und Schwefeldioxyd bestehenden Dämpfe in einer Lösung oder Suspension von Calcium- oder Bariumhydroxyd oder Calcium- oder Bariumcarbonat aufgefangen werden, worauf man filtriert und trocknet.

Die Farbe soll einen Ersatz für Bleiweiß bilden, ungefährlich, billig und gut deckend sein. Das nach vorliegendem Verfahren hergestellte Antimonweiß besitzt diese erforderlichen Eigenschaften, sogar eine große Deckkraft und ist in dieser Beziehung noch dem reinen Antimonoxyd überlegen. W.

**Verfahren zur Herstellung von Schwärze aus Steinkohle.** (Nr. 195 292. Kl. 22f. Vom 23./3. 1906 ab. Rudolph Koepp & Co. in Oestrich, Rheingau.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Herstellung von Schwärze aus Steinkohlen durch Behandeln der letzteren mit Ätzalkalien in einer Mühle und darauf folgende Calcinierung, dadurch gekennzeichnet, daß man das Mahlgut so, wie es aus der Mühle kommt, also ohne vorherige Trennung von der alkalischen Lauge, calciniert, die calcinierte Masse mit Wasser versetzt, mit verd. Säure behandelt, die unlöslichen Bestandteile von der Lösung trennt, trocknet und vermahlt.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die aus der calcinierten Masse mit Wasser gewonnene Lösung von dem festen Rückstand trennt und Lösung und Rückstand getrennt weiter auf Schwärze verarbeitet. —

Bisher wurde Schwärze durch Verkohlung der Rohstoffe und Vermahlen der Kohle dargestellt. Ein Versuch, aus Steinkohlen durch Behandeln mit Schwefelsäure Schwärze zu gewinnen, gab keine brauchbaren Resultate. Nach vorliegendem Verfahren erhält man ein brauchbares Produkt. Das Verfahren beruht darauf, daß das Ätzkali mit gewissen in der Kohle enthaltenen kohlenstoffreichen Zwischenprodukten der Steinkohlenbildung wasserlösliche Verbindungen eingeht, aus denen dann die ausgelaugten Stoffe durch Säuren wieder ausgefällt werden. Diese durchsetzen die Kohleteilchen derart, daß man nach dem Auswaschen, Trocknen und Zerteilen eine Schwärze von vollkommen amorphem Aussehen und hoher Deckkraft erhält. Der Farbton ist je nach der Herkunft der Kohle verschieden.

Kn.

## II II. Ätherische Öle und Riechstoffe.

**Aus dem Oktoberbericht 1907 der Firma Roure-Bertrand Fils, Grasse.**

**Lavendeldestillation.** Die im Aprilbericht der Firma Schimmel & Co. (diese Z. 20, 1154 [1907]) mitgeteilten Beobachtungen über diesen Gegenstand werden vollständig bestätigt. Es werden ausführlich die Konstanten der bei den ein-

zelnen fünf Schnitten des Krautes erhaltenen Öle mitgeteilt.

**Linaloöl.** Dieses bisher nicht dargestellte Öl hatte folgende Konstanten:  $D^{15}$  0,8883; E. Z. 29,2 = 10,2% Linalylacetat, E. Z. nach Acetylierung 164,5 = 51,6% Gesamt-linalool;  $\alpha_{D^{100}}$  +1° 30'; nach Acetylierung: —3°12'; löslich in 1½ Vol. und mehr 70%igen Alkohols. Der Hauptanteil des Öles zeigt deutlichen Linalolgeruch und besteht wahrscheinlich aus d-Linalool, das nach der Acetylierung in l-Linalylacetat übergeht.

**Magnoliaöl.** Folgende Konstanten des von Magnolia Kobus D. C. stammenden Öles wurden beobachtet:  $D^{15}$  0,9432;  $\alpha_{D^{100}}$  —1° 20'; löslich in 1 Vol. 90%igen Alkohols, mit weiteren 3 Vol.: Opalescenz. Die Extraktion des Citrals mit einer Mischung von  $Na_2SO_3$  und  $NaHCO_3$  ergab einen Gehalt von 14,5% Citral. Das von Citral befreite Öl hatte süßen Geschmack und roch nach Anis; durch Fraktionieren ließ sich Anethol nachweisen, das durch Überführung in Anissäure, sowie in Anetholdibromid charakterisiert wurde. In einem anderen Teil des citralfreien Öles wurden die Alkohole und Ester bestimmt; auf das ursprüngliche Öl umgerechnet, ergab sich ein Gehalt von 5,6 bzw. 0,7%. Die Menge des Anethols soll später ermittelt werden.

**Sabinöl.** Die Verff. fanden in Übereinstimmung mit anderen, daß dieses Öl u. U. weder die geforderte Drehung, noch die richtige Löslichkeit hat. Sie fanden für zwei verschiedene Öle:

	1893er Öl	1895er Öl
$D^{15}$ . . . . .	0,915	0,916
$\alpha_{D^{100}}$ . . . . .	+6° 8'	+6° 27'
E. Z. . . . .		13,4
E. Z. nach Acetylierung . . . . .		53,7

Trotzdem halten Verff. diese Öle für rein, da sie auf dem üblichen Wege dargestellt waren, und schreiben die gefundenen Unterschiede dem Einfluß von Boden, Klima usw. zu.

**Sandelholz von Port au Prince.** Das Holz, über das nähere Mitteilungen noch zu erwarten sind, war weißer und weniger hart als das ostindische Holz; bei der Destillation gab es 3,8% eines sehr zähflüssigen, nach Cedernöl riechenden Öles von folgenden Konstanten:  $[\alpha]_D^{100}$  +47° 4';  $D^{15}$  0,9799; lös. in 3 Vol. 70%igen Alkohols; Alkohole  $C_{15}H_{24}O$  44,1%, Ester 0,4%. Der Alkohol ließ sich, ähnlich wie Cedrol, zum Erstarren bringen.

**Tetrantheraöl.** Aus den verschiedenen Teilen von *Tetranthera polyantha* var. *citrata* werden auf dem malayischen Archipel die folgenden Öle destilliert:

**Rindenöl:** Konstanten:  $[\alpha]_D^{100}$  +20° 10', nach der Acetylierung +8° 46';  $D^{15}$  0,8673; lös. in 2 Vol. 75%igen Alkohols, mit mehr: opalisierend; in 80%igem Alkohol in allen Verh. lös. E. Z. nach Acetylierung 252,3, entspr. 85,5% Alkohole  $C_{10}H_{18}O$  + Citronellal. Citral (durch Differenz ermittelt) 8%; Citronellal (ebenso) 20%; Alkohole  $C_{10}H_{18}O$  56,5%; Ester 2,4%.

**Blätteröl:**  $[\alpha]_D^{100}$  —12° 30', nach Acetylierung —4° 20';  $D^{15}$  0,9013; E. Z. nach Acetylierung 104,7. Klar lös. in 1,5 Vol. 70%igen Alkohols, mit mehr: trübe, ebenso trübe mit 8 Vol. 80%igen Al-

kohols. Citral 6%; Alkohole + Citronellal 31,3%; Cineol 21,3% (mit  $H_3PO_4$  bestimmt).

Früchteöl:  $[\alpha]_D^{10} +12^{\circ} 44'$ ; nach Acetylierung  $+10^{\circ} 14'$ ; D<sup>15</sup> 0,8872; klar lösL in 4 Vol. 70%igen Alkohols, mit mehr: trübe; in 75%igem A. bis auf leichte Opalescenz in jedem Verh. lösL Citral 64%; Alkohol 19,4%; Ester 2%.

Der alkoholische Anteil der Öle bestand wahrscheinlich aus Geraniol.

**H. M. Vom Alter der Parfümeriewaren und seinen Konsequenzen.** (Seifenfabrikant 27, 529 [29./5. 1907].)

Bei der Beurteilung und ev. Nachbildung eines Parfüms oder dgl. ist das Alter des betr. Artikels meist nicht bekannt, und Nachahmungen des Riechstoffs sind ohne Kenntnis dieses Faktors in den meisten Fällen nicht möglich. Die Erfahrung lehrt, daß Parfümeriewaren nach längerer Zeit oft einen von dem ursprünglichen ganz verschiedenen Geruch annehmen. Das Kölnische Wasser verdankt seine ausgezeichnete Qualität fast ausschließlich dem jahrelangen Lagern in großen Fässern. Wenn es die Betriebsmittel gestatten, sollte man jedes Parfüm mindestens ein Jahr lang lagern lassen; statt dessen läßt man meist die mittelfeineren Waren gleich für den Versand fertigstellen und gibt nur 4—6 Wochen Lager; feinere Parfüms werden wohl selten über 6 Monate gelagert. Besonders günstig wird vom Lagern die Qualität der Ambra-, Moschus- und Zibetinfusionen beeinflußt. Feinere Odeurs, Toilettenwässer u. dgl. sollten mindestens 9—12 Monate lagern. Zweckmäßig wählt man große Umschließungen, wie Holzfässer, auch Glasballons in Weidenkörben, die dunkel zu stellen sind. In kleinen Flaschen verbessert sich der Geruch nicht so gleichmäßig, besonders wenn die Mischung in den Flaschen selbst vorgenommen war. In gleicher Weise wie von den alkoholhaltigen Parfümerien gilt das Gesagte von Seifenparfüms. Einige Kompositionen verändern sich beim Lagern zu ihrem Nachteil; mit Vorsicht sind in dieser Hinsicht die synthetischen Riechstoffe, insbes. Vanillin und Salicylsäureamylester aufzunehmen. *Rochussen.*

**H. Mann. Spezialparfümerieu.** (Seifensiederzg. 35, 123 [1908].)

Originelle und zugleich individuelle Parfüms herzustellen, ist eine der schwierigsten Aufgaben für den Riechstofffabrikanten. Verf. gibt einige Winke: Sehr geeignete Grundlagen sind Tuberose, Cassie, Orange, Full, Sandel, Rose und die verschiedenen Heikoprodukte. Auch auf Maiglöckchengrundlage lassen sich alle möglichen Nuancen erreichen durch Zusätze wie Rose, Ylang-Ylang, Moschus oder Moosinfusionen. Eigenartig wirken auch Lavendel mit Rose, Vanille, Neroli und Moschus. Unter allen Umständen vermeide man Riechstoffe, die leicht vorherrschend werden, wie Patchouli oder Aubépine. Als Bindemittel sind neben feinem Moschus und Zibet, wie Ambra auch die verschiedenen Resinoide zu empfehlen. *Nn.*

**H. Maçon. Die Eau de Cologne-Fabrikation in Griechenland.** (Seifensieder-Ztg. 41, 973 [1907].)

Die Parfümindustrie in Griechenland ist bekanntlich eine durch hohe Zölle geschützte Hausindustrie. Neben manchen guten Präparaten erfreut sich daher dieser Artikel keiner allgemeinen Wertschätzung. Der griechischen Eau de Cologne haftet ein eigen-

artiger Beigeruch an, der nach den Angaben einiger Autoren auf die Verwendung des aus griechischen Trauben gewonnenen Spiritus zurückzuführen ist. Da aber ein großer Teil des Sprits aus Ungarn stammt, so sind die Angaben wahrscheinlicher, nach welchen das Bois de Rhode, ein ätherisches Öl, diesen Geruch verursacht. Außerdem liebt man es auch, etwas Wachholderöl hinzuzutun, das dem Parfüm einen von dem unseren verschiedenen Charakter gibt. Eine Vorschrift, nach welcher viele Handelspräparate mit mehr oder weniger Abänderung hergestellt werden, gibt Verf. in folgender: 7000 g Weinsprit, 80 g Petitgrainöl, 100 g Citronenöl, 100 g Bergamottöl, 20 g Neroliöl, 30 g Rosmarinöl, 5 g Wachholderbeeröl, 20 g Thymianöl (weiß), 30 g Melissenöl, 15 g Essez Bois de Rhode, 2000 g Orangenblütenwasser. *Nn.*

**H. Antony. Die Parfümerie am Libanon.** (Seifensiederzg. 34, 1129 [1907].)

Die Firma Lautier Sohn in Grasse läßt es sich besonders angelegen sein, die reiche Flora des Libanon zur Riechstofffabrikation auszunutzen. Es sind besonders Cassia, Jasmin, Orangen, Citronenbäume und die Blume Full, deren letzterer Riechstoff, an Jasmin und Jonquelle erinnernd, in Europa wenig bekannt ist, die das Riechstoffmaterial liefern.

*Nn.*

**Ottomar Thiele. Gewinnung von ätherischen Rohölen aus samoanischen Pflanzenblüten und -drogen.** (Chem.-Ztg. 31, 629. 22./6. 1907.)

Die klimatischen Verhältnisse und der Bestand an Nutzpflanzen auf den Südseeinseln, insbesondere auf Samoa, lassen die Möglichkeit zu, dort eine Industrie der ätherischen Öle ins Leben zu rufen. Vorerst bedingen indessen die weiten Entfernung zwischen Produktions- und Verarbeitungsstätte, daß nur solches Material verwertet werden kann, das entweder seinem Preis nach (wie z. B. die wertvollen Blüten des Ylangbaumes) oder seiner Beschaffenheit nach (Harze, Wurzeln, Blätter usw.) einen längeren Transport und dessen Kosten vertragen kann. Verf. bringt aus diesem Grunde die Einrichtung eines transportablen Destillierapparates, wie in Dalmatien und anderswo gebräuchlich, in Vorschlag; außerdem empfiehlt er, das den Eingeborenen schon bekannte Verfahren der Riechstoffgewinnung durch Bindung an Cocosfett zu vervollkommen. Als Pflanzenmaterial, das für die Ölgewinnung in Frage käme, nennt Thiele außer den Ylangblüten: die Blüten von Pua (Gardeniaarten), vom Sunibaum (Drymispermum Burnettianum), Fala- oder Fasablüten, Fuemanogi und Fuemaga (Cestrumarten), Mao (Melochria odorata) u. a. Von Drogen nennt Thiele: die knolligen und duftreichen Wurzeln des Mumutagrases (einer Andropogonart), die Früchte von ifi-ifi (Parinarium laurinum) und laga-ali (Agleia edulis), die Harze des ma'ali- und Ma'foabaumes, die Blätter von Togai (Acronychia) und der Sigesbeckia orientalis, ferner von Nuanua (Nelitris vitiensis) von Lau'maie, Lau'maile (Alyxiaarten) und des Usibaumes (Ervilia hortensis), Citrusarten usw. *Rochussen.*

**H. John Henderson. Die optische Drehung des Rosmarinöles.** (Pharm. J. 79, 599. 9./11. 1907.)

Anknüpfend an die bisher über diesen Gegenstand erschienenen Mitteilungen gibt der Verf. die Ergebnisse seiner an selbstdestillierten Pflanzen an-

gestellten Untersuchung bekannt. Die zur Ölgewinnung dienenden Pflanzen waren seit Jahren stets an derselben Stelle gezogen; sie waren aber trotzdem in den einzelnen Jahren verschieden drehend, und zwar überwiegend links-, einmal rechtsdrehend. Letzteres Öl ergab bei der Untersuchung seitens U p s h e r S m i t h  $\alpha_D^{10}$  (200 mm-Rohr)  $+5^\circ 4'$ ; hiermit stimmte H e n d e r s o n s eigener Befund überein. Die linksdrehenden Öle hatten:

Jahr	D	$\alpha_D^{100}$	Lösl. in 90% Alk. Vol.
1905	0,9029	$-0^\circ 24'$	(20°) 0,25
1906	0,9030	$-0^\circ 36'$	(20°) 0,3
1907	0,9038	$-2^\circ 48'$	(14 $\frac{1}{2}$ °) 0,3

Die Öle waren, im Gegensatz zu fremden Ölen, aus f r i s c h e m Kraut destilliert, dadurch, daß die Pharm. Brit. verlangt, daß das Öl das polarisierte Licht nicht mehr als  $10^\circ$  nach rechts drehen soll, umgeht sie sehr geschickt die Frage nach der Linksdrehung des Öles. *Rochussen.*

**C. T. Bennett.** Desgleichen. (Ebendorf, 79, 664 16./11. [9./11.] 1907. London.)

Verf. hält H e n d e r s o n entgegen, daß er seine und P a r r y s Arbeit vom Jahre 1906 über denselben Gegenstand unerwähnt gelassen, und erblickt in H e n d e r s o n s Artikel eine Bestätigung seiner Beobachtung, daß reines Rosmarinöl linksdrehend sein kann, obwohl die Tatsache bestehen bleibt, daß das beste französische Öl rechts dreht. Verf. weist ferner auf die Mitteilungen von S c h i m m e l & C o. (Oktoberbericht 1906) und B i r c k e n s t o c k (vgl. diese Z. 20, 1001 [1907]). *Rochussen.*

**Henderson.** Desgleichen. (Ebendorf, 79, 695. 23./11. [19./11.] 1907. Hitchin.)

H. kann in seinen Beobachtungen keine Bestätigung der Arbeiten von P a r r y und B e n n e t t erblicken, wie letzterer behauptet. Genannte bewiesen für fremde, H. für englische Öle, daß alle Öle sowohl rechts- wie auch linksdrehend vorkämen, während in Lehrbüchern meist angegeben wird, daß die englischen Öle links-, französische Öle rechtsdrehend wären. Eine Erwiderung B e n n e t t s (ebend. 731) setzt die Polemik fort, ohne neues Tatsachenmaterial zu bringen. *Rochussen.*

**J. Rodié.** Analytische Angaben über spanische Thymianöle. (Bll. Soc. chim. Paris IV, 1, 236. (1907.) Lab. von Lautier Fils, Grasse.)

Verf. untersuchte an 46 Ölmustern die zwischen dem Phenolgehalt, dem spez. Gew. und der Löslichkeit in 80-, 70- und 65%igem Alkohol bestehenden Beziehungen. Im allgemeinen ergab sich folgender Zusammenhang: Die in 65%igem Alkohol löslichen Öle sind selten; sie sind zugleich die spezifisch schwersten und phenolreichsten: D. über 0,94; Phenole: über 56%. Die in 70%igem Alkohol löslichen Öle haben D. 0,922—0,946 und über 40% Phenole; am leichtesten sind die nur in 80%igem Alkohol löslichen Öle. Hieraus lassen sich die nachstehenden Schlüsse ziehen, deren praktische Anwendung bei unzureichenden Ölmengen oder auch bei Zeitmangel (für eine Phenolbestimmung) in Frage kommen kann: 1. Öle, die in 65%igem Alkohol löslich sind und D. über 0,950 haben, haben meist über 60% Phenole. 2. Die Öle, deren D. zwischen 0,922 und 0,950 liegt, sind nur passierbar, wenn sie in 70%- und 65%igem Alkohol löslich sind. Der Phenolgehalt beträgt alsdann 40—60%.

3. Öle vom D. unter 0,922 sind arm an Phenolen und verdächtig. *Rn.*

**J. Schindelmeiser.** Krystalle aus französischem Thymianöl. (Apothekerztg. 22, 853. 2./10. 1907. Dorpat.)

Aus französischem Thymianöl hatten sich nach längerem Stehen in einem verzinkten Blechgefäß Krystalle der Formel  $C_{10}H_{18}(OH)_2 \cdot H_2O$ , F. 169°, ausgeschieden. Auf Grund weiterer eingehender Untersuchung sind diese Krystalle für das erstere als ein „T e r p i n h y d r a t“ zu betrachten; als eine Verbindung, die vielleicht mit dem in S c h i m m e l s Berichten beschriebenen Körper (Wacholderbeercampher, Wacholderstearopten) vom F. 165 bis 166° identisch ist. *Fr.*

**Maurice Dautresne.** Über das Vorkommen von p-Methoxyzimtaldehyd im Estragonöl. (Compt. r. d. Acad. d. sciences 145, 875. 18./11. 1907.)

In den höher siedenden Fraktionen dieses Öles wurde ein die Aldehydreaktionen zeigender Körper vom Kp<sub>15</sub> 171° aufgefunden, der eine schwerlösliche, beim Zerlegen mit NaOH oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verharzende Bisulfitverbindung gab. Der oxidative Abbau führte zur Annahme eines p-Methoxyzimtaldehyds, die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit synthetischem, aus Anisaldehyd und Acetaldehyd dargestelltem Aldehyd. Der Gehalt des Estragonöls an genanntem Aldehyd betrug bei einem alten Öl 4,5%, bei frischen Ölen 0,5—0,6%. *Rochussen.*

**F. B. Power und A. H. Salway.** Muskatnööl. (Chem. & Drugg. 71, 901. 14./12. [12./12.] 1907. Vortrag London, Chem. Soc.)

Aus ungekalktem, speziell für die vorliegende Untersuchung destillierten Ceylonnüssen wurde ein Öl in einer Ausbeute von 6,94% erhalten von folgenden Eigenschaften: D<sup>15</sup> 0,8690; [α]<sub>D</sub> +38° 4'; S. Z. 0,81; E. Z. 3,15. An Bestandteilen wurden ermittelt; Eugenol + Isoeugenol: 0,2%; d-Pinen + d-Camphen rund 80%; Dipenten 8%; d-Linalool, d-Borneol, inakt. Terpineol und Geraniol zusammen etwa 6%; Myristicin etwa 4%; Safrol gegen 0,6%; Myristicinsäure 0,3%; sehr geringe Mengen eines Alkohols, das ein Diketon C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> lieferte; Spuren eines citralhaltigen Aldehyds, dessen Naphthochinoninsäureverbindung bei 246° schmolz. Ferner wurden in geringen Mengen, in Form ihrer Ester nachgewiesen: Ameisensäure, Buttersäure, Caprylsäure und eine neue Säure C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Die Verff. halten das „Myristicool“ für ein Gemenge von Alkoholen, in dem Terpineol vorwiegt. Isoeugenol wurde bisher nur einmal in einem anderen Öl (Ylangöl. Ref.) aufgefunden. *Rochussen.*

**C. T. Bennett.** Cineolbestimmung in Eucalyptus- und Cajeputölen. (Chemist & Druggist 72, 55. 11./1. 1908.)

Die Phosphorsäuremethode gibt bei hochprozentigen Ölen gute Resultate, nicht aber bei Ölen mit weniger als 50% Cineol. Die neue Methode von S c h i m m e l & C o. (vgl. diese Z. 21, 262 [1908]) gibt durchaus irreführende Werte; so waren Öle, deren Gehalt nach der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Methode zu 65 bzw. 48 bis 52% bestimmt war, 82 bzw. 80—84%. Ähnliche Differenzen weisen die von S c h i m m e l & C o. selbst untersuchten Öle auf; gemäß den mitgeteilten Dichten ist anzunehmen, daß die nach dem H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Ver-

fahren ermittelten Werte wohl die richtigen sind. Schimmel & Co. weisen auf die Löslichkeit anderer Bestandteile des Öles in Resorcinlösung hin, und ehe hierüber nähere Mitteilungen vorliegen, können auch nur annähernde Werte nach dem Resorcinverfahren nicht erwartet werden. Über die  $H_3PO_4$ -Methode wird bemerkt, daß Petroläther nicht zum Auswaschen des Niederschläges verwendet werden soll. Die Methode der V. St.-Pharmakopöe gibt zu niedrige Resultate. Das Analysenergebnis läßt sich kontrollieren durch Bestimmung der zwischen 175 und 185° siedenden Anteile des Öles, wenn auch andere Bestandteile außer Cineol hierbei übergehen und das Ergebnis beeinflussen. *Rochussen.*

**O. Wiegand und M. Lehmann.** Über die Bestimmung von Cineol (Eucalyptol) bei Eucalyptusölen. (Chem.-Ztg. 32, 109—110. 1./2. 1908. Miltitz, Lab. von Schimmel & Co.)

Die Resorcinmethode, die bei künstlichen Gemischen von Cineol und Terpenen und bei normalen cineolreichen Ölen, die außer Cineol keine O-haltigen Körper enthalten, gute Resultate ergibt, versagt bei Ölen, denen ein Teil des Cineols entzogen ist, oder bei denen normalerweise relativ viel andere O-haltige Substanzen (Pinocarveol, Aldehyde) anwesend sind. Solche Öle liefern nach der Resorcinmethode viel zu hohe Cineolzahlen. In diesen Fällen wurde versucht, die Cineol-Resorcin-Doppelverbindung zu isolieren und auf diese Weise den Cineolgehalt zu ermitteln. Da aber dies Verfahren nur in wenigen Fällen Erfolg hatte, wurden durch Fraktionieren die cineolhaltigen Anteile herausgearbeitet und mit diesen wie früher mit Resorcinlösung verfahren. Zur Ausführung fraktioniert man im Ladenburgkölbchen (mit drei Kugeln) 100 ccm Öl derart, daß in der Sekunde ein Tropfen übergeht. Die Hauptfraktion, vom Kp. 170—190°, in der sich das Cineol anreichert, wird in bekannter Weise mit Resorcin behandelt und das Resultat auf das Gesamtöl umgerechnet. Nachgeprüft wurde diese Modifikation an künstlichen Gemischen aus Cineol mit cineolfreien Vor- und Nachläufen aus Eucalyptusöl; trotz weitgehender Variation der Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile ergeben sich nur Abweichungen von  $\pm 2\%$ . *Rochussen.*

Auf die in unfreundlichem Tone gehaltene, verschiedene Irrtümer enthaltende Besprechung dieser Arbeit im *Chemist and Druggist* 72, 265 (1908) erwidern die Verff. mit einer Verwahrung gegen die Unterstellung, als ob ihre Arbeiten erst durch die Mitteilungen Benetts veranlaßt sei (ebendort, S. 347). *Rochussen.*

**O. F. Schoeneberg.** Terpentinöl und seine Ersatzstoffe. (Seifensieder-Ztg. 1907, Nr. 30—36.) Verf. beschreibt eingehend die Herkunft und Darstellung des Terpentinöls, bespricht die Eigenschaften und das Verhalten der amerikanischen, französischen, griechischen, russischen, schwedischen und deutschen Terpentinöle, ferner des Kienöls, das durch trockene Destillation von Fichtenwurzeln und Blöcken gewonnen wird, und wendet sich dann zu den Ersatzmitteln. Hier ist zunächst zu nennen die Harzessenz, das Pinolin, ein Produkt der fraktionierten Destillation des Kolophoniums. Während das gewöhnliche Pinolin die nachteiligen Eigenschaften des unan-

genehmen Geruches, des Mangels einer bleichenden Wirkung und des gleichmäßigen Eintrocknens der daraus hergestellten Lacke aufweist, läßt sich nach Boleg aus dem raffinierten Pinolin ein gutes Terpentinölsurrogat erzeugen, wenn man es zunächst mit direktem Wasserdampf, dann mit 3%iger Natronlauge wäscht, absetzen läßt, nach der Trennung wieder mit lauwarmem Wasser behandelt, mit 2% Schwefelsäure vermischt, nach dem Abscheiden mit 2% Natronlauge und Dampf bis zur vollen Neutralisation wäscht und endlich unter Zusatz von 3—5% Kalkwasser im Vakuum rektifiziert. Eine weitere Gruppe von Ersatzstoffen sind die aus Teer- und Erdölen hergestellten Kohlenwasserstoffe. Unter diesen zunächst die verschiedenen Benzofraktionen, die in der Eisen- und Asphaltlackfabrikation schon ausgedehnte Verwendung finden. Dann das aus dem Braunkohlenteer gewonnene, schwer flüchtige Solaröl, das in seinen ersten Fraktionen als Lacköl ungeeignet ist, da es ein geringes Trockenvermögen hat. Dagegen werden viel verwendet die verschiedenen Erdöl- oder Petroleumfraktionen, Gasäther, Benzin, Putzöl. Um den unangenehmen Geruch dieser Destillate zu entfernen, setzt man nach dem Weberschen Verfahren ein terpenhaltiges, flüchtiges Öl hinzu, erwärmt und behandelt mit Natronlauge von 35° Bé. Die riechenden Stoffe sollen sich unter dem Einfluß des Alkalis mit den Terpenen zu nichtriechenden Verbindungen kondensieren. Auch durch Behandeln mit Chlorkalk, Salzsäure und Kalk läßt sich der Geruch entfernen. Nach einem französischen Patent erhält man ein geruchloses und von dem blauen Farbton des Petroleums freies Produkt, wenn man einem Gemisch von Terpentinöl mit Petroleum Tetrachlorkohlenstoff bis zum spez. Gew. 0,860 zugibt. Bei der Charakterisierung der Terpentinöle des Handels geben die bekannten physikalischen und chemischen Konstanten genügend Aufschluß. Zur Erkennung von Petroleumdestillaten ist die Refraktion mit Erfolg zu verwenden, während das Drehungsvermögen nichts Positives aussagt. Reaktionen sind viele aufgefunden: Terpentinöl entfärbt Bromwasser, Petroleumdestillate werden dunkelbraun. Der Rückstand von Kienöl und Harzöl ist in 95%ig. Alkohol löslich, der von Mineralöl nicht. Terpentinöl wird auf Zusatz von Salzsäure (1:1) schwach braun, bei Anwesenheit von nur 5% Petroleum deutlich braun. Terpentinöl ist durch die hohe Jodzahl (391) charakterisiert; 5—10% fremde Bestandteile lassen sich hierdurch nachweisen. *Nn.*

**O. Aschan.** Verunreinigungen des finischen Rohterpentinöls und dereu Beseitigung. (Farmazeutisk Notisblad 1907, 93—99; ref. nach Apotheker-Ztg. 22, 483 [1907].)

Untersucht wurden 15 l der fabrikmäßig gewonnenen, aus den ersten Fraktionen herausgearbeiteten Anteile, ein scharf riechendes, von 28 bis 160° siedendes Öl. Die unter 40° übergehenden Anteile rochen aldehydartig, die gegen 65° siedenden nach Chinon. Die Fraktionen von 65—100° waren gelbgrün, über 100° orangegelb, auch bei wiederholter Destillation; als Ursache wurde die Gegenwart von Diacetyl ermittelt, auf das zum großen Teil der scharfe Geruch des finischen Terpentinöles zurückzuführen ist. Alle Fraktionen zeigten Aldehyd-

reaktion und waren ungesättigt. In der um 40° siedenden Fraktion wurde Furan nachgewiesen, um 60—70° viel  $\alpha$ -Methylfuran (Sylvan). Die Anteile zwischen 70 und 120° färbten sich mit konz. HCl oder  $H_2SO_4$  dunkel, ebenso die über 80° siedenden Fraktionen mit 10%iger Natronlauge. Esterspaltungsprodukte wurden durch Kochen einzelner Anteile mit Lauge erhalten, so aus den Fraktionen vom Kp. 90—100° Isobuttersäure und Methylalkohol. Ferner wurden aufgefunden Benzol und Homologe. Zur Reinigung ist erst zur Bindung der Säuren und Konensation des Diacetyls Waschen mit Lauge erforderlich, dann werden mit Säuren die ungesättigten Körper, einige der Ester, Aldehyde und die Furanderivate zerstört.

Der Gehalt des finischen Terpentinöls an Pinen betrug 6,14%, das Gewicht der Pinenfraktion 39,1% im Mittel.

*Rochussen.*

**Chas. H. Herty. Das optische Drehvermögen von Terpentinölen** (Transact. Am. Chem. Soc., Toronto, 27.—29./6. 1907.)

In Verbindung mit dem U. S. Forest Service hat Verf. die Öle einzelner Bäume von der Species *Pinus palustris* (long leaf pine) und *Pinus heterophylla* (Cuban pine) ein ganzes Jahr hindurch untersucht. Das optische Drehvermögen der einzelnen flüchtigen Öle zeigt bei Bäumen derselben Art erhebliche Unterschiede. Die Öle von *Pinus palustris* sind im allgemeinen rechtsdrehend, wenngleich auch ein linksdrehendes erhalten worden ist. Die Öle von *Pinus heterophylla* sind linksdrehend, doch weichen die Öle von verschiedenen Bäumen dieser Art sehr voneinander ab. In allen Fällen hat Verf. gefunden, daß das Drehungsvermögen während des ganzen Jahres nahezu konstant ist.

*D.*

**Anthony McGill. Untersuchung von Terpentinöl.** (J. Soc. Chem. Ind. 26, 847—848. 15./8. [7./2.] 1907.) Vortrag, Toronto.)

In einer ausführlichen Arbeit hat W orstall (J. Soc. Chem. Ind. 23, 304 [1904]; diese Z. 18, 107 [1905]) eine Zusammenstellung der für die Beurteilung des Terpentinöls maßgebenden Gesichtspunkte gegeben und sie durch die Bestimmung der Jodzahl nach v. H ü b l erweitert. Letztere beträgt bei reinen Terpentinölen, im Durchschnitt von 55 Proben, 384 (= Prozente des angewandten Gewichts Öl); theoretisch: 373. Da die H ü b l sche Jodlösung in den meisten amerikanischen Laboratorien durch die H a n u s sche Lösung ersetzt ist, die energetischer wirkt und schnelleres Arbeiten gestattet, so bestimmte Verf. bei einer Reihe von Handelsölen, auch bei einer Probe „Coal oil“ oder „kerosene“ die Jodzahl nach H a n u s. Mc G ill fand, daß genanntes Verfahren um die Hälfte kleinere Werte liefert, außerdem aber viel weitere Schwankungen der Jodzahl einer und derselben Ölprobe ergibt als das H ü b l sche Verfahren. Umgekehrt zeigte das coal oil eine zwar kleine, aber nach H a n u s größere Jodabsorption. Mc G ill schließt aus seinen Versuchen, daß bei Terpentinöl die H ü b l sche Methode der H a n u s schen vorzuziehen ist. Bei reinen Ölen ist die H ü b l sche Zahl nicht unter 370, die H a n u s sche nicht unter 200; auch beträgt der Brechungsexponent mindestens 1,47. Genauere Resultate sowohl für Jodabsorption als für Brechungsvermögen liefert die Untersuchung der bei

der Fraktionierung übergehenden ersten 25% Destillat. Aus der Jodzahl, der Refraktion und der Siedegrenze der ersten 25% des Öls läßt sich entscheiden, ob echtes oder verfälschtes Öl vorliegt.

*Rochussen.*

**C. Harries und H. Neresheimer. Einwirkung von Ozon auf Terpentinöl (Pinen).** (Berl. Berichte 41, 38—40. 18./1. 1908 [18./12.1907]. Kiel.)

Ozonisiert wurde ein Pinen vom Kp<sub>15</sub> 50° und  $\alpha_{100}^{20} + 9^\circ$ . In geringerer Menge (in  $CCl_4$ -Lösung zu 10%, in Petrolätherlösung zu 20%) entstand ein festes Ozonid in Form krystallinischer elastischer Klümppchen, die bald ölig wurden. Die Analyse ergab zwischen  $C_{10}H_{16}O_3$  und  $C_{10}H_{16}O_4$  liegende, letzterer Formel näherliegende Zahlen. Da mit Wasser sich Pinonsäure, nicht Nopinon bildete, war der ursprüngliche Pinenring bei der Reaktion unversehrt geblieben. Als Hauptprodukt (80—90%) entstand ein öliges Ozonid  $C_{10}H_{16}O_3$ ,  $[\alpha] +11^\circ 40'$ , die mit verschiedenen Aufspaltungsmitteln eine optisch aktive Pinonsäure ergab bei der Vakuumdestillation außerdem Aldehyde.

*Rochussen.*

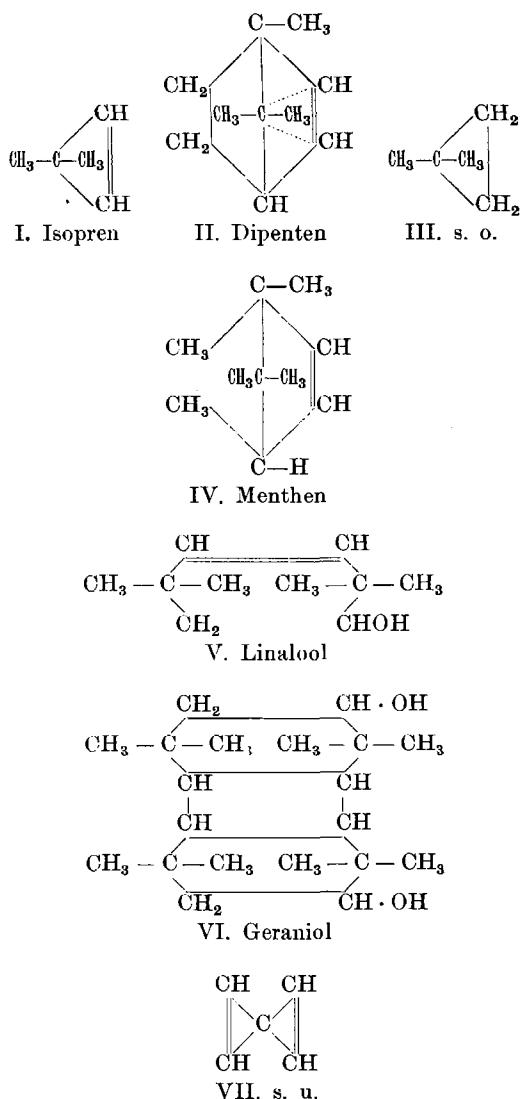
**J. Schindelmeiser. Über russisches Terpentinöl und russisches Kienöl.** (Chem.-Ztg. 32, 8. [1./1. 1908].)

Verf. hat in der Pinenfraktion von russischem Terpentinöl aus Harz und russischem Kienöl Nopinen aufgefunden, auch Sylvestren und Dipenten wurden in beiden Ölen nachgewiesen. Im Kienöl finden sich Toluol, Cymol, ein scharf riechender, chinonartiger Körper, Kohlenwasserstoffe der Methanreihe. Aus der höchstsiedenden Fraktion des Kienöls wurde ein Sesquiterpen erhalten, welches Verf. für identisch mit dem optisch inaktiven Kohlenwasserstoff erklärt, der das Cadinen im Cadol begleitet.

*Kaselitz.*

**Gustav Wendt. Zur Konstitutionsfrage in der Terpenreihe.** (Pharm. Ztg. 52, 331—332. 20./4. 1907. Berlin.)

Verf. bringt neue Konstitutionsformeln für Terpene in Vorschlag und stellt sie zur Diskussion. Sie sollen die spezifische Eigenart der Terpene besser als die bisherigen Formeln zum Ausdruck bringen. Den Benzolring für Pinen usf. nimmt er nicht an. Die ständige Mittelachse aller reinen Formeln mit ihrem „reinen“, d. h. nur von C-Atomen (und zwar 4) umringten Kohlenstoffatomen soll kennzeichnen, daß der scheinbare Sechsring aus zwei zusammengeschweißten Fünfringen besteht, während andererseits auch einfache Fünf- und Dreiringe mit mindestens einem „reinen“ C-Atom als zur Terpenreihe gehörig anzusehen sind. Die Hemiterpene sind durch die Formel I) des Isoprens versinnbildlicht. Vereinigen sich 2 M des Isoprens so, daß das zweite „reine“ C-Atom sich oberhalb des ersten mit diesem bindet, so entsteht ein doppelter Fünfring, das Dipenten II. — Geschieht dasselbe mit Isopren und einer um 2 H-Atome reicherem Verbindung III, so entsteht das Menthen IV. — Auch für Pinen, Fenchen, Dipenten, Camphen und Terpinen gibt Verf. Strukturformeln an. Ferner schreibt er auch dem Linalool V und Geraniol VI der Terpenreihe eigentümliche Eigenschaften zu; er formuliert sie abweichend vom Borneol usw. wie folgt:



Die Formel VII soll der Ausdruck für wasserärmeres, nicht näher erwähnte Hemiterpene sein. Alles Nähere muß aus dem Original ersehen werden.

Fr.

**J. Houben und Hans Doescher.** **Hydropinencarbon-säurealdehyd.** (Berl. Berichte **40**, 4576. 23./11. [12./11.] 1907. Berlin, Chem. Inst.)

Durch Umsetzen von Pinenhydrochloridmagnesium mit Methylformanilidlösung entsteht der campherartig riechende Aldehyd  $C_{10}H_{17}\cdot CHO$ , eine feste, krümelige Masse, der sich durch seine sehr leichte Oxydationsfähigkeit und seine Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen auszeichnet. Der F. liegt über  $120^\circ$ ; die FF. des Oxims und des Semicarbazons (beide aus der Bisulfitverbindung des Aldehyds dargestellt) sind  $60-61$  bzw.  $220^\circ$ . *Rochussen.*

**F. W. Semmler.** **Über die Abtrennung des Camphers aus campherhaltigem Fenchon.** (Berl. Berichte **40**, 4591. 23./11. [13./11.] 1907. Berlin, I. Chem. Inst.)

Durch Kochen des Gemisches mit Natrium gelingt es leicht, selbst 20% Campher unter Bildung von Natriumcampher zu entfernen, wie an einem solchen künstlichen Gemisch von Campher und

Fenchon festgestellt wurde. Durch den bei der Reaktion freiwerdenden H wird ein Teil des Fenchons reduziert. Der Umstand, daß das letztere sich bei der Reaktion indifferent verhält, ist dem Verf. ein neuer Beweis für die Richtigkeit der von ihm aufgestellten Fenchonformel. *Rochussen.*

**W. C. Blasdale.** **Das Öl von Thuja plicata.** (J. Am. Chem. Soc. **29**, 539 [1907].)

Das aus den lufttrockenen Blättern des pazifischen Lebensbaumes gewonene dunkelbraune Öl war von stark terpenartigem Geruche und hatte die Konstanten:  $D^{15}$ . 0,8997;  $[\alpha]_D + 1^\circ 5'$ ;  $n_D^{20}$  1,4575; Kp.  $150-225^\circ$ , hauptsächlich  $198-200^\circ$  (1-Thujon). Holzspäne des Baumes gaben bei der Destillation kein sich abscheidendes Öl, doch konnte aus dem Destillationswasser durch Schütteln mit Petroläther ein fester Körper vom F.  $80^\circ$ , mit dem charakteristischen Geruch des Holzes ausgezogen werden. Seine Zusammensetzung wurde vorläufig der Formel  $C_{10}H_{12}O_2$  ermittelt. *Rochussen.*

**J. Rodié.** **Über das Öl des französischen Sadebaums (Juniperus Phoenicea).** (Bll. soc. chim. Fr. III. 35, 922 [1906]; IV. 1, 492 [1907]. Grasse, Lab. von Lautier fils.)

Verf. destillierte die zu Anfang des Winters gesammelten beerenfreien Zweige junger, im Norden des Dép. Hérault gewachsener Sträucher in Wasser über freiem Feuer und beobachtete an dem in einer Ausbeute von  $0,45-0,5\%$  erhaltenen Öl besonders niedrige Werte für das spez. Gew. und die Drehung, die  $0,867-0,868$  bzw.  $+2^\circ 54'$  bis  $4^\circ 10'$  betragen. Diese Abweichungen schreibt Verf. besonderen Einflüssen, wie dem Ausgangsmaterial, der Destillationsart und der Erntezeit, zu. Die Terpenfraktion machte  $92,3\%$  des Öles aus und hatte folgende Konstanten:  $D^{19}$  0,858;  $[\alpha]_D^{100} + 2^\circ 56'$ ; Kp. 154 bis  $180^\circ$ , davon etwa  $95\%$  von  $154-156^\circ$ . Nachgewiesen wurden: Pinen, Camphen (in Spuren), ebenso Phellandren. Die über  $180^\circ$  siedenden Anteile,  $6,5\%$  des Öls, hatten  $D^{15}$  0,946;  $[\alpha]_D^{100} - 1^\circ 10'$ ; V. Z. 18,2; V. Z. nach Acetylieren 85,4. Mit Bisulfit ließen sich  $2,5$  g eines Aldehydgemenges herausarbeiten, das jedoch durch keine der bekannten Methoden (Oxim, Semicarbazone, Naphthocinchoninsäurederivat) identifiziert werden konnte. Bei der Verseifung der höher siedenden Anteile wurden durch ihre Ag-Salze charakterisiert Essigsäure und Capronsäure; außerdem schien eine Caprinsäure vom spez. Gew. 0,975 anwesend zu sein.

*Rochussen.*

**Chas. H. Herty.** **Das flüchtige Öl von Pinus serotina.** (Transact. Am. Chem. Soc., Toronto, '27.—29./6. [1907].)

Durch Destillation des Harzes der Sumpffichte (pond pine) hat Verf. ein Öl erhalten, das hauptsächlich aus Lävolimonen besteht. Verf. hat die physikalischen Konstanten bestimmt und die Limonentetrajodverbindung dargestellt. *D.*

**J. Schindelmüller.** **Über d-Phellandren im Öl der Abies sibirica.** (Chem.-Ztg. **31**, 759. 31./7. [1907]. Dorpat.)

Bei einer vor drei Jahren unternommenen Untersuchung des Öles fand Verf. Camphen und Bornylacetat; vermutet wurde ferner die Gegenwart von Dipenten. Die neuerdings wieder aufgenommene Untersuchung führte zunächst zu einer Pinen-Camphenfraktion vom Sp.  $162-164^\circ$ ,  $[\alpha]_D - 49^\circ$ .

Aus der Fraktion Sp. 169—172° ließ sich Phellandrennitrit abscheiden, das bei 106—107° schmolz. Das Phellandren als solches konnte wegen des stets anhaftenden Dipentens nicht isoliert werden. Die Gegenwart des letztgenannten Terpens wurde endgültig bewiesen durch die Darstellung des Dichlorhydrats vom F. 49°, aus dem der reine Kohlenwasserstoff mit den Konstanten: Kp. 176—178°,  $[\alpha]_D$  0, D. 0,847, n<sub>D</sub> 1,473 12 regeneriert wurde. Das daraus dargestellte Dibromhydrat schmolz bei 64°, das nach v. B a e y e r und V i l l i g e r gewonnene Tetrabromid bei 154°. (Druckfehler statt 124°? Ref.)

Rochussen.

**J. Schindelmeiser.** Camphen aus dem ätherischen Öl der *Abies Sibirica*. (Chem.-Ztg. 31, 1198. 30./11. 1907.)

Aus dem stark links drehenden (—94,61°) Camphen wurde nach der K o n d a k o w s c h e n Methode ein inaktives Isoborneol dargestellt. Ferner wurde aus Pinenhydrochlorid durch Behandeln mit Kaliumphenolat ein in großen regulären Krystallen erstarrendes, optisch inaktives, bei 39—40° schmelzendes Camphen erhalten, dessen Untersuchung noch aussteht.

Rochussen.

**F. Lüdy.** Oleum Templini. (Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 45, 818—819 [1907].)

Das Öl, wohl das einzige in der Schweiz noch gewonnene ätherische Öl, wird im Kleinbetrieb von Bauern im Emmenthal und in einigen Gegenden des Berner Oberlandes aus den frischen Zapfen der Edel- oder Weißtanne (*Abies pectinata* D. C.) destilliert. Da die Zapfen, besonders bei älteren Bäumen, fast nur in den Wipfeln vorkommen, ist das Sammeln sehr mühsam und gefährlich; da zudem vielfach, namentlich in den Staatswaldungen, Pflückverbote bestehen, ist die Einstellung des Destillationsbetriebes mit der Zeit nicht unwahrscheinlich. Die Zapfen werden zerschlagen und in einer kupfernen Blase mit Helm mit Wasser über freiem Feuer destilliert; eine Kühlslange führt durch einen wasser gefüllten Holzbottich zu eigentlich heberartig geformten, altmodischen sog. Scheidgläsern. Eine Beschickung von 60 kg Zapfen liefert 400 g Öl; die Ausbeute ist in den verschiedenen Jahren schwankend und war im letzten Jahre schlecht. *Rochussen.*

**Marmaduke Barrowcliff.** Die Zusammensetzung des amerikanischen Poleimindenöls. Vorkommen eines neuen *a*-Menthons. (Proc. chem. Soc. 23, 114. 29./4. [18./4.] 1907.)

Genanntes Öl hatte die Konstanten D 0,9297;  $a_D^{22}$  (200 mm) + 25° 44'; löslich in 2 Vol. 70%igen Alkohols. Seine Bestandteile waren: 1. ein unbestimmtes Phenol in sehr geringer Menge; 2. 1-Pinen; 3. 1-Limonen, 4. Dipenten, alle drei in geringer Menge; 5. m-Methylcyclohexanon, 8%, als solches existierend, nicht etwa als Spaltungsprodukt des Pulegons; 6. Pulegon, 30%; 7. 1-Menthon und 8. d-I somenthon, zusammen 50% (F. des Semicarbazons des neuen Ketons: 125—126°); 9. ein Sesquiterpenalkohol, 2%; 10. Ameisensäure, Butter-, Capryl- und Caprinsäure frei; in Esterform Ameisen-, Essig-, Capryl-, Caprin-, Salicylsäure und eine Säure C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>; alle nur in geringer Menge.

Rochussen.

**Paul Jeancard und Conrad Satle.** Analytische Bemerkungen zu Lavendelöl. (Bll. Soc. chim. France [4] 3, 155, 5./2. 1908.)

Die Arbeit behandelt den Einfluß, den die Meereshöhe, in der das destillierte Kraut gewachsen war, dann die Destillationsweise und das verwendete Wasser auf den Estergehalt des Öles hat. Das Wasser soll bei 110° nur einen geringen Rückstand hinterlassen; die Destillation soll (wie früher von S c h i m m e l & C o. empfohlen. Ref.) schnell betrieben werden, um Zersetzung von Ester zu vermeiden. Verff. unterscheiden zwischen der Ölen der Hautes und der höher gelegenen Basses Alpes (1000—1800 m) einerseits und der italienischen Alpen (1200 bis 2000 m) andererseits. Erstere enthalten 35—45% Ester, letztere 20—30% und sind auch in 6—8 Vol. 60%igen Alkohols löslich, enthalten weiter mehr freie Alkohole. Der Gehalt an diesen ist nach den Verff. wichtig zur Beurteilung von Lavendelölen überhaupt; die E. Z. nach Acetylierung soll nicht unter 160 sein. Ferner wird als Dichte verlangt 0,880—0,890 (15°), als Drehung —6 bis —10°. Zur Prüfung auf Acetine (Essigsäureester des Glycerins) wird empfohlen, dem Öl das vier- bis fünf- fache Volumen Benzin oder Petroläther zuzusetzen. Scheidet sich ein Öl ab, so wird es mit Petroläther gewaschen und mit KHSO<sub>4</sub> erhitzt; sind Acetine vorhanden, so tritt Acroleingeruch auf. Die Öle aus den Departements Drome und Vaucluse (800 bis 1200 m), die ebenfalls 35—45%ig sind, haben nicht den milden Estergeruch, sondern riechen herb und streng.

Rochussen.

**C. M. W. Grieb.** Verfälschungen von Bergamottöl. (Chemist and Druggist 72, 383. 7./3. 1908.)

Lab. v. Lorimer & Co., Islington.)

Zwei Muster „garantiert reinen“ Öles hatten D<sup>15</sup> 0,892 bzw. 0,875,  $[\alpha]_D^{100}$  +17° 0' bzw. +21° 30'. Verdampfungsrückstand bei 100° 2,98 bzw. 3,96%. Estergehalt 33,5 bzw. 30,2%. Beide Öle waren im halben Volumen 90%igen Alkohols löslich, unlöslich im doppelten Volumen 80%igen Alkohols, Öl II auch in 10 Vol. In Öl II wurde Citronenöl nachgewiesen (ohne Angabe von Belegen. Ref.), in Öl I vermutete Verf. Terpinylacetat.

Rochussen.

**Ernest J. Parry.** Verfälschtes Citronenöl. (Chemist and Druggist 72, 277. 15./2. 1908.)

In den letzten Monaten sind auf dem Londoner Markte viele Tonnen Citronenöl erschienen und verkauft worden, das ganz abnorme Eigenschaften hatte und vor allem durch seine Unlöslichkeit in absolutem Alkohol auffiel. Die Konstanten von vier solchen Ölen waren: D<sup>15</sup> 0,8585—0,8595;  $[\alpha]_D$  +29 bis +37°; n<sub>D</sub> 1,4595—1,4620; Citralgehalt 1,5—1,8%. Die ersten 50% der Öle, in Einzelfraktionen aufgefangen, waren Citronenölterpene mit  $[\alpha]_D$  +61 bis +65° und n<sub>D</sub> 1,4701—1,4730. Auf dem Wasserbad hinterblieb ein Verdunstungsrückstand von 30—40%, D. 0,872—0,875, n<sub>D</sub> 1,4520 bis 1,4540; unlöslich in absolutem Alkohol. Nach dem Reinigen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> war n<sub>D</sub> 1,4480; da der Körper völlig unverseifbar war, lag ein Mineralöl vor, wahrscheinlich gewöhnliches weißes schweres Petroleum. Außerdem schienen Citronenölterpene dem Öl zugesetzt zu sein.

Rochussen.

**Vergiftung durch Salbeiöl.** (Chemist and Druggist 72, 319. 29./2. 1908.)

Eine Frau, die statt fünfropfenweise in Kognak wahrscheinlich einen Dessertlöffel Salbeiöl auf einmal zu sich nahm, starb in Husbands Bosworth (England) unter Konvulsionen. Der Arzt schrieb

bei der Leichenschau den tödlichen Ausgang der Wirkung des Öles aufs Gehirn zu. Bei dieserhalb angestellten Versuchen starb ein Hund nach subcutaner Injektion von  $\frac{3}{4}$  Gran (= 45 mg) Öl; die tödliche Dosis für einen Erwachsenen wurde auf 30 Gran (= 0,18 g) geschätzt. (Jedenfalls auch subcutan injiziert? Ref.) *Rochussen.*

**F. W. Semmler.** **Zusammensetzung des Ayapanaöls.**  
(Berl. Berichte 41, 509. 22./2. [10./2.] 1908.  
Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

Das von Schimmel & Co. erhaltene Öl wurde in zwei Fraktionen zerlegt: 1. Kp<sub>12</sub>. 55—116°, 8%; 2. 116—119°, 80%. Rückstand, 119—123°, 12%. Trotz des konstanten Siedepunktes war Fraktion 2 nicht einheitlich und bestand aus einem O-haltigen Körper neben einem Kohlenwasserstoff, vielleicht einem Sesquiterpen. Die Isolierung und Identifizierung des ersten gelang durch Oxydation der über Na destillierten Anteile mit KMnO<sub>4</sub>. Der unangegriffene Anteil siedete bei 118° (12 mm) und erwies sich als der Dimethyläther des Thymohydrochinons. Mit HJ reduziert, entstand Thymohydrochinon bzw. bei unvollkommener Entalkylierung der Monomethyläther; durch Oxydation entstand aus ersterem Thymochinon, F. 48°. *Rochussen.*

**Das Sandelholzöl in der Parfümerie.** (Seifenfabrikant 27, 553 [1907].)

Das Sandelholzöl ist jetzt wieder mehr als Parfüm in den Vordergrund getreten. Im wesentlichen soll man darauf achten, daß man das ostindische Öl verwendet, das den Ölen aus Australien, den Fidschi-Inseln und Afrika oder auch aus Westindien bei weitem überlegen ist. Das Sandelöl wird gewöhnlich nicht rein verwendet, sondern im Gemisch mit den verschiedensten Riechstoffen. *Nn.*

**A. R. L. Dohme und H. Engelhardt.** **Anforderungen an Sandelöl.** (Am. J. Pharm. 80, 51. Febr. 1908.)

Verff. bemängeln die Anforderungen, die die Verein. Staaten- und die britische Pharmakopöe bezüglich Dichte, Löslichkeit und Drehung an Sandelöl stellen. Für die Löslichkeit in 70%igem Alkohol fehlt die Angabe einer bestimmten Temperatur. Hinsichtlich der Drehung geben Verff. Schimmel & Co. insofern recht, als die Drehung, in Verbindung mit der S. Z. und Acetylzahl zur Erkennung von Verfälschungen dienen kann; durch die dort gegebenen engen Grenzen für die Drehung werden aber unzweifelhaft echte Öle ausgeschlossen. Ähnlich sprechen sich hierüber auch Bush & Co. und Evans Sons Lescher & Webb (s. die beiden folg. Referate) aus. Einzig und allein maßgebend ist der Santololgehalt, der mindestens 90% betragen soll. Verff. geben eine Tabelle der Konstanten des Vor-, Mittel- und Nachlaufs der aus fünf verschiedenen ostindischen Holzsorten selbst gewonnenen Öle, aus der hervorgeht, daß für die Drehung des Öles, konform mit der des Mittellaufes, die Grenzwerte —12° und —20° gelten müßten. Auch die Forderung der Löslichkeit in 5 Vol. 70%igem Alkohol ist unzuverlässig, da mehrere Mittellauföle, die 95 und 97,7% Santolol enthielten, dieser Forderung nicht entsprachen. Im ganzen wurden 30 Holzsorten, vom teuersten Holz bis zum Sägemehl herab, auf Öl verarbeitet; 90% der erhaltenen Öle hatten die vorgeschriebene Dichte, Löslichkeit und den richtigen Santololgehalt, aber

nur die Hälfte der von der V. St. Pharm. geforderte Drehung. Verff. fordern von Santolöl: Santololgehalt 90% (in erster Linie); Löslichkeit in 5 Vol. 70%igem Alkohol bei 30°; D<sup>25</sup> 0,965—0,980. Zur Erkennung eines Zusatzes von Harz oder fixem Öl (? Ref.) leistet die S. Z. gute Dienste. *Rochussen.*

**Evans Sons Lescher & Webb.** **Sandelöl.** (Chem. & Drugg. 71, 445. 14./9. 1907.)

Die Firma wendet sich gegen die Anforderungen der Pharm. Brit. hinsichtlich der Drehung des Sandelöls, die nicht unter —16° und nicht über —20° betragen soll, da sie mehrere Male reine Öle mit den Konstanten —14° 36' bis herauf zu —20° 38' in Händen hatten. Auch entsprach die Löslichkeit in 70%igem Alkohol, namentlich bei älteren Ölen, nicht der Ph. Br. Der von der britischen Pharmakopöekommission verlangte Gehalt von 94% Santol ist zu hoch. *Rochussen.*

**W. J. Bush & Co.** **Desgleichen.** (Ebendorf, 448, 14./9. 1907.)

Es werden mehrere Fälle mitgeteilt, in denen Sandelöl ganz ungewöhnliche Konstanten aufwies. So war die Drehung bei einem Öl nur —8,5°. Die Löslichkeit war ebenfalls weit geringer, und manche Öle waren sogar in 10 Vol. 70%igem Alkohol unlöslich. Zwei derartige Öle hatten trotzdem einen Santololgehalt von 99,6 und 99,9%, drehten dabei aber nur —11,5 und —12°. Die Firma stellt ähnliche Forderungen betr. der von der Ph. Br. aufzustellenden Normalien wie die vorgenannte. *Rochussen.*

**H. Löhr.** **Das spez. Gew. von ostindischem Sandelöl.**  
(Chem.-Ztg. 31, 1040. 16./10. 1907. Hamburg.  
Lab. v. A. Deppe & Söhne.)

Häufig war die D. des Öls unter der von Parry und Bennett und von Schimmel & Co. geforderten Minimalgrenze 0,975. Ein aus 20 t Holz destilliertes Öl hatte D<sup>15</sup> 0,972,  $\alpha_D$  —19° 15', 96% Santol und war löslich in 4 Vol. 70%igem Alkohols. *Rochussen.*

**E. Parry und C. T. Bennett.** **Verfälschung von Sandelholzöl.** (Chemist and Druggist 71, 19. 6./7. 1907.)

Von einer Firma wurde Sandelöl in mehreren Qualitäten zu verschiedenen Preisen angeboten; die beste Sorte (Preis etwa dem des reinen Pharmakopööls entsprechend) ließ keine Verfälschung erkennen. Die billigeren Qualitäten enthielten ein Verfälschungsmittel, wahrscheinlich westindisches Sandelöl oder Fraktionen von diesem, aus denen die schwerlöslichen Anteile entfernt waren. Zwei verfälschte Öle hatten die Konstanten: D. 0,976 und 0,9755;  $\alpha$  —10° und  $\alpha$  —9° 30';  $n_D$  1,5070 und 1,5068; Gesamt Santol 82,2 und 83%; Santolacetat 5,7 und 5,0%; in 6 Vol. 70%igem Alkohol beide löslich; nach der Acetylierung hatten beide Öle: D. 0,983 und 0,9846;  $\alpha$  —8° (beide);  $n_D$  1,4952 und 1,4963. Beide Öle wurden fraktioniert und von jedem 9 gleiche Anteile von je 10 Vol.-% der eingewogenen Ölmenge überdestilliert. Der Geruch der ersten Anteile wies deutlich auf einen Zusatz von westindischem Öl hin. Die Konstanten der einzelnen Fraktionen der verfälschten Öle unterschieden sich gegenüber den bei der Fraktionierung vier reiner Öle beobachteten nur durch die bedeutend geringere Drehung, die bei reinen Ölen von —19° auf —14° sank und bei der letzten

Faktion wieder auf  $-20^{\circ}$  stieg. Bei den verfälschten Ölen betragen die entsprechenden Zahlen  $-7^{\circ}$ ,  $-5^{\circ} 30'$ ,  $-14^{\circ} 45'$  bzw.  $-5^{\circ}$ ,  $-4^{\circ} 30'$ ,  $-14^{\circ}$ . Parry und Bennett schlagen die Untersuchung der ersten drei bis vier Fraktionen (von je 10%) vor, die die Anwesenheit geringer Mengen Verfälschungsmittel erkennen lassen, und empfehlen für die Charakterisierung des Sandelholzöls folgende Fassung zur Aufnahme in die nächste Pharm. Brit.: D. 0,975—0,982;  $\alpha$   $-16^{\circ}$  bis  $-20^{\circ}$ ;  $n_D$  mindestens 1,5030; Drehung der beiden ersten Fraktionen mindestens  $-16^{\circ}$ ; löslich in 5 Vol. 70%igen Alkohols. — Der Gehalt an Gesamtsantalol beträgt meist gegen 94%, doch sollen, im Einklang mit der U. S. Pharm., nur 90% verlangt werden. Reine, aber aus älterem Sandelholz destillierte Öle zeigen oft schlechtere Löslichkeit, auch ist, wenn die Destillation zu weit getrieben wurde, die Polarisation beeinflußt. Solche immerhin reine Öle sollen durch obigen Test ausgeschlossen werden. *Rochussen.*

**Max Kuntze. Das ätherische Öl von Cardamine amara.** (Ar. d. Pharm. 245, 657. 18./1. 1908.)

[1./12. 1907.] Breslau, Pharm. Inst. d. Univ.)

Bei der Darstellung von sekundärem Butylthioharnstoff aus diesem Öl sammelte sich als Nebenprodukt ein in rosettenförmigen Drusen krystallisierender Thioharnstoff an, der an dem F.  $162^{\circ}$  als Benzylthioharnstoff erkannt wurde. Da Benzylsenföl von G a d a m e r aus einer anderen Crucifere, *Lepidium sativum*, dargestellt worden ist, vermutet Verf., daß das von ihm verarbeitete Kraut von *Cardamine amara* mit genannter Crucifere verunreinigt war.

*Rochussen.*

**Derselbe. Das ätherische Öl von Brassica rapa var. rapifera.** (Ebendorf, S. 660.)

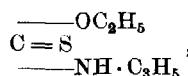
Aus den ganz fein zerschnittenen Schalen von 100 kg Wasserrüben wurde das ätherische Öl gewonnen, das direkt mit  $\text{NH}_3$  in einen Thioharnstoff (1,8 g) vom F.  $137^{\circ}$  übergeführt wurde. Anfänglich wurde der Körper für identisch mit dem bei  $135$  bis  $136^{\circ}$  schmelzenden sek. Butylthioharnstoff aus dem Öl von *Cardamine amara* (vgl. vorstehendes Ref.) gehalten; jedoch ergab die S-Bestimmung, daß Phenyläthylthioharnstoff vorlag. Wie die meisten derartigen Verbindungen, entstand das zugehörige Senföl durch Fermentwirkung aus einem Glykosid, wie ein besonderer Versuch mit Senfmehl dargetat.

*Rochussen.*

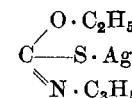
**Derselbe. Die maßanalytische Bestimmung des Senföls.** (Ar. d. Pharm. 246, 58—69. 18./2. 1908.)

[19./12. 1907.] Breslau.)

Verf. suchte die Differenzen zu erklären, die bei den verschiedenen Modifikationen der Dietrichschen Bestimmung des Senföls im Senfspiritus (Umsetzen mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{AgNO}_3$  und Titrieren des überschüssigen  $\text{AgNO}_3$  bzw. Wägen des  $\text{Ag}_2\text{S}$ ) beobachtet wurden. Es gelang der Nachweis, daß die Differenzen im wesentlichen zurückzuführen sind auf einen Gehalt, namentlich älterer Präparate, an Allylthiourethan:



das sich aus Senföl und Alkohol bildet. Mit Ag-Salzen bildet dieses Urethan eine Ag-Verbindung der tautomeren Formel



in Form eines weißgrauen, flockigen Niederschlages, das durch fraktionierte Umsetzung eines alten Senfspiritus mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung, nach Ausfällen alles  $\text{Ag}_2\text{S}$ , in analysenreiner Form erhalten wurde. Da im Allylthiourethansilber das Atomverhältnis  $\text{Ag} : \text{S} = 1 : 1$ , im Schwefelsilber aber  $2 : 1$  ist, so erklärt sich, weshalb nach der Methode des D. A. B. IV zu wenig Senföl gefunden wird, nach Dietrich aber der richtige Wert, eher sogar etwas mehr, da auf 1 g-Atom S im Urethansilber 252 g, im  $\text{Ag}_2\text{S}$  248 g zur Wägung kommen. Die Bildung des Thiourethans während der Analyse wird vermieden, wenn man die Mischung sofort nach dem Zusatz von  $\text{NH}_3$  und  $\text{AgNO}_3$ -Lösung sofort 1 Std. auf dem Wasserbad am Steigrohr erhitzt. Beigegebene Tabellen beweisen, daß nach diesem Verfahren aus ganz frischem Senföl dargestellter Senfspiritus die höchsten der Theorie (32,3% Ref.) am nächsten kommenden Zahlen (im Durchschnitt aus 12 Analysen 31,5%) lieferte, aus älterem Senfspiritus maßanalytisch nur 28,7% [17 Bestimmungen], gewichtsanalytisch nach Dietrich 30,8% [2 Best.], durch Reduktion des  $\text{Ag}_2\text{S}$ : 29,3% [11 Best.]; arbeitete man nach der Methode des D. A. B. IV, so waren die Zahlen: maßanalytisch 27,5% (10 Best.), gewichtsanalytisch nach Dietrich 30,0% (5 Bestimmungen).

*Rochussen.*

**M. Larcher. Das Fixieren der Extracts.** (Seifensied.-Ztg. 34, 1186 [1907].)

Verf. weist darauf hin, daß das Bindemittel des Geruches für dessen Feinheit von größter Bedeutung ist. Verf. gibt verschiedene Vorschriften unter Verwendung von „Infusionen“. *Nn.*

**Alkoholbestimmung in ätherischen Ölen.** (Oil and Colour. 31, 1021. [1907].)

Die Bestimmung freien Alkohols in ätherischen Ölen nach der Methode der Acetylierung und darauffolgenden Verseifung ist in vielen Fällen nicht exakt, doch erhält man genügende Vergleichszahlen. Es wurde vorgeschlagen, durch Verdünnung des Öles mit Terpentin die Methode genauer zu gestalten, da dieses die Zersetzung verhindert. Bei Terpineol und Linalool hat Verf. gute Erfolge damit erzielt; für viele anderen Öle hält er den Terpentin Zusatz jedoch für überflüssig, so bei Sandelholzöl. *Nn.*

**Verfahren zur Darstellung einer Magnesiumverbindung von Pinenchlorhydrat.** (Nr. 193 177. Kl. 12o. Vom 19./3. 1905 ab. Dr. Albert Hesse in Wilmersdorf b. Berlin.)

**Patentsprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung einer Magnesiumverbindung von Pinenchlorhydrat, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst eine ätherische Lösung eines mit Magnesium energisch reagierenden Alkyl- oder Arylhalogenids auf Magnesium einwirken läßt und dann der Mischung, bevor die Reaktion zu Ende gegangen ist, eine ätherische Lösung von Pinenchlorhydrat zugibt.

2. Abänderung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens zur Darstellung einer Magnesiumverbindung von Pinenchlorhydrat, darin bestehend, daß man den als Lösungsmittel angewandten Äthyläther teilweise durch andere Äther, Kohlenwasserstoffe oder organische Basen ersetzt. —

Die Herstellung einer Magnesiumverbindung des Pinenchlorhydrats nach dem üblichen Verfahren der Grignardischen Reaktion ergibt nur geringe Ausbeuten. Nach vorliegendem Verfahren dagegen erhält man mehr als 90% Ausbeute. *Kn.*  
**Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid.** (Nr. 194 767. Kl. 12o. Vom 27.10. 1906 ab. Zusatz zum Patente 184 635 vom 5.9. 1905) [Heyden].<sup>2)</sup>

**Patentanspruch:** Weitere Ausbildung des durch Patent 184 635 geschützten Verfahrens zur Darstellung der Fettsäureester des Isoborneols aus Pinenhydrochlorid oder -bromid, darin bestehend, daß man Pinenhydrochlorid oder -bromid mit Fettsäuren, Halogenzink und den Erd- und Schwermetallsalzen von Säuren behandelt, welche stärker als Fettsäuren sind, mit Ausnahme der Zinksalze solcher Säuren. —

Halogenzink allein bildet beim Kochen mit Essigsäure und Pinenhydrochlorid Isobornylacetat, aber nur mit geringer Ausbeute. Andererseits führen die Schwermetallsalze, z. B. Kobaltchlorür, für sich allein überhaupt nicht zu einer Bildung von Isobornylacetat. Beim Zusammenwirken beider erhält man aber nahezu theoretische Ausbeute ohne Bildung von unbrauchbaren Nebenprodukten, wie sie durch Chlorzink allein in großen Mengen gebildet werden. Aus der Verwendung des Zinkbenzoats bei der Überführung von Pinenhydrochlorid in Isobornylester ließ sich das vorliegende Verfahren nicht folgern, weil das Zinkbenzoat mit Essigsäure leicht reagierendes Zinkacetat liefert, während sich die Salze starker Säuren mit den Fettsäuren nicht umsetzen. *Kn.*

**Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat durch Erhitzen mit tertiären Basen.**

(D. R. P. a. W. 26 306. Kl. 12o. Dr. Charles Weizmann in Manchester und The Clayton Aniline Co., Ltd. in Clayton bei Manchester.)

<sup>1)</sup> Frühere Zusatzpatente: 185 933, 187 684 und 189 261.

<sup>2)</sup> S. diese Z. 21, 264 (1968).

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat durch Erhitzen mit tertiären Basen, dadurch gekennzeichnet, daß man Pinenchlorhydrat mit Chinolin oder hochsiedenden Pyridinbasen (vom Siedepunkt 120° und darüber) längere Zeit am Rückflußkühler kocht. —

Bekanntlich kann man Camphen durch Erhitzen von Pinenchlorhydrat mit gewissen organischen Basen darstellen. Bisher hat man für diesen Zweck nur primäre und sekundäre organische Basen verwendet. Diese Basen geben jedoch sehr unbefriedigende Ausbeuten. Bei Benutzung von cyclischen Basen, wie Piperidin und Piperazin (brit. Pat. 26 620/1901) kann man eine Ausbeute von 80% an Camphen erreichen.

Es wurde nun gefunden, daß man durch Erhitzen von Pinenchlorhydrat mit gewissen tertiären Basen, wie hochsiedenden Pyridinbasen und Chinolin, Ausbeuten bis zu 90% und darüber an Camphen erhalten kann. Die Reaktion geht in offenen Gefäßen und ohne Anwendung von Alkohol vor sich.

**Verfahren zur Darstellung der Oxalsäureester des Isoborneols.** (Nr. 193 301. Kl. 12o. Vom 6./5. 1906 ab. J. Basler & Cie. in Basel.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung der Oxalsäureester des Isoborneols, darin bestehend, daß man Camphen und wasserfreie Oxalsäure

1. bei niederer oder höherer Temperatur unter Anwendung eines Lösungsmittels und eines Kondensationsmittels behandelt;

2. auf höhere Temperatur mit oder ohne Lösungsmittel erhitzt. —

Man erhält unmittelbar und ohne Bildung von Nebenprodukten Oxalsäureester des Isoborneols, was nicht zu erwarten war, da beim Erhitzen von Borneol mit überschüssiger Oxalsäure nach Zelinsky und Zelikow (Berl. Berichte 34, 3249) ein Produkt erhalten werden soll, das aus Camphen und Oxalsäure besteht, so daß anzunehmen war, daß diese aufeinander nicht einwirken. Auch bei der Einwirkung von Pinen auf Oxalsäure (Patent 134 553<sup>1)</sup>) scheint nur wenig Oxalsäureester zu entstehen.

*Kn.*

<sup>1)</sup> Siehe diese Z. 15, 1045 (1902).

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Jahresberichte der Industrie und des Handels.

**Bengalen.** Der Ertrag an Indigo i. J. 1907 wird auf 51 400 Cwt. geschätzt, von einem Areale von 371 300 Acres.

**Malaienstaaten.** Konsul Wilbur T. Gacey in Tsingtau hat einen interessanten Bericht nach Washington eingesandt, dem folgende Angaben

über Kautschuk entnommen sind: Vor etwa 30 Jahren ließ die indische Regierung aus dem Amazonental Samen und Stecklinge kommen, die nach Kew gesandt wurden, von wo Pflanzlinge nach Ceylon, Birma und den Malaienstaaten geschickt wurden. Der Regierungsbotaniker für die letztgenannten Staaten gibt in seinem Jahresbericht für 1906 folgende Aufstellung über den damaligen Stand der Kautschukindustrie in den Malaienstaaten, den Straits Settlements und in Johore:

Malaienstaaten	Straits Settlements	Johore	zusammen
242	5	7	254
85 579	11 341	2 310	99 230
42 154	4 098	1 355	47 607
10 745 002	1 987 954	147 800	12 980 756
441 488	27 076	48 350	516 914
861 732	13 560	47 724	923 016

Anzahl der Plantagen . . . . .  
Gesamtumfang des Landes (Acres) . . . . .  
i. J. 1906 neuangepflanztes Land (Acres) . . . . .  
Angepflanzte Bäume . . . . .  
Angezapfte Bäume . . . . .  
Extrahierter trockener Kautschuk . . . . . Pfd.