

0,1218 g Sbst. 0,3010 g CO<sub>2</sub>; 0,1232 g H<sub>2</sub>O  
 0,2484 g Sbst. 0,2248 g AgCl.  
 Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>Cl: C 67,25; H 10,07; Cl 22,08  
 Gef. C 67,40; H 11,31; Cl 22,38.

Die Bromierung gab keine positiven Resultate: die Substanz zersetzt sich beim Destillieren unter Bildung von Bromwasserstoffdämpfen und einer harzigen Masse. Nononaphthen gibt also keine nachweisbaren Bromide.

#### Die Überführung des Nononaphthens in Pseudocumol.

Die Reaktion Gustawsons, d. h. die Einwirkung von Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid auf aromatische Verbindungen läßt sich auch bei den Naphthenen anwenden. Hierbei wurde ein krystallinisches Produkt erhalten, welches alle Eigenschaften von Tribrompseudocumol besaß. Leichter aber und einfacher vollzieht sich die Reaktion, wenn man statt Aluminiumbromid feingepulvertes Eisen benutzt. Die gewaschenen und getrockneten Bromprodukte wurden im Vakuum destilliert; der nicht in Reaktion getretene Kohlenwasserstoff destillierte ab, während beinahe der ganze zurückbleibende Kolbeninhalt zu kleinen glänzenden Krystallnadeln von Tribrompseudocumol erstarrte. F. 234°.

Analyse nach Dennstedt:

0,1003 g Sbst.: 0,1098 g CO<sub>2</sub>; 0,0242 g H<sub>2</sub>O;  
 0,0676 g Br.  
 Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>3</sub>: C 30,25; H 2,54; Br 67,21  
 Gef. C 29,74; H 2,68; Br 67,40.

### Über die Parrsche Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Steinkohlen.

Von E. J. CONSTAM.

(Eingeg. d. 18./5. 1908.)

In einer soeben erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> wendet sich Herr Parr gegen eine von Rougeot

und mir veröffentlichte Kritik<sup>2)</sup> seiner Methode und erklärt alle Ergebnisse, die sich auf Versuche mit Natriumperoxyd stützen, das gesiebt, gemahlen oder in einer anderen, die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft gestattenden Weise behandelt worden ist, für fraglich. Er führt dann einige Versuche an, wonach Natriumperoxyd, welches Wasser angezogen hatte, mit 0,5 g Benzoesäure eine größere Temperaturerhöhung gab, als wasserfreies, und letzteres mehr disponiblen Sauerstoff enthielt, als ersteres.

Dementgegen sehe ich mich genötigt, darauf hinzuweisen, daß in der Veröffentlichung von Rougeot und mir (S. 1800) in gesperrter Schrift ausdrücklich angeführt wird, daß eine Verschlechterung der Qualität des von uns verwendeten Peroxyds während der ganzen Dauer unserer Untersuchung im Laufe von 1½ Monaten trotz häufigen Öffnens der Vorratsflasche nicht eingetreten war, was gasvolumetrisch nachgewiesen wurde. Auf der folgenden Seite (1801) unserer Abhandlung wird ferner der analytische und calorimetrische Nachweis geleistet, daß unser Peroxyd auch nach dem Pulverisieren keine Feuchtigkeit angezogen hatte und demzufolge mit Weinsäure genau dieselbe Temperaturerhöhung gab wie das Handelsprodukt. — Den untersuchten Steinkohlen gegenüber verhielten sich aber unsere beiden chemisch identischen, nur in der Korngröße verschiedenen Präparate total verschieden.

Ich muß deshalb die im Jahre 1906 von Rougeot und mir aus unseren Versuchsergebnissen gezogenen Schlußfolgerungen im vollen Umfange aufrechterhalten und mich ausdrücklich gegen die Behauptung verwahren, bei unseren Versuchen sei Natriumsuperoxyd, das Wasser angezogen habe, verwendet worden.

Eidg. Prüfungsanstalt für Brennstoffe.

Zürich, 16./5. 1908.

## Referate.

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

Georges de Voldere. Eine neue Verbrennungspipette. (Bil. Soc. Chim. Belg. 22, 37—44. [Nov. 1907.] Jan. 1908.)

Die neue Verbrennungspipette besteht aus einem Zylinder von widerstandsfähigem Glase, der unten mittels eines Gummistopfens geschlossen und oben durch ein Capillarrohr mit der Meßbürette verbunden ist. Gleich oberhalb des Gummistopfens ist seitlich ein Röhrchen angeschmolzen, an welches sich ein Kautschukschlauch mit Niveaufaß (Was-

serfüllung) anschließt. Durch den Stopfen geht ein Glasrohr, in welchem der eine Zuleitungsdraht für die Zündvorrichtung liegt, während der andere um das Glasrohr gewickelt ist. Oben sind die Enden der Zuleitungsdrähte (Kupfer) durch den Zündkörper, eine Platindrahtspirale, verbunden. Das ganze Verbrennungsgefäß ist von einem Wasserkühler umgeben. Bei Ausführung der Verbrennung wird zuerst Sauerstoff in das Gefäß eingeführt, dann die Platinspirale zum Glühen gebracht, und nun erst das zu verbrennende Gas in kleinen Mengen zugeführt. Ist die Verbrennung vollendet, so hält man die Spirale noch 30 Sekunden im Glühen und kann dann sogleich die Verbrennungsprodukte messen. Wr.

<sup>1)</sup> Diese Z. 21, 970 (1908).

<sup>2)</sup> Diese Z. 19, 1796 (1906).

**Hermann Grossmann und Bernard Schuck. Bemerkungen über die Reaktion von Pozzi-Escot zum qualitativen Nachweis von Nickel.** (Bil. Soc. Chim. France [4] 3, 14—15. Jan. 1908.)

Verff. halten die Reaktion von Pozzi-Escot (Compt. r. d. Acad. d. sciences 145, 1435) zum Nachweis von Nickel neben Kobalt durch Ammonmolybdat für ungeeignet. *Wr.*

**Charles Robert Sauger und Otis Fisher Black. Die quantitative Bestimmung von Arsenik nach der Gutzetschen Methode.** (J. Soc. Chem. Ind. 26, 1115—1123. [1./3. 1908.] November 1907. Boston.)

Verff. lassen den Arsenwasserstoff nicht gegen, sondern der Länge nach über einen mit Quecksilberchlorid getränkten Papierstreifen streichen und vergleichen die entstehende Färbung des Papiers mit solchen aus bekannten Arsenmengen erhaltenen. Das 4 mm breite und 7 cm lange Reagenspapier wird ganz in das Gasentbindungsrohr des Entwicklungsapparates eingeschoben und so seiner ganzen Länge nach von dem zu untersuchenden Gase berührt. *Wr.*

**Robert Robertson und Sidney Scriveney Napper. Die Bestimmung von kleinen Mengen von Stickstoffperoxyd.** (J. chem. soc. 91, 761—764.)

Verff. haben gefunden, daß die Absorptionsspektren des Stickstoffperoxyds in sehr verd. Gemischen von  $\text{NO}_2$  mit Kohlensäure oder Luft je nach dem Gehalt an  $\text{NO}_2$  verschieden sind. Bei 0,05%  $\text{NO}_2$  sind die Hauptlinien des Spektrums noch gerade sichtbar; je mehr der  $\text{NO}_2$ -Gehalt zunimmt, desto stärker und zahlreicher treten die Hauptlinien auf und bei Gemischen mit ca. 1%  $\text{NO}_2$  ist das violette Ende des Spektrums vollständig absorbiert. Auf diese Verschiedenheiten gründen Verff. eine Methode zur Bestimmung von  $\text{NO}_2$  in Gasgemischen, indem sie die erhaltenen Absorptionsspektren mit solchen von bekannten Gemischen vergleichen. Eine Skala von photographischen Abbildungen der Absorptionsspektren von  $\text{NO}_2$ -haltigen Gasgemischen erleichtert diese Vergleichen. Die Methode ist zur Bestimmung von Spuren  $\text{NO}_2$  in der Luft geeignet, und Versuche in dieser Richtung gaben gute Resultate. *Wr.*

**Keiser und McMaster. Nachweis von Ozon, Stickstoffdioxid und Wasserstoffsuperoxyd.** (Am. Chem. J. 39, 96—104. [April 1907]. Januar 1908. St. Louis.)

Verff. haben gefunden, daß Kaliumpermanganat in sehr verd. Lösung durch Ozon nicht entfärbt wird, während  $\text{NO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  es sofort reduzieren. Ein Gemisch der drei Gase braucht also nur durch eine Permanganatlösung geleitet zu werden, wobei  $\text{NO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  zurückgehalten werden, während Ozon unverändert bleibt und mit Jodstärke nachgewiesen werden kann. — Zum Nachweis von  $\text{NO}_2$  bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Ozon wird die Tatsache benutzt, daß Ozon und  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch pulverisiertes Mangandioxyd zersetzt werden, während  $\text{NO}_2$  unzersetzt bleibt und durch sehr verd. Permanganatlösung nachgewiesen wird; oder man leitet das Gemisch der drei Gase in ganz reine Natronlauge und prüft sodann die Lauge mit  $\alpha$ -Naphthylamin-Sulfanilsäuregemisch auf  $\text{NO}_2$ . —  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird in Gegenwart von Ozon und  $\text{NO}_2$  nachgewiesen durch Einleiten in eine Lösung von Ferricyan-

kalium und Eisenchlorid. Die gelbbraune Lösung wird durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  erst grün, dann blau gefärbt (Berliner Blau). *Wr.*

**F. Epstein und R. Doht. Über die Verwendung von Silber bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen.** (Z. anal. Chem. 46, 771—773. Januar 1908. Wien.)

Bei der Elementaranalyse stickstoffhaltiger Substanzen, insbesondere solcher, die Nitro-, Azo- oder Nitrosogruppen enthalten, entstehen im Verbrennungsrohr Stickoxyde, welche bisher durch eine blanke Kupferspirale zerlegt wurden. Nach dem Vorgang von Stein und Calberla (J. prakt. Chem. 107, 232) schlägt Verff. vor, diese Kupferspirale durch eine silberne von 10 cm Länge zu ersetzen, welche den Vorzug hat, daß sie nicht jedesmal neu reduziert werden muß und außerdem auch Halogen zurückhält. Eine Anzahl mit einer solchen Silberspirale ausgeführter Verbrennungen ergab gute Resultate. *Wr.*

**G. Fingerling und A. Grombach. Eine neue Modifikation der Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in den Futterkalken nach Petermann.** (Z. anal. Chem. 46, 756—760. Januar 1908. Hohenheim.)

1 g Substanz wird in einen 200 ccm-Kolben gebracht, mit 5 ccm Alkohol und 100 ccm Petermannscher Lösung versetzt und eine halbe Stunde lang mechanisch geschüttelt. Nach dem Schütteln wird noch eine Stunde lang unter Umschütteln bei 40° digeriert, nach Abkühlen mit Wasser auf 200 ccm gebracht und filtriert. 100 ccm des Filtrats werden mit 20 ccm konz. Salpetersäure versetzt, bis zur Hälfte eingedampft, nach dem Erkalten mit Ammoniak neutralisiert und mit 50 ccm Hallenser Lösung versetzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 30 ccm Magnesiamixtur tropfenweise versetzt, eine halbe Stunde lang geschüttelt und die Phosphorsäure in der üblichen Weise bestimmt. *Wr.*

**Ferdinand Jean. Versuch mit Erythrosin. Bestimmung von Jod und Chlor in organischen Verbindungen.** (Bil. Soc. Chim. Belg. 22, 45—46. [Nov. 1907.] Jan. 1908.)

Man glüht 0,5 g des Erythrosins bei mäßiger Temperatur, nimmt die Asche mit Wasser auf, filtriert, wenn nötig, und verdünnt das Filtrat auf 100 ccm. Oder man mischt in einem Mörser 0,5 g des Farbstoffes mit 0,5 g Soda, 0,5 g Pottasche und 5—6 g reiner gebrannter Magnesia. Das Gemisch wird in einem Platintiegel vorsichtig geglüht, bis die Masse weiß ist. Diese wird nun auf einem Filter mit heißem Wasser ausgezogen. Der Auszug vorsichtig mit Essigsäure neutralisiert und auf 100 ccm verdünnt. In je 50 ccm beider Lösungen titriert man das Jod nach Pisanimit  $\frac{1}{10}$  Ag in Gegenwart von 1 ccm einer Jodstärkelösung. Die zur Entfärbung der Jodstärke erforderliche Menge Silberlösung muß natürlich von der im ganzen gebrauchten Silberlösung abgezogen werden. In den übrigen 50 ccm titriert man Jod und Chlor zusammen mit  $\frac{1}{10}$  Ag und Kaliumchromat als Indicator. Aus der Differenz der beiden Titrationsergebnisse berechnet man die vorhandene Menge Chlor. *Wr.*

**J. Livingston R. Morgan und John E. McWhorter. Die Bestimmung des Kohlenoxyds in atmosphä-**

rischer Luft<sup>1</sup>). (Z. anal. Chem. **46**, 773—776. Januar 1908. Neu-York.)

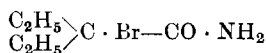
Alle brauchbaren Methoden zur Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd gründen sich auf die Reaktion:  $\text{J}_2\text{O}_5 + 5\text{CO} = 5\text{CO}_2 + 2\text{J}$ . (Bil. Soc. Chim. **13**, 318; J. Am. Chem. Soc. **22**, 14; Compt. r. d. Acad. d. sciences **128**, 487.) Stets wird dabei die zu untersuchende Luft nacheinander durch U-Röhren geleitet, welche Ätzkali, Schwefelsäure und Jodpentoxyd enthalten. Letztere kann in einem Ölbad erwärmt werden. Die weitere Behandlung ist verschieden. Verff. haben die von Kinnicut und Sautford (J. Amer. Chem. Soc. **22**, 14) angegebene Methode modifiziert, indem sie das aus dem  $\text{J}_2\text{O}_5$  frei gemachte Jod durch Jodkaliumlösung wegnehmen und das gebildete Kohlendioxyd mittels Bariumhydroxydlösung absorbieren und dann durch Titration mit Oxalsäure bestimmen. Die Oxalsäure soll 1,1265 g kryst.  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  im Liter enthalten. Zur Kontrolle kann man auch das durch die Jodkaliumlösung absorbierte Jod mit  $\frac{1}{1000}$ -n. Thiosulfatlösung bestimmen. Um die schon vorher in der Luft befindliche Kohlensäure zu bestimmen, schaltet man vor die U-Röhren mit Ätzkali und Schwefelsäure noch eine zweite, mit Bariumhydroxyd beschickte. **W. r. Pierre Breteau und Henri Levauz.** Eine Methode zur raschen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff. (Bil. Soc. Chim. France [4] **3**, 15—22. Januar 1908.)

Nach Vorgang verschiedener anderer Autoren ersetzen Verff. bei der Elementaranalyse das Kupferoxyd durch eine Platin-Iridiumspirale, welche durch elektrischen Strom zum Glühen gebracht wird. Außerdem benutzen sie die doppelte Sauerstoffzuführung nach Dennstedt, wodurch einer zu schnellen Verbrennung vorgebeugt wird. Bei stickstoff-, halogen- und schwefelhaltigen Substanzen wird zwischen dem Verbrennungsrohr und den Absorptionsapparaten ein Rohr mit Bleisuperoxyd eingelegt. Die Verbrennung dauert 15 bis 40 Minuten. Die angeführten Resultate sind gut. **W. r.**

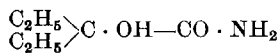
### I. 3. Pharmazeutische Chemie.

**C. Mannich und F. Zernik.** Zur Kenntnis des Neuronal (Diäthylbromacetamids). Mitgeteilt von H. Thoms. (Ar. d. Pharmacie. **246**, 178 bis 186. 8./4. [22./1.] Berlin.)

Verff. haben den Einfluß von Alkalilauge, metallischem Natrium und siedendem Wasser auf Neuronal studiert und Versuche über die physiologische Wirkung der dabei auftretenden bisher unbekannten Verbindungen studiert. Neuronal,



spaltet sich bei Einwirkung von NaOH vorwiegend in Blausäure, Bromwasserstoff und Diäthylketon, daneben verläuft eine zweite Reaktion, wenn man das Neuronal mit Alkalilauge kocht; es entsteht Bromwasserstoff und Diäthylglykolsäureamid bzw. Diäthyloxalsäureamid,



**F. 85—86°.** Bei Einwirkung von metallischem Natrium auf Neuronal bildet sich neben Brom- und Cyanwasserstoff Diäthylcarbonat, Kp. 114—115°, und durch Einwirkung von siedendem Wasser auf Neuronal entsteht neben Bromwasserstoff  $\alpha$ -Äthylcrotonsäureamid. Letzteres, wie auch das Diäthyl-oxalsäureamid und das  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ ,  $\beta$ -Dibrombuttersäureamid, das ein Bromatom mehr besitzt als das Neuronal, erwiesen sich in Tierversuchen praktisch wirkungslos. Eine definitive Klärung der Schicksale des Neuronal im Organismus ist somit noch zu erbringen. **Fr.**

**C. Kippenberger.** Zur Monographie der quantitativen Alkaloidbestimmungsmethoden: 1806—1906.

(Sonderabdruck aus Pharm. Ztg. 1908 Nr. 2.) Unter Darlegung der Gründe teilt Verf. mit, daß nach seiner Meinung in der von O. Ramstedt gegebenen Monographie der quantitativen Alkaloidbestimmungsmethoden 1806—1906 in Nr. 101 auf S. 1103 und Nr. 102 auf S. 1117, der Apothekerztg. die Literatur nicht richtig und vollständig genug erörtert worden ist. Ferner richtet sich Verf. gegen die von O. Linde im Ar. d. Pharm. 1899, S. 177 enthaltene Kritik über die vom Verf. angegebene Modifikation der Bestimmungsmethode der Alkaloide mittels Quecksilberjodidjodkaliumlösung (Mayers Reagens). In erwähnter Kritik erkennt Verf. seine eigenen Angaben wieder, die er den Linde'schen gegenüberstellt. **Fr.**

**L. Bourdier.** Über das Vorkommen von Aucubin in den verschiedenen Arten der Gattung Plantago. (Ar. d. Pharmacie **246**, 81—88. 13./3. 1908. Paris.)

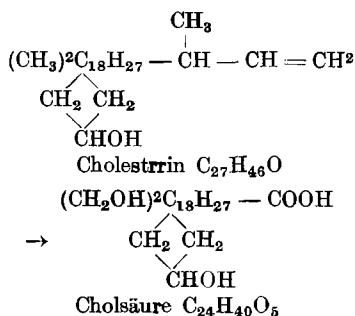
Verf. hat aus *Plantago major*, — media u. — lanceolata ein Glykosid im reinen, krystallisierten Zustande erhalten, das mit dem von E. Bourquelot u. H. Herissey aus *Aucuba japonica* L. dargestellten Aucubin identisch ist und wahrscheinlich auch in *Plantago arenaria* Waldst. u. Kit., — Cynops u. — Psyllium vorkommt. Gleichzeitig teilt Verf. mit, daß in allen *Plantago*-arten und allen Organen von ihnen Invertin und Emulsin vorhanden sind. **Fr.**

**A. Windaus.** Untersuchungen über Cholesterin. (Ar. d. Pharmacie **246**, 117—149. 13./3. [17./1.] 1908. Freiburg i. B.)

In der Einleitung berichtet Verf. über folgendes: Das Vorkommen des Cholesterins, die Bedeutung desselben für den Organismus, das Schicksal desselben in ihm, die physikalischen Eigenschaften, den Nachweis von Cholesterin allein und neben Cholesterinestern, wie schließlich die Trennung von Cholesterin und Phytosterin. Über die Formel des Cholesterins sagt Verf. folgendes aus: Sie lautet  $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$ . Es ist ein einwertiger, einfach ungesättigter, sekundärer Alkohol, dessen Hydroxylgruppe in einem hydrierten Ring, und zwar zwischen zwei Methylengruppen, steht. Die Doppelbindung findet sich in einer endständigen Vinylgruppe ( $\text{CH} : \text{CH}_2$ ), und zwar in  $\epsilon$ ,  $\delta$  (oder  $\epsilon\delta$ ) Stellung zum Hydroxyl. Das Molekül des Cholesterins enthält eine Isopropylgruppe. Aus der Zahl der Wasserstoffatome folgt, daß im ganzen im Cholesterin 4 gesättigte hydrierte Ringe vorhanden sind. Cholesterin ist dadurch mit Sicherheit als kompliziertes Terpen charakterisiert.

<sup>1</sup>) Aus dem Englischen übersetzt von der Redaktion der Z. f. anal. Chemie.

Augenscheinlich hat es mit den Fetten, Kohlenhydraten, Eiweißkörpern und deren Umwandlungsprodukten chemisch nichts zu tun, nur der Cholsäure dürfte es nahe verwandt sein, was folgende zwei hypothetische Formeln zeigen:

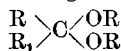


Die von Latschinoff erhaltene Cholesten-, Oxycholesten-, Dioxycholestensäure, das Trioxycholesterin und -diacetat, wie die Loeblische Oxycholsäure sind keine chemischen Individuen, sondern Gemische. Die Existenz des Cholesterylamins von Loeblisch ist sehr zweifelhaft. Die von Lifschütz für Cholesterin aufgestellten Formeln entbehren jeder Begründung. Nach Pickard und Yales entsteht bei der Oxydation des Cholesterins Arachinsäure. Das hält Verf. für unmöglich und bedauert, daß diese Notiz bereits in die Lehrbücher, so auch in die neue Auflage des „Meyer-Jakobson“, aufgenommen worden ist.

Fr.

**Verfahren zur Darstellung von Orthoketonäthern.** (Nr. 197 804. Kl. 12o. Vom 1./12. 1906 ab. Edgar Heß in Cöln.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Orthoketonäthern der allgemeinen Formel:



dadurch gekennzeichnet, daß man die salzsauren Iminoester der von Ameisensäure verschiedenen aliphatischen oder der aliphatisch-aromatischen Säuren auf Ketone in Gegenwart von Alkoholen einwirken läßt.

Bisher wurden die Orthoketonäther der angegebenen Formel dargestellt, indem man, von wasserfreier Blausäure ausgehend, salzsauren Formiminoäther darstellte und diesen mit absolutem Alkohol und Keton reagieren ließ (Claisen, Berl. Berichte 29, 2931 und 31, 1010). Dieses Verfahren war technisch nicht anwendbar, während das vorliegende im Großen ausgeführt werden kann. Die Produkte sollen therapeutische Verwendung finden.

Kn.

**Verfahren zur Herstellung eines festen Präparates aus Kawa-Harz.** (Nr. 197 806. Kl. 12o. Vom 12./6. 1907 ab. J. D. Riedel, A.-G. in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung eines festen Präparates aus Kawa-Harz, darin bestehend, daß man Kawa-Harz in konz. Schwefelsäure auflöst und die Lösung mit Wasser verdünnt.

Das Präparat hat im Gegensatz zu dem Kawa-Harz selbst, das einen unangenehm bitteren und kratzenden Geschmack hat, einen angenehm aromatischen Geruch und schwachen aromatischen Geschmack, hat dabei aber noch die wertvollen

therapeutischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials und soll ebenso wie dieses wegen einer anästhesierenden und diuretischen Eigenschaften in Verbindung mit Sandelöl benutzt werden.

Kn.

**Verfahren zur Herstellung von Immunisierungs- und Heilmitteln gegen Infektionskrankheiten.** (Nr. 197 887. Kl. 30h. Vom 14./7. 1905 ab. [Schering].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Immunisierungs- und Heilmitteln gegen Infektionskrankheiten, dadurch gekennzeichnet, daß man Glycerin in geeigneten Schüttelvorrichtungen auf Infektionserreger oder Virusarten bei Körpertemperatur oder anderen geeigneten Temperaturen einwirken läßt und die Einwirkung vor oder nach völliger Abtötung der Infektionskeime unterbricht.

Während mittels der üblichen keimabschwächenden oder keimtötenden Mittel keine wirksame Schutzimpfung erzielt werden konnte, weil auch die für die Schutzimpfung wichtigen Stoffe mit vernichtet wurden, tritt letzteres bei vorliegendem Verfahren nicht ein, bei welchem das physikalische Moment des methodischen Schüttelns, das physikalisch-chemische Moment der Anwendung des osmotischen Druckes und das chemische der Einwirkung eines milden Desinfiziens vereinigt sind, und man erhält ungefährliche und wirksame Schutzstoffe.

Kn.

**Desgleichen.** (Nr. 197 888.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Herstellung von Immunisierungs- und Heilmitteln gegen Infektionskrankheiten, dadurch gekennzeichnet, daß man Infektionserreger oder Virusarten der Einwirkung von Lösungen von Zuckerarten unterwirft und zur Gewinnung eines haltbaren Präparates von bestimmtem Wirkungsgrad die Einwirkung im geeigneten Zeitpunkte unterbricht.

2. Eine Ausführungsform des durch vorstehenden Anspruch gekennzeichneten Verfahrens, darin bestehend, daß man die Zuckerlösungen in geeigneten Schüttelapparaten bei Körpertemperatur oder anderen geeigneten Temperaturen bestimmte Zeit einwirken läßt und die gewonnene Suspension im Vakuum bei niedriger Temperatur eindampft.

Das Verfahren ermöglicht die Herstellung wirksamer Mittel, weil zwar die Bakterien unschädlich gemacht, aber nicht auch gleichzeitig die wirksamen Schutzstoffe geschädigt werden.

Kn.

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

**Eduard Seitter. Kürzere Mitteilungen aus der Praxis.** (Z. Unters. Nahr. u. Genußm. 15, 485—486. 15./4. 1908. Stuttgart.)

I. Einheimisches und amerikanisches Schweinefett. Beide lassen sich schon durch Farbe, Geruch und Geschmack unterscheiden. Besser noch gelingt die Unterscheidung durch Auskochen mit Wasserdampf nach der Vorschrift des Fleischbeschgesetzes zur Erkennung von Alkalien usw. Amerikanische Fette geben dabei völlig klare Filtrate, unsere einheimischen und die übrigen ausländischen ausgeschmolzenen Fette

dagegen trübe Flüssigkeiten. Ausgeschmolzenes reines Schweinefett enthält kleine Mengen Seife.

**II. Krystallisationsversuch** mit Schweinefett und Talg. 1 g Fett wird in 15 ccm Chloroform gelöst, 30 ccm absoluter Alkohol zugesetzt, die Mischung über Nacht verschlossen stehen gelassen und die ausgeschiedenen Krystalle bei hundertfacher Vergrößerung betrachtet. Sie zeigen bei verschiedenen Fetten charakteristische Unterschiede. *C. Mai.*

**Karl Mleko. Zur Kenntnis des nichtaussalzbaren Teiles des Fleischextraktes.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **15**, 449—462. 15./4. 1908. Graz.)

Der aus dem nicht aussalzbaren Teil des Fleischextraktes gewonnene, in der drei- bis vierfachen Menge Alkohol lösliche Sirup gab bei der Hydrolyse Monaminosäuren, und zwar Glykokoll, Alanin, Leucin, Asparaginsäure und Glutaminsäure; letztere und erstere waren vorwaltend. Das negative Verhalten des Sirups gegen die allgemeinen Eiweißreagenzien, ferner das Fehlen des Prolins und Phenylalanins läßt erkennen, daß es sich hier nicht mehr um eigentliche Eiweißkörper handelt, wohl aber um Stoffe, die mit diesen insofern eine Gemeinschaft haben, als sie bei der Hydrolyse noch Monaminosäuren geben und daher zu den Peptiden zu zählen sein dürften. Taurin, das bisher im Fleischextrakt des Rindes nicht beobachtet worden zu sein scheint, ist im Fleischextrakte als solches vorhanden. *C. Mai.*

**F. Härtel. Die Beurteilung von Marmeladen.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **15**, 462—472. 15./4. 1908. Leipzig.)

Marmeladen und Konfitüren sind lediglich Einkochungen frischer, vollwertiger Früchte mit Rohr- oder Rübenzucker als Erhaltungsmitteln, und dürfen, wenn sie den Namen einer bestimmten Frucht als Himbeer-, Aprikosen-, Erdbeer- oder Orangenmarmelade tragen, nur diese Fruchtart und nur, wenn sie einen Namen, wie Melange oder gemischte Marmelade tragen, verschiedene Fruchtarten enthalten. Auch solche Einkochungen, die einen auf keine bestimmte Fruchtart hindeutenden, frei gewählten Zusatz zum Namen Marmelade wie Pikant-, Füll-, Haushalts- oder Volksmarmelade führen, dürfen ebenfalls nur aus Früchten und Zucker bestehen. Denn Marmeladen sind eben nur Einkochungen von Früchten und Zucker. Es erscheint dringend wünschenswert für Marmeladen einen Mindestfruchtgehalt zu fordern. Der Zusatz von Trebern und Kernen muß als unzulässig bezeichnet werden. Künstliche Färbung ist objektiv als Fälschung zu bezeichnen; Farbzusatz ist daher zu kennzeichnen. *C. Mai.*

**Eduard Spaeth. Zur Prüfung und Beurteilung des gemahlene weißen Pfeffers.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **15**, 472—484. 15./4. 1908. Erlangen.)

Die für weißen Pfeffer aufgestellten Grenzzahlen von 4% für Asche und 7,5% für Rohfaser sind berechtigt und zutreffend. Die Ansicht, daß das Perisperm des unreifen schwarzen Pfeffers einen höheren Gehalt an Rohfaser aufweisen müsse wie das des reifen weißen Pfefferkornes, ist irrig. Zum Nachweise von Schalenzusätzen ist die Bestimmung des Rohfasergehaltes am meisten zu empfehlen. *C. Mai.*

**Nic. Petkoff. Eine neue Pfefferfälschung.** (Z. öff. Chem. **14**, 133. 15./4. [16./3.] 1908. Sofia.) Ungemahlener schwarzer Pfeffer war wiederholt mit 10,3—13,7% Graphit beschwert, der mit Hilfe einer gummiartigen Substanz aufgetragen war. Die Asche dieser Proben betrug 12—12,6%, die Alkalität zwischen 50 und 51. *C. Mai.*

**E. E. Basch. Bemerkungen zur Härte und Enthärtung von Wasser.** (Z. öff. Chem. **14**, 124—133. 15./4. [31./3.] 1908. Köln.)

Verf. befürwortet die ausschließliche Einführung der französischen Härteskala, weil Calciumcarbonat das Molekulargewicht 100 hat. Teilt man die im Liter Wasser enthaltenden Milligramme Magnesiumoxyd durch 4, so erhält man direkt die Magnesia-härte in französischen Graden. Die Anzahl Milligramme  $\text{SO}_3$  geteilt durch 8 gibt die Sulfathärte. Die Salpetersäure des Wassers ist in der Regel nicht an Alkalien, sondern an Erdalkalien gebunden. *C. Mai.*

**R. Nasini und M. G. Levi. Chemische Untersuchung der Mineralquelle von Fiuggi bei Anticoli (Campanien).** (Gaz. chim. ital. **38**, I, 190.)

Verff. haben besonders die radioaktiven Eigenschaften dieser Quelle studiert und gefunden, daß sie als eine der radioaktivsten Mineralquellen Europas zu betrachten ist. Im Gebiete der Quelle erwiesen diese Gewässer im Fontanoskope eine Dispersion von 786 Volt pro Stunde, ein Wert, der nur von den von Prof. Engler studierten Quellen der Insel Ischia übertroffen wird. *Bolis.*

## I. 6. Physiologische Chemie.

**Adolf Jolles. Über die quantitative Bestimmung der Pentosen im Harn.** (Z. anal. Chem. **46**, 764 bis 771. Januar 1908. Wien.)

100 ccm Harn werden in einem Rundkolben (I) von ca. 1,5 l Inhalt mit etwa 150 ccm Salzsäure (D. 1,06) versetzt. In einem zweiten Kolben (II) von derselben Größe bringt man 900 ccm destill. Wasser zum Sieden und leitet den Dampf durch ein Glasrohr in Kolben I bis zum Boden. Dieser ist mit einem absteigenden Liebig'schen Kühler verbunden. Man destilliert nun, bis kein Furfurol mehr übergeht (Bial'sches Reagens!), fängt das Destillat in einem geeichten Meßkolben auf und füllt bis zur Marke. Je 100 ccm des Destillates werden mit Natronlauge und Methylorange bis auf eben bestehen bleibende Rotfärbung neutralisiert und mit ca. 200 ccm Wasser verdünnt. Sodann läßt man eine gemessene Menge Bisulfidlösung (20 ccm) zufließen und titriert nach zweistündiger Einwirkung das überschüssige Bisulfid mit  $\frac{1}{25}$  Jodlösung zurück. Auch bei Gegenwart anderer Zuckerarten (Dextrose, Lävulose und Lactose) ist die Methode verwendbar. *Wr.*

**N. P. Tichomirow. Zur Frage nach der Wirkung der Alkalien auf das Eiweißferment des Magensaftes.** (Z. physiol. Chem. **55**, 107—139. 6./4. [3./2.] 1908. Physiol. Labor. des Institutes für experim. Medizin in St. Petersburg.)

Die Untersuchungen (die mit Hilfe von reinem Magensaft, der bei sog. Scheinfütterung vom Magenfistelhunde gewonnen war, ausgeführt wurden) ergaben folgende Resultate: Die Alkalisierung des

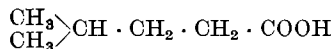
Magensaftes wirkt auf dessen Eiweißferment zerstörend ein, was sowohl an der milchkoagulierenden als auch an der proteolytischen Wirkung zum Ausdruck kommt. Um im alkalisierten Saft die Fermentwirkung wieder möglichst herzustellen, muß man  $\frac{4}{5}$  der Alkaleszenz des Saftes beseitigen und nach 4—6stündigem Stehen bei Zimmertemperatur (Zwischenstadium) das entwickelte Ferment durch Ansäuern fixieren. Vollkommene Neutralisation des Alkalis ergibt in bezug auf Wiederherstellung des Fermentes schlechtere Resultate als partielle Neutralisation im Umfange von  $\frac{6}{10}$ — $\frac{9}{10}$  der Alkaleszenz. Die Ansäuerung des alkalischen Saftes auf einmal führt bei genügender Alkaleszenz des Saftes und einer gewissen Dauer der alkalischen Periode zum Verschwinden der proteolytischen Wirkung des Fermentes, wobei die milchkoagulierende Wirkung, wenn auch geschwächt, erhalten bleibt. Der Umfang der zerstörenden Wirkung des Alkalis auf das Ferment ist am leichtesten durch Feststellung der Kraft der milchkoagulierenden Wirkung zu prüfen. In allen Fällen, wo die Probe auf Milchkoagulation ein positives Resultat ergibt, kann unter gewissen Bedingungen zur Wiederherstellung des Fermentes die vollkommene Proportionalität zwischen den beiden Funktionen des Fermentes nachgewiesen werden. *K. Kautzsch.*

**F. Ehrlich und A. Wendel. Zur Kenntnis der Leucinfraction des Eiweißes.** (Z. Ver. d. deutschen Zuckerindustr. 627. Liefg., 294—326. April 1908. Institut für Zuckerindustrie.)

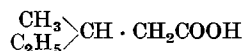
Verff. untersuchten die sog. Leucinfraction pflanzlicher und tierischer Proteine, d. s. diejenigen Aminosäuren, die sich aus Lösungen von hydrolysiertem Eiweiß meist neben Tyrosin und Cystin beim Eindampfen krystallinisch abscheiden oder nach der *Fischer'schen* Estermethode fast stets zusammen gewonnen werden: l-Leucin, d-Isoleucin und d-Valin. Die Reindarstellung dieser aktiven Aminosäuren (die aus den Racemkörpern, so beim l-Leucin durch chemische oder biologische Spaltung leicht zu bewerkstelligen ist) aus Eiweiß war bisher äußerst schwierig und nur mehr oder weniger unvollkommen gelungen. Verff. haben nun eine vorteilhafte Methode gefunden, aus Casein, Ovalbumin und Hefe und aus anderen Naturprodukten reines l-Leucin zu isolieren. (Vgl. auch *F. Ehrlich*, Z. Ver. d. deutschen Zuckerind. 57, 640 [1907].) Das Verfahren beruht auf Überführung der freien Aminosäuren in die Kupfersalze, Abtrennung des Leucinkupfers mittels Methylalkohol (zunächst unvollkommen!) und Wiederholung der Operationen. Die spez. Drehung des Leucins in wässriger Lösung ergab:  $[\alpha]_D^{20} = -10,35^\circ$ , in 20%ige Salzsäure:  $[\alpha]_D^{20} = +15,64^\circ$ . — Eine Racemisierung des l-Leucins ist unter den Bedingungen der Eiweißhydrolyse mit Säuren — nach Versuchen mit Salzsäure und Schwefelsäure — jedenfalls ausgeschlossen.

**Isoleucin.** Das Isoleucin wurde bisher am besten aus den Melasseschlempen, d. s. die mittels  $\text{CO}_2$  von überschüssigem Strontium befreiten Strotiantenzuckerungslaugen, nach gewisser Konzentration als Krystallmasse abgeschieden. Melasseschlempen verschiedener Herkunft ergaben, wie Verff. nun feststellen, wesentliche Unterschiede in den Ausbeuteverhältnissen der Rohleucine; die

gewonnenen Produkte erwiesen sich jedoch als identisch (*F. Ehrlich*, Z. Ver. d. deutsch. Zuckerind. 54, 775 und 57, 631). Die Ausbeute an Rohleucin betrug meist 1—2% der Trockensubstanz der Strontiantenzuckerungslaugen. Zur Trennung von Leucin ist das Kupfersalz am geeignetsten. Es wurde nun weiterhin die Darstellung von Isoleucin aus verschiedenen Eiweißstoffen, und zwar aus Casein, Ovalbumin, Schwammhorn und Hefe (durch Hydrolyse mit Schwefelsäure und nach Trennung von Tyrosin) unternommen, wobei zunächst nur Gemische von d-Isoleucin mit d-Valin erhalten wurden. Eine Trennung derselben ließ sich hier jedoch u. a. infolge ihres Bestrebens, Mischkrystalle zu bilden, nur schwer durchführen. Durch Umwandlung der freien Aminosäuren, durch Erhitzen im Autoklaven mit Barytwasser auf  $180^\circ$ , in die racemische Form des Valins bzw. in eine bei diesen Versuchen teilweise entstehende stereoisomere Verbindung des d-Isoleucins, das d-Alloisoleucin konnte aber beim Casein und bei der Hefe eine Abtrennung über die Kupfersalze mittels Methyl- und Äthylalkohol bewerkstelligt werden, wobei nach genügender Wiederholung der Operation die Kupfersalze der beiden Isoleucine in Lösung gingen, während das racemische Valinsalz zurückblieb. Durch Hefegärung wurde dann l-Valin und d-Alloisoleucin fast analysenrein gewonnen. — Die Ausbeute an Isoleucin war stets bedeutend geringer als die an Leucin aus den verschiedenen Proteinen. — Die Untersuchungen ergaben ferner, daß im Eiweiß neben Leucin



von isomeren Leucinen nur das Isoleucin



(ebenso wie in den Fuselölen nur die entsprechenden Alkohole) aufgefunden wurden. Es scheinen in der Natur von den Aminosäuren mit sechs Kohlenstoffatomen also bloß diese beiden zu existieren.

*K. Kautzsch.*

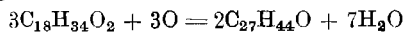
**Gustav Ulrich. Studien über das Reduktionsvermögen animalischer Faserstoffe.** (Z. physiol. Chem. 55, 25—41. 7./3. [22./1.] 1908. Brünn.)

Von verschiedenen Forschern wurde bereits auf das Reduktionsvermögen der Wollsubstanz hingewiesen (*Dr. Lehne*, Färber-Ztg. 8, 181 [1897]). So ist auch die Bildung von Chromverbindungen mit der Fasersubstanz bei Herstellung der Farblacke auf Reduktion der benutzten Salze der Chromsäure auf der Faser zurückzuführen. — Versuche über den sich abspielenden Vorgang, welcher bei der in der Färberei gehandhabten Behandlung der Wolle mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure statthabte, ergaben, daß bei geringer Erhöhung der Schwefelsäuremenge während des Beizprozesses leicht (grüne) Chromoxydverbindungen entstehen; die allmähliche Reduktion soll durch die bei der durch die Säure bedingte Hydrolyse gebildeten Spaltprodukte bewirkt werden. Analoge Resultate werden auch in Gegenwart von Essigsäure gewonnen. — Verff. führte weiter Versuche mittels Ameisensäure aus, die heute neben Milchsäure, zu erwähnter Reduktion der Chromsäure vor allem benutzt wird und zu empfehlen ist. Die Feststellung über den Verlauf der Ameisensäure-Chromsäurereaktion an

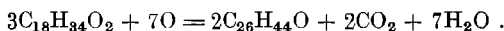
und für sich ergab, daß verhältnismäßig sehr hohe Mengen, auch bei Temperaturen bis 100°, an Ameisensäure erst einen halbwegs rascheren Reaktionsverlauf bedingen. — Die in Gegenwart von Wolle mit Ameisensäure und Chromsäure unter Berücksichtigung der beim Beizprozeß obwaltenden Verhältnisse ausgeführten Versuche ließen erkennen, daß die Chromsäure ihrerseits zweifellos durch weitergehende Spaltung der Fasersubstanz eine erhöhte Aufnahme der Ameisensäure verursacht, und daß die Ameisensäure am Reduktionsprozeß nicht weiter beteiligt ist. Die Anteilnahme der Fasersubstanz am Beizprozeß erwies sich hier als sehr bedeutend. Durch die bei der Hydrolyse entstehenden Verbindungen aus der Fasersubstanz wird demnach auch in Gegenwart von verd. Ameisensäurelösungen die Überführung der Chromsäure in Chromoxydverbindungen bedingt. *K. Kautzsch.*

**J. Lifschütz. Studien über den Ursprung und die Bildung des Cholesterins.** (J. physiol. Chem. 55, 1—7, 7./3. [21./1.] 1908. Bremen.)

Vorliegende Arbeit führte Verf. in Verfolgung des Gedankens aus, daß zwischen der Oleinsäure und dem Cholesterin gewisse analoge genetische Beziehungen wie zwischen den Komponenten verschiedener Wacharten bestehen müßten. Es konnte hier als wahrscheinlich angenommen werden, daß aus der Oleinsäure, etwa durch Oxydation, Cholesterine entstehen, entsprechend folgenden Gleichungen:



oder



Eine Bestätigung einer solchen Reaktion konnte bisher jedoch nicht erbracht werden. Es gelang aber, durch Oxydationsversuche festzustellen, daß nahe Beziehungen zwischen genannten Substanzen bestehen. Oxydation der Oleinsäure — 1,5 g reine Oleinsäure wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und bei 80—85° mit einem Gemisch von 20 ccm 5%iger wässriger Kaliumpermanganatlösung und 80 ccm Eisessig portionsweise vermischt und so bis zum Beginn einer Abscheidung von festem  $MnO_2$  behandelt — führte tatsächlich zum Cholesterin bzw. zu demselben nahestehenden Derivaten (Polycarbonsäure des Cholesterins?). *K. Kautzsch.*

**Oswald Schneider und M. X. Sullivan. Giftstoffe, welche sich während des Metabolismus der**

**Pflanze entwickeln.** (Transact. Amer. Chem. Soc., Chicago, 30./12. 1907. 3./1. 1908; nach Science 27, 329.)

Um die Faktoren, welche die Abnahme der Bodenergiebigkeit bei fortgesetztem Anbau der gleichen Pflanzenart bestimmen, zu untersuchen, haben Verf. Weizen und Kuherbsen auf verschiedenen Bodenarten so lange angebaut, bis nur ein geringer Ertrag erzielt wurde. Wasserextrakte dieser Böden erwiesen sich als schlechte Medien für die betreffenden Pflanzen. Wurden die Extrakte mit Kohlenruß geschüttelt und filtriert, so erwiesen sie sich als weit bessere Medien. Man muß hieraus den Schluß ziehen, daß die Bodenextrakte einen für das Pflanzenwachstum schädlichen Stoff enthielten, da der aus Naturgas erzeugte Kohlenruß lediglich als Absorptionsmittel wirksam ist. Aus weizenkrankem Boden wurde mittels Dampfdestillation ein kristallinischer Körper gewonnen, der auf Weizen giftig wirkt. Auf gleiche Weise wurde aus kuherbsenkrankem Boden ein kristallinischer Körper erhalten, der für Kuherbsen, aber nicht für Weizen giftig ist. *D.*

**Emil Fischer. Synthese von Polypeptiden XXIII.** (Berl. Berichte 41, 850—864. 21./3. [5./3.] 1908. Berlin.)

**E. Abderhalden und Verf.** erhielten früher durch gemäßigte Hydrolyse von Seidenfibroin ein Produkt, das sie zunächst als ein Tetrapeptid von 2 Mol. Glykokoll, 1 Mol. d-Alanin und 1 Mol. l-Tyrosin ansahen. Verf. prüfte diese Ansicht nach, stellte zu diesem Zwecke Glycyl-δ-alanylglycyl-l-tyrosin und andere Polypeptide synthetisch dar und fand, daß trotz mancher Ähnlichkeit zwischen erwähntem Tetrapeptid und dem Abbauprodukte der Seide beide Körper doch voneinander verschieden waren. Der Unterschied zeigt sich im Verhalten gegen Ammoniumsulfat. *Fr.*

**W. Meigen und A. Spreng. Über die Kohlehydrate der Hefe.** (Z. physiol. Chem. 55, 48—73. 7./3. [23./1.] 1908. Chem. Univ.-Labor., Freiburg i. Br.)

Verf. beschäftigen sich mit der Untersuchung der zwei kohlenhydratähnlichen Bestandteilen der Hefe, des in heißem Wasser löslichen Hefogummis und der in Wasser unlöslichen Hefecellulose.

#### Der Hefegummi.

Die Versuche führten in Vergleichung mit den früher ausgeführten Arbeiten zu folgenden Resultaten:

Substanz:	festgestellte Formel:	Spezif. Drehung:
Pilzschleim, durch Kohlen mit Wasser erhalten:		
nach Nägeli und Loew . . . . .	$C_{12}H_{22}O_{11}$	+78°
nach Béchamp . . . . .	—	+59—61°
nach Schützenberger . . . . .	$C_{12}H_{22}O_{11}$	—
nach Meigen und Spreng . . . . .	—	+58,5°
Gummi, durch Kohlen mit Kalk erhalten:		
nach Hessenland . . . . .	$C_6H_{10}O_5$	+98,2°
nach Meigen und Spreng . . . . .	—	+47,6°
Gummi, durch Kochen mit verd. KOH und Fälln. mit Fehling'scher Lösung erhalten:		
nach Salkowski . . . . .	$C_{12}H_{22}O_{11}$	+90,1°
nach Meigen und Spreng . . . . .	$C_{12}H_{22}O_{11}$	+89,6°

Zweifellos liegt allen Präparaten derselbe Stoff, und zwar mehr oder weniger verunreinigt, zugrunde.

Reinigungsversuche führten als Endprodukt zu dem Salkowskischen Gummi, der ein Dextro-

mann mit doppelt soviel Mannan wie Dextran darstellt. Dieser Gummi mag größtenteils in schwerlöslicher Form in der Zellwand enthalten sein.

### Hefecellulose.

Zur Prüfung auf Cellulose wurde Hefe durch Behandeln mit verd. Kalilauge (1200 g mit 12 l 1/4%iger KOH) vom Hefegummi befreit.

A. Das Hefedextran: Das so erhaltene grauweiße, staubtrockene Produkt wurde zum Zerlegen von Hemicellulosen in die ihnen zugrunde liegenden Zucker mit der zwanzigfachen Menge 3%iger  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade erwärmt (den ungelösten Teil vgl. unter B.) oder mit 15%iger NaOH gekocht. Die Hydrolyse lieferte nur Dextrose; es lag also ein Hefedextran als wasserunlösliches Umwandlungsprodukt der eigentlichen Hemicellulose vor. Dieses Hefedextran (spez. Drehung + 113°) ist jedenfalls identisch mit der Erythrocellulose Salkowskis (Berl. Berichte 28, 3325 [1894]).

B. Die Hefecellulose: Der nach Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  ungelöst bleibende Rest der Hefe stellte ein bräunliches, stickstofffreies Pulver, die sog. Hefecellulose, eine Hemicellulose von der Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_5$  dar. Sie erwies sich als keine echte Cellulose. Durch Hydrolyse konnte sie in Mannose und Dextrose gespalten werden und ist ein Mannosodextran. Sie zeigte gleiche Eigenschaften wie die Achroocellulose von Salkowski. Das Mannosodextran entsteht erst aus einer viel leichter hydrolysierbaren Hemicellulose durch Behandeln mit Lauge und Säure. Echte Cellulose ist in der Hefe weder ursprünglich vorhanden, noch wird sie daraus durch Säuren oder Laugen gebildet; ebenso fehlt auch Chitin. — Das Dextran scheint in der Hefecellulose mit dem Mannan chemisch verbunden und wesentlich verschieden vom Hefedextran zu sein.

K. Kautsch.

Thomas B. Osborne und Isaak F. Harris. Die Chemie der Proteinkörper des Weizenkornes. II. Mitteilung<sup>1)</sup>: Darstellung der Proteine in genügender Menge für die Hydrolyse. (Z. anal. Chem. 46, 749—756. Jan. 1908<sup>2)</sup>.)

Verff. haben festgestellt, daß das Weizenkorn wenigstens fünf verschiedene Proteinsubstanzen enthält, nämlich das Gliadin, Glutenin, Leukosin, ein Globulin und eine oder mehrere Pentosen. Von diesen gelang es, das Gliadin, das Glutenin und das Leukosin in größeren Mengen darzustellen und ihre Zusammensetzung zu bestimmen. Es enthalten:

	Gliadin (Weizen)	Gliadin (Roggen)	Glute- nin	Leu- kosin
Kohlenstoff . . . %	52,72	52,75	52,34	53,02
Wasserstoff . . . „	6,86	6,84	6,83	6,84
Stickstoff . . . „	17,66	17,72	17,49	16,80
Schwefel . . . „	1,14	1,21	1,08	1,28
Sauerstoff . . . „	21,62	21,48	22,26	22,06

Wr.

Verfahren zur Gewinnung von Cytoplasma aus Ricinussamen. (Nr. 197 444. Kl. 23d. Vom 23./4.

<sup>1)</sup> Mitteilung I ist veröffentlicht in Z. anal. Chem. 44, 516.

<sup>2)</sup> Nach dem Amer. J. Physiolog. 17, Nr. III, bearbeitet und übersetzt von V. Griesmayer.

1904 ab. Maurice Nicloux in Paris. Zusatz zum Patente 188 511 vom 4./11. 1903<sup>1)</sup>.)  
Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Cytoplasma aus Ricinussamen nach Patent 188 511, dadurch gekennzeichnet, daß die zerkleinerten und mit Öl versetzten Ricinussamen vor dem Filtrieren mit einem Lösungsmittel für das Öl, wie Benzol, versetzt und nochmals verrieben werden. —

Das Verfahren ermöglicht eine sehr vollständige Gewinnung des Cytoplasmas. Kn.

## II. 2. Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung.

Edg. Raymond. Volumetrische Bestimmung des Mangans in Gußeisen und Stahl. (Bll. Soc. Chim. Belg. 22, 75—80. [Dez. 1907.] Februar 1908. Lüttich.)

1. Stahl und Weißblei: 3 g Substanz werden in 60 ccm Salpetersäure (D. 1,20) gelöst. In der Lösung wird das Mangan durch Kaliumchlorat und konz. Salpetersäure (D. 1,4) als Mangandioxyd ausgefällt und nach Zusatz von Wasser abfiltriert. Den Braunstein löst man nun in Ferroammoniumsulfatlösung und mißt den Überschuß von Ferrosalz mit Permanganat zurück. — Bei Spiegeleisen und Manganstahl wendet man nur 1 g Substanz an.

2. Graues Gußeisen: 2 g der Substanz werden in 40 ccm Salpetersäure (D. 1,2) unter Zusatz von etwas Flußsäure aufgelöst. Die Lösung verdünnt man mit Wasser, filtriert vom ausgeschiedenen Kohlenstoff ab und behandelt das Filtrat wie in 1. beschrieben. — Zur Lösung von Ferrosilicium muß man mehr Flußsäure anwenden, als bei Grauguß.

Wr.

Arnold William Gregory und James Mc Callum. Zwei volumetrische Methoden zur Bestimmung von Chrom. (J. chem. soc. 91, 1846—1849. 1907.)

Es handelt sich hier um die Bestimmung von Chrom in Stahl. Die erste Methode beruht darauf, daß ein Chromoxydsalz durch Ammoniumpersulfat in Gegenwart von Silbernitrat und Salpetersäure zu Chromsäure oxydiert wird. Diese wird dann in bekannter Weise mit Ferrosulfatlösung gemessen. — Bei der zweiten Methode wird das Chromoxydsalz durch Kochen mit wismutsaurem Natrium zu Chromsäure oxydiert, und diese gleichfalls mit Ferrosulfatlösung titriert.

Wr.

L. L. de Koninck und E. von Winiwarter. Bestimmung von Kohlenstoff in Gußeisen usw. (Bll. Soc. Chim. Belg. 22, 104—105. [Febr.] Febr. 1908. Lüttich.)

Das Metall wird mit Bleiboraten in einem Sauerstoffstrom erhitzt und die gebildete Kohlensäure auf beliebige Weise bestimmt. Verff. behalten sich genauere Beschreibung des Verfahrens vor. Wr.

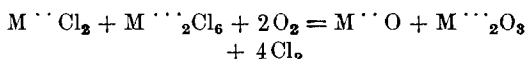
William Koehler. Gewinnung von Nickel aus Oxyd- und Silicaterzen. (Electrochemical and Metallurgical Industry 6, 145—147.)

Verf. bespricht die Behandlung von Garnierit-, Nickel-Magnesium-, Silicat- und anderen Erzen, für welche sich die gewöhnlichen Schmelzmethode von kommerziellen Standpunkte nicht betrachtet

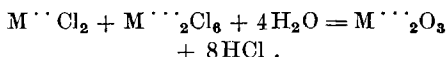
<sup>1)</sup> Diese Z. 31, 172 (1908).



eigen. Nach Erwähnung der Verfahren von Herrenschmidt und Hoepfner beschreibt Verf. ein von ihm erfundenes, in den Vereinigten Staaten von Amerika patentiertes Verfahren, das durch folgendes Beispiel illustriert wird. Das Erz, enthaltend Nickel, Magnesium, Aluminium, Eisen und Gang, wird mittels Chlorwasserstoffsäure chloriert und sodann in einem Backofen oder einem sonstigen geeigneten Apparate bei geeigneter Temperatur der Einwirkung von Sauerstoff in Form von Luft oder von Wasserdampf unterworfen. Die Temperatur muß dabei unterhalb des Zersetzungsproduktes des zu gewinnenden Metallchlorids oder Metalles (im vorliegenden Falle Nickel), jedoch oberhalb derjenigen der anderen Metallchloride gehalten werden. Das Produkt hängt von der Temperatur und der Behandlungsdauer ab. Wird alles Chlor abgetrieben, so bleiben nur die Oxyde zurück, anderenfalls die entsprechenden Oxychloride. Bei Verwendung von hoher Temperatur und Luft geht die Reaktion gemäß der Gleichung



vor sich; bei Verwendung von Wasser gemäß folgender Gleichung:



Wird Luft und Wasser benutzt, so gehen die beiden Reaktionen gleichzeitig vor sich, unter Bildung eines Gemenges von Chlor und Chlorwasserstoffsäure, die, zusammen mit dem bei der Elektrolyse erzeugten Chlor, zum Chlorieren weiterer Erzmengen verwendet werden, wodurch das Verfahren cyclisch wird. Das Verfahren kann auch für die Behandlung von Zink-Blei-Silbererzen und von Kupfererzen benutzt werden. Die damit in einer hervorragenden Kupferraffinerie der Vereinigten Staaten ausgeführten Versuchsarbeiten haben so zufriedenstellende Ergebnisse geliefert, daß die Errichtung einer Anlage beschlossen worden ist, um das Verfahren im Großen zu probieren. D.

**E. Pannain.** Über einige Silberlegierungen. (Gaz. chim. ital. 38, I, 349.)

Verf. hat gefunden, daß die leicht zerbrechlichen und mit einem Hammer zerstäubbaren Legierungen des Silbers mit Nickel und Mangan ganz andere Eigenschaften annehmen, wenn ein drittes Metall wie Kupfer, Zink, Zinn, Cadmium oder Aluminium beigelegt wird. Diese dreimetalligen Legierungen sind sehr schmiegsam und polierbar, besitzen ausgeprägte magnetische Eigenschaften und bilden sich aus den entsprechenden Metallen sehr leicht.

Dr. Aldo Bolis.

**Verfahren zur Erhärtung und Silicatbildung von aus Erzfeinem oder sonstigen verhüttbaren Stoffen gebildeten kieselensäure- und kalkhaltigen Formlingen durch Behandlung mit gespanntem Wasserdampf im Härtekessel.** (Nr. 197 497. Kl. 18a. Vom 9./6. 1907 ab. Alfons Jerusalem in Cöln.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Erhärtung und Silicatbildung von aus Erzfeinem oder sonstigen verhüttbaren Stoffen gebildeten kieselensäure- und kalkhaltigen Formlingen durch Behandlung mit ge-

spanntem Wasserdampf im Härtekessel, dadurch gekennzeichnet, daß die Formlinge in einen dampfgefüllten Härtebehälter selbsttätig eingeführt, während eines für die Einwirkung des Dampfes geeigneten Zeitraumes im Härtebehälter durch mechanische Fördermittel weiterbefördert und selbsttätig aus ihm entleert werden.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Weiterbeförderung der Formlinge in dem Härtebehälter durch ihr Eigengewicht erfolgt. —

Ein vollständig selbständiges Verfahren wird dadurch ermöglicht, daß die Preßlinge nicht Ziegel-, sondern irgend eine rollfähige Form, beispielsweise Eiform, erhalten. Die Beschickung des Härtekessels gestaltet sich besonders einfach, wenn die Pressung durch eine Strangpresse nach Art der Braunkohlenpressen erfolgt, welche direkt in den Kessel einmündet. W.

**Verfahren zur Behandlung heißgehender Einsätze in der basischen Bessemerbirne durch Zusatz von eisenoxydhaltigen Stoffen und Kalk zwecks Abkürzung des Nachblasens.** (Nr. 197 591. Kl. 18b. Vom 15./7. 1906 ab. Eisenhütten-Aktien-Verein Düdelingen in Düdelingen [Luxemburg].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Behandlung heißgehender Einsätze in der basischen Bessemerbirne durch Zusatz von eisenoxydhaltigen Stoffen und Kalk zwecks Abkürzung des Nachblasens, dadurch gekennzeichnet, daß der Kalk in gelöschter Form und mit den eisenoxydhaltigen Stoffen gemischt zugesetzt wird. —

Die erheblichen Vorteile des Verfahrens sind: Der Abbrand wird beträchtlich vermindert, die Blasezeit abgekürzt, der Kalkverbrauch ermäßigt. Durch den niedrigeren Eisengehalt der Schlacke und die geringere Menge Zuschlagkalk steigt der Phosphorsäuregehalt der Schlacke erheblich. Endlich werden auch der Konverter und die Böden geschont, da die Nachblasezeit beträchtlich abgekürzt wird. W.

**Verfahren zum Ausziehen von Bleioxyd aus bleioxydhaltigen Erzen oder Hüttenprodukten mittels Zucker.** (Nr. 198 072. Kl. 12a. Vom 4./9. 1906 ab. Julius Babé in Honfleur [Frankreich] und Wilhelm Witter in Hamburg.)

**Patentanspruch:** Verfahren zum Ausziehen von Bleioxyd aus bleioxydhaltigen Erzen oder Hüttenprodukten mittels Zucker, dadurch gekennzeichnet, daß man die genügend zerkleinerte Masse in Gegenwart von Kalk, Ätznatron oder anderen alkalischen bzw. erdalkalischen Oxyden durch eine Lösung von Zucker oder zuckerhaltigen Stoffen, beispielsweise Melasse, auslaugt und aus der geklärten Laugungs-, flüssigkeit das Bleioxyd in an sich bekannter Weise, z. B. durch Dialyse oder durch Fällungsmittel, wieder abscheidet. —

Die Eigenschaft des Bleies, mit verschiedenen Zuckerarten lösliche Verbindungen einzugehen, wird bei dem Verfahren benutzt. Die Wirkung des Kalks erklärt sich dadurch, daß etwa vorhandene Kohlensäure gebunden wird, und auch freie Säure und lösliche Sulfate von dem Ätzkalk unschädlich gemacht werden. Das Erz wird fein zerkleinert (100 Maschen pro Längszoll) und mit einer Lösung, die 7—10% Zucker enthält, sowie einer dem Bleiegehalt ent-

sprechenden Menge von Kalk versetzt. Der entstehende Brei wird bei 30—60° etwa eine Stunde gerührt, dann mit der Filterpresse abgepreßt; das in der Presse verbleibende Erz wird mit Wasser gewaschen. Bei Erzen bis zu 10 oder 12% Blei ist die

Laugung in einer Operation beendet. Die Abscheidung des Bleies aus der Lösung erfolgt durch Einleiten von Kohlensäure, wobei das Bleicarbonat ausfällt, oder das Blei wird mit Schwefelsäure als Sulfat gefällt. W.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Jahresberichte der Industrie und des Handels.

**Kanada** produzierte i. J. 1907 660.080 Pfd. raffinierten Arsenik i. W. v. 36 210 Doll.

**Chiles** Export an Jod i. J. 1906 betrug nur 351 220 kg i. W. v. 4 390 200 Pesos (Gold) (564 230 kg i. W. v. 7 052 875 Pesos i. J. 1905 und 461 484 kg i. J. 1904).

**Japan** importierte im Jahre 1907:

	Kin	im Werte von Yen
Harze . . . . .	5 382 942	350 255
Borsäure . . . . .	587 040	93 084
Essigsäure . . . . .	833 291	200 406
Weinsäure . . . . .	80 222	48 589
Carbolsäure . . . . .	457 541	153 701
Ätznatron . . . . .	17 082 191	1 171 180
Natriumbicarbonat . . . . .	5 300 423	245 707
Natriumcarbonat . . . . .	25 369 859	818 961
Natriumborat . . . . .	1 008 909	98 489
Natriumnitrat . . . . .	9 898 569	637 213
Kaliumchlorat . . . . .	6 133 758	1 187 076
Kaliumcyanid . . . . .	1 019 658	364 582
Kaliumbichromat . . . . .	933 107	177 767
Wismutnitrat . . . . .	59 875	176 198
Ammoniumsulfat . . . . .	104 415 833	8 227 472

Der Import an Chemikalien im Jahre 1907 hatte einen Wert von 18 832 514 Yen gegen 15 532 198 Yen im Jahre 1906.

**Formosa.** Der britische Konsul in Tamsui berichtet, daß der Export an Campher aus Formosa im Jahre 1907 4 121 566 Pfd. betrug, von welchen 2 452 953 Pfd. nach Havre, London und Hamburg, 1 636 300 Pfd. nach Amerika und 33 333 Pfd. nach Madras gesandt wurden.

**Ostindien** exportierte im Jahre 1906/07 205 461 Cwt. Schellack gegen 217 593 Cwt. im Jahre 1905/06.

**Italien.** Die Brauereiindustrie wurde in Italien im Finanzjahre 1906/07 in 101 Brauereien (gegenüber 95 i. J. 1905/06) ausgeübt und erreichte eine Produktionszahl, die dreimal so groß war als vor 10 Jahren. Über die italienische Erzeugung, die Einfuhr und den Gesamtverbrauch sind nach einem Berichte des Kaiserl. Generalkonsulats in Genua folgende Zahlen bekannt geworden:

	Einheimische Erzeugung hl	Einfuhr hl	Gesamt verbrauch hl
1890/91	156 224	94 286	250 510
1904/05	219 572	80 596	300 168
1905/06	304 633	98 295	402 928
1906/07	359 921	100 453	460 374

Die Vermehrung des Verbrauchs zeigt sich hiernach namentlich in den letzten drei Finanzjahren. Bemerkenswert ist, daß die heimische Erzeugung eine verhältnismäßig viel größere Steige-

rung erfahren hat als die Einfuhr ausländischer Biere, was auf die zunehmende Verbesserung der italienischen Brauindustrie und das Bestreben, sich auch in diesem Produkte vom Auslande unabhängig zu machen, schließen läßt. Wth.

**Sizilien** produzierte im Jahre 1907 18 000 t Olivenöl.

**Korfu.** Der Export an Olivenöl im Jahre 1907 betrug 52 863 Fässer = 3304 t. Im Jahre 1907/08 werden 200 000 Fässer oder 12 500 t produziert werden.

**Griechenland.** Kupfersulfat wird immer mehr und mehr für landwirtschaftliche Zwecke eingeführt. Korfu importierte im Jahre 1907 111 t gegen 71 t i. V. Das meiste kommt aus England.

### Kurze Nachrichten über Handel und Industrie.

**Vereinigte Staaten.** Die American Camphor Forest and Products Company wurde unter dem Gesetze des Staates New-York inkorporiert mit einem Kapital von 200 000 Doll. zum Zwecke der Campherkultur in Polk County, Florida. Die Gesellschaft hat nach dem „New York Journal of Commerce“ bereits 500 000 Bäume im Alter von 1—3 Jahren. S. Lewy der Lewy Chemical Company ist der Präsident der Gesellschaft.

Im Hinblick auf die Bestrebungen der Vereinigten Staaten hinsichtlich des Ausführungsgesetzes für die an Deutsche erteilten chemischen Patente wie England vorzugehen, wurden nach der Frankf. Ztg. zwischen den beiderseitigen Regierungen Verhandlungen eingeleitet, die eine für die deutsche Industrie günstige Wirkung erhoffen lassen. Die deutsche Anilinfarbenindustrie, die von der fremdländischen Patentgesetzgebung am stärksten betroffen wird, beschloß, ihr Verhalten gegenüber den Vereinigten Staaten und bezüglich der aktiven Beteiligung am dortigen Markte einheitlich einzurichten.

**Louisiana.** Die Yokely Sugar Company wird in Franklin Louisiana eine Zuckerfabrik errichten mit einer Leistungsfähigkeit von 500 t Zuckerrohr per Tag.

In Plaquemine Louisiana ist die Old Hickory Planting and Manufacturing Company zur Fabrikation von Zucker gegründet worden.

Die United States Industrial Alcohol Company errichtet in Ferdinand Sheed, New Orleans, eine Spiritusfabrik, die bloß Melasse verarbeiten wird.

**Chile.** Der Präsident der Republik hat folgende Zollermäßigungen angeordnet: Zucker, raffinierter, der gegenwärtig einen Zoll von 13,35 Doll. pro 100 kg netto unterliegt, zahlt jetzt 9,60 Doll. Gold und vom 1./1. 1909 bloß 9 Doll. Gold für 100 kg