

steht indessen ein Material, welches die Basen in der Hauptsache an die Kieselsäure gebunden enthält, und welches von G a n s als „Tonerdoppelsilicate“ bezeichnet worden ist. Diese Verbindungen besitzen die Eigenschaft, ihre Basen auszutauschen, in weit größerem Grade als die Aluminatsilicate. Sie lassen sich nicht vollständig in Kalkzeolithe umwandeln, wie sie bei der Bearbeitung der Zuckersäfte notwendig sind und geben beim Entfernen des Kalis einen Teil ihres Natrongehalts in die Zuckersäfte ab.

Das Calciumpermutit, wie es nach unserem Patent dargestellt wird, nimmt dagegen aus den Zuckersäften und Melassen nicht nur den größten Teil des Kalis, sondern auch einen nennenswerten Teil des Natrons im Austausch gegen Kalk fort. Es hat ferner den Vorteil, daß die heiße Melasse ohne Verdünnung mit Wasser hindurchfiltriert werden kann, wodurch ein neues Eindampfen überflüssig wird. Die Aluminatsilicate gestatten ferner, nach G a n s, nicht nur, daß das Kali gegen Kalk ausgetauscht wird bei Benutzung von Calciumaluminatsilicat, sondern auch gegen Natron bei Benutzung von Natriumaluminatsilicaten, indem sie das Natron äquivalent gegen Kali austauschen. Die Melasse, welche nur Natron enthält, ist bedeutend schmackhafter als die Kali oder Kalk enthaltende.

Beispiel 1. Die Melasse wird heiß durch ein Calciumaluminatfilter geschickt. Hierdurch werden vom Kali ca. 85% und vom Natron ca. 40% aus der

Melasse im äquivalenten Austausch gegen Kalk entfernt. Die Melasse fängt alsbald zu krystallisieren an und liefert neue Zuckermengen.

Beispiel 2. Die heiße Melasse wird durch ein Natriumaluminatfilter geschickt. Das Kali und der Kalk werden in äquivalentem Austausch gegen Natron fast vollständig aus der Melasse entfernt. Die hierdurch sehr schmackhaft gewordene Melasse eignet sich aus diesem Grunde ganz besonders zu Futterzwecken.

Der bezügliche Patentanspruch lautet: „Verfahren, um in kalihaltigen Zuckersäften und Melassen das Kali durch andere Basen zu ersetzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zuckersäfte und Melassen durch Aluminatsilicate filtriert, welche in austauschfähiger Form diejenigen Basen gebunden enthalten, die an Stelle des Kalis in die Säfte eintreten sollen.“

Die in den beiden letzten Kampagnen in einer Zuckerfabrik vorgenommenen Versuche ergaben, daß tatsächlich ein Austausch von Rübenbasen gegen Kalk stattfand. Die Zuckersäfte zeigten ein besseres Krystallisationsvermögen, die Füllmassen waren heller als die unfiltrierten und erstarrten beim Abkühlen zu kompakten Massen. Die Filtration des Rohsaftes ging glatt von statten und lieferte bei normalen Diffusionssäften auffallend helle Filtrate, die einen höheren Reinheitsquotienten aufwiesen als die nicht filtrierten. Ein Schwerkochen der filtrierten Säfte trat nicht ein.

## Referate.

### I. I. Allgemeines.

**C. Doelter.** Über kolloide Färbemittel im Mineralreich. (Z. f. Kolloide 4, 188 [1909].)

Verf. hat begonnen, die Ursachen der Mineralfärbung eingehend zu erforschen. Hauptsächlich die abwechselnde Bestrahlung mit Radium und ultravioletten Strahlen scheint ihm Erfolg zu versprechen. An verschiedenen Versuchen zeigt Verf., daß man bei Schlüssen aus Färbungsversuchen sehr vorsichtig sein muß. Einen wesentlichen Unterschied in dem Verhalten der einzelnen Stoffe gegenüber den genannten Reagenzien findet man bei isomorpher Beimengung des Farbstoffes einerseits, kolloider andererseits. Die isomorph gefärbten verändern sich nur wenig beim Erhitzen, bei der Einwirkung von Gasen, von Radium- und ultravioletten Strahlen (Rubin, Smaragd, Turmalin, Aquamarin). Kolloide Färbung liegt wahrscheinlich bei den Quarzvarietäten vor (Citrin, Rauchtopas, Rosenquarz, Saphir, Flußpat, Topas). In manchen Körpern scheinen zwei Färbemittel vorhanden zu sein: ein labiles, wahrscheinlich kolloides und ein stabiles, isomorph beigemengtes. Die Natur der Wirkung der Radiumstrahlen ist nicht bekannt. Sichere Schlüsse lassen sich aus dem vorhandenen Material noch nicht ziehen. *Kaselsitz.* [R. 1412.]

**E. T. Wherry und W. H. Chapin.** Vorkommen von Borsäure in Vesuvianit. (J. Am. Chem. Soc. 30, 1684—1687. Nov. 1908. Philadelphia.)

Die Verff. haben Vesuvianite von allen wichtigen Lagerstätten desselben auf Borsäure geprüft. Danach ist die Borsäure zwar kein wesentlicher Bestandteil dieses Minerals, aber sie kommt doch häufiger in demselben vor, als bisher angenommen wurde. *V.* [R. 1387.]

**J. H. Hildebrand.** Das Bogenspektrum des Columbiums (Tantals). (J. Am. Chem. Soc. 30, 1672 bis 1684. Nov. 1908. Philadelphia.)

Verf. hat das Bogenspektrum des Columbiums zwischen  $\lambda$  2600 und  $\lambda$  6000 gemessen. Es wurde Columbium verschiedener Herkunft untersucht, welches nach Smith und Balke von Titan befreit war; die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. Columbiumproben verschiedener Herkunft ergaben identische Spektren, wodurch das Columbium sicher als Element charakterisiert ist.

*V.* [R. 1390.]

**W. M. Barr.** Abhandlung über das Spektrum und die Bromide des Columbiums (Tantals). (J. Am. Chem. Soc. 30, 1668—1672. Nov. 1908. Philadelphia.) *V.* [R. 1391.]

**H. Fühner.** Über gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung wässriger Lösungen von Äther, Chloroform, Phenol u. a. (Berl. Berichte 42, 887 [20./3. 1909].)

Verf. hat die Beobachtung gemacht, daß beim Zusammengießen gesättigter wässriger, klarer Lösungen von Äther und Chloroform eine starke Trübung auftritt. Die beiden Narkotica verdrängen sich

gegenseitig aus ihren wässrigen Lösungen. Verf. hat darauf hin das Verhalten anderer gesättigter wässriger Lösungen von Nichtelektrolyten untersucht; genauere Daten liegen über das Verhalten von Ätherlösungen zu Phenollösung vor. Die Befunde sind wichtig für pharmakologische Untersuchungen über Narkose und Hämolyse.

Kaseltz. [R. 1280.]

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

**John T. Stoddard. Elektrolytische Schnellmethoden mit nicht bewegten Elektroden.** (J. Am. Chem. Soc. 31, 385—390. März 1909 [14./1. 1909].)

Der Verf. zeigt in der vorliegenden Arbeit, daß Cadmium, Kupfer, Nickel, Silber und Zink vollständig und in gut wägbarer Form durch starke elektrische Ströme bei feststehenden Elektroden in beinahe ebenso kurzer Zeit gefällt werden können, wie bei stark bewegten Elektroden. Die bei dem Stromdurchgange entstehende Wärme und Gasentwicklung verursachen eine genügende Durchmischung des Elektrolyten. Als Elektroden dienen sowohl Netzkathode mit zylinderförmiger Blechanode wie auch Quecksilberkathode mit Spiralanode. Es wurden Ströme von 4—8 Amp. angewandt und damit Metallmengen von 0,4—0,6 g in 10—20 Minuten vollständig niedergeschlagen. — Gegenüber der Fällung mit bewegten Elektroden würde diese Methode einen erheblichen Fortschritt bedeuten, da sie bei erheblich vereinfachter Apparatur eine schnelle Ausführung der Analyse ermöglicht. V. [R. 1384.]

**J. S. Goldbaum und E. F. Smith. Die Trennung der Alkalimetalle durch Elektrolyse.** (J. Am. Chem. Soc. 30, 1705—1711. Nov. 1908. Philadelphia.)

Die Verf. zeigen, daß ebenso wie Alkali und Erdalkalimetalle auch Ammoniumsalze quantitativ elektrolytisch mit Hilfe einer Quecksilberkathode und rotierenden Silberanode bestimmt werden können. Lithiumchlorid kann nach dieser Methode genauer als nach irgend einer anderen gravimetrischen Methode bestimmt werden. Bei Caesium- und Rubidiumchlorid tritt bei Gegenwart geringer Mengen von Verunreinigungen Zersetzung des Amalgams ein.

Nach dem Freudenberg'schen Prinzip konnten getrennt werden: Natrium von Kalium, Ammonium, Caesium, Rubidium, Lithium; Kalium von Rubidium, Caesium, Lithium; Caesium von Rubidium; Lithium von Caesium und Rubidium. Kalium und Ammonium konnten nicht getrennt werden. V. [R. 1386.]

**T. Slater Price und T. C. Humphreys. Apparate zur elektrischen Schnellanalyse. Analyse von Messing.** (J. Soc. Chem. Ind. 27, 117—124. 15./2. 1909. Birmingham.)

Verf. besprechen an der Hand eingehender Literaturnachweise zunächst die Geschichte der Einführung des Arbeitens mit bewegtem Elektrolyten. Sie beschreiben unter Beigabe zahlreicher Abbildungen die vorgeschlagenen Apparate, die sie einteilen

in solche mit rotierender Anode, rotierender Kathode und mit ruhenden Elektroden und bewegtem Elektrolyten. Sie haben das Verfahren auf die Analyse von Messing angewendet, in welchem sie bei einer Einwage von ca. 0,7 g das Kupfer in 20—30 Minuten und das Zink in ungefähr 20 Minuten quantitativ niederschlagen konnten.

Herrmann. [R. 1259.]

**E. T. Wherry und W. H. Chapin. Bestimmung von Borsäure in unlöslichen Gesteinen.** (J. Am. Chem. Soc. 30, 1687—1701. Nov. 1908. Philadelphia.)

1. Volumetrische Methode nach Wherry. Man schmilzt 0,3—0,5 g des Minerals 15 Min. mit 3 g Soda, löst die Schmelze in ca. 30 ccm Salzsäure und oxydiert Eisen mit einigen Tropfen Salpetersäure. Dann erhitzt man in einem Rundkolben zum Sieden und fällt die Sesquioxyside mit trockenem, gefällttem Calciumcarbonat, wobei man gegen Ende langsam vorgeht und einen größeren Überschuß vermeidet. Man kocht 10 Min. am Rückflußkühler, filtriert dann über Asbest und wäscht mit heißem Wasser. Das Filtrat versetzt man mit ein wenig Calciumcarbonat, erhitzt bis gerade zum Sieden und evakuiert dann so lange, bis das Sieden aufhört. Nach vollständigem Erkalten wird filtriert und nach Zusatz von Phenolphthalein mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge auf stark Rosa titriert. Dann gibt man 1 g Mannit hinzu, schüttelt, bis die Färbung verschwunden ist, titriert mit Natronlauge weiter, setzt wieder 1 g Mannit hinzu und so fort, bis die Rosafärbung beim Schütteln mit Mannit bestehen bleibt. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge = 0,0035 g  $B_2O_3$ . Bei dieser Methode wird ein Teil der Borsäure durch die Sesquioxyside mit niedergelassen; sie kann nur für Mineralien mit höchstens 1—2% Borsäure empfohlen werden.

2. Destillationsmethode von Chapin. Diese Methode ist im wesentlichen der Methode von Low zur Bestimmung von Borsäure in Nahrungsmitteln nachgebildet. Bezüglich der Einzelheiten muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden. V. [R. 1388.]

Anmerkung d. Red. Auch die erste Methode bringt nichts Neues. Die Verwendung des Mannits an Stelle des billigeren Glycerins bietet keine Vorteile. Die Schwierigkeit der Titration bei Gegenwart größerer Mengen von Sesquioxysiden wird nicht behoben, zumal durch die zu erwartende Einwirkung der freien Borsäure auf Calciumcarbonat neue Fehlerquellen eingeführt werden.

**H. Droop Richmond. Studien über Dampfdestillation.** (Analyst 33, 305—313. [3./6. 1908] London.)

In Fortsetzung seiner Versuche über Dampfdestillation teilt Verf. weitere Versuchsergebnisse mit. Die Versuche wurden jetzt, um Fehler durch Rückkondensation möglichst zu vermeiden, in einem Luftbade mit Dampfmantel ausgeführt. Es wurden wässrige Lösungen von Ameisensäure und Essigsäure in verschiedener Konzentration und in Gemischen destilliert und in den einzelnen Fraktionen die übergegangenen Mengen Wasser und Säuren bestimmt. Die Versuchsergebnisse erweisen die Richtigkeit der vom Verf. aufgestellten Gleichung; allerdings scheint bei zunehmender Konzentration die Geschwindigkeit der Destillation etwas größer

zu werden, was der Verf. auf Assoziationserscheinungen zurückzuführen sucht. V. [R. 1383.]

**H. Großmann.** Die Verwendung alkalischer Phosphatlösungen in der Analyse und der neue Untersuchungsgang von E. Pozzi-Escot. (Chem.-Ztg. 23, 385 u. 386. 8./4. 1909.)

Verf. wendet sich gegen den neuen Untersuchungsgang auf Metalle von Pozzi-Escot. Wenn er auch die Mängel des bisher allgemein üblichen anerkennt und die Bestrebungen, Verbesserungen einzuführen, mit Freuden begrüßt, so muß er gegen die Bestrebungen Pozzi-Escots erhebliche Bedenken äußern. Pozzi-Escot geht von der Tatsache aus, daß die Untersuchung von Gemischen, welche Phosphate, Borate, Oxalate und Fluoride der alkalischen Erdmetalle enthalten, umständliche Operationen erfordert. Um diesem Übelstande zu begegnen, will Pozzi-Escot allgemein von vornherein einen großen Überschuß von Natriumphosphat zusetzen und mit starker NaOH nebst Natriumhypobromit alkalisch machen, wodurch nach kurzem Kochen die Hydroxyde oder Phosphate der Metalle der Schwefelammoniumgruppe und der alkalischen Erden einschließlich Mg und Li gefällt werden, während im Filtrat W, Va, Al, Be, Zn, Cr und die Alkalimetalle zurückbleiben. Verf. findet, daß Pozzi-Escot damit einen schweren prinzipiellen Fehler begeht, abgesehen von anderen Nachteilen, die Verf. des Näheren darlegt. ö. [R. 1486.]

**Bestimmung von Silber in Goldbarren.** (Eng. min. Journ. 87, 543 [1909].)

Man schmilzt 0,5 g in einem Porzellantiegel mit 1,5 g Cadmium unter einer Decke von Cyankalium während 5 Minuten. Nach dem Erkalten entfernt man das Cyankalium durch Waschen mit Wasser. Die Legierung übergießt man in einer Flasche mit 20 ccm Wasser, erhitzt zum Kochen und fügt innerhalb 1 Stunde allmählich 10 ccm Salpetersäure hinzu. Die Lösung wird auf 150 ccm verdünnt und mit einer eingestellten Lösung von Ammoniumsulfocyanat (1,6 g pro Liter) titriert.

Kaselitz. [R. 1403.]

**F. A. Gooch und F. B. Beyer.** Die elektrolytische Bestimmung von Blei und Mangan unter Anwendung des Filtertiegels. (Z. f. anorg. Chem. 61, 286—292. 15./2. 1909. New-Haven U. S. A.)

Verf. haben das früher<sup>1)</sup> beschriebene Verfahren der Verwendung des Filtertiegels in einer elektrolytischen Zelle bei Bestimmung von Kupfer auf Blei und Mangan, die als Dioxyde gefällt werden, ausgedehnt. In Ermangelung von rotierenden Motoren und teuren Platingeräten erlaubt diese Methode, verhältnismäßig schnelle und genaue Bestimmungen auszuführen. Für technische Einzelheiten, die durch Figuren erläutert werden, sei auf das Original verwiesen. Herrmann. [R. 1258.]

**T. E. Thorpe.** Über den Nachweis von weißem oder gewöhnlichem Phosphor in der Zündmasse von Zündhölzchen. (J. Chem. Soc. 95/96, 440 [1909].)

Der bekannte Nachweis von freiem Phosphor nach Mitscherlich ist nicht allgemein anwendbar; besonders bei der Anwesenheit von Phosphoresquifid. Eine Methode zum sicheren Nachweis von

freiem Phosphor beruht auf der Sublimation des Phosphors im Vakuum. Man trocknet einige Gramm der Zündmasse oder ein paar Hundert Zündköpfe im Exsiccator über Schwefelsäure in einer Kohlensäureatmosphäre. Das trockne Material wird in eine ca. 25 cm fassende Glaskugel, die man am Ende eines ca. 1,5 cm weiten und 20 cm langen Rohres geblasen hat, gebracht. Der Apparat wird mit CO<sub>2</sub> gefüllt, evakuiert und zugeschmolzen. Beim Erhitzen auf 40—60° während ein paar Stunden schlägt sich ev. vorhandener freier Phosphor als kristallinisches Sublimat an den kalten Teilen des Rohres nieder. Auf diese Weise können sehr geringe Mengen Phosphor erkannt werden.

Kaselitz. [R. 1404.]

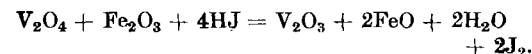
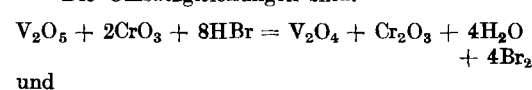
**H. Pellet.** Über die Bestimmung der Phosphorsäure durch Wägung des Ammoniumphosphormolybdats. (Ann. Chim. anal. appl. 14, 7.—11./1. 1909.)

Die Bestimmung der Phosphorsäure aus dem Gewicht des Ammoniumphosphormolybdatniederschlags ist recht genau, wenn man genau den Angaben folgt, welche Verf. schon vor 20 Jahren gemacht hat, nach welchen man reine Niederschläge erhält; die Resultate der Phosphorbestimmung in Düngemitteln, Böden usw. sind gut, wie auch kürzlich von Graffia u bestätigt wurde. Wenn es sich aber um die Bestimmung des Phosphors in Gußeisen, Eisen und Stahl handelt und um Bestimmungen, welche einen hohen Grad von Genauigkeit erfordern, erhält man nach der Methode von Chesa-neau (Rev. met. 1908, 237) absolut genaue Resultate. V. [R. 1382.]

**Graham Edgar.** Die jodometrische Bestimmung von Vanadinsäure, Chromsäure und Eisen nebeneinander. (Z. f. anorg. Chem. 61, 280—285. 15./2. 1909. New-Haven U. S. A.)

Verf. hat früher<sup>1)</sup> gezeigt, daß Vanadin- und Chromsäure nebeneinander nach einem Verfahren bestimmt werden können, das auf dem verschiedenen Reduktionsvermögen von Brom- und Jodwasserstoffsäure beruht. Das Verfahren ist nun auf die Bestimmung von drei Bestandteilen nebeneinander, Vanadinsäure, Chromsäure und Eisen ausgedehnt worden.

Die Umsatzgleichungen sind:



Bestimmt man dann noch einen Bestandteil für sich, so können aus den drei Gleichungen alle drei berechnet werden. Verf. benutzte für die dritte Gleichung die Bestimmung der Chromsäure nach einer Modifikation der Browningschen Verfahren, nach welchem die Lösung mit arseniger Säure reduziert, mit überschüssigem Jod oxydiert und dieses durch arsenige Säure zurücktitriert wird. Phosphorsäure wird dabei zugefügt, um das Eisen, das als Ferrihydroxyd die Erkennung des Umschlags stören würde, auszufällen. Zur Destillation diente eine sehr praktische, im Original abgebildete Pipette,

<sup>1)</sup> Z. f. anorg. Chem. 58, 65.

<sup>1)</sup> Z. f. anorg. Chem. 59, 74.

durch welche ein langsamer Wasserstoffstrom geleitet wurde. Angeführte Belegzahlen sprechen für die Brauchbarkeit des Verfahrens.

Herrmann. [R. 1257.]

**P. Lemaire. Eine neue Reaktion auf Uran- und Cadmiumsalze.** (Ann. Chim. anal. appl. 14, 6—7. 15./1. 1909.)

Die neue Reaktion beruht auf dem Verhalten von Uran- und Cadmiumsalzen gegen Thiosinamin in alkalischer Lösung. Man bereitet das Reagens, indem man eine 5%ige Thiosinaminlösung vorsichtig zu einer gewöhnlichen Seifenlauge im Verhältnis 5 : 100 hinzusetzt. Zu 3—4 ccm dieses Reagens gibt man 2—3 Tropfen der zu prüfenden Lösung und erhitzt unter Umschütteln zum Sieden; bei Gegenwart von Uran- oder Cadmiumsalzen entsteht ein gelber Niederschlag. Unter den gleichen Bedingungen entsteht durch Arsen, Blei, Wismut, Antimon, Kupfer, Silber, Quecksilber, Zinn, Chrom, Zink, Aluminium, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Erdalkalien und Alkalien kein gelber Niederschlag. V. [R. 1381.]

**H. N. McCoy und H. H. Bunzel. Die Geschwindigkeit der Oxydation von Uransalzlösungen durch den Luftsauerstoff und Bemerkungen über die volumetrische Uranbestimmung.** (J. Am. Chem. Soc. 31, 367—373. 1./3. 1909 [18./12. 1908]. Chicago.)

Im Verlaufe ihrer Untersuchungen über die Oxydationsgeschwindigkeit von Uransalzlösungen durch den Luftsauerstoff fanden die Verff., daß dieselbe sehr erheblich herabgemindert wird durch Vergrößerung der Acidität der Lösungen. In Anwendung dieser Versuchsergebnisse wird dann folgende Ausführungsform der volumetrischen Uranbestimmungsmethode empfohlen. 50 ccm der Uranylulfatlösung mit ca. 0,3 g Uran, 55 ccm Wasser und 20 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) gießt man auf 100 g reines Zink (2 cm lange Stückchen) und erhitzt bis nahe zum Sieden. In den ersten 2 bis 3 Minuten geht die Farbe der Lösung von Gelb in Grün über, und in 10 Minuten erscheint die Lösung hellbraun durch etwas dreiwertiges Salz. Nach 15 Minuten filtriert man die Lösung in eine Porzellanschale und wäscht das Zink mit kalter etwa dreifach normaler Schwefelsäure; schließlich verdünnt man zu ca. 300 ccm. Die Lösung, welche inzwischen eine seegrüne Farbe angenommen hat, wird dann mit  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung titriert. Unter diesen Bedingungen ist die Oxydationsgeschwindigkeit nur sehr klein. V. [R. 1385.]

**R. Ehrenfeld und A. Indra. Zur quantitativen Scheidung von Sulfaten und Fluoriden.** (Chem.-Ztg. 23, 375 u. 376. 6./4. 1909. Brünn.)

Schon vor vier Jahren hatte der eine der Verff. eine titrimetrische Methode zur Scheidung von Fluoriden mit Sulfaten ausgearbeitet. Seitdem gab Deußen eine Methode zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Schwefelsäure bekannt. Verff. sind der Ansicht, vom Prinzip der Reduktion des Sulfats neben dem Fluorid ausgehend, eine handlichere Trennung von Sulfaten und Fluoriden zeigen zu können. Die Substanz wird, im Rosetiegel mit der zehnfachen Menge Zinkstaub vermischte und mit einer Zinkstaubdecke bedeckt, eine halbe Stunde im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrome geglüht. Der Tiegel wird nach Erkalten in den Zersetzungskolben gebracht; es

werden einige Gramm eines Kieselsäure-Tonerdegemisches hinzugegeben, langsam erhitzt und einige Minuten gekocht unter dauernder Durchleitung von Kohlensäure. Ist der Schwefelwasserstoff ausgetrieben, so wird die Jodlösung mit einer überschüssigen Natriumthiosulfatlösung vereinigt und mit weiterer Jodlösung auf Stärkekblaufärbung zurücktitriert. In einer Tabelle sind die Ergebnisse zahlreicher Versuche zusammengefaßt, aus denen die vollkommene Bewährung der Methode erhellt.

ö. [R. 1484.]

**M. Emm. Pozzi-Escot. Analyse organischer Substanzen mittels Natriumsuperoxyd.** (Ann. chim. anal. appl. 14, 5—6. 15./1. 1909.)

Für die Bestimmung von Halogen, Schwefel usw. in organischen Substanzen mittels Natriumsuperoxyd empfiehlt der Verf. die Anwendung eines Tiegels mit durch Bajonettverschluß befestigtem Deckel. Der Deckel trägt ein Rohr von 3 mm Durchmesser und 7—8 cm Länge; 0,2 g Substanz werden sorgfältig mit 4—5 g Natriumperoxyd gemischt; dann wird der Tiegel geschlossen und langsam im Dreieck über kleiner Flamme erhitzt. Nach einigen Augenblicken tritt heftige Reaktion ein; der Tiegel wird zur Weißglut erhitzt. Nachdem der Tiegel etwas abgekühlt ist, wird er geöffnet und in viel Wasser geworfen; der Inhalt wird durch Erwärmen gelöst. In der Lösung werden Stickstoff, Schwefel, Halogene usw. in üblicher Weise bestimmt. V. [R. 1380.]

**F. Auerbach und W. Plüddemann. Über den Verlust an Formaldehyd bei der Desinfektion mit Autan.** (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 30, 196 bis 215. Januar 1909. Berlin.)

Die Verff. untersuchten eingehend die bei der Desinfektion mit Autan eintretenden Verluste und beschreiben die angewandten Methoden zur Untersuchung der Reaktionsprodukte. Von allgemeinem Interesse dürfte die Bestimmung von Formaldehyd und Ameisensäuren Salzen nebeneinander sein. Die Bestimmung der Ameisensäure erfolgte nach dem im vorstehenden Referate angegebenen Verfahren. Da aber Quecksilberchlorid auch von Formaldehyd, wenn auch langsamer, reduziert wird, so mußte der Formaldehyd vor Bestimmung der Ameisensäure entfernt werden. Unter gleichzeitiger quantitativer Bestimmung erreichten die Verff. dieses Ziel, indem sie den Formaldehyd nach der Wasserstoffsuperoxydmethode bestimmten. Dabei mußte aber, um die Bildung von Carbonat zu verhindern, Erwärmen vermieden, und dafür die Einwirkungszeit des Superoxyds auf  $1\frac{1}{2}$  Stunden ausgedehnt werden. Nach so erfolgter Bestimmung und Entfernung des Formaldehyds macht man die Lösung schwach alkalisch und beseitigt das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd durch Zusatz von reinem, frisch gefälltem Quecksilberoxyd. Darauf kann, ev. nach vorherigem Einengen der Lösung, die Bestimmung der Ameisensäure erfolgen. V. [R. 1379.]

**F. Auerbach und W. Plüddemann. Maßanalytische Bestimmung von Ameisensäure und ihren Salzen.** (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 30, 178—194. Januar 1909. Berlin.)

Die Verff. haben die Methode zur Bestimmung der Ameisensäure nach Portes und Ruyssen zu einem genauen und bequemen Verfahren ausgearbeitet. Es wurde festgestellt, daß die Reduktion

von Quecksilberchlorid durch Ameisensäure in schwach essigsaurer Lösung, bei Gegenwart reichlicher Mengen von Natriumacetat, unter zwei- stündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade, quantitativ verläuft. Bei der dann folgenden Rücktitration des überschüssigen Quecksilberchlorids mit Kaliumjodid beginnt die Ausscheidung von Quecksilberjodid schon eher, als die zur Doppelsalzbildung erforderliche Menge Quecksilberchloridlösung hinzugefügt ist. Bei Anwendung von stets der gleichen Menge Kaliumjodid ist die Abweichung von den stöchiometrischen Verhältnissen nur von dem Endvolumen der Lösung abhängig. Es konnte daher empirisch eine Korrektionsstabelle aufgestellt werden, welche die genaue Bestimmung von Quecksilberchlorid mit Kaliumjodid erlaubt. Die empirisch gefundenen Korrekturen stimmen befriedigend überein mit den aus einer Gleichung berechneten, welche auf Grund der Annahme eines teilweisen Zerfalls von Kaliumquecksilberjodid aufgestellt wurde.

Durch Beleganalysen von krystallisiertem Natriumformiat und von wässriger Ameisensäure wurde die Zuverlässigkeit des Verfahrens bestätigt.

Die Ausführung der Ameisensäurebestimmung geschieht dann folgendermaßen: Die neutralisierte, nicht zu verdünnte Lösung bringt man unter Zusatz von 3 g Natriumacetat in ein langhalsiges 100 cm-Kölbchen und fügt eine genau abgemessene Menge Quecksilberchloridlösung hinzu, und zwar so viel, als dem vermutlichen Ameisensäuregehalt entspricht, zuzüglich 20—70 mg (am besten 30—50 mg). Das Kölbchen, welches nicht ganz gefüllt sein darf, wird bis an den Hals in ein siedendes Wasserbad gestellt, zwei Stunden darin belassen, dann abgekühlt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Nach gutem Durchmischen filtriert man durch ein Faltenfilter, wobei die ersten Anteile des Filtrats verworfen werden. Das Filtrat füllt man in eine Bürette und titriert damit in 2 cm einer 1,25-normalen Kaliumjodidlösung — unter Vermeidung einer Verdünnung durch Spülwasser — bis zum ersten Auftreten einer rötlichen Trübung. Bei der Berechnung der Resultate ist die Korrektionsstabelle zu benutzen. V. [R. 1378.]

**A. Kleine. Neue Apparate zur Kohlenstoffbestimmung.** (Chem.-Ztg. 23, 376. 6./4. 1909.)

Es handelt sich erstens um einen Kohlenstoffkolben, der sich von dem bekannten Corleiskolben durch mehrere Verbesserungen unterscheidet, und zweitens um Natronkalkröhren. Um ein Befeuchten des Asbestpfropfens und des Natronkalkes durch das flüsig gewordene  $P_2O_5$  zu vermeiden, ist in den linken Schenkel der Röhre eine Glaswand mit drei Röhren eingeschmolzen. Auf diese wird der Asbestpfropfen und auf ihn das  $P_2O_5$  gelegt. Lieferung der Apparate durch Ströhlein & Co., Düsseldorf.

ö. [R. 1485.]

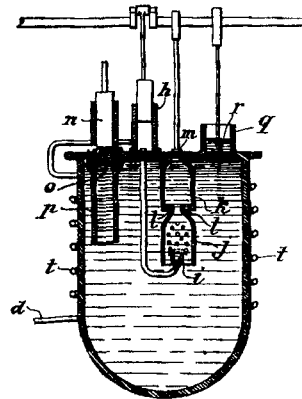
**C. von der Heide. Beschreibung einiger neuer Perforations- und Extraktionsapparate.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 17, 315—320. 15./3. [29./1.] 1909. Geisenheim.)

An Hand mehrerer Abbildungen werden ein abgeänderter P i p s cher Apparat zur Perforation mit Äther, ein Apparat zur Perforation mit spezifisch leichteren oder schwereren Flüssigkeiten und ein abgeänderter S o x h l e t scher Extraktionsapparat

zum Ausziehen beim Siedepunkte des Lösungsmittels beschrieben. C. Mai. [R. 1456.]

**Vorrichtung zum Analysieren von Gasen.** (Nr. 209 117. Kl. 42l. Vom 29./7. 1906 ab. Alfred Schlatter und Ludwig Deutsch in Budapest. Zusatz zum Patente 177 929. vom 20./12. 1904.)

**Patentansprüche:** 1. Vorrichtung zum Analysieren von Gasen nach Patent 177 929, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas durch eine besondere, ebenfalls mechanisch und stetig betriebene Pumpe angesaugt und zum Meßapparat befördert wird, zum Zwecke, die Pumpe des Meßapparates zu entlasten



und das Gas schneller zum Meßapparat zu befördern.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Anordnung eines Gasometers oder einer in die Außenluft mündenden Abzweigung in der Gasleitung, zum Zwecke, den Druck des zu analysierenden Gases konstant zu erhalten.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Anordnung von Schmierflüssigkeit unter dem Meßkolben, um ein Ansetzen von Kristallen der Absorptionsflüssigkeit zu verhindern.

4. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein besonderes Gasauslaßventil m und ein Ventil n zum Nachfüllen der Absorptionsflüssigkeit angeordnet ist. Kn. [R. 1660.]

## 1. 6. Physiologische Chemie.

**Emil Abderhalden. Studien über den Eiweißstoffwechsel.** (Z. physiol. Chem. 59, 177—193. 3./4. [8./3.] 1909. Physiol. Institut der tierärztl. Hochschule, Berlin.)

Verf. versuchte festzustellen, ob die Versuche von V o i t, nach welchen die N-Ausscheidung in den ersten Hungertagen von der Menge des vorher verfütterten Eiweißes abhängig ist, nur eine Erklärung im Sinne von „zirkulierendem“ Eiweiß (d. h., daß das aufgestapelte Eiweiß rasch ausgeschieden wird — oder daß das Nahrungseiweiß eine andere Stellung einnimmt als das Organeiweiß) zulassen. Es ergab sich, daß durch reichliche Wasserzufuhr am letzten Fütterungstage so viel N ausgeschwemmt werden kann, daß am ersten Hungertage keine vermehrte N-Ausscheidung hervortritt. Im gewissen Sinne retiniert auch das hungernde

Tier Stickstoff; reichliche Wasserzufuhr schwemmt diesen Anteil aus. Der ausgeschwemmte N kann vorläufig nicht ohne weiteres auf eben zerfallenes Eiweiß bezogen werden. Die Resultate zeigen jedenfalls, daß N-Bilanz und Eiweißbilanz durchaus nicht direkt ineinander zu greifen brauchen.

K. Kautzsch. [R. 1468.]

**Emil Abderhalden, Emil Meßner und Heinrich Windrath. Weiterer Beitrag zur Frage nach der Verwertung von tief abgebautem Eiweiß im tierischen Organismus. IX. Mitteilung.** (Z. Physiol. Chem. 59, 35—42. 13./3. [21./1.] 1909. Physiol. Inst. der Tierärztl. Hochschule, Berlin.)

In Bestätigung früher erhaltener Resultate konnte weiterhin durch Verfütterung von tief abgebautem Fleisch unter Zugabe von Fett und Kohlehydraten bei Hunden nicht nur N-Gleichgewicht, sondern auch N-Ansatz bewirkt werden. Das gleiche Ergebnis wurde auch bei Verfütterung von verdaulichem Fleisch und Fett erzielt. — Das Fleisch war durch sukzessive Einwirkung von Magensaft, Pankreassaft und Darmsaft abgebaut worden. Solche tief abgebauten Produkte werden vom Hunde besser vertragen als weniger weit abgebautes Eiweiß, das leicht Erbrechen und Durchfall erzeugt.

K. Kautzsch. [R. 1314.]

**E. Winterstein und Alb. Küng. Beiträge zur Kenntnis der Homologen des Arginins.** (Z. physiol. Chem. 59, 141—164. 3./4. [4./3.] 1909. Agrikult.-chem. Labor. des Eidgenöss. Polytechnikums in Zürich.)

In der Annahme, daß neben den bisher bekannten Eiweißspaltungskörpern noch andere homologe oder isomere Abbauprodukte vorhanden sind, versuchten Verf., solche auf synthetischem Wege zu erhalten, um dann durch ihre nähere Charakterisierung die Auffindung dieser Körper unter den Spaltungsprodukten zu erleichtern. — Die Versuche führten zu folgenden Ergebnissen. Beim Erhitzen von  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat entsteht unter gewissen Bedingungen der Hauptmenge nach Isoserin und nicht die erwartete  $\alpha$ - $\beta$ -Diaminpropionsäure. Bei Einwirkung von  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure auf Guanidincarbonat entsteht in der Wärme neben Guanidinbromhydrat eine amorphe, stickstoffhaltige Substanz. Bei Kondensation von Cyanamid mit  $\alpha$ - $\beta$ -Diaminopropionsäure bildet sich ein niederes Homologes des Arginins, die  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -guanidinpropionsäure. Daneben entstehen Dicyandiamid und andere, nicht krystallisierbare stark basische Stoffe, welche, wie das Arginin durch  $\text{AgNO}_3$  und Baryt fällbar sind. Aus dem Reaktionsgemisch von Lysin mit Cyanamid konnten durch erwähnte Agenzien ebenfalls fällbare Körper gewonnen werden, die jedoch noch nicht bestimmt sind. Die Kondensation von Cyanamid mit den Homologen des Ornithins, mit der  $\alpha$ ,  $\beta$ -Diaminopropionsäure und der  $\alpha$ - $\epsilon$ -Diaminocaprinsäure verläuft nicht so glatt wie bei der  $\alpha$ - $\beta$ -Diaminovaleriansäure. — Das erwähnte Cyanamid läßt sich aus Thioharnstoff durch Schütteln mit feuchtem Quecksilberoxyd in ätherischer Suspension in guter Ausbeute erhalten.

K. Kautzsch. [R. 1464.]

**Ant. Hamsik. Reversible Wirkung der Darmlipase.** (Z. physiol. Chem. 59, 1—12. 13./3. [14./1.]

1909. Mediz.-chem. Instit. der K. K. böhm. Universität Prag.)

Die zu den synthetisierenden Versuchen von Ölsäure und Glycerin benutzte Darmlipase wurde wie folgt präpariert. Dem aufgeschnittenen mit Wasser gewaschenen Darm wurde die Schleimhaut abgeschabt, dann wurde dieselbe mit Alkohol und Äther behandelt, bei Zimmertemperatur getrocknet und hierauf zerrieben und durchgeseiht. Das aus der Dünndarmschleimhaut vom Schwein, Pferd und Schaf dargestellte Fermentpulver besaß die Fähigkeit, Ölsäure und Glycerin zu synthetisieren. Das Präparat vom Schwein erzeugte die reichlichste Fettbildung (bis 28% synthetisierte Säure); sie war jedoch noch bedeutend geringer als die durch Pankreasfettpulver bewirkte, bis 40%). Die Dünndarmpräparate des Hundes und des Rindes zeigten unter gleicher Versuchsanordnung keine synthetisierende Wirkung. Während Pankreaspulver und Leberpulver vom Rind Synthese bewirkte, ergab Pankreaspulver vom Hund kein positives Resultat.

K. Kautzsch. [R. 1324.]

**E. Vahlen. Über die Einwirkung bisher unbekannter Bestandteile des Pankreas auf den Zuckerabbau. I. Mitteilung.** (Z. physiol. Chem. 59, 194—222. 3./4. [10./3.] 1909. Pharmakolog. Institut zu Halle a. S.)

Versuche zur Feststellung des Einflusses von Pankreasbestandteilen auf Zuckerlösungen haben kein Resultat für eine spezifische, nur dem Pankreas zukommende Wirkung ergeben. Verf. glaubt nun, daß der den Pankreasdiabetes hervorrufoende Pankreasbestandteil selbst Zucker nicht zersetzen, aber eine katalytische Zersetzung erheblich beschleunigen könne. Es gelang, aus Pankreas ein Produkt zu isolieren, das Zucker selbst nicht (unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung) zerlegte, aber die Alkoholgärung in erheblichem Grade beschleunigte. Durch weitere Untersuchungen konnte dieses Produkt in zwei Stoffe von entgegengesetzter Wirkung, in einen positiven und negativen Katalysator, zerlegt werden. Die Versuche mittels Zuckerhefemischung zeigten, daß diese zwei Körper in gewisser Konzentration die alkoholische Gärung (gemessen durch  $\text{CO}_2$ -Entwicklung) in erheblichem Maße zu beeinflussen vermögen. Versuche mit Zymen (ein abgetötetes Hefepreparat mit Gärvermögen) ergaben, daß der Pankreassaft den katalytischen Vorgang der alkoholischen Gärung beschleunigt. — Zur weiteren Prüfung des positiven Pankreaskatalysators wurden ferner Versuche an Kaninchen, die durch Phloridzininjektionen in Glykosurie versetzt waren, ausgeführt. Eingabe des Pankreasstoffes bewirkte eine merkliche Herabsetzung der Zuckerausscheidung. Analoge Versuche an Kaninchen mit Adrenalinglykosurie ergaben das gleiche Resultat; allerdings zeigte ein Versuch auch eine Verminderung des Zuckergehaltes des Harns bei gleichbleibender Adrenalin-dosis ohne Eingabe von Pankreaspräparat. — Verf. erörtert schließlich noch verschiedene auf dem Gebiete der Glykolyse geäußerte Meinungen. — Die profuse Zuckerausscheidung nach Phloridzin scheint ihm kaum durch die Nierenwirkung erklärbar zu sein.

K. Kautzsch. [R. 1469.]

**E. Abderhalden und Florentin Medigreceanu. Beitrag zur Kenntnis des Oxyhämoglobins verschiedener Tierarten. I. Mitteilung.** (Z. physiol.

Chem. 59, 165—169. 3./4. [4./3.] 1909. Physiol. Institut. der Tierärztl. Hochschule, Berlin.) Der hohe Gehalt des Oxyhämoglobins an Histidin scheint eine Eigentümlichkeit aller Hämoglobinarten darzustellen; er beschränkt sich nicht nur auf das Oxyhämoglobin der kernlos gewordenen roten Blutkörperchen der Säugetiere, welche Vermutung bei Betrachtung der Beziehungen des Histidins zur Gruppe der Nucleinsäuren, d. h. zu den Kernsubstanzen, nahe lag. — In 100 g bei 100° getrockneten roten Blutkörperchen aus Pferdeblut wurden 5,3 g, beim Huhn 2,5 g und in Entenblutkörperchen 2,5 g Histidin gefunden. 506 g rote Blutkörperchen der Gans (ungetrocknet) ergaben 3,62 g Histidin. — Verff. versuchten ferner möglichst phosphorfreie Oxyhämoglobinkristalle aus Oxyhämoglobin aus Gänseblut (nach der alten Hoppe-Seyler'schen Methode) zu gewinnen. Ein besonders gereinigtes Präparat wies nur noch 0,0059% P auf. Es scheint demnach (in Übereinstimmung mit dem von J. Inoko gemachten Befund) dem Oxyhämoglobin aus Gänseblut ein Gehalt an Phosphor nicht zuzukommen. — Dem Original sind Abbildungen der Oxyhämoglobinkristalle beigegeben. K. Kautzsch. [R. 1465.]

C. J. C. van Hoogenhuyze und H. Verploegh. Über den Einfluß von Sauerstoffarmut auf die Kreatininausscheidung. (Z. physiol. Chem. 59, 101 bis 111. 13./3. [5./2.] 1908. Physiologisches Labor. der Universität Utrecht.)

Verff. konnten feststellen, daß, wenn die Gelegenheit zur Oxydation bei einem gesunden Menschen, bei welchem die anhydrierende Funktion ungestört ist, vermindert wird, die Ausscheidung des Kreatinins zunimmt, während bei größerer Sauerstoffzufuhr weniger Kreatinin ausgeschieden wird, was auf Zersetzung von Kreatin hindeutet. Die Selbstversuche wurden einerseits in Bergeshöhe von 2900 m über Meer und noch höher ausgeführt und andererseits nach Inhalation von (fast) reinem Sauerstoff. Verff. glauben nun, die Folin'sche Auffassung über Kreatinstoffwechsel wohl annehmen und wie folgt erweitern zu können: Die Menge des Kreatinins, die durch die Nieren entfernt wird, ist abhängig zu denken 1. von der Bildung des Kreatins bei dem Eiweißverbrauche in den Geweben, 2. von der Spaltung und Oxydation von Kreatin, 3. von der anhydrierenden Wirkung. — Schließlich heben H. und V. noch hervor, daß die von Lefmann (Z. physiol. Chem. 57, 476; diese Z. 21, 116 [1908]) ausgeführten Untersuchungen, nach, denen per os oder parenteral zugeführtes Kreatin nie in Kreatinin umgewandelt werden soll, im gegenteiligen Sinne auszulegen sind. K. Kautzsch. [R. 1326.]

Emil Abderhalden und Friedrich Thies. Weitere Studien über das physiologische Verhalten von l-, d- und dl-Suprarenin. II. Mitteilung. (Z. physiol. Chem. 59, 22—28. 13./3. [21./1.] 1909. Physiol. Institut. der tierärztl. Hochschule, Berlin.)

d-Suprarenin bewirkt in Mengen, bei denen l-Suprarenin eine ausgesprochene Pupillenerweiterung am Froschauge herbeiführt, keine oder nur geringfügige Erweiterung der Pupille; dl-Suprarenin wirkt seinem Gehalte an l-Suprarenin entsprechend. — Analoge Wirkungseffekte wurden ferner bei Verfolgung des Zuckerstoffwechsels beim Kaninchen erhalten.

d-Suprarenin ruft in Dosen, die bei Anwendung von l-Suprarenin Glucosurie bewirken, keine Zuckerausscheidung hervor; dl-Suprarenin wirkt entsprechend seinem Gehalte an l-Verbindung. — Zweifelloso besitzt auch die Substanz, auf die das Suprarenin einwirkt, Gruppen von ganz spezifischem Aufbau. Es liegen also analoge Verhältnisse vor, wie bei den Fermentwirkungen. — Das Substrat, auf das das Suprarenin eingestellt ist, liegt jedenfalls im Nervensystem, und zwar in den Sympathicusfasern oder in den von ihnen innervierten Zellen.

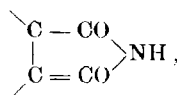
K. Kautzsch. [R. 1330.]

Emil Abderhalden und Slavu. Weitere Studien über das physiologische Verhalten von l-, d- und dl-Suprarenin. III. Mitteilung. (Z. physiol. Chem. 59, 129—137. 3./4. [3./3.] 1909. Physiol. Institut. der Tierärztl. Hochschule Berlin.)

Verff. konnten durch weitere Versuche (siehe vorstehendes Referat) die verschiedene Wirkung der einzelnen Formen des Suprarenins feststellen. Die Prüfung des Einflusses von l-, d- und dl-Suprarenin auf die Pigmentzellen der Haut des Frosches ergab, daß nur l- und dl-Suprarenin eine ausgesprochene Kontraktion der Pigmentzellen hervorrufen. Versuche an Mäusen: Injektionen von d-Suprarenin in Dosen (ca. 0,1 mg), die bei Verwendung von l-Suprarenin, nachdem die Körpertemperatur bis 20° und noch tiefer gesunken ist, rasch und sicher zum Tode führen, bewirken nur eine geringe Senkung der Temperatur; die Versuchstiere erholen sich selbst nach recht großen Dosen von d-Suprarenin. dl-Suprarenin wirkt entsprechend der Menge der angewandten l-Komponente. Mit Hilfe von d-Suprarenin (vorherige Injektion) läßt sich eine bedeutende Resistenz gegen l-Suprarenin herbeiführen. K. Kautzsch. [R. 1462.]

William Küster. Beiträge zur Kenntnis der Gallenfarbstoffe. Über Bilirubin, Biliverdin und ihre Spaltungsprodukte. (Z. physiol. Chem. 59, 63 bis 95. 13./3. [1./2.] 1909. Chem. Institut. der K. tierärztl. Hochschule in Stuttgart.)

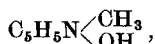
Das Bilirubin existiert jedenfalls mindestens in zwei Modifikationen, einer leicht- und einer schwerlöslichen, höchstwahrscheinlich polymeren Form. Die aus der Analyse abgeleitete Formel wird verdoppelt als  $C_{42}H_{36}O_6N_4$  diskutiert. Das als zweibasische schwache Säure aufzufassende Bilirubin vermag der Analyse nach durch Ca zwei Wasserstoffatome, durch Ag aber vier zu ersetzen. Unter bestimmten Bedingungen entsteht aus Bilirubin ein grüner, alkohollöslicher Farbstoff, Biliverdin ( $C_{46}H_{48}O_4N_2$ ), während bereits durch Einwirkung überschüssigen Alkalicarbonats bei Luftzutritt, beim Erwärmen mit Lauge, insbesondere bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, rasch aus Bilirubin reichlich Hämatinsäure gebildet wird. Der durch eine erste Oxydation erhaltene grüne Farbstoff wird auch in saurer Lösung durch Chromsäure rasch zerlegt, und zwar entstehen bis zu 40% ätherlösliche Rohsäuren, wie sie auch, allerdings in größerer Menge, das Hämatin liefert. — In Vergleich mit Eigenschaften des Indigos und seiner Derivate, in Hinsicht auf die Atomgruppierung in der Hämatinsäure



die vielleicht mit der in Isatin und im Phthalonsäureimid verglichen werden kann, bei Vergleichung der Hämopyrrole mit der zweiten Komponente der Pyrrolblaus, dem Pyrrol, und ferner des Bilirubins und Biliverdins selbst mit dem sich ebenfalls um 1 O unterscheidenden Pyrrolblau A und B, glaubt Verf. die Frage anregen zu dürfen, ob nicht das Bilirubin der Gruppe der indigoiden Farbstoffe unterzuordnen sei. *K. Kautsch.* [R. 1325.]

**Emil Abderhalden, Carl Brahm und Alfred Schittenhelm.** Vergleichende Studien über den Stoffwechsel verschiedener Tierarten. I. Mitteilung. (Z. physiol. Chem. **59**, 32—34. 13./3. [21./1.] 1909. Physiol. Institut. d. tierärztl. Hochschule, Berlin.)

Verff. wollen typische, in den Geweben verlaufende chemische Umsetzungen ganz bestimmter Art bei verschiedenen Tieresppezies untersuchen und den Einfluß der Ernährung auf solche gut charakterisierbare Produkte verfolgen. — Pyridin, als essig- oder salzsaures Salz in Wasser gelöst, Hunden eingegeben, wurde im Harn, wie bereits H i s gefunden hat, als Methylpyridylammoniumhydroxyd



ausgeschieden (als Platindoppelsalz isoliert). Der gleiche Versuch am Kaninchen ausgeführt, ergab stets unverändertes Pyridin. Gleichzeitige Zugabe von Theobromin, zwecks Einführung von abspaltbaren Methylgruppen, bewirkte keine Änderung dieses Resultates. — Hodenbrei von Hunden und Kaninchen und Ovarienbrei bei 37° mit Pyridin zusammengebracht, ergaben ebenfalls unverändertes Pyridin zurück. (Nach H o f m e i s t e r kommt den Hoden bei Überführung des Pyridins in Methylderivate eine wichtige Rolle zu.)

*K. Kautsch.* [R. 1331.]

**Emil Abderhalden und Casimir Funk.** Nachtrag zu: „Die Schwefelbestimmung im Urin.“ (Z. physiol. Chem. **59**, 121. 13./3. [19./2.] 1909.)

In bezug auf ihre Mitteilung über ein modifiziertes P r i n g s h e i m s c h e s Verfahren zur Schwefelbestimmung im Urin (diese Z. **22**, 544 [1909]) verweisen Verff. auf die G. M o d r a k o w s k i s c h e Arbeit (Z. physiol. Chem. **38**, 562 [1903]), in der ebenfalls eine vereinfachte Methode zur Schwefelbestimmung im Harn angegeben wird, mit der Bemerkung, daß jedoch ihr Verfahren diesem vorzuziehen sein dürfte. — Ferner wird auf die von A. K o n s c h e g g (P f l ü g e r s Archiv **123**, 274 [1908]) modifizierte S c h u l z e s c h e Methode der Urin-Schwefelbestimmung aufmerksam gemacht.

*K. Kautsch.* [R. 1316.]

**Emil Abderhalden und Markus Guggenheim.** Beitrag zum Nachweis des Glykokolls. (Z. physiol. Chem. **59**, 29—31. 13./3. [21./1.] 1909. Physiol. Institut. d. tierärztl. Hochschule, Berlin.) Verff. stellten fest, daß das Glykokoll nach mehr-tägiger Einwirkung von 5%igem Alkali (bei 37°) sich dem Nachweis durch  $\beta$ -Naphthalinsulfocchlorid nicht entzieht, und daß auch irgend eine Veränderung der genannten Aminosäure unter den von H i r s c h s t e i n (Ar. f. experim. Patholog. u. Pharmak. **59**, 401 [1908]) angegebenen Bedingungen nicht nachweisbar ist. — Ganz reines Glykokoll kann man selbst mit 33%igem Alkali kochen, ohne

daß Ammoniak entweicht; dasselbe Resultat ergab sich auch bei längerem Stehen (bis 8 Tage) von Glykokoll in 1—33%iger Alkalilösung im Brutraume.

*K. Kautsch.* [R. 1332.]

**E. Winterstein und Alb. Küng.** Über das Auftreten von p-Oxyphenyläthylamin im Emmentaler Käse. IV. Mitteilung. Über die Bestandteile des Emmentaler Käses. (Z. physiol. Chem. **59**, 138—140. 3./4. [4./3.] 1909. Agrikult.-chem. Labor. des Eidgenöss. Polytechnikums in Zürich.)

Die Menge des Tyrosins in manchem reifen Emmentaler Käse ist im Verhältnis zur Menge des zersetzten Paracaseins eine recht geringe. Verff. konnten nun feststellen, daß im reifen abnormen Emmentaler Käse kleine Mengen von p-Oxyphenyläthylamin (welche in die Lysinfraktion gelangen) vorkommen. Die Bildung dieser Base dürfte auf eine durch Bakterien bewirkte Abspaltung von Kohlensäure aus dem Tyrosin zurückzuführen sein.

*K. Kautsch.* [R. 1463.]

**Emil Abderhalden und W. Völitz.** Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung und der Natur der Hüllen der Milchkügelchen. (Z. physiol. Chem. **59**, 13—18. 13./3. [14./1.] 1909. Physiol. Institut. d. tierärztl. Hochschule u. zootechnisches Institut. d. landwirtschaftl. Hochschule, Berlin.)

Die Hüllen der Milchkügelchen scheinen keineswegs immer dieselbe Zusammensetzung zu zeigen. Die nach der von C. L e h m a n n vorgeschlagenen Methode isolierte Hüllen verschiedener Milchproben (sämtlich Kuhmilch) ergaben gereinigt und getrocknet z. B. Zahlen für Asche, die zwischen 4,67 und 45,28%, für P, die zwischen 0,18 und 0,57% schwankten und für N auf 100 g organische Substanz berechnet, solche, die zwischen 7,20 und 12,01% differierten. Die Untersuchung auf die Eiweißstoffe durch Feststellung der Menge von Spaltprodukten (Tyrosin, Glutaminsäure, Glykokoll (0,5%), Alanin, Leucin, Phenylalanin und Asparaginsäure) zeigte, daß es zweifelhaft ist, ob Casein am Aufbau der Kügelchen beteiligt ist, daß dagegen mindestens ein Protein vorhanden sein muß, das im Gegensatz zum Casein und zum Milchalbumin G l y k o k o l l aufweist. Es erscheint fraglich, ob diese sog. Hüllen überhaupt wohl differenzierte Körper darstellen.

*K. Kautsch.* [R. 1329.]

**Emil Abderhalden und H. R. Dean.** Studien über die Bildung der Selds. (Z. Physiol. Chem. **59**, 170—173. 3./4. [5./3.] 1909. Physiol. Institut. der Tierärztl. Hochschule, Berlin.)

Verff. verfolgten die Frage, ob die Seidenraupe das zur Bildung der Seide dienende Material im Moment des Spinnens des Kokons bereits fertig vorrätig enthält, oder aber ob ein weitgehender Umbau der Bildung des Seidenfadens vorausgeht, oder ob eine Neubildung von Aminosäuren im Organismus stattfindet. Da eine Isolierung der Spinnndrüsen und ihres Inhaltes kaum durchführbar war, wurden die ganzen Raupen — von Bombyx mori — verarbeitet. Eine Vergleichung der gefundenen Mengen Monoaminosäuren der Raupen mit den Werten für die eben ausgeschlüpften Schmetterlinge (vgl. nächstes. Ref.) ergibt, daß die Raupen im Momente, in dem sie den Seidenfaden abzugeben beginnen, in ihrem Körper auffallend große Vorräte an denjenigen Monoamido-säuren haben, die am Aufbau der Seide beteiligt



sind (Glykokoll 10,2%, Alanin 8,7%, Tyrosin 4,3%; den Gehalt der anderen Aminosäuren vgl. im Original). Es ist jedenfalls anzunehmen, daß die Drüsenzellen die von ihnen aufgenommenen Proteine umbauen. *K. Kautsch.* [R. 1466.]

**Emil Abderhalden und Wolfgang Weichardt. Die Monoaminosäuren des Körpers des Seidenspinners.** (Z. physiol. Chem. **59**, 174—176. 3./4. [5./3.] 1909. Physiol. Institut. der Tierärztl. Hochschule, Berlin.)

Die sofort nach dem Ausschlüpfen aus den Kokons untersuchten Schmetterlinge ergaben: 3,5% Glykokoll, 3,2% Alanin, 1,7% Valin, 8,5% Leucin, 2,7% Asparaginsäure, 5,7% Glutaminsäure, 2,7% Phenylalanin, 1,6% Tyrosin und 4% Prolin. Eine Vergleichung mit den Hydrolysergebnissen der Seidenraupe (vgl. vorheriges Ref.) zeigt, daß die Schmetterlinge, wie zu erwarten war, auch chemisch als Raupen minus Kokon aufzufassen sind, d. h., daß die Raupen im Momente des Einpuppens bereits große Vorräte an Glykokoll, Alanin und Tyrosin angehäuft haben. *K. Kautsch.* [R. 1467.]

**R. O. Herzog und A. Meier. Über Oxydation durch Schimmelpilze. II. Mitteilung.** (Z. physiol. Chem. **59**, 57—62. 13./3. [28./1.] 1909. Chem. Institut. d. Techn. Hochschule zu Karlsruhe.)

Wie früher gezeigt worden ist, beruht die biologische Spaltungsmethode auf Oxydation, die auch durch getötete Pilze bewirkt werden kann. Außer Chemikalien bedient sich Verff. zur Abtötung nun auch der Einwirkung von Kälte (flüssiger Luft), wodurch jedenfalls eine Abtötung des Pilzmycels vor sich gegangen war, während die Sporen entwicklungsfähig geblieben waren. — Ferner zeigten Verff., daß die verschiedenen Antipoden von Oxyssäuren, Weinsäuren, Milchsäuren, Mandelsäuren — verschieden schnell durch getötete Pilzkulturen verbrannt werden (gemessen durch die produzierte  $\text{CO}_2$  und durch Titration), und daß Oxyssäuren ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom, wie Mesoweinsäure und Glykolsäure, so gut wie nicht angegriffen werden. Versuche, den Chemismus der Oxydation aufzuklären, blieben erfolglos. Es läßt sich jedenfalls auch in Anlehnung an die von *Bredig* und *Fajans* geäußerten Ansichten schließen, daß es sich bei den mehr oder weniger bevorzugten Oxydationsvorgängen nur um verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten, mit denen die Substrate von den Agenzien des Organismus angegriffen werden, handelt. Das oxydierende Prinzip dürfte etwa mit dem nicht bindenden Namen Acidoxydase belegt werden. *K. Kautsch.* [R. 1327.]

**L. Borchardt. Fäulnisversuche mit Glutamin- und Asparaginsäure.** (Z. physiol. Chem. **59**, 69—100. 13./3. [1./2.] 1909. Institut. f. mediz. Chem. u. experiment. Pharmakologie zu Königsberg.)

Bei der Fäulnis der im Eiweißmolekül vertretenen Dicarbonsäuren, der Glutaminsäure und Asparaginsäure (die zu den Versuchen in Wasser gelöst, mit Soda alkalisch gemacht und dann nach Versetzen mit einigen Flocken faulender Leber 4 oder 5 Wochen im Brutschrank belassen wurden), entstehen die Fettsäuren der nächst niederen Stufe, und zwar aus der Glutaminsäure anscheinend direkt unter gleichzeitiger Desamidierung und  $\text{CO}_2$ -Abspaltung Buttersäure (welche bei analogen Versuchen auch *Brasch* und *Neuberg* fanden), aus der Asparaginsäure

wahrscheinlich zunächst unter  $\text{NH}_2$ -Abspaltung Bernsteinsäure und schließlich unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung Propionsäure. Außer Ammoniak konnten bei der Fäulnis keine flüchtigen Basen nachgewiesen werden. *K. Kautsch.* [R. 1328.]

**R. O. Herzog und A. Polotzky. Über Citronensäuregärung.** (Z. physiol. Chem. **59**, 125—128. 3./4. [25./2.] 1909. Chem. Institut der Techn. Hochschule zu Karlsruhe.)

In Anschluß an die Arbeit: „Bildung von Citronensäure durch Citromyces“ (*H. Wüstenfeld*, Inaugur.-Diss., Berlin 1908), berichten Verff. über einige analoge Versuche, die sie mittels selbst isolierten Pilzen ausgeführt haben. Auch sie konnten feststellen, daß die Produktion an Citronensäure nicht im Verhältnis zur Bildung des Mycels oder der Sporen steht, daß die Ausbeute an Citronensäure mit der Form der Kulturgefäße zusammenhängt, und das zweifelhafte Resultat, das die mit Aceton behandelten Pilze bei Gärversuchen ergaben. — Bei Benutzung von Dextrose ergab sich das Maximum (bis 28,1%) der Citronensäurebildung bei einer Dextrose-Nährlösung von 5—10%. Es zeigte sich ferner eine deutliche Abhängigkeit von der Konfiguration des Substrates. Versuche mit Alkoholen und verschiedenen Ketonen (Aceton, Acetophenon) ließen wohl ein Wachstum der Kulturen erkennen, aber keine Säurebildung (höchstens in geringen Mengen). Auch mehrere Versuche mittels Ammoniumsalzen von Säuren lieferten ein negatives Resultat, nur maleinsaures Ammonium bewirkte erhebliche Produktion einer noch nicht identifizierten Säure. *K. Kautsch.* [R. 1461.]

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

**C. Cario. Ölschäden an Dampfkesseln.** (Z. f. Dampfk. Betr. **32**, 125—126. 26./3. 1909.)

Verf. bespricht an Hand eines besonders charakteristischen Falles die Wirkungen selbst sehr geringer Mengen von Öl im Dampfkessel. Nachdem sich an den Kesseln einer Zuckerfabrik — Siederohrkessel mit je zwei Unterkesseln mit Unterfeuerung — Beulen an den Feuerplatten der Unterkessel gezeigt hatten, die durch Pressen wieder beseitigt worden waren, fanden sich nach der folgenden Kampagne bei genauer Prüfung mittels Lineal wellenförmige Vertiefungen im Blech in Tiefe von 2 bis 3 mm bei 350—1200 mm Wellenlänge, welche sich bei wiederaufgenommenem Betrieb derart aufbauchten, daß der Betrieb unterbrochen werden mußte. Die Erscheinung war durchweg da am stärksten, wo die stärkste Zugwirkung vorhanden war. Ein Bezug von Kesselstein in Stärke von 1,5 mm zeigte an diesen Stellen 11,3% Ölgehalt, durch dessen isolierende Wirkung diese Wärmestauung eingetreten war, während ein Teil des Öls schon verharzt und verkohlt und durch die Biegung des Bleches abgeblättert war. Öl allein scheint minder gefährlich zu wirken als in Verbindung mit Kesselstein, dessen sog. kritische Fettigkeit andererseits natürlich um so eher eintritt, je geringer seine Menge ist, nebenbei aber auch von seiner minera-

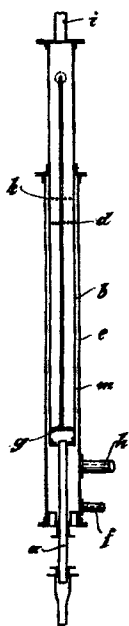
lischen Beschaffenheit abhängig ist. Auf den Feuerplatten ist der Ölbezug im verharzten Zustand äußerst hart und schwer erkennbar und nur durch Abbrennen oder Abscheuern mittels Sandstein zu beseitigen, während er im übrigen Kessel meist durch Abwaschen mit Petroleum entfernt werden kann. Verf. empfiehlt zwar Ölabscheider, warnt aber vor Selbsttäuschungen, da stets Reste zurückbleiben, größer als nötig, um gefährliche Wirkungen zu erzeugen. Betriebsweise, Zusammensetzung des Kesselsteins, Form des Kessels u. a. spielen dabei eine wesentliche Rolle mit; bei Heizröhrenkesseln sind namentlich die Rohrböden besonders gefährdet. Unter Umständen sind die geringsten Bestandteile von Öl im Speisewasser verhängnisvoll.

Fw. [R. 1458.]

**Verfahren zum Destillieren, Verdampfen, Anwärmen oder Abkühlen von Flüssigkeiten.** (Nr. 209 156. Kl. 12a. Vom 16./4. 1907 ab. Otto Brücke in Hochspeyer [Pfalz].)

**Patentspruch:** Verfahren zum Destillieren, Verdampfen, Anwärmen oder Abkühlen von Flüssigkeiten unter Verwendung von ineinandersteckenden Rohrsäulen, die vom Verdampf- oder Kühlmittel direkt durchströmt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnde Flüssigkeit während ihres Ansteigens in einen Raum eine Vor-

behandlung durch das in gleicher Richtung hindurchgetriebene Verdampf- oder Kühlmittel erfährt, um dann an der höchsten Stelle durch einen Überlauf an der Wand des anderen Raumes in dünner Schicht wieder herabzulaufen, wobei sie einer Nachbehandlung durch das jetzt entgegenströmende Verdampf- oder Kühlmittel unterworfen wird. —



Die Flüssigkeit tritt durch das Rohr a in den Körper b ein, gelangt durch den Überlauf d in den Zwischenraum zwischen den Körpern b und e und tritt durch f aus. Das Verdampf- oder Kühlmittel tritt teilweise durch die Brause g und teilweise durch das Rohr h ein. Die Abgase aus dem inneren Rohr entweichen durch den Anschluß i, diejenigen aus dem Ringraum zwischen den beiden Rohren durch die Öffnungen k und dann ebenfalls durch den Anschluß i. Außerdem sind in der Patentschrift noch einige andere Ausführungsformen geeigneter Vor-

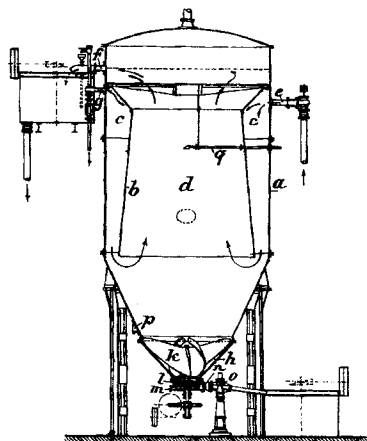
richtungen beschrieben. Das Verfahren hat den Vorzug, daß die Flüssigkeit mit dem Verdampf- oder Kühlmittel in sehr innige Berührung kommt, und daß infolge der zweimaligen Ausnutzung der Flüssigkeitsweglänge verhältnismäßig niedrige Apparate benutzt werden können. Das Verfahren soll insbesondere in der Fett- und Ölindustrie zum Abdestillieren von Fettsäuren, ätherischen Ölen u. dgl. benutzt werden.

Kn. [R. 1590.]

**Stetig arbeitendes Absetzgefäß für Lösungen, insbesondere Zuckersäfte.** (Nr. 208 736. Kl. 89c. Vom 25./9. 1908 ab. Fritz Tiemann in Berlin.)

**Patentsprüche:** 1. Stetig arbeitendes Absetzgefäß für Lösungen, insbesondere für Zuckersäfte, das durch einen Einsatz in einen äußeren und einen inneren Raum geteilt ist, dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Erreichung eines stärkeren Druckes mittels einer höheren Flüssigkeitssäule und dadurch bewirkter Verdichtung der nach oben steigenden Verunreinigungen der mit dem inneren Raume in Verbindung stehende Abgangsstutzen f für die gereinigte Lösung höher liegt, als der an dem äußeren Raum angeordnete Eingangsstutzen e für die zu reinigende Lösung. —

2. Absetzgefäß nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der zur Aufnahme der sich am Boden des Gefäßes absetzenden Niederschläge dienende Raum h mit zur Verdichtung dieser Nieder-



schläge geeigneten, pflugscharartigen Flügeln k und unterhalb dieser mit einem Brechwerk l, sowie mit einer Wasserzuleitung m und einer regelbaren Schlammableitung ausgestattet ist, zum Zwecke, die durch die Flügel k verdichteten und durch das Brechwerk l wieder aufgemaischten Niederschläge mit Wasser auslaugen und in regelbaren Mengen abführen zu können. —

Das Verfahren vermeidet den Übelstand, daß zur Abführung der Niederschläge größere Mengen der Flüssigkeit, bis zu 25% mit abgeleitet werden, so daß nur 75% geklärte Lösung gewonnen werden. Die unten und oben abgeschiedenen Verunreinigungen der den Apparat durchlaufenden Lösungen werden verdichtet und der größte Teil der Lösung daraus entfernt. Aus den nach unten sinkenden Niederschlägen wird die Lösung durch Wasser verdrängt. Außerdem wird die Entfernung der abgeschiedenen Verunreinigungen zwangsläufig vorgenommen, und die Menge des Abzuges entsprechend der Menge der Abscheidungen geregelt.

W. [R. 1519.]

**Entwässerungssieb mit geschlossenem Siebbehälter für granuliertes Hochofenschlacke oder ähnliches Gut.** (Nr. 208 924. Kl. 18a. Vom 22./4. 1908 ab. Ges. für Förderanlagen Ernst Heckel m. b. H. in St. Johann [Saar].)

**Patentspruch:** Entwässerungssieb mit geschlossenem Siebbehälter für granuliertes Hochofenschlacke oder ähnliches Gut, dadurch gekennzeichnet, daß

der Behälter mit einem Schieber, einer Drosselklappe, einem Hahn oder einer ähnlichen Absperrvorrichtung zur Regelung des Maßes der Entwässerung der Schlacke versehen ist. —

Der Schieber wirkt so, daß er bei Kleinstellung durch Anstauen des Wassers in dem Siebbehälter einen Teil des Siebes nicht allein für die Entwässerung der Schlacke unwirksam macht, sondern sogar das bereits abgeschiedene Wasser in dem unteren Teil des Siebes teilweise wieder durch die Sieböffnung zur Schlacke zurücktreten läßt, so daß durch die Einstellung des Schiebers die Entwässerung bis auf das gewünschte Maß betrieben werden kann.

W. [R. 1730.]

**Verfahren zur Herstellung von isolierenden Überzügen auf hitzebeständigen Materialien.** (Nr. 208 753. Kl. 22g. Vom 19./11. 1907 ab.

Kaspar Winkler in Zürich.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung von isolierenden Überzügen auf hitzebeständigen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit tierischen Fetten oder Mischungen derselben unter Zusatz von Harzdestillaten auch in Verbindung mit Trockenmitteln überzogenen Gegenstände plötzlich auf höhere Temperaturen erhitzt. —

Es werden 50 T. Dorschlebertran, 45 T. Pinolin und 5 T. Manganresinat in einem weikalibrigen flachen Kochkessel an freier Luft mittels Gasheizung so lange erhitzt, bis die Temperatur bis auf 275° gestiegen ist, sodann läßt man erkalten und wiederholt ev. diesen Vorgang mehrmals, bis das Kochprodukt honigartige, strengflüssige Konsistenz angenommen hat. Das streichfertige Kochprodukt wird bei 150° auf das vorgewärmte Material, z. B. Kupfer, gleichmäßig in dünner Schicht aufgetragen oder das zu isolierende Arbeitsstück darin eingetaucht und sofort in ein auf 450° erwärmtes Luftbad gebracht, in welchem dasselbe so lange verbleibt, bis die Ölschicht gerinnt und sich nach geringer Abkühlung nicht mehr klebrig anfühlt. Diese Isolierschicht besitzt große Elastizität, verträgt Temperaturen bis 600° aufwärts, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren, und ist unlöslich in starken Säuren, starken ätzenden Alkalien und sämtlichen Kohlenwasserstoffen einschließlich Pyridin, besitzt hohe Beständigkeit gegen Feuer und Witterungseinflüsse, sowie ausgezeichnete Isolierfähigkeit für Wärme und Elektrizität und ist nicht ritz- und nicht schmelzbar. W. [R. 1426.]

**H. Freese. Über ein neues Verfahren zur Reinigung von Fabrikabwässern.** (D. Zucker-Ind. 34, 313 bis 314. 8./4. 1909. Hannover.)

Im Gegensatz zu dem Kohlebreiverfahren Degeners, welches mit feinstpulverisierter Braunkohle in ihrer natürlichen Form arbeitet und diese erst mit Hilfe einer sekundären chemischen Reaktion wieder aus dem Wasser entfernen muß, daher praktisch sehr teuer ist und eine verhältnismäßig große Apparatur erfordert, wird bei dem neuen Verfahren das mit Alkali aufgeschlossene Braunkohlenmaterial dem zu reinigenden Wasser zugesetzt. Die gelösten Humussubstanzen wirken vollständiger und können daher in wesentlich geringerer Menge zur Anwendung kommen. Die Entfernung der Braunkohle aus dem Reinigungswasser erfolgt durch Ätzkalk oder irgend eine andere Erdalkalilösung. Mit Hilfe des Verfahrens hat man

aus den Abwässern der Stärkeindustrie etwa 75% der gesamten organischen Substanz entfernt; auch bei Schnitzelpreßwasser ist es mit großem Erfolge angewendet worden. Da durch die Behandlungsweise der Zuckergehalt des Wassers nicht beeinflusst wird, gelingt es, ein gereinigtes Wasser von vollem Zuckergehalte in die Diffusionsbatterie zurückzuführen, welches im Gegensatz zu dem leichtzersetzlichen, nach Pfeiffer-Bergreen behandelten Schnitzelpreßwasser längere Zeit unzersetzt stehen gelassen werden kann, falls im Betriebe irgend welche Wasserstauungen eintreten. Die Kosten des Verfahrens sind pro Kubikmeter Wasser 0,01 M Humin und 0,04 M Kalk. d. h. bei einer Verarbeitung von 300 000 Ztr. Rüben 592 M, bei 600 000 Ztr. Rüben 1060 M, bei 1 000 000 Ztr. Rüben 1480 M. Dem gegenüber steht ein Gewinn von 0,2% Zucker auf Rüben, d. i. für die oben genannten Rübenmengen 5700, 11 400 und 19 000 M, bei einem Zuckerpreis von 9,50 M pro Zentner. Die praktische Durchführung des Verfahrens geschieht in der Weise, daß man das Preßwasser in einem Rührgefäß mit Huminlösung mischt, die nötige Menge Kalk hinzufügt und diese Mischung in ein zylinderförmiges Gefäß abfließen läßt. Aus diesem wird nach etwa 5—8 Minuten das über dem Niederschlag stehende Wasser abgezogen. Der Rest mit der Pülpe wird von unten durch ein Sandfilter geschickt. Die Pülpe leitet man in Gräben, mischt sie mit Staubbalk und erhält so einen brauchbaren Dünger. pr. [R. 1483.]

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

**A. Guthier. Studium über anorganische Kolloide.** (Z. f. Kolloide 4, 180 [1909].)

Verf. berichtet über seine bisherigen Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen Kolloide. Die vorliegende Mitteilung bezieht sich auf kolloidales Gold und Tellur. Von Gold gibt es rotes und blaues Hydrosol. Zur Darstellung eines blauen, sehr haltbaren Hydrosols auf chemischem Wege eignet sich sehr gut das Verfahren des Verf., nach dem man neutrale Goldchloridlösung (1 : 1000) in der Kälte mit sehr verd. Hydrazinhydratlösung (1 : 2000) reduziert. Mittels salzsauren Phenylhydrazins (1:250) ist es gelungen, kolloidale Lösungen zu erhalten, deren Färbungen zwischen Rot, Violett und Tiefblau schwankten. Diese Erscheinungen eignen sich gut zu einem Vorlesungsversuch. 5 ccm Goldchloridlösung (1 : 1000) werden in einem Becherglas mit 300 ccm Wasser verdünnt. Man läßt dann aus einer Bürette 0,2—0,5 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 1 g Phenylhydrazinchlorhydrat in 250 ccm Wasser zutropfen: beim Umrühren färbt sich die Flüssigkeit tiefrot. Läßt man weiterhin Reduktionsmittel zutropfen, so tritt Umschlag in Violett ein, bis nach Zugabe von 5 ccm die Lösung rein violettblau erscheint. Schließlich färbt sich die Flüssigkeit, nachdem 12 ccm eingeflossen sind, tiefblau. — Bei der Darstellung von kolloidalem Tellur muß man mit sehr reinen Präparaten arbeiten. Man löst 2—3 g reinste Tellursäure in 1 l mehrfach destilliertem Wasser und reduziert bei 40—50° mit Hydrazinhydratlösung

(1 : 2000). Die Lösungen sind dunkelschwarz gefärbt. Es konnte auch das feste Hydrosol erhalten werden.

*Kaseltz.* [R. 1414.]

**H. M. Dawson.** Die Natur ammoniakalischer Kupferlösungen. II. Die Löslichkeit von Cuprihydroxyd in ammoniakalischen Sulfatlösungen. (J. chem. soc. 95/96. 370 [1909].)

**Verfahren zur Extraktion von Kupfer, Zink und anderen Metallen mit Ausnahme von Gold aus den Rückständen gerösteter Pyrite.** (Nr. 209 508. Kl. 40a. Vom 26./8. 1906 ab. Auguste Tixier in Billancourt [Seine].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Extraktion von Kupfer, Zink und anderen Metallen mit Ausnahme von Gold aus den Rückständen gerösteter Pyrite, gekennzeichnet durch die Behandlung der gerösteten Pyrite mit Chlor in statu nascendi in saurer Flüssigkeit bei einer Temperatur von ungefähr 70–80°

In folgendem werde ein Beispiel für das praktische Verfahren gegeben. Man mischt die Rückstände trocken mit 2–5% Calciumhypochlorit, oder man feuchtet sie mit alkalischen Hypochloritlösungen oder mit solchen Lösungen alkalischer Erden an, bringt sie in Behälter und besprengt mit Schwefelsäure oder mit verd. lauwarmer Salzsäure, wenn Blei vorhanden ist. Dann läßt man während 12 bis 24 Stunden reagieren, zieht die Flüssigkeit ab und wäscht mit verd. lauwarmer Säure und dann mit Wasser. Es bleiben dann nur noch Spuren fremder Metalle in den Rückständen.

*W.* [R. 1728.]

**Verfahren zur Gewinnung von Zinkoxyd aus Rohstoffen, die Zink in Form von Sauerstoff-, Schwefel- oder dgl. Verbindungen enthalten.** (Nr. 209 244. Kl. 40a. Vom 3./7. 1907 ab. Wilhelm Witter in Hamburg.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Gewinnung von Zinkoxyd aus Rohstoffen, die Zink in Form von Sauerstoff-, Schwefel- oder dgl. Verbindungen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß flüssige zinkhaltige Schlacken der Blei- und Kupferhütten durch eine in einem Ofen aufgeschichtete Säule von Kohlenstoffstücken hindurchgeleitet werden, und daß gleichzeitig dem Ofen Luft zugeführt wird, die zu einem Teile Kohlenstoff verbrennt und zum anderen Teile intermediär gebildetes Zink zu Zinkoxyd oxydiert, welches aus den Abgasen nachher in bekaunter Weise abgeschieden wird. —

Zur Ausführung des Verfahrens dient eine nach Art eines Kupolofens gebaute Vorrichtung. In die dem besonderen Zwecke angepaßte Gichtabdeckung wird durch ausgesparte Öffnungen die flüssige Schlacke einerseits und die stückige Beschickung (Kohlenstoff mit etwaigen für die Reaktion vorteilhaften Zuschlägen) andererseits eingeführt, während die Abgase den Ofen durch Öffnungen verlassen, die die Bedienung der vorgenannten Zuführungen nicht hindern. Der Anschluß an die Filterkammern erfolgt durch geschlossene Kanäle.

*W.* [R. 1729.]

**D. Zavrieff.** Experimentelle Untersuchungen über die Dissoziation des Calciumcarbonats. (J. Chim. phys. 7, 31–57. 15./1. 1909. Petersburg.)

Verf. bespricht die Arbeiten von Brill, Debray, Le Chatelier und Pohl, sowie Raoult über den vorliegenden Gegenstand und teilt

eigene Versuche nach der dynamischen Methode und Tensionsmessungen bei niederen Temperaturen mit. Der Verlauf der Reaktion entspricht vollkommen dem von Debray beschriebenen. Bei niederen Temperaturen verläuft die Reaktion langsam, und ihr Gang hängt vom Zustand der Oberfläche des Kalks ab. Bei Temperaturen von 500–600° besteht ein ausgedehntes Existenzgebiet fester Lösungen; solche mit einem großen Kalküberschuß besitzen eine geringere Dissoziationstension als das Salz selbst. Bei niederen Temperaturen ist die Reaktion nicht immer umkehrbar infolge der Bildung fester Lösungen und vielleicht auch eines basischen Carbonats.

*Herrmann.* [R. 1256.]

**C. W. Balke und E. F. Smith.** Untersuchungen über Columbium (Tantal). (J. Am. Chem. Soc. 30, 1637 bis 1668. Nov. 1908. Philadelphia.)

Die Verf. besprechen eingehend die Darstellung von Columbiumoxyd, die Reinigung desselben von Titan und anderen Verunreinigungen und die Darstellung von Columbiumchlorid. Sodann machen sie Mitteilungen über das Atomgewicht des Columbiums und die Untersuchung einer Reihe von Salzen und Doppelfluoriden des Columbiums.

*V.* [R. 1389.]

**Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Brenner- und ähnlichen, organisch gebundenen Stickstoff enthaltenden Rückständen.** (Nr. 209 114. Kl. 12k. Vom 11./12. 1906 ab. Dr. Jean Effront in Brüssel [Belg].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Brenner- und ähnlichen, organisch gebundenen Stickstoff enthaltenden Rückständen durch Austrocknung der eingedickten Schlempe mittels eines erhitzten Luftstroms und darauffolgende Destillation des Rückstandes bei einer Temperatur bis zu 700° in Gegenwart von überschüssiger Luft, dadurch gekennzeichnet, daß die Schlempe vor der Austrocknung behufs Zersetzung der organischen Alkaliverbindungen mit Harzen versetzt wird. —

Der Zusatz von Harz führt zu einer Bildung von Seifen mit den an die stickstoffhaltigen Substanzen gebundenen Basen, wodurch die frei gewordenen Stickstoffverbindungen bei der Destillation leicht in Ammoniak übergehen, während bei den bisherigen Verfahren nur ein geringer Teil des Stickstoffs in die Destillationsprodukte überging, und das Destillat größtenteils zusammengesetzte Ammoniake enthielt, die schwierig zu verwerten sind.

*Kn.* [R. 1587.]

**F. Haber.** Zur Kenntnis des Hydroxylamins. (J. prakt. Chem. N. F. 79, 173 [1909].)

Verf. hat früher mitgeteilt<sup>1)</sup>, daß sich Hydroxylamin mit alkalischer Emulsion von Eisenoxydhydrat glatt zu Ammoniak reduziert unter Bildung von Eisenoxydhydrat. Bei der Wiederholung dieser Versuche haben E b l e r und S c h o t t keine quantitativen Ausbeuten an Ammoniak erzielt. Der Widerspruch mit den H a b e r'schen Angaben erklärt sich daraus, daß E b l e r und S c h o t t mit starken Lösungen von Hydroxylamin gearbeitet haben. Verf. hat seine früheren Versuche mit verd. Hydroxylamin wiederholt und dabei quantitative Ammoniakausbeuten erzielt. *Kaseltz.* [R. 1278.]

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 29, 2444 [1896].

**P. Ch. Ray. Zersetzung und Sublimation von Ammoniumnitrit.** (J. chem. soc. 95/96. 345 [1909].)

Erhitzt man eine wässrige Lösung von Ammoniumnitrit im Vakuum auf 37–40°, so tritt nur in ganz geringem Maße Zersetzung nach der Gleichung

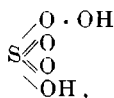


ein; der größte Teil des Salzes krystallisiert aus. Steigt die Temperatur dann auf 70°, so tritt langsame Zersetzung nach obiger Gleichung ein; der größte Teil des Salzes sublimiert jedoch unzersetzt. Erhitzt man das Sublimat mit der direkten Flamme, so findet Zersetzung in Stickstoff und Stickoxyd statt.

Kaselitz. [R. 1405.]

**H. Ahle. Synthese und Formel der Caroschen Säure (Monosulfopersäure).** (J. f. prakt. Chem. N. F. 79, 129 [1909].)

Über die Formel der Caroschen Säure hat man sich bis jetzt noch nicht geeinigt. Verf. diskutiert alle bisher bekannten Tatsachen und entscheidet sich für die Konstitution



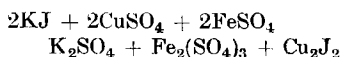
die durch seine neuen experimentellen Untersuchungen am wahrscheinlichsten gemacht wird. Besonders hervorzuheben ist die Synthese der Monosulfopersäure aus Schwefelsäureanhydrid und 100%igem Wasserstoffperoxyd. Hierbei ist es in einem Falle gelungen, eine Säure mit einem Gehalt von 92% Monosulfopersäure zu erhalten. Einzelheiten über die Versuche und die Apparatur müssen im Original nachgelesen werden.

Kaselitz. [R. 1277.]

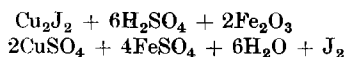
**Verfahren zur Abscheidung des Jods aus dem Extrakt verkohlter Meerespflanzen.** (Nr. 209 501. Kl. 12i. Vom 5./11. 1907 ab. Louis Boirault in Paris.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Abscheidung des Jods aus dem Extrakt verkohlter Meerespflanzen durch Zusatz von Kupfer- und Eisenoxydsulfat und Zersetzung des erhaltenen Niederschlags von Kupferjodür mit einem Oxydationsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxydationsmittel Eisenoxyd unter Zusatz von Schwefelsäure verwendet wird, zum Zwecke, neben freiem Jod für die Zersetzung frischer Extrakte geeignete Gemische von Kupfer- und Eisenoxydsulfat zu gewinnen. —

Aus dem nach der bekannten Gleichung



erhaltenen Kupferjodürniederschlag wird das Kupfersulfat-Eisenoxydsulfatgemisch nach der Gleichung



unter Abscheidung des Jods regeneriert.

Kn. [R. 1738.]

## II. 5. Brenn- und Leuchtstoffe, feste, flüssige und gasförmige; Beleuchtung.

**K. Leo. Colorimetrische Pechbestimmung in Steinkohlenbriketts.** (Chem.-Ztg. 33, 359 [1909].)

Bei der Brikettierung der Steinkohlen ist es von Wichtigkeit, schnell den Gehalt der Briketts oder der Brikettmischung an Pech festzustellen. Zwar gibt es schon dafür eine Methode von Constant und Rougeot, doch erfordert diese mindestens 5–6 Tage Zeit. Verf. schlägt nun vor, die Pechbestimmung auf colorimetrischem Wege vorzunehmen. Er verwendet dazu eine Pechlösung in Benzol als Normallösung, die er durch Kochen von 0,05 g Pech und 0,95 g der zu brikettierenden Kohle mit 200 g Lösungsmittel herstellt und vergleicht damit eine Lösung, die durch Kochen von 1 g des zu prüfenden Briketts mit 200 ccm Benzol erhalten wurde. Kontrollversuche ergaben gute Resultate, die auch mit den im Betriebe erhaltenen Zahlen übereinstimmen.

Graefe. [R. 1496.]

**Höfer. Die Entstehung der Erdöllagerstätten.** (Petroleum 4, Nr. 6, 313 [1908].)

Die Erdöllagerstätten sind in primäre und sekundäre einzuteilen. Das Öl findet sich in Sedimentgesteinen nur im Sande, in Sandsteinen oder Kalksteinen, primär nie in eruptiven oder archaischen Gesteinen. Das Ausgangsmaterial für das Erdöl stellte die Meeresfauna, die in der Nähe des Erdölvorkommens früher in großem Maßstabe durch plötzliche Änderung der Lebensbedingungen vernichtet wurde, so daß sie weder entfliehen, noch den veränderten Bedingungen sich anpassen konnte. Aus diesem Vorgange, der mehr plötzlich verläuft, folgt die langsamere Zerstörung der stickstoffhaltigen Eiweißstoffe der Tierkörper, die unter Entwicklung von Kohlenwasserstoffgasen vor sich ging. Gasdichte Decken von Schlamm verhinderten das Entweichen der Gase. Nach den Eiweißstoffen wurden die Fettkörper zu Erdöl abgebaut. Eine Entwicklung stark erhöhter Temperatur ist dabei ausgeschlossen, wenn auch eine gewisse Wärmersteigerung mit der Umwandlung selbst verbunden war. Von den primären Lagerstätten aus konnte dann das Öl den sekundären zuströmen, wobei der auf ihm lastende hohe Gasdruck mitwirkte. Im wesentlichen dürfte die Wanderung durch Gesteinspalten erfolgt sein. Eine Wanderung durch die Poren der Steine selbst hindurch ist zwar wiederholt angenommen, jedoch noch nicht einwandfrei erwiesen worden. Schon das Vorkommen von Wasser führenden Schichten in den Öldistrikten schließt eine Wanderung durch sie hindurch aus.

Graefe. [R. 1490.]

**Rakusin. Über die Erdöle der Insel Sachalin.** (Petroleum 4, 1909, Nr. 9, S. 510.)

Das Vorkommen von Erdöl auf der Insel Sachalin ist schon längst bekannt, doch ist es zu einer rationellen Ausbeutung der Lager noch nicht gekommen. Im Norden der Insel kommt das Öl im Tale Allas vor, im Süden in sog. Kerosinseen am Tschaischen Meerbusen. Die früher von Bazewitch untersuchten Erdölmuster stellen Oxydationsprodukte von leichteren Erdölen vor, die in größeren Tiefen vorkommen. Das Öl steht dem von Baku nahe und gibt etwa 30% Leuchtölausbeute von sehr

guter Qualität. Die Leuchtölfraction zeigt ein außerordentlich hohes spez. Gewicht von 0,852, die nächste Fraction, etwa 13% betragend, ist auch noch als Brennöl auf besonderen Lampen zu verwenden und zeigt ein spez. Gew. von 0,873.

Graefe. [R. 1495.]

#### Leinweber. Technische und wirtschaftliche Grundlagen der Erdölgewinnung in Österreich. (Petroleum 4, 1909, 7, 313.)

Verf. geht zunächst kurz auf die Theorie von der Entstehung des Erdöls und auf seine Lagerung ein, wobei er speziell die in Galizien obwaltenden Verhältnisse berücksichtigt. Man muß sich das Öl als in den Poren der ölführenden Gesteine aufgespeichert denken. Durch Anbohren der Schicht und Auspumpen des sich im Bohrloch ansammelnden Öls wird durch den hohen Druck, unter dem das Öl steht, das Öl zum Bohrloch hingetrieben. Das Bohrloch kann entweder trocken oder durch Spülbohrung niedergebracht werden. Im letzteren Falle wird durch eingeleitetes Wasser das vom Bohrer abgelöste Gesteinsmaterial ständig entfernt. Leider zeigt diese Art Bohrung den Nachteil, daß man leicht wasserführende Schichten übersehen kann, und Wasser unter einigem Druck ist ein großer Feind bei der Ölgewinnung, weil dadurch entweder das Öl verdrängt wird oder sich eine schwer trennbare Emulsion von Öl und Wasser bildet.

Die wirtschaftlichen Verhältnisse der galizischen Ölindustrie liegen sehr im Argen. Es wird dies durch den Umstand mit verschuldet, daß das Erdöl, im Gegensatz zu den Kohlen, den Grundstückbesitzern und nicht dem Staat gehört. Welche Schwierigkeiten es bereitet, sich das Gewinnungsrecht von einer Anzahl der Bauern zu sichern, schildert Verf. in sehr humoristischer Weise. Die ganze Industrie würde wesentlich gefördert werden, wenn das Erdöl zum Regal erklärt würde. Jetzt herrscht an den Gewinnungstätten, vor allem in Tustanowice, eine maßlose Verschleuderung des kostbaren Naturproduktes. Große Mengen werden nutzlos auf den Flüssen verbrannt, weil man sie nicht unterbringen konnte. Verf. schätzt die auf diese Weise und durch Schachtbrände vernichteten Ölmengen auf 6000 Waggon im Jahre. Zunächst dürfte es sich empfehlen, den Ölüberfluß wenigstens einigermaßen dadurch zu verwerten, daß man das Öl zum Heizen verwendet. Besonders ist der österreichischen Kriegsmarine die Ölheizung zu empfehlen, da jetzt für Brennmaterial alljährlich große Summen für Kohle nach dem Auslande gehen.

Graefe. [R. 1491.]

## II. 12. Zuckerindustrie.

**Verfahren zum Anwärmen auszulaugender Rübenschnitte oder dgl. im Diffuseur.** (Nr. 208 831. Kl. 89c. Vom 8./12. 1907 ab. Hans Gieseler in Magdeburg.)

**Patentanspruch:** Verfahren zum Anwärmen auszulaugender Rübenschnitte oder dgl. im Diffuseur, dadurch gekennzeichnet, daß nur die oberen, dem Siebboden des Auslaugegefäßes entfernter liegenden Schnitzelschichten durch Dampf oder heiße Gase mittels Zuleitungen, die so weit oberhalb des Siebes angeordnet sind, daß die auf ihm liegenden Schnitzel nicht verbrüht werden, bis auf die für die Aus-

laugung günstige Temperatur vorgewärmt werden, wogegen die Erwärmung der dicht über dem Siebe liegenden Schicht auf die für die Auslaugung günstigste Temperatur durch heißen Saft geschieht. —

Das Verfahren soll den Übelstand vermeiden, daß die durch Einwirkung des Dampfes weich gewordenen Schnitte den Saftdurchtritt durch den Siebboden des Auslaugegefäßes erschweren oder verhindern und damit die Auslaugarbeit stören. W. [R. 1517.]

**J. Tischtschenko. Die Bestimmung der Härte von Raffinade.** (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 59, 291—297. April 1909. Berlin.)

Die direkte Härtebestimmung der Raffinade besteht darin, daß man aus dem Zucker ein kubisches Stückchen aussägt, dasselbe in einem der in der Baumaterialienkunde für die Widerstandsbestimmungen von Zementen u. ähnl. gebräuchlichen Apparate zerdrückt und das Gewicht feststellt, bei dem dieses Zerdrücken eintritt. Diese Methode ist zwar sehr genau, aber ziemlich umständlich. Bei Raffinaden, welche wenig sekundäre, d. h. beim Austrocknen der mit Deckkläre imprägnierten Raffinade gebildete Krystalle enthalten, bestimmt man die Härte auf indirektem Wege, und zwar am besten durch Bestimmung des Volumens eines abgewogenen Zuckerstückes, gemessen an dem Volumen des von demselben verdrängten Quecksilbers, welches an einer Skala von bestimmter Einteilung abgelesen wird. Der hierzu geeignete, von Stolle konstruierte Apparat ist sehr bequem und für technische Zwecke völlig genau. Es empfiehlt sich jedoch, das abgewogene Zuckerstück vor der Volumenbestimmung in Quecksilber in einem besonderen Gläschen einzutauchen. Hierbei werden die offenen Poren mit Quecksilber gefüllt, und das im Apparat von dem Stück verdrängte Volumen ist dem des Stückes genau gleich.

pr. [R. 1482.]

## II. 17. Farbenchemie.

**Verfahren zur Darstellung von Azinfarbstoffen.** (Nr. 209 536. Kl. 22c. Vom 8./5. 1908 ab. [By].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Azinfarbstoffen, darin bestehend, daß man die aus den Azofarbstoffen aus 2-Arylamino-5-naphthol-7-sulfosäuren durch Einwirkung von Säure erhältlichen Azine alkyliert. —

Während die Ausgangsmaterialien Wolle und Seide in gelben, gegen Alkali sehr empfindlichen Nuancen färben, liefern die alkylierten Produkte auf Wolle und Seide sehr klare grünstichig gelbe, alkaliechte Nuancen. Kn. [R. 1739.]

**Verfahren zur Darstellung rotvioletter, chromierbarer Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe.** (Nr. 209 535. Kl. 22b. Vom 14./7. 1908 ab. [Geigy]. Zusatz zum Patente 189 938 vom 29./9. 1906<sup>1</sup>). Priorität vom 6./9. 1907 auf Grund der Anmeldung in Frankreich.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung rotvioletter, chromierbarer Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe, darin bestehend, daß man im Verfahren des Patents 198 729 die dort aufgeführ-

<sup>1</sup>) Diese Z. 21, 651 (1908).

ten Aldehyde durch folgende ersetzt: p-Dimethylaminobenzaldehyd, p-Diäthylaminobenzaldehyd, p-Methylamino-m-tolylaldehyd, p-Äthylamino-m-tolylaldehyd. —

Die Farbstoffe zeigen röttere Nuancen als die nach Patent 198 729 aus o-Chlor-p-dialkylaminobenzaldehyden und o-Oxycarbonsäuren erhältlichen. Sie färben Wolle im sauren Bade intensiv rot bis bordeauxrot und ergeben beim Nachchromieren rotviolette Töne von sehr guter Walkechtheit.

*Kn.* [R. 1740.]

**Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Schwefelfarbstoffen.** (Nr. 209 850. Kl. 22d. Vom 11./2. 1908 ab. [A].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man die Lösung von Schwefelfarbstoffen in Natriumsulfit der Oxydation unterwirft. —

Die Sulfitverbindungen von Schwefelfarbstoffen (Pat. 146 797, engl. Pat. 15 413/1900, 16 414 1900) färben Baumwolle direkt (Pat. 88 392, 91 720, 94 501) und Wolle durch Ausfärben im sauren Bade mit nachfolgender Oxydation (franz. Pat. 303 524). Nach vorliegendem Verfahren, bei welchem die Lösungen nicht, wie zu erwarten wäre, gefällt werden, erhält man dagegen unter starker Veränderung und Vertiefung der Färbung Produkte, die weder auf Baumwolle, noch auf Wolle ziehen. Sie eignen sich dagegen vorzüglich zum Färben von Leder und werden durch Zusatz von Kupfer-, Blei-, Barium-, Aluminium- u. dgl. Salzen als tief gefärbte, für Papierfärberei usw. verwendbare Lacke gefällt.

*Kn.* [R. 1735.]

## II. 18. Bleicherei, Färberei und Zeugdruck.

**Dr. Franz Erban. Die Stickerindustrie vom textilchemischen Standpunkte.** (Appret. 10, 41.)

Beschreibung der chemischen Methoden (Färberei, Bleicherei, Carbonisation usw.) die in der Maschinenstickerei vorkommen, mit besonderer Berücksichtigung der verschiedenen FaserGattungen.

*P. Kraus.* [R. 1533.]

**Herbert P. Pearson. Gechlorte Wolle.** (J. Dyers & Col. 3, 81.)

Verf. beschreibt den Chlorierungsprozeß für Wolle, der hauptsächlich für Unterkleidung, die in der Wäsche nicht eingehen soll, jetzt viel angewandt wird. Das Eingehen wird allerdings vermieden, aber die Haltbarkeit der Stücke leidet sehr stark.

*P. Kraus.* (R. 1532.)

**Julius Hübner. Die Wirkung der Sättigung von Natronlauge mit Salz auf die Mercerisation.** (J. Soc. Chem. Ind. 5, 228.)

Verf. beweist experimentell, daß die von W. Viegeweg behauptete Steigerung der Mercerisationswirkung durch Sättigung von Natronlauge mit Neutralsalzen nicht stattfindet, sondern daß im Gegenteil der Salzzusatz schädlich ist. (Ein Gleiches hat schon früher P. Hoffman in der Textil- und Färberei-Ztg. 39, 717 [1908] festgestellt. Anm. d. Ref.)

*P. Kraus* [R. 1535.]

**J. H. Lester. Die partielle Mercerisation von baumwollener Stückware.** (J. Soc. Chem. Ind. 5, 230 [1909].)

Verf. beschreibt die ungleiche Färbung eines oberflächlich mercerisierten Gewebes, dessen äußere Fasern tief gefärbt waren, während die innerhalb liegenden fast farblos geblieben waren. Der große Unterschied erklärt sich hauptsächlich dadurch, daß eine Färbung auf Tanninbeize vorlag.

*P. Kraus.* [R. 1534.]

**Sidney H. Higgins. Die Beziehung zwischen der Absorptionsfähigkeit der Textilfasern für Feuchtigkeit einerseits und Farbstoffe andererseits.** (J. Soc. Chem. Ind. 4, 188 [1909].)

Insbesondere bei Baumwolle und mercerisierter Baumwolle findet Verf., daß die Faser desto mehr Farbstoff aufnimmt, je mehr hygroskopische Feuchtigkeit sie zu binden vermag. Besonders deutlich tritt dies an der Grenze zwischen mercerisierter und nicht mercerisierter Baumwolle zutage, wo die Unterschiede in der Farbtiefe besonders eklatant sind, und auch im Feuchtigkeitsgehalt ein Sprung von 6,68 auf 8,40% beobachtet wurde.

*P. Kraus.* [R. 1537.]

**L. Pelet-Jollivet. Beitrag zum Studium des Färbeprozesses (III).** (Rev. mat. col. 147, 68.)

Verf. beendet in diesem Artikel seine Arbeit, die ihn zur Aufstellung einer neuen physikochemischen Theorie des Färbemechanismus geführt hat, die auf elektrochemischen Grundlagen aufgebaut ist, sich aber nicht mit der Kürze eines Referats wiedergeben läßt.

*P. Kraus.* [R. 1529.]

**W. P. Dreaper und A. Wilson. Reaktionen zwischen Fasern und Farbstoffen.** (J. Soc. Chem. Ind. 2, 57 [1909].)

Verf. haben in einer Reihe von Versuchen die Farbenunterschiede studiert, die besonders deutlich beim Färben mit sehr säure- oder alkaliempfindlichen Farbstoffen (Indicatoren) zwischen dem auf der Faser und dem im Bade befindlichen Farbstoff auftreten, und haben zum Teil auch quantitativ die Säurezusätze bestimmt, die nötig sind, um mit einem und demselben Farbstoff gleiche Töne auf verschiedenen Faserarten zu erzeugen.

*P. Kraus.* [R. 1539.]

**Albert Winter. Über Tuchfärberei.** (Färber-Ztg. [Lehne] 6, 89 [1909].)

Verf. gibt eine kurze Übersicht über die hauptsächlichsten in der Färberei der Damentuche nötigen Manipulationen und eine Liste der nach seiner Ansicht geeignetsten Farbstoffe.

*P. Kraus.* [R. 1536.]

**Ed. Justin-Müller. Färben und Verfilzen der Wolle.** (Z. f. Farb.-Ind. 1909, 90 u. 105 und Rev. mat. col. 147, 75.)

Entgegen der bisherigen Annahme, daß das Verfilzen der Wolle dadurch zustande kommt, daß die Fasern durch ihre gezackte Oberfläche gegeneinander vorwärts rutschen und sich so verschlingen, behauptet Verf., daß das Verfilzen vielmehr ein Verkleben ist, weil die Wolle in der Hitze des Färbekades und insbesondere bei Gegenwart von Alkalien oder Säuren in einen dem Gel mehr oder weniger nahen Zustand kommt. Diesen Zustand zieht Verf. auch als wichtigstes Moment zur Erklärung der Färbeporgänge heran.

*P. Kraus.* [R. 1528.]

**Emile Bechtel. Anwendung der Eisencyanverbindungen für die Bestimmung der Leuchteichtheit der Farbstoffe.** (Rev. mat. col. 147, 73.)

Sowohl das gelbe als das rote Blutlaugensalz werden durch Sonnenlicht zersetzt, indem sich Ferrihydraz

ausscheidet, diese Zersetzung geht in arithmetischer Progression vor sich, und das ausgeschiedene Hydrat läßt sich direkt zur quantitativen Bestimmung der einwirkenden Sonnenlichtmenge benutzen. Auf diese Weise kann man Lichtmengen zahlenmäßig ausdrücken.

Zu dieser Idee des Verf. spricht die Redaktion der Rev. in einer Fußnote ihr Bedauern aus, daß auf dem Kongreß für angewandte Chemie nicht lieber solche Fragen zur Besprechung kommen, die von eminent praktischer Bedeutung sind, statt rein wissenschaftlicher Arbeiten. (Es liegt wohl kein Grund vor, warum Herr B e c h t e l seine Idee nicht in der Sitzung der Fachgruppe für Färberei usw. direkt oder indirekt zur Sprache bringen sollte. Anm. d. Ref.) P. Kraus. [R. 1530.]

**Gilbert T. Morgan und Francis M. G. Micklethwait.**  
Eine Reihe von Azofarbstoffen, die sich von den Amidosulfonamiden ableiten. (J. Dyers & Col. 4, 107.)

Verff. ziehen aus den Eigenschaften der von ihnen hergestellten Farbstoffe folgende allgemeine Schlüsse: 1. Die Einführung einer Arylsulfongruppe  $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{R}$  in Parastellung zur Azogruppe hat einen ähnlichen Effekt auf die Farbe, wie eine Nitrogruppe in derselben Stellung. 2. Dieser Effekt wird etwas vermindert durch die Methylierung des Wasserstoffatoms. 3. In der Metastellung hat die Arylsulfongruppe keinen merklichen Einfluß auf die Farbe. 4. Die Farbstoffe haben auf Wolle die den gebräuchlichen Wollfarben eigene Echtheit gegen Licht und Waschen, das Färbebad wird aber relativ besser ausgezogen. 5. Auf Seide zeigen sie erhöhte Waschechtheit. 6. Sie sind auffallend stark geneigt, kolloidale Lösungen zu bilden.

P. Kraus. [R. 1526.]

**M. Prudhomme und A. Collin.** Über Paranitrilanilinrot (Rev. mat. col. 147, 66.)

Verff. ziehen aus ihren Versuchen folgende Schlüsse: 1. Ein Gewebe, das mit Naphtholnatrium oder Naphthol präpariert ist, gibt ein gutes Rot mit der Diazoverbindung im Zustand des neutralen Salzes oder Diazoniumhydrats. 2. Die Gegenwart einer stark ionisierten Säure, wie Salzsäure, übt nicht nur eine beträchtliche Verlangsamung auf die Kupplung aus, indem sie den Ionisierungsgrad des Diazoniumsalzes vermindert, sondern orientiert auch die Kupplung anderweitig, so daß ein anderer Farbstoff als das Rot entsteht. 3. Essigsäure in äquivalenter Menge hat wenig Einfluß. Natriumacetat wirkt günstig. 4. Die mehr oder weniger blaustichige Nuance scheint lediglich der mehr oder weniger großen Dicke der auf der Faser niedergeschlagenen Farbstoffschicht zu entsprechen. 5. Die günstigste Zeitdauer für die Passage durch das Diazobad ist im allgemeinen 30 Sekunden. Bei längerer Dauer scheint die Diazoverbindung auf den bereits gebildeten Farbstoff zu reagieren und ihn zu schädigen.

P. Kraus. [R. 1531.]

**Verfahren zur Erzeugung licht- und waschechter roter Färbungen auf der Faser.** (Nr. 209 576. Kl. 8m. Vom 16./5. 1907 ab. [M].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Erzeugung licht- und waschechter roter Färbungen auf der Faser, dadurch gekennzeichnet, daß man das in der Patentschrift 202 707 beschriebene Oxydationsprodukt des Thioindigos in den Lösungen neutraler Alkalisulfite auf-

löst, diese Lösungen auf die Faser aufbringt, trocknet und mittels verdünnter Mineralsäuren in der Wärme entwickelt. —

Die erhaltene Färbung ist mit der aus der alkalischen Küpe hergestellten Thioindigofärbung identisch. Das Verfahren hat aber den Vorzug, daß die Lösung in Alkalisulfit unbegrenzt haltbar ist, während die luftempfindliche Küpe nur schwer einigermaßen haltbar gemacht werden kann.

Kn. [R. 1736.]

**Verfahren zur Herstellung von bunten Reservieren unter Anilinschwarz mit Beizenfarbstoffen.** (Nr. 209 381. Kl. 8n. Vom 29./6. 1907 ab. Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse in Thann im Elsaß.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von bunten Reservieren unter Anilinschwarz mit Beizenfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man den Farbstoff mit einem Chromsalz, Ammoniak, Glycerin oder ähnlich wirkenden Verbindungen und Verdickung unter Zusatz der Reserve (wie fein verteilter Kreide oder dgl.) aufdruckt, durch Dämpfen befestigt und dann mit Anilinschwarzlösung präpariert und in gewöhnlicher Weise das Schwarz entwickelt. —

Die bisher üblichen Druckverfahren mit Beizenfarbstoffen unter Beimengung von Chromoxydsalzen konnten für Buntreserveeffekte unter Anilinschwarz nicht benutzt werden, weil die Reservieren zersetzt wurden und dabei unbrauchbares Chromoxydhydrat ausgefällt wurde. Auch andere Chrombeizen waren nicht verwendbar. Beim Zusatz von Ammoniak zu Chromacetatdruckfarben erhält man nach längerer Zeit einen steifen Brei, der sich nicht mehr drucken und fixieren läßt. Nach vorliegendem Verfahren dagegen bleibt infolge des Zusatzes von Glycerin usw. alles gelöst, und der Farbstoff läßt sich in normaler Weise durch Drucken und Dämpfen fixieren. Durch einen Zusatz von Reservemitteln für Anilinschwarz, wie Calciumcarbonat u. dgl., wird das Chromoxyd nicht gefällt und die Fixierung der Farbe nicht beeinträchtigt. Der Zusatz von Glycerin usw. hat auch den Vorteil, daß er die Benutzung von Ammoniumsalzen der Beizenfarbstoffe ermöglicht, die löslicher und daher zur Fixation besser geeignet sind, als die freien Farbsäuren, die aber bisher nicht benutzt werden konnten, weil sie die Chrombeizen ausfällten. Kn. [R. 1741.]

**David Paterson.** Entwicklung von auf schwefelgebleichte Wolle gedrucktem Säurefuchsin durch Sonnenlicht. (J. Dyers & Col. 4, 112.)

Eine Druckfarbe von Säurefuchsin ohne Säurezusatz auf gebleichtem Teppichgarn gibt zunächst eine schwache, ungenügende Färbung nach dem Dämpfen. Durch Belichtung entwickelt sich aber das volle Rot, weil die in der Wolle enthaltene schweflige Säure zerstört wird. P. Kraus. R. 1524.

**Verfahren zum Aufdruck von Indanthren- und von Schwefelfarben.** (Nr. 209 429. Kl. 8n. Vom 8./10. 1907 ab. [B].)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zum Aufdruck von Indanthren- und von Schwefelfarben, darin bestehend, daß man die Farbstoffe mit Alkali und Zinnoxidul in Gegenwart von einwertigen Alkoholen aufdruckt, trocknet, dämpft und spült.

2. Besondere Ausführungsform des unter 1. be-



anspruchten Verfahrens, darin bestehend, daß man einwertige Alkohole zusammen mit  $\beta$ -Naphthol verwendet. —

Durch Zusatz von einwertigen Alkoholen erhält man bei gleichbleibender Farbstoffmenge wesentlich tiefere Drucke, als wenn man, wie bei Indanthrenfarbstoffen bereits bekannt, ohne diesen Zusatz arbeitet. Bei Schwefelfarben sind die Drucke viel glatter, satter und selbst bei längerer Dampfdauer wesentlich schärfer, während bisher ein Auslaufen beim Dämpfen schwer zu vermeiden war. Durch den Zusatz von Alkohol oder Alkohol und  $\beta$ -Naphthol wird ferner die Überführung der Farbstoffe in Leukoverbindungen beschleunigt.

*Kn.* [R. 1737.]

**A. Elbner.** Über indigoide Farbstoffe in der Verwendung als Ölfarben. (Chem.-Ztg. 26, 229; 27, 243; 28, 254.)

Die im ganzen negativ ausgefallenen Versuche des

Verf. mit Thioindigorot ergeben, daß sich diese Farbstoffe insbesondere beim Aufstrich mit trocknenden und ranzigwerdenden Ölen überraschend schnell verändern, ihre Farbkraft, ja ihre ganze Farbe verlieren; auch die Verwendbarkeit des künstlichen Indigos ist zweifelhaft. Verf. kommt zu dem Schluß, daß organische Farbstoffe als Ölfarben nur in vollkommen verlacktem Zustand zur Anwendung kommen sollen.

*P. Kraus.* [R. 1523.]

**W. Massot.** Praktische Beispiele zur Untersuchung von Appretur- und Schlichtemitteln und zur Feststellung des Apprets auf Geweben. (Monatsschr. f. Text.-Ind. 1, 19; 2, 47; 3, 73 [1909].)

Eine genaue Beschreibung der analytischen Untersuchung von 16 verschiedenen Appretur- und Schlichtemitteln (Pflanzenleim, Pegamoidlack, Protamol usw.) und von 7 verschiedenen Baumwollstoffmustern, deren Appretur bestimmt wurde (Stärke, mineralische Füllmittel, Fette, Nitrocellulose, Mineralfarben usw.) *P. Kraus.* [R. 1538.]

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

**Über den Stand der Cyanamidindustrie.** Im Jahre 1908 hat die Allgemeine Cyanamid-Gesellschaft ein Verkaufsbureau für Nordeuropa, d. h. für Deutschland, Niederlande, Dänemark, Finnland, und ein anderes für Südeuropa, d. h. für Frankreich, Schweiz, Spanien und Portugal eröffnet. Der Sitz des ersten ist in Berlin, der des zweiten in Paris. Während der letzten zwei Monate betrugen die Verkäufe 26 000 dz für das erste und 5000 dz für das zweite; es handelt sich bei diesen Mengen nur um Vorbereitungsstadien, auch mußten die infolge der Salpeterkrise gedrückten Preise des Nitrates auf den Verkauf des Cyanamides ungünstig wirken.

Die Societa italiana per la fabbricazione dei prodotti azotati, welche, wie bekannt, die Fabrikationslizenz für Italien hat, hat neuerdings ihre Anlage für die Umwandlung des Cyanamids in Ammoniak und Ammoniumverbindungen in Betrieb gesetzt. Diese Umwandlung dürfte sehr vorteilhaft sein, da sie erlaubt, die eventuelle Übererzeugung an Cyanamid in die Herstellung absatzfähigerer Produkte überzuleiten.

Die Société Française des produits azotés hat in Notre Dame de Brioucou seit sechs Monaten zu arbeiten angefangen. Auch diese Anlage wird Ammoniakverbindungen und reines flüssiges Ammoniak darstellen. Ebenso hat die Société Suisse des produits azotés in Martigny ihre Anlage seit sechs Monaten in Betrieb genommen. Der größte aller Cyanamidbetriebe aber ist zurzeit derjenige der North Western Cyanamide Co., Ltd., in Odda, welcher seit Juli 1908 arbeitet und eine Mindestleistung von 1 250 000 dz pro Jahr aufweist. Die amerikanische Gesellschaft American Cyanamide Cie. wird in diesen Tagen ihre Anlage bei Niagara Falls in Betrieb setzen. Ihre Produktion wird 10 000 dz pro Jahr betragen.

Auch in Japan hat sich eine Cyanamidgesellschaft unter dem Namen Nippon Chisso Hiryo Kaishiki Kaisha mit dem Sitze in Tokio und einem Kapital von 1 Mill. Yens gebildet. Eine Produktion

von 400 00 dz pro Jahr ist geplant, wovon 30 000 dz in Ammoniumsulfat umgewandelt werden sollen. Die Nachfrage nach Ammoniumsulfat ist in Japan sehr lebhaft; außerdem wird eine völlig weiße Ware verlangt, so daß das aus Cyanamid gewonnene Produkt gewiß sehr flott verkauft werden kann.

Die Stickstoffwerke G. m. b. H. in Spandau haben ihr Kapital um 550 000 M erhöht, und die Bayerischen Stickstoffwerke A.-G. in München sind mit einem Kapital um 6,66 Mill. Mark ausgestattet. Ihre Produktion ist zu 1 Mill. dz pro Jahr geplant. Wegen Lizenzen für Canada und Indien steht man zurzeit in Unterhandlung.

Der Reingewinn der Societa generale delle Cyanamide in Rom für 1908 betrug 428 796 Lire, woraus 25 Lire für 1 Aktie Dividende gezahlt wurden. *Bolis.* [K. 782.]

### Jahresberichte der Industrie und des Handels.

**Canada.** Die Regierung hat einige Angaben über den Bergbau Canadas i. J. 1908 veröffentlicht. Danach belief sich der Gesamtwert der Erzeugnisse auf 87,3 (86,2) Mill. Doll. Der Wert der Gewinnung von Gold betrug 9,5 (8,2) Mill. Doll., er ist also zum ersten Male seit Jahren wieder gestiegen. Kohle 25,5 (24,5), Silber 11,7 (8,3) Mill. Doll. Die Kupferförderung belief sich auf 64,3 (57,4) Mill. Pfd. i. W. v. 8,5 (11,5) Mill. Doll. Von Roheisen wurden rund 630 000 (650 000) Tonnen hergestellt. Die Förderung von Blei betrug 45,7 (47,5) Mill. Pfd. i. W. v. 1,9 (2,5) Mill. Doll., Nickel 19 (21) Mill. Pfd. i. W. von 8,2 (9,5) Mill. Doll. Die Gesamtgewinnung von Asbest belief sich auf 65 000 (62 000) tons i. W. von 2,5 (2,5) Mill. Doll. Die Herstellung von Portlandzement stieg wiederum wie seit Jahren; sie betrug reichlich 2,6 (2,4) Mill. Faß i. W. von 3,7 (3,4) Mill. Doll. (Nach einem Bericht des Kaiserl. Konsulats in Montreal.) —l.