

Im Gegensatz zur Grubengerbung ist bei der Brühe gebraucht der gesamte Gerbstoff schon in wässriger Lösung vorhanden, und es liegt auf der Hand, daß schon bei der Herstellung dieser Lösung ein gewisser Teil der Phenole durch das Wasser zersetzt werden kann, ohne daß der aktive Sauerstoff für die Gerbung nutzbar gemacht worden wäre. Der Verlust wird mit der Extraktionsstemperatur steigen, und in der Tat ist ja der Vorteil niedriger Extraktionstemperaturen schon lange bekannt. Auch wenn die Brühen mit Häuten beschickt sind, wird eine Neubildung von Phlobaphenen nicht ganz zu vermeiden sein, weil das Volumen der Gerbstofflösung ungleich größer ist als dasjenige der Hämpe, so daß es an den allseitigen Berührung fehlt. Instinktiv sucht man diesem Mangel durch Bewegung (Treib- und Haspelfarben) abzuholen, wobei gleichzeitig auch die begünstigende Wirkung des Lichtes und des Luftsauerstoffs ausgenutzt wird. Im Gerbfäß fällt diese Mitwirkung weg, dafür ist aber hier das Mißverhältnis zwischen dem Volumen der Haut und demjenigen der Gerbbrühe nicht so groß.

Bei der Extraktfabrikation findet eine intensive Einwirkung heißen Wassers auf den Gerbstoff statt, auf der anderen Seite ist aber zu berücksichtigen, daß die betreffenden Polyphenole ungleich beständiger sind als das Hydrochinon, und daß dem modernen Extraktfabrikanten eine Reihe von Hilfsmitteln zur Einschränkung der Zersetzung zur Verfügung stehen. In der Tat habe ich bei einigen regulären Eichen- und Fichtenextrakten nach starker Verdünnung mit Wasser und mehrfachem Stehen immer eine schwache Jodkaliumreaktion erhalten. Trotzdem ist außer Zweifel, daß die Forderung, das Maximum an aktivem Sauerstoff aus dem Gerbmaterial herauszuholen, bei der heutigen Extraktgerbung vernachlässigt wird, daß letztere vielmehr weit aus überwiegend eine Phlobaphengerbung ist.

Die Verhältnisse der praktischen Lohgerberei lassen sich bei Laboratoriumsversuchen nur ungern nachahmen, immerhin bringen auch die nachstehend beschriebenen Versuche eine Bestätigung der obigen Ausführungen. Von einem alkoholischen Eichenrindeauszug wurden je 25 ccm in folgender Weise zur Gerbung von je 1,5 g Hautpulver verwendet.

a) Das Hautpulver wurde mit der alkoholischen Lösung übergossen und unter zeitweiligem Umschütteln 6 Tage damit stehen gelassen.

b) Der Alkohol wurde verdunstet, der Rückstand in 25 ccm kalten Wassers gelöst und das Hautpulver wie oben damit behandelt.

c) Der Alkohol wurde verdunstet, der Rückstand dreimal mit heißem Wasser aufgenommen

und auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht, schließlich wieder in 25 ccm Wasser gelöst und weiter wie oben verfahren.

In allen drei Fällen wurde das Hautpulver am Schluß des Versuches erschöpfend mit Alkohol ausgezogen. Folgende Resultate wurden erhalten:

Farbe des lufttrockenen Produktes	a	b	c
	hell rot	braun rot	hellbraun
Gerbstoff aufgenommen:			
in g	0,397	0,330	0,419
in % des gegerbten Pulvers	20,9	18,0	21,8
W. B.	35,8	53,5	51,4

Da beim Versuch a kein aktiver Sauerstoff zur Wirkung kam, so dürfte hier die gesamte W. B. eine scheinbare, d. h. lediglich eine Leimgerbstofffällung sein. Die Menge der letzteren beträgt 171% der aufgenommenen Gerbstoffmenge. Nimmt man dasselbe Verhältnis auch für die beiden anderen Versuche an, so berechnet sich die scheinbare W. B. zu 30,8 und 37,3, und somit die wirkliche W. B. zu 22,7 und 14,1. Der Versuch b steht der rationalen Gerbung am nächsten, beim Versuch c ist die Phlobaphengerbung auf Kosten der Chinongerbung begünstigt, daher die geringere W. B.

Nach den seitherigen Ausführungen ergibt ein Vergleich der Sämischt- und der Lohgerbung folgendes. Bei beiden Gerbearten sind das gerbende Prinzip Peroxyde, welche eine Oxydation der Hautfaser mit nachfolgender Komplexbildung veranlassen. Bei der Sämischtgerbung entstehen die Peroxyde aus stark ungesättigten Tranfettsäuren, die saure Reaktion des Gerbmittels und die Mitwirkung des Luftsauerstoffs sind unerlässlich, das Wasser wirkt schädlich und wird daher im Verlauf der Gerbung sukzessive entfernt. Bei der Lohgerbung entstehen die Peroxyde aus Phenolen, ihre Bildung wird durch Alkali begünstigt, Säure wirkt in größerer Menge schädlich. Auch der Luftsauerstoff wirkt beschleunigend, er ist aber nicht unbedingt notwendig. Wohl aber ist die Mitwirkung des Wassers unerlässlich, und es wird daher erst nach Beendigung des Gerbeprozesses entfernt. Bei beiden Gerbearten werden außer dem eigentlichen, chemisch wirkenden Gerbstoff noch Substanzen aufgenommen, deren Fällung der wasserentziehenden Kraft der Hautfaser zuzuschreiben ist. Bei der Sämischtgerbung sind die erwähnten Substanzen Lactone, ihre Menge ist in der Regel gering, und die Eigenschaften des fertigen Leders werden durch sie kaum beeinflußt. Bei der Lohgerbung sind jene Substanzen als Anhydroderivate der (hydrolysierten) Phlobaphene anzusprechen, ihre Menge ist beträchtlich, und sie sind zur Erzielung eines guten Leders notwendig. (Schluß folgt.)

Referate.

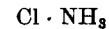
I. 3. Pharmazeutische Chemie.

M. Zipkin. Über den weißen Präcipitat. (Apothekerzg. 24, 661—662, 819 [1909]. Mitget. von Ernst Schmidt, Marburg.)

Zur Aufklärung der Konstitution des weißen Präcipitates ließ man einwirken: A. Jodäthyl auf unschmelzbaren Präcipitat, B. Jodmethyl auf schmelzbaren Präcipitat, C. Jodmethyl auf Oxydimercuriammoniumchlorid und D. Natriumthio-

sulfatlösung auf die 3 genannten Quecksilberverbindungen. Im Falle D wurde der Stickstoff bei gewöhnlicher Temperatur fast quantitativ als Ammoniak abgegeben, während unter gleichen Bedingungen bei Chlorammonium und Quecksilberchlorid-Chlorammonium keine Abgabe von NH_3 konstatiert wurde. In den Fällen A—C entstanden Quecksilberjodiddoppelsalze der Tetraalkylammoniumjodide. Die Bildung letzterer steht nicht in direktem Widerspruch mit den Formeln:

$\text{Cl} \cdot \text{NH}_2\text{Hg}$ oder $\text{Cl} \cdot \text{Hg} - \text{NH}_2$ unschmelzbarer Präcipitat,



schmelzbarer Präcipitat

und $\text{Cl} \cdot \text{Hg} - \text{NH}_2 + \text{HgO}$ Oxydimercuriammoniumchlorid. — Eine einfachere Erklärung würde jedoch die Entstehung jener quaternären Ammoniumjodide durch folgende Formeln finden:

$\text{Cl} \cdot \text{NH}_2\text{g}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ unschmelzbarer Präcipitat,
 $\text{Cl} \cdot \text{NH}_2\text{g}_2 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ schmelzbarer Präcipitat,
 $\text{Cl} \cdot \text{NH}_2\text{g}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Oxydimercuriammoniumchlorid.

Ein abschließendes Urteil über die Konstitution dieser Verbindungen ist an der Hand der ausgeführten Versuche zurzeit noch nicht möglich. Es wird später insgesamt einschließlich weiterer Versuche mit Benzoylchlorid usw. berichtet.

Fr. [R. 2967.]

Uhlenhuth und Xylander. Untersuchungen über „Antiformin“, ein bakterienauflösendes Desinfektionsmittel. (Arb. Kais. Gesundheitsamte 32, 1—61. Juli 1909.)

Das Antiformin, eine Natriumhydrat enthaltende Natriumhypochloritlösung, ist besonders geeignet, organische Stoffe, wie Schleim, Sputum, Kot, Keratin usw. mehr oder weniger vollständig aufzulösen. Interessant ist die restlose Auflösung sämtlicher bekannten Bakterien und Protozoen mit Ausnahme des Tuberkelbacillus und anderer säurefester Bakterien. Auch tierische und bakterielle Gifte werden davon zerstört. Für die Praxis ist es empfehlenswert, wenn es darauf ankommt, Gegenstände von Schmutz und Geruch zu befreien und gleichzeitig desinfizierende Wirkung auszuüben.

C. Mai. [R. 3167.]

R. Rapp. Prüfung von Kresolseifenlösungen. (Apothekerztg. 24, 641—642. 1./9. 1909. München.) Verf. denkt demnächst an anderer Stelle ausführlich über Kresole und Kresolseifenlösungen mit besonderer Berücksichtigung ihres Desinfektionswertes zu berichten und erstattet jetzt nur die Schlüssefolgerungen zu den Kapiteln „Kresole“ und „Kresolseifenlösungen“; gleichzeitig teilt er eine neue, der Nachprüfung empfohlene Untersuchungsmethode der Kresolseife mit. Genanntem Auszuge sei folgendes entnommen: Mit dem Ansteigen in der homologen Reihe des Phenols nimmt die Desinfektionskraft zu. In baktericider Hinsicht wirkt Metakresol am stärksten, dann folgt die Ortho- und zuletzt die Paraverbindung. Die Ausschaltung eines der 3 Isomeren des Kresols bei der Kresolseifenbereitung, speziell des Orthokresols, ergibt keine stärker desinfizierenden Präparate.

Rohkresole des Handels zeigen einen ganz verschiedenen Desinfektionswert. Dieselben in Kaliseife zu Kresolseifen gelöst, erreichen an baktericider Kraft nicht das Lysol. Zur Untersuchung von Cresolum crudum ist die Vorschrift des D. A.-B. IV. nicht mehr geeignet; Verf. empfiehlt die von Castelaz (Bll. Soc. chim. 42, 575). Lysol ist das beste Präparat der Kresolseifenlösungen. Der Grund hierfür liegt im hohen Kresolgehalt von über 50%, im hohen Palmitinsäuregehalt der Seife und vor allem in der Wahl der Kresole, die ganz oder zum Teil aus dem Kreosotöl stammen und daher stärker wirkende baktericide, noch nicht näher ermittelte Stoffe enthalten. Verfs. neue Untersuchungsmethode der Kresolseife lehnt sich an die von Arnold und Mentzel an. Verf. setzt jedoch vor der direkten Destillation der Kresolseife Glycerin zu, um dadurch die Zersetzung der Seife etwas hintenan zu halten. Die nach der neuen Methode bisher erhaltenen Werte sind für eine schnelle Untersuchungsmethode genügend genau zu nennen.

Fr. [R. 2964.]

G. Warnecke. Untersuchung von Kresolseifenlösungen. (Apothekerztg. 24, 650—651. 4./9. 1909. Berlin.)

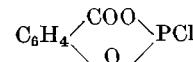
Zur Prüfung der sog. Hebammen-Kresolseifenlösung nach der Vorschrift des Ministerialerlasses vom 19./10. 1907 schlägt Verf. ein besonderes Verfahren vor, das auf einer fraktionierten Destillation der Kresolseife und dem Messen der in bestimmten Temperaturintervallen übergegangenen Stoffe, wie im Wägen und Prüfen des Rückstandes beruht. Der Beurteilung legt er die Werte einer vorschriftsmäßig hergestellten Kresolseife zugrunde. Die Kobelsche Darstellungsmethode für die Kresolseife empfiehlt er.

Fr. [R. 2965.]

Verfahren zur Darstellung einer krystallisierten Salicylosalicylsäure. (Nr. 214 044. Kl. 127. Vom 9./4. 1908 ab. C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof b. Mannheim. Zusatz zum Patente 211 403 vom 24./5. 1907¹.)

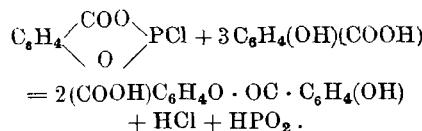
Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 211 403 geschützten Verfahrens zur Darstellung einer krystallisierten Salicylosalicylsäure, darin bestehend, daß man hier auf die in bekannter Weise durch Einwirkung eines sauren Kondensationsmittels, wie Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphorperoxyd oder Thionylchlorid, auf Salicylsäure oder ihre Salze erhältlichen Kondensationsprodukte weitere Mengen von Salicylsäure einwirken läßt. —

Bei der Einwirkung von nicht mehr als der theoretischen Menge eines sauren Kondensationsmittels, wie Phosphortrichlorid, Thionylchlorid u. dgl. auf Salicylsäure nach dem Hauptpatent bildet sich wahrscheinlich zunächst ein Zwischenprodukt nach Art des Salicylphosphorigsäurechlorids



das dann mit weiteren Mengen Salicylsäure sehr glatt Salicylosalicylsäure liefert, z. B. im genannten Falle nach folgender Gleichung

¹⁾ Diese Z. 22, 1643 (1909.)



Selbst bei einem Überschuß an Zwischenprodukt erhält man keine unerwünschte Bildung höhermolekularer Anhydride, sondern bei der Aufarbeitung mit Wasser neben Salicylosalicylsäure nur zurückgebildete Salicylsäure. (Kn. [R. 3183].)

F. Zernik. Pergenol. (Apothekerztg. 24, 664. 8./9. 1909. Berlin.) (Vgl. S. 2116.)

Unter dem Namen Pergenol haben die Chem. Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Berlin-Charlottenburg, ein „festes Wasserstoffsuperoxyd“ in den Handel gebracht. Es soll eine nach einem zum Patent angemeldeten Verfahren hergestellte Mischung von molekularen Mengen Natrium perboricum und Natrium bitartaricum sein, die beim Lösen in Wasser in Wasserstoffsuperoxyd, Borsäure und neutrales Natriumtartrat zerfällt. Die freie Borsäure verbindet sich weiter mit dem weinsauren Natrium zu Borotartrat. Außer Pergenolum medicinale pulv. befindet sich noch P. medic. in Tabletten im Handel. Verf. fand die Angaben der darstellenden Firma hinsichtlich des erstgenannten Präparates bestätigt; die Tabletten enthielten außer Natriumperborat und -tartrat noch geringe Mengen Bicarbonat. Eine genaue Charakteristik des Pergenols befindet sich am Schluß der Abhandlung des Verf. Fr. [R. 2970.]

F. Blatz. Eucerin und Cetosan. (Apothekerztg. 24, 651. 4./9. 1909. Frankfurt a. M.)

Über Eucerin sind die Leser dieser Zeitschrift unterrichtet. (S. 1415 u. 1718.) Cetosan ist eine Wachsalkohol-Vaselinemischung der Hirschapotheke in Frankfurt a. M. Nach Ebert reagiert Cetosan alkalisch. Letzterer führt dies auf einen Gehalt von 2% Seife zurück. Verf. dagegen teilt mit, daß Cetosan nur Spuren von Kalkseife enthalte, was praktisch belanglos sei. Fr. [R. 2966.]

E. Runne. Titration von Alkaloiden. (Apothekerztg. 24, 662—663. 8./9. 1909. Braunschweig.)

Das D. A.-B. läßt beim salzsauren Chinin, Cocain und Morphin, beim schwefelsauren Chinin und beim phosphorsauren Kodein zur Feststellung der richtigen Zusammensetzung des betreffenden Salzes außer Identitäts- und Reinheitsprüfungen eine Bestimmung des Wassergehaltes ausführen. An Stelle letzterer empfiehlt Verf. eine schneller auszuführende maßanalytische Prüfung der Alkaloidsalze. Die Säure kann man, soweit es sich um salzsaurer Salze handelt, mit Silbernitrat messen; unabhängig von der Art der Säure ist man bei der Titration mit Lauge. Als Indicatoren benutzte Verf. Phenolphthalein und Poirriersblau. Keins derselben ist für Morphin hydrochl. geeignet. Hier wird wohl nur die Titration mit Silbernitrat übrig bleiben. Für die Titration der alkoholischen Lösungen der eingangs erwähnten übrigen Alkaloidsalze mit $\frac{1}{10}\text{-n. NaOH}$ ist sowohl Phenolphthalein wie auch Poirriersblau geeignet. Letzteres ist im allgemeinen wegen des schärferen Farbenumschlages vorzuziehen. Nur beim Kodeinphosphat ist er kein so plötzlicher. Fr. [R. 2968.]

Verfahren zur Gewinnung wirksamer eiweißartiger

Substanzen aus den Leibern der Milzbrandbacillen. (N. 214 071. Kl. 30h. Vom 17./9. 1908 ab. [Kalle]. Zusatz zum Patente 212 830 vom 17./5. 1908¹⁾.)

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens des Patents 212 831, Zusatz zum Patent 212 830, darin bestehend, daß man mit salpetriger Säure vorbehandelte Milzbrandbacillen mit verd. Lösungen von Alkalien behandelt und die so erhaltene Reaktionsmasse, gegebenenfalls nach dem Filtrieren, ansäuert.

Man erhält dasselbe Ergebnis, wie wenn man die vorbehandelten Milzbrandbacillen nach dem Hauptpatent mit Dimethylamin behandelt.

Kn. [R. 3184.]

I. 5. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel, Wasserversorgung und Hygiene.

Wilhelm Lange. Über den Gehalt der Handelsgelatine an schwefliger Säure. (Arb. Kais. Gesundheitsamte 32, 144—157. Juli 1909.)

Die untersuchten Gelatineproben des Handels enthielten sämtlich Schwefeldioxyd. Bei 32 für Speisezwecke in Betracht kommenden Proben lag der Gehalt 10mal über 0,125% bis zu 0,467%. Der Schwefeldioxydgehalt ist durch Titration der wässrigen Gelatinelösung mit Jod nur annähernd bestimmbar; zur genauen Bestimmung muß das Destillationsverfahren angewandt werden. Das Schwefeldioxyd ist in der Gelatine in freiem Zustande vorhanden. Ob es als Sulfit oder nur adsorbiert vorhanden ist, ließ sich nicht feststellen.

C. Mai. [R. 3166.]

Zd. H. Skraup und A. v. Biehler. Über die Zusammensetzung der Gelatine. (Wiener Monatshefte 30, 467 [1909].)

Auf Grund eingehender Untersuchungen geben die Verff. folgende Zusammensetzung der Gelatine an:

Glykokoll	12,4%
Alanin	0,6%
Pyrolin	10,4%
Leucin	9,2%
Asparaginsäure	1,2%
Glutaminsäure	1,8%
Phenylalanin	1,0%
Oxypyrolin	3,0%
Glutaminsäure	15,0%
Lysin	6,0%
Histidin	0,4%
Arginin	9,3%
	66,3%

Auf Grund einer Berechnung und unter Hinzufügung der unvermeidlichen Verluste kommen Verff. zu dem Schluß, daß die oben genannten alle Bestandteile der Gelatine darstellen.

Kaselitz. [R. 2915.]

H. Weller. Die Bestimmung des Schmutzgehaltes in der Milch. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 18, 309—313. 1./9. [3./7.] 1909. Darmstadt.)

Gegenüber den Einwendungen von Fendler und Kuhn (Z. Unters. Nahr.- u. Genüßm. 17, 513 [1909]) gegen das vom Verf. früher (Z. Unters. Nahr.- u. Genüßm. 10, 591 [1905]) angegebene Verfahren

¹⁾ Diese Z. 22, 1849 (1909).

zur quantitativen Bestimmung des Milchschmutzes wird auf Grund neuer Untersuchungsergebnisse nachgewiesen, daß nach diesem Verfahren tatsächlich der unlösliche Milchschmutz quantitativ gefunden wird und daß er von Milchbestandteilen, insbesondere Casein völlig frei ist. Im übrigen wird betont, daß es weniger auf die Menge des Schmutzes, als auf die Art seiner Bestandteile ankommt, und daß daher von einer Grenzzahl für den Milchschmutz abzusehen ist.

C. Mai. [R. 3016.]

Herm. Limburg. Zur Frage der Deklaration von Butterersatzmitteln in Bäckereien. (Chem. Ztg. 33, 801—802, 810—812 und 833—835. 1909. Köln.)

Verf. hält es für besser, wenn in Bäckereien, Konditoreien usw. gute Butterersatzmittel verwendet werden, als wenn durch Bestrebungen, die darauf hinausgehen, die Verwendung von Butter zu steigern, die Einfuhr ausländischer Butter gefördert wird. Margarine ist nach Ansicht des Verf. der Butter gegenüber nicht minderwertig. In der deklarationslosen Verwendung von Margarine an Stelle von Butter bei Herstellung von Backwaren ist eine Täuschung nicht zu erkennen.

C. Mai. [R. 2943.]

L. Laband. Beiträge zum Nachweis einiger tierischen Fette in Gemischen mit anderen tierischen Fetten nach dem Polenskeschen Differenzverfahren. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 18, 289—299. 1./9. 1909. Bremen.)

Das von Polenske (Arb. Kais. Gesundh. 26, 444 [1907] und 29, 272 [1908]) ausgearbeitete Verfahren zur Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungspunkte führt bei genauer Einhaltung der Vorschriften auch in der Hand verschiedener Beobachter zu gut übereinstimmenden Ergebnissen. Das Verfahren ermöglicht nach den bisherigen Erfahrungen den Nachweis von Rindsfett in Schweineschmalz. Für die Beurteilung der Reinheit von Butter ist das Verfahren nur dort ausschlaggebend, wo seine Ergebnisse im Einklang mit den anderen Konstanten stehen und dadurch den Verdacht bestätigen. Bei Butter mit mittleren oder hohen Verseifungs- und Reichert-Meißlschen Zahlen besitzt es selbst bei hohen Differenzzahlen vorläufig nur bedingten Wert.

C. Mai. [R. 3015.]

H. Wagner und J. Clement. Über die chemische Zusammensetzung von Suppentafeln. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 18, 314—319. 1./9. [8./7.] 1909. Duisburg-Ruhrort.)

Es wurden in 101 Proben Suppentafeln aus verschiedenen Fabriken der Gehalt an Wasser, Stickstoff, Fett, stickstoffreien Extraktstoffen, Rohfaser, Asche, Kochsalz, Phosphorsäure und die Lichtbrechung des Fettes bestimmt und die Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt. Die Erzeugnisse der einzelnen Fabriken weichen in ihrer Zusammensetzung danach erheblich voneinander ab. Der Kochsalzgehalt schwankt z. B. von 3,48 bis 20,3%.

C. Mai. [R. 3017.]

J. Fiehe. Über den Nachweis von Stärkesirup im Honig und in Fruchtsäften. (Arb. Kais. Gesundheitsamte 32, 218—222. Juli [Mai] 1909. Berlin.)

10 g Honig werden mit der doppelten Menge

Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, nach Zusatz von 1 ccm 5%iger Gerbsäurelösung und mehrstündigem Stehen filtriert und 2 ccm des Filtrates mit 2 Tropfen Salzsäure (1,19) und darauf mit 20 ccm Alkohol versetzt. Bei reinem Honig bleibt die Lösung klar, während Stärkedextrine sich durch Entstehen einer milchigen Trübung bemerkbar machen. — 10 g Fruchtsaft werden nach der Verdünnung mit der gleichen Menge Wasser mit 8 Tropfen Ammoniumoxalatlösung aufgekocht, mit Tierkohle geschüttelt, filtriert und 2 ccm des Filtrates mit 2 Tropfen Salzsäure (1,19) und 20 ccm Alkohol versetzt. Reine Säfte bleiben klar, während Stärkesirup Trübung verursacht.

C. Mai. [R. 3168.]

F. Toggenburg. Über entfeuchtete Nahrungsmittel (System Vici A. G.). (Schweiz. Wochenschrift 47, 477—480. 31./8. 1909.)

Nach dem Viciverfahren werden verschiedene Mahlprodukte, wie Hafer-, Weizen-, Gerstenmehl usw. einer länger dauernden Trocknung bei 50—120° ausgesetzt. Es wird dadurch z. B. bei Hafermehl der Feuchtigkeitsgehalt von 7,96% auf 0,11% herabgesetzt. Durch Versuche wurde festgestellt, daß, abgesehen vom Wasserentzug, die Produkte chemisch nicht wesentlich verändert werden; nur wird die Stärke zum Teil in eine in Wasser leichter lösliche Form übergeführt.

C. Mai. [R. 2942.]

Ed. Günzel. Über die indirekte Alkoholbestimmung im Himbeersirup. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 18, 206—211. 1./8. [24./6.] 1909. Stettin.)

Durch indirekte Alkoholbestimmung wird der Alkoholgehalt eines Himbeersirups stets höher gefunden als durch Destillation. Die indirekte Alkoholbestimmung aus dem spez. Gew. des reinen, 1 + 1 verdünnten und des entgeisteten, ebenso verdünnten Sirups liefert indessen genügend genaue Ergebnisse, um das Destillationsverfahren zu ersetzen. Die indirekte Alkoholbestimmung aus dem spez. Gew. des unverdünnten Sirups und dem spez. Gew. des entgeisteten, 1 + 1 verdünnten Sirups liefert unbrauchbare Ergebnisse.

C. Mai. [R. 3012.]

A. Wellenstein. Moste des Jahrganges 1908 aus dem Gebiete der Mosel und ihrer Nebenflüsse. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 18, 271—275. 15./8. [25./6.] 1909. Trier.)

Es wurden 242 Moste untersucht und die Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt. Danach gehört das Jahr 1908 zu den guten Mitteljahren der Mosel, gekennzeichnet durch verhältnismäßig geringen Säure- und ziemlich hohen Zuckergehalt. Im Saargebiet war das mittlere Mostgewicht 71, Säure 1,06, Zucker 15,2. Im Gebiete der Obermosel und Sauer waren diese Zahlen 56, 1,26 und 11,8; im Gebiete der Mittelmosel 71, 1,21 und 15,1.

C. Mai. [R. 3013.]

K. Lendrich und E. Nottbohm. Über den Coffeingehalt des Kaffees und den Coffeinverlust beim Rösten des Kaffees. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 18, 299—308. 1./9. [8./7.] 1909. Hamburg.)

Bei den untersuchten 32 Proben schwankte der Coffeingehalt des Rohkaffees zwischen 1,05 und 2,83%, der des gerösteten Kaffees zwischen 1,09 und 2,95%. Die über 2% Coffein enthaltenden

Bohnen stammten von wildwachsenden Sträuchern. Die höchsten Werte für kultivierten Kaffee lagen zwischen 1,65 und 1,68%; Kaffeesorten mit einem Coffeingehalt unter 1% wurden nicht beobachtet. Bei den ausschließlich von *Coffea arabica* stammenden 24 Proben schwankte der Coffeingehalt nur zwischen 1,05 und 1,43%. Der Coffeingehalt, auf Trockensubstanz bezogen, ist im gerösteten Kaffee ungefähr der gleiche wie im Rohkaffee.

C. Mai. [R. 3018.]

Forster. Zur Beurteilung der mit Branntwein gefüllten Konfektwaren. (Z. öff. Chem. 15, 243 bis 245. 15./7. [12./7.] 1909. Plauen.)

In den untersuchten 15 Proben Likörkonfekt schwankte der Alkoholgehalt in den einzelnen Konfektstücken zwischen 0,007 und 0,297 g und im Kilogramm der betr. Waren zwischen 2 und 52 g.

C. Mai. [R. 2945.]

C. Griebel. Über den Nachweis der Papuamacis. (Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. 18, 202—206. 1./8. [20./6.] 1909. Berlin.)

Je 0,1 g gemahlener Bandamacis und des auf Papuamacis zu prüfenden Pulvers werden mit je 10 ccm Petroläther eine Minute kräftig geschüttelt, etwa 2 ccm des Filtrates mit dem gleichen Raumteil Eisessig gemischt und vorsichtig mit konz. Schwefelsäure unterschichtet. Bei reiner Bandamacis entsteht dann an der Berührungszone ein gelblicher Ring, während bei Gegenwart von Papuamacis je nach deren Menge eine rötliche Färbung auftritt. Falls noch 1—2 Minuten keine deutlich rötliche Färbung eingetreten ist, ist die Reaktion als negativ anzusehen, da später auch bei Bandamacis ähnliche Färbungen auftreten. Bombaymacis gibt keine Färbung.

C. Mai. [R. 3019.]

Julius Toth. Beiträge zur Frage über den freien Nicotingehalt des Tabakrauches. (Chem.-Ztg. 33, 866—867. 14./8. 1909.)

Aus den mitgeteilten Untersuchungsergebnissen geht hervor, daß der Rauch von 300 Zigarren 8,786 g als Nicotin berechnete freie organische Basen und 0,661 g als Nikotin berechnete gebundene organische Basen enthält, daß also die organischen Basen im Tabakrauch zu 93% in freiem Zustande vorhanden sind.

C. Mai. [R. 2944.]

Emil Hieke. Eine selbsttätig und kostenlos wirkende Wasserkühlleinrichtung. (Z. Gas u. Wasser 49, 430—435. 1./8. 1909. Seewiese.)

Es wird empfohlen, in die Wasserleitung poröse Tongefäße einzuschalten, die das Wasser durch die Verdunstungskälte nach Art der bekannten Kühlkrüge abkühlen.

C. Mai. [R. 2941.]

A. Eckardt. Beitrag zur Frage der Zinnvergiftungen. (Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. 18, 193—202. 1./8. [29./5.] 1909. Leipzig.)

Ein Hund, der Käsereste mit der Stanniolverpackung gefressen hatte, verendete unter Vergiftungserscheinungen. In der Leber fanden sich neben Spuren Blei erhebliche Mengen Zinn. Bei Tierversuchen über die Giftwirkung von Zinnsalzen ergab sich bei Kaninchen, daß mit dem Kot viel Zinn, mit dem Harn aber nur Spuren davon ausgeschieden werden. Zum Nachweise des Zinns kommen hauptsächlich Nieren und Leber in Betracht. Versuche mit Weichkäse, die in Stanniol eingewickelt waren, zeigten, daß erhebliche Mengen

Zinn, bis 2,159 g pro kg, aus der Umhüllung in den Käse übergehen.

C. Mai. [R. 3011.]

John H. Mehrtens. Rauch und Staub in den Industriebezirken. (Z. f. Dampfk. Betr. 32, 297 bis 299 und 308—310. 23. u. 30./7. 1909. Hanover.)

In dem hinsichtlich Inhalt und Form mehrfach etwas feuilletonistisch angehauchten, aber infolgedessen auch nicht trockenen Artikel sind Erörterungen angestellt über die durch Rauch, d. h. Ruß, Staub und Rauchgase resultierenden Belästigungen und Schädigungen sowie über die Mittel, letztere einzuschränken. Die meisten dieser Mittel sind im vorliegenden Artikel allerdings sehr summarisch abgetan, andere gar nicht erwähnt; die eigenen Vorschläge des Verf. laufen lediglich auf die Verfeuerung von Koks an Stelle von Kohle unter Anwendung eines wassergekühlten Rostes — nämlich des vom Verf. selbst bereits vor langen Jahren konstruierten — hinaus. Koks erfordert, um befriedigende Resultate zu geben, als kurzflammiges Brennmaterial große Schichthöhen, was bei gewöhnlichen, d. h. nur durch Luft gekühlten Rosten, gleichgültig, welcher Konstruktion, bald zum Glühendwerden und damit in Verbindung zu Deformation, zum Verbrennen und Verschlacken führt. Diese Übelstände soll der Wasserrost vermeiden.

Der Billigkeit halber befürwortet der Verf. insbesondere die Verfeuerung von Gruskoks, eventuell unter Zumischung von 20—30% Grus von backender Kohle.

—t. [R. 2951.]

I. 8. Elektrochemie.

G. McP. Smith und H. C. Bennett. Die elektrolytische Herstellung der Amalgame der Alkali- und Erdalkalimetalle. (J. Am. Chem. Soc. 31, 799—806. Juli 1909. Illinois.)

Alkali- und Erdalkaliämagine können auf vier Wegen hergestellt werden: aus den Metallen direkt; durch Einwirkung eines Amalgams auf eine Salzlösung; durch Elektrolyse eines komplexen Alkali-Mercurialsalzes in wässriger Lösung mit Platin-elektroden, durch Elektrolyse einer Salzlösung mit einer Quecksilberkathode. An letzterer, der rationalsten Methode, haben Verff. gegenüber den älteren Arbeiten von Karp und Böttger¹⁾ Verbesserungen angebracht und höhere Ausbeuten erzielt. Sie geben in einen 250 ccm Becher von 5,5 cm Durchmesser Quecksilber mit Platinstromzuleitung, darüber den Elektrolyten und als Anode Platinblech, parallel der Quecksilberkathode gebogen. Kurz nach Stromschluß erscheinen die spezifisch leichteren, festen Amalgamkristalle auf der Kathodenoberfläche. Diese hindern bald den Zutritt des niedergeschlagenen Metalls zum darunter befindlichen unverbundenen Quecksilber. Zunächst hilft da gelindes Schütteln. Wird das Amalgam pastenartig, so drückt man die Krystalle mit einem flachen, rechtwinklig gebogenen Glasstab nieder. In einigen Fällen kann die Elektrolyse so lange fortgeführt werden, bis das Amalgam eine feste Masse von Krystallen wird, die aus dem Becher

¹⁾ Z. anorg. Chem. 25, 1, (1900).

herausgehoben werden kann. Verff. beschreiben nun die Darstellung der einzelnen Alkali- und Erdalkaliamalgame, Caesiumamalgam wurde mit 50% Stromausbeute erhalten, Rubidiumamalgam mit 60%, Kaliumamalgam mit nahezu 100%, Natriumamalgam mit 84%, Lithiumamalgam mit 88%, Bariumamalgam mit 78%, Strontium mit 73%, Calciumamalgam mit 29% Stromausbeute.

Herrmann. [R. 2812.]

Georg von Hevesy. Über die schmelzelektrolytische Abscheidung der Alkalimetalle aus Ätzalkalien und die Löslichkeit dieser Metalle in der Schmelze. (Z. f. Elektrochem. 15, 529—536. 1./8. 1909. Freiburg i. B.)

In den von Lorenz (Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. II, 76) ausgeführten Versuchen über die Löslichkeit von Metallen in geschmolzenen Salzen überstieg der Gehalt der Schmelze an Metall nicht 0,2%, weshalb der Beweis nicht erbracht werden konnte, ob eine echte, nicht kolloidale Lösung vorliegt. Verf. untersuchte Lösungen von Natrium in Ätznatron, bei denen der Metallgehalt bis 25% anstieg. Es wurde festgestellt, daß metallisches Natrium sich in geschmolzenem Ätznatron löst, und daß die Sättigungskonzentrationen mit steigender Temperatur abnehmen: 100 g NaOH vermögen bei 480° 25,3 g Na, bei 800° nur 6,9 g Na aufzunehmen. Durch Zusatz von in NaOH unlöslichen, in Na löslichen Metallen (Tl, Cd, Au) wird die Löslichkeit des Natriums in NaOH herabgedrückt, und die Löslichkeitsverminderung steht in gesetzmäßiger Beziehung zu der durch Lösung dieser Metalle hervorgerufenen Gefrierpunktserniedrigung des Natriums. Zink, das keine Gefrierpunktserniedrigung in Natrium hervorruft, erniedrigt auch die Löslichkeit des Natriums in NaOH nicht. Die Versuche mit K und KOH wurden infolge verschiedener Schwierigkeiten aufgegeben, jedoch ist die Löslichkeit des Kaliums in Ätzkali wahrscheinlich. Zuletzt wurde der ungünstige Einfluß untersucht, den die Löslichkeit der Alkalimetalle in den Alkalien auf die elektrolytische Abscheidung dieser Metalle ausübt. Die bessere Stromausbeute bei der Abscheidung von Kalium (im Vergleich mit Natrium) beruht auf der geringeren Löslichkeit und langsameren Diffusion des Metalls in der Schmelze. M. Sack. [R. 3143.]

Wilhelm Böttger. Studie über die Brauchbarkeit der Quecksilberkathode. (Berl. Berichte 42, 1824—1839. Leipzig. Mai 1909.)

Verf. hat das Arbeiten mit der aus dem Laboratorium von E. F. Smith hervorgegangenen Quecksilberkathode für elektroanalytische Zwecke verbessert in bezug auf die Unterbrechung der Elektrolyse und auf die Behandlung des Amalgams nach beendeter Abscheidung. Die Elektrolyse wird in der Weise unterbrochen, daß zu der Flüssigkeit eine geeignete Menge $\frac{2}{1}$ -n. Lösung von Natriumacetat gegeben, nach Durchmischen der Flüssigkeit der Rührer, dann der Strom abgestellt und danach die Flüssigkeit abgehebelt wird. Das Amalgam wird mehrermal mit Wasser und dann nacheinander mit Alkohol und Äther oder Methylalkohol gewaschen. Das Wasch- und Trockenmittel wird durch Durchleiten von Luft entfernt. Belege beweisen, daß Quecksilber wie Amalgam bei dieser Behandlung ihr Gewicht nicht ändern, die Tara einer Quecksilberkathode also mit gleicher

Sicherheit festgestellt werden kann wie die einer Platin-Kathode. Verf. hat mit Hilfe der Quecksilberkathode in betreff der Genauigkeit und Verlässlichkeit recht befriedigende Bestimmungen von Zink ausführen können, und was für Zink gilt, trifft mutatis mutandis auch für andere Metalle, z. B. Chrom zu. Die Anwendung der Methode ist zweifellos dadurch begrenzt, daß das abgeschiedene Metall vom Material der Kathode nur auf umständliche Weise getrennt werden kann. In den meisten Fällen, wo dies nötig, würde dem Platin immer noch der Vorzug zu geben sein.

Herrmann. [R. 3051.]

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

F. E. Weston und H. R. Ellis. Über die Wirkung von Aluminiumpulver auf Kieselsäure und Borosäureanhydrid. II. Wirkung von Aluminium auf Kieselsäure. (Z. f. Elektrochem. 16, 101 bis 103. Juli 1909.)

Verf. verwenden Kieselgur, niedergeschlagene Kieselerde und Silbersand zu ihren Versuchen. Bei einem Gemisch von 4 Teilen Aluminiumpulver und 3 Teilen Kieselerde konnte die Reaktion mittels einer Zündung von BaO_2 und Mg im kalten Zustande nicht bewirkt werden. Nach Erhitzung auf Rotglut begann die Reaktion und verbreitete sich mehr oder weniger rapid über die ganze Masse. Bei Anwendung von Mengen, die im Verhältnis von 8 Teilen Al und 3 Teilen SiO_2 standen und bei Benutzung einer Zündung von BaO_2 und Mg-Band begann die Reaktion sogleich in kaltem Zustand mit Kieselgur und niedergeschlagenem SiO_2 , doch ging sie bei Anwendung von Sand nur durch Erhitzung auf Rotglut im Muffelofen vor sich. In allen Fällen wurde Silicium erzeugt, das durch Umwandlung in $SiCl_4$ nach dem Hindurchleiten von Cl über die Reaktionsprodukte in die Erscheinung trat.

Herrmann. [R. 3053.]

Hönigschmid. Über das Silicon. (Wiener Monatshefte 30, 509 [1909].)

Behandelt man Calciumsilicid mit konz. Salzsäure, so entsteht eine Verbindung von Silicium mit Sauerstoff und Wasserstoff, die von Wöhler als Silicon bezeichnet wurde. Verf. hat diese Substanz eingehend untersucht und kommt zu folgenden Schlüssen: Das Silicon ist nach der Formel $Si_3H_8O_2$ zusammengesetzt. Beim Erhitzen spaltet es Wasserstoff ab, und es verbleibt ein schwarzer Rückstand, der wahrscheinlich ein neues Suboxyd, Si_3O_2 , vorstellt. Das bei Belichtung des Silicon entstehende Leukon ist ein Oxydationsprodukt und zwar ein Zwischenglied auf dem Wege der Oxydation des Silicon zum Siliciumdioxyd. Bei der Zersetzung im Vakuum liefert das Leukon neben Wasserstoff einen braunen Rückstand; es handelt sich hier wahrscheinlich um ein zweites Suboxyd der Zusammensetzung Si_3O_4 . Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Kaselitz. [R. 2913.]

Joseph Hyde Pratt und Douglas B. Sterrett. Monazit und Monazitgruben in Carolina. (Bll. Am. Inst. of Min. Eng. 30, 483—511. Juni 1909. Washington.)

Die ausführliche Abhandlung gibt eine Beschrei-

bung des Monazits nebst einer Angabe des Prozentgehaltes an Tonerde in den verschiedenen Gruben von North Carolina. Die geographischen, physiographischen und geologischen Verhältnisse der verschiedenen Vorkommen werden besprochen. Weiter wird die Art der Gewinnung und Aufbereitung, die zum Teil auf magnetischem Wege stattfindet, beschrieben. Schließlich wird kurz die technische Verwendung der Monaziterden erwähnt. *Herrmann.*

G. Wyrouboff. Über die Chromsäure. (Bll. Soc. chim. [4] 5, 765—767. 20./7. 1909.) Vgl. den gleichlautenden Vortrag vom Londoner Kongreß S. 1233. [R. 3145.]

M. Ath. J. Sofianopoulos. Über ein neues Verfahren zur Herstellung von Aluminiumnitrid. (Bll. Soc. chim. 4, s. VI, 614—616. Athen. Juni 1909.)

Verf. zitiert zunächst ältere Versuche zur Herstellung von Aluminiumnitrid, nach welchen nur unreine Produkte erzielt wurden. Es ist ihm nun gelungen, den Körper sehr rein darzustellen durch Erhitzen von Aluminium in einer Ammoniak-, Hydrazin- oder Stickstoffwasserstoffsäureatmosphäre auf dunkle Rotglut. Das erhaltene Aluminiumnitrid ist amorph, schwammig und von grauer Farbe. Von geringen Mengen metallischen Aluminiums wird es durch Behandeln mit Quecksilber befreit. Es wird nicht von Sauerstoff angegriffen, selbst nicht durch Erhitzen in diesem Gas, dagegen leicht von den Halogenen zu Stickstoff und der entsprechenden Aluminiumverbindung zerstetzt. Säuren geben Ammoniak und das betreffende Aluminiumsalz. Wasser greift es bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam an, rascher bei 60°, sehr lebhaft bei Siedehitze unter Bildung von Ammoniak und Aluminiumhydroxyd. Kaustische Alkalien geben besonders beim Erhitzen Ammoniak und das entsprechende Aluminat. *Herrmann.* [R. 3050.]

R. Kremann und A. Zitek. Die Bildung von Konversionssalpeter aus Natronsalpeter und Pottasche vom Standpunkt der Phasenlehre. (Wiener Monatshefte 30, 311—340. April 1909. Graz.)

Die nach dem Schema:

$2\text{NaNO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{KNO}_3$

verlaufende Reaktion stellt eine einfache Reaktion der doppelten Umsetzung dar. Die Kenntnis der Gleichgewichtserscheinungen dieser Reaktion bietet neben dem theoretischen auch ein technisches Interesse, indem man mit ihrer Kenntnis aussagen kann: Welche Bedingungen müssen eingehalten werden, um die maximale Ausbeute an KNO_3 zu erhalten, und wie muß man verfahren, um möglichst günstige Ausbeute an Soda als Nebenprodukt zu erhalten? Verf. geben zunächst an der Hand von Analysentabellen und daraus abgeleiteten graphischen Kurvenbildern die Resultate ihrer Untersuchungen über die Löslichkeit der Salze und Salzpaare. Sie bestätigen dann in einem technischen Teil durch praktische Ansätze die Resultate ihrer theoretischen Untersuchungen in bester Übereinstimmung. 29,5 g NaNO_3 und 24,5 g K_2CO_3 wurden mit 50 g H_2O bei 24,2° geschüttelt und absitzen gelassen. Erhalten 23 g Kalisalpeter. Die Theorie berechnet 23,6 g. Zu 70 g der Mutterlauge wurden 35,4 g NaNO_3 und 0,6 g K_2CO_3 und 1,25 g Wasser gegeben. Erhalten wurden 7,07 g Na_2CO_3 gegen 7,36 g der Theorie. Die

Übereinstimmung ist also ganz befriedigend. Das Temperaturopimum liegt bei der genannten Temperatur von ca. 25°. *Herrmann.* [R. 3052.]

Franz Fischer. Über die Bildung von Ozon durch ultraviolettes Licht. (Berl. Berichte 42, 2228. [26./6. 1909].)

Verf. wendet sich gegen die Ausführungen von Bordier und Nogier, nach denen der Geruch, den die Luft an der brennenden Quarz-Quecksilberlampe annimmt, von der Einwirkung freier elektrischer Entladungen auf die Geruchsnerven herühren soll. Verf. weist auf seine Versuche hin, die einwandfrei das Vorhandensein von Ozon dargetan haben. *Kaselitz.* [R. 2731.]

L. Vanino und E. Zumbusch. Über die Bologneser Leuchtsteine. (J. prakt. Chem. 80, 69 [1909].)

Für die Darstellung der Bologneser Leuchtsteine sind drei Wege bekannt: Man reduziert die Sulfate der alkalischen Erden mit Kohle, oder man erhitzt die Oxyde mit Schwefel, oder man setzt die Thiosulfate einer hohen Temperatur aus. Verff. haben versucht, festzustellen, welche Produkte beim Erhitzen von Oxyd und Schwefel entstehen. Nach ihren Versuchen liegen in den nach diesem Verfahren dargestellten Leuchtsteinen Polysulfide vor. Überhaupt bedingen die Polysulfide einen wesentlichen Anteil der Phosphorescenz. Der Schwefelgehalt von gut phosphoreszierenden Steinen ist gering; durch Erhöhung des Schwefelgehaltes wird die Leuchtkraft keinesfalls gefördert.

Die Farbe des Leuchtsteines und die Intensität des Leuchteffektes wird durch geringe Beimengungen von Metall bedingt. Kupfer, Blei, Mangan, Wismut, Thorium und Thallium erweisen sich als wirksam. Besonders gute Wirkung wird mit Wismut erzielt, und zwar erzielte man die besten Effekte mit 0,000135 g Wismut auf 1 g der Masse. Auch die farblosen Salze, die als Schmelzmittel dienen, sind von Wichtigkeit. Hier üben Natriumsulfat und Lithiumcarbonat den günstigsten Einfluß aus. Der Leuchteffekt der Steine kann durch Wärme gesteigert werden; es genügt oft schon Handwärme. Besonders schöne Effekte erzielt man beim Übergießen mit heißem Wasser, Alkohol, Säuren, Basen, Salzlösungen, Teilweise zeigten dabei sogar unbelichtete Steine ein Aufleuchten.

Mit Phosphorpentoxyd und Wasser traten ähnliche Effekte auf. Es zeigte sich aus allen Versuchen, daß die Kalkpräparate am promptesten reagierten, und daß die Erdalkalisulfide mit steigendem Atomgewicht schwerer anzuregen sind. Schließlich wurde beobachtet, daß die Phosphore auch durch Stoß zu blitzartigem Aufleuchten gebracht werden können.

Die Leuchtsteine lassen sich jetzt in den verschiedensten Farben herstellen: violett, hellblau, grün, gelbgrün, goldgelb und rötlich. Verff. teilen eine ganze Anzahl von Vorschriften zur Darstellung von Leuchtsteinen der verschiedensten Farben mit. Überhaupt bringt die Arbeit eine Fülle von Material und Beobachtungen, aus denen hier nur die allgemeinen Ergebnisse mitgeteilt werden konnten.

Kaselitz. [R. 2921.]

Verfahren zur Herstellung wasserfreier Hydrosulfite. (Nr. 213 586. Kl. 12*i*. Vom 25./7. 1908 ab. [von Heyden].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung wasserfreier Hydrosulfite durch andauerndes Erhitzen von trockenen, Krystallwasser enthaltenden Hydrosulfiten im Vakuum oder indifferenten Gasstrom, zweckmäßig auf 80° und darüber in der Weise, daß der staubig-trockene Zustand des Salzes während des Trocknungsprozesses dauernd gewahrt bleibt.

Das Verfahren beruht auf der Feststellung, daß trockenes, krystallwasserhaltiges Hydrosulfit im Gegensatz zu feuchtem in der Hitze sehr beständig ist, wodurch das vorliegende Entwässerungsverfahren ermöglicht wird, das wesentlich einfacher als die bisherigen ist. *Kn.* [R. 3182.]

Verfahren zur Darstellung haltbarer Calciumhydrosulfitpräparate. (Nr. 213 587. Kl. 12i. Vom 9./11. 1905 ab. [B.])

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung haltbarer Calciumhydrosulfitpräparate, darin bestehend, daß man zu Calciumhydrosulfit in trockener Form oder in Gegenwart von wasserfreien Flüssigkeiten Oxyde der Erdalkalien zumischt und die genannten Flüssigkeiten ev. verdampft. —

Das Verfahren ermöglicht, bei der Darstellung trockenen Calciumhydrosulfits nach dem Verfahren des Patents 138 315, bei welchem die ausgefällten, abgepreßten und durch mit Wasser mischbare, rasch verdampfende Flüssigkeiten, wie Alkohol, vom Wasser befreiten festen Hydrosulfite von dem Waschmittel im Vakuum befreit und mit inerten Gasen behandelt werden, die Anwendung der letzteren zu vermeiden und dennoch ein Präparat von großer Haltbarkeit zu erhalten. *Kn.* (R. 3177.)

Erich Müller und W. Treadwell. Über Ferroferrocyanide. (J. prakt. Chem. 80, 170 [1909].)

Über die Zusammensetzung des beim Zusammengießen von Ferrochlorid- und Ferrocyanikaliumlösung entstehenden weißen Niederschlages war man sich bisher noch nicht einig. Verff. folgern aus ihren Versuchen, daß man es stets mit Gemischen von $K_2Fe''FeCy_6 + K_4Fe''_4(FeCy_6)_3$ zu tun hat. Bei einem großen Überschuß von K_4FeCy_6 entsteht hauptsächlich $K_2Fe''FeCy_6$, bei großem Überschuß von $FeCl_2$ hauptsächlich $K_4Fe''_4(FeCy_6)_3$. Mischt man Ferrochlorid mit Ferrocyanwasserstoffsäure, so scheint in der Hauptsache $Fe_2''FeCy_6$ zu entstehen. Gibt man Chlorkalium hinzu, so wird $Fe_2''FeCy_6$ in $K_2Fe''FeCy_6$ oder $K_4Fe''_4(FeCy_6)_3$ umgewandelt, da die kaliumhaltigen Verbindungen schwerer löslich sind. Durch Säuren werden die Niederschläge nicht verändert. Beim Kochen von K_4FeCy_6 mit verd. Schwefelsäure entstehen ähnliche Produkte wie beim Mischen von $FeCl_2$ mit überschüssigem K_4FeCy_6 . Der beim Erhitzen von wässriger Ferrocyanwasserstoffsäure verbleibende Rückstand besteht fast ausschließlich aus $Fe_2''FeCy_6$.

Kaselitz. [R. 2919.]

K. A. Hofmann. Berlinerblau und Turnbullsblau, Erwiderung an die Herren Erich Müller und Theophil Stanisch. (J. prakt. Chem., neue Folge, 80, 150—152. Juli 1909.)

Die Identität insbesondere von löslichem Berlinerblau aus 1 Mol. Ferrocyanikalium mit 1 Mol. Ferrisalz und löslichem Turnbullsblau aus 1 Mol. Ferricyankalium mit 1 Mol. Ferrosalz ist bereits von Skraup vor mehr als 30 Jahren bewiesen und vom Verf. bestätigt worden. Zu dem gleichen Ergebnisse führte der optische Vergleich von

Lösungen, die durch Vermischen von $1/_{2000}$ -n. Lösungen von Ferrocyanikalium und Ferrichlorid einerseits und von Ferricyankalium und Ferrochlorid andererseits hergestellt wurden. Da überschüssiges Ferrocyanikalium das lösliche Berlinerblau allmählich reduzierend verändert, empfiehlt es sich, das lösliche Blau gleich nach der Abscheidung durch Chlorkalium von der Flüssigkeit zu trennen und einen größeren Überschuß von Ferrocyanikalium zu vermeiden. Was die unlöslichen blauen Niederschläge betrifft, so beziehen sich die Angaben des Verf. nur auf die bei Luftzutritt oxydierten Präparate. *pr.* [R. 3006.]

Erich Müller und Theophil Stanisch. Berlinerblau und Turnbullsblau II. (J. prakt. Chem. 80, 153 [1909].)

Verff. äußern sich zunächst zu der Erwiderung von K. A. Hofmann¹⁾ auf ihre erste Abhandlung²⁾. Sie geben dann eine Ergänzung der in ihrer früheren Arbeit mitgeteilten Resultate und damit einen Überblick über die sämtlichen beim Vermischen von Ferrichlorid und Ferrocyanikalium einerseits, von Ferrochlorid und Ferricyankalium andererseits entstehenden Verbindungen. *Kaselitz.* [R. 2920.]

II. 4. Keramik, Glas, Zement, Baumaterialien.

Paul Rohland. Die Kolloidstoffe in den Tonen. (Z. f. Elektrochem. 15, 540—542. 1./8. 1909. Stuttgart.)

Die Kaolinisierung der Tone kann je nach der Lage der granitischen Gesteine durch verschiedene Prozesse stattgefunden haben, so daß es nicht richtig ist, sie aus einem Punkte heraus erklären zu wollen, wie es die Theorie der postvulkanischen Prozesse (Weinschenk) und die Grauerdentheorie (Ramann) tun. Bei der Kaolinisierung wurden aus den Feldspaten die Hydroxyde des Siliciums, Aluminiums und Eisens durch das Wasser abgespalten, und diese Kolloidstoffe verleihen den Tonen ihre plastischen Eigenschaften. Sie treten nur bei Berührung mit Wasser in Wirkung, und aus diesem Grunde besitzen die Tone Wasserimbibitionskraft, Schwindungsfähigkeit, Bindungsvermögen für Magierungsmittel, Adsorptionsfähigkeit für Farbstoffe usw. und ermöglichen eine künstliche Erhöhung und Verringerung ihres Plastizitätsgrades („Verflüssigung“). Dabei spielen die verschiedenen organischen Bestandteile eine wichtige Rolle. Wegen der Auseinandersetzung mit Lottermann (Z. f. Elektrochem. 15, 357 [1909]) sei auf das Original verwiesen.

M. Sack. [R. 3142.]

Rohland. Kaolinbildung. (Tonind.-Ztg. 32, 943 bis 944. 3./8. 1909.)

Nach Ansicht des Verf. (Tonind.-Ztg. 32, 2260 [1908]) kann die Kaolinisierung mitzureichendem Grunde auf physikalisch-chemischer Grundlage erklärt werden, ohne Aufstellung der Grauerdentheorie (Ramann) und ohne Annahme von pneu-

¹⁾ J. prakt. Chem. 80, 150 (1909); siehe vorst. Referat.

²⁾ J. prakt. Chem. 79, 81 (1909); diese Z. 22, 650 (1909).

matolytischen und pneumatohydogenen Prozessen (Weinscheneck). Den Anstoß zur Reaktion zwischen Luftkohlensäure und den Silicaten gab eine Temperaturerniedrigung, die das Gleichgewicht störte und die Zersetzung der komplexen Silicate unter Kohlensäurebindung bedingte. Andererseits bewirkte das Wasser durch hydrolytische Spaltung die Kaolinisierung, indem sich Hydroxyde und Kieselsäure in kolloidaler Form bildeten. Die Bindung des Hydratwassers sucht Verf. durch Vergleich mit dem Verhalten der dem Feldspat ähnlich zusammengesetzten Zeolithmineralien zu erklären. Die Frage der Kaolinisierung kann weder vom chemischen Laboratorium aus noch durch geologisch-chemische Spekulationen allein gelöst werden; schon die verschiedene Beschaffenheit der in den Tonen enthaltenen organischen Stoffe weist auf verschiedene Nebenwirkungen hin.

M. Sack. [R. 3139.]

A. Ludowici. Welcher Ringofen ist der beste?

(Tonind.-Ztg. 33, 972. 10./8. 1909. Genf.)

Der schnellbrennende, sehr ökonomisch arbeitende Bührerofen ist im Aufsatz von Bock (Tonind.-Ztg. 33, 607, Ref. S. 1555) nicht erwähnt worden. Nach Angaben des Verf. wird die Leistung und Sicherheit des von Bührer verbesserten verkürzten Ringofens mit künstlicher Trocknungsanlage von keinem anderen übertroffen. M. Sack. [R. 3140.]

E. Hanatschek. Welcher Ringofen ist der beste?

(Tonind.-Ztg. 33, 1008—1009. 17./8. 1909.

Budapest.)

Nach Spitta (Tonind.-Ztg. 33, 826) sind die von Bock (Tonind.-Ztg. 33, 607) hervorgehobenen Vorteile des Ringofens mit oberem Rauchabzug nur in der Phantasie vorhanden. Dagegen weist Verf. nach, daß die Leistung des Rostschen Ofens mit oberem Rauchabzug von einem Ringofen mit unterem Abzug tatsächlich nicht erzielt werden kann.

M. Sack. [R. 3141.]

W. Hofmann. Die Bestandteile ungebrannter Massen. (Tonind.-Ztg. 33, 1021—1023. 19./8. 1909. Lengfurt a. M.)

Die Bestimmung der Zusammensetzung einer Steinzeugmasse ist auf analytischem Wege möglich, wenn man außer der Massenprobe auch Proben der Komponenten besitzt. Hat man letztere nicht, so liest man etwas Sand und Schamotte mit der Hand aus und schlammst so viel Ton ab, als man zur Analyse braucht. Aus der Analyse der Masse und der einzelnen Bestandteile berechnet sich auf Grund der im Original nachzulesenden Gleichungen das Verhältnis, in welchem die Komponenten miteinander gemischt sind.

M. Sack. [R. 3148.]

K. Rohland. Die Bildung des Estrichgipses. (Tonind.-Ztg. 33, 1115—1116. 4./9. 1909. Stuttgart.)

M. v. Glaser app wollte Estrichgips bei 900 bis 1300° hergestellt haben. Verf. behauptet, der Umwandlungspunkt des sog. totgebrannten in den Estrichgips liege zwischen 500—600°. Er hat nunmehr Versuche im Großen ausführen lassen, die beweisen, daß zwischen 590—855° Estrichgips entstehen kann. Diese Versuche werden beschrieben. Verf. geht aber noch weiter; er behauptet, auch schon bei 500—600° kann Estrichgips entstehen. Die Versuche werden in dieser Richtung fortgesetzt. Es kommt dabei ein thermoelektrisches

Pyrometer in Anwendung. Eine graphische Darstellung veranschaulicht zum Schluß die Beziehungen zwischen den Abbindezeiten der drei Modifikationen des Gipses und den Temperaturgebieten der Möglichkeit ihres Vorhandenseins.

—ö. [R. 2981.]

E. Schwarz. Puzzolanekalkmörtel im Meerwasser.

(Tonind.-Ztg. 33, 1111—1112. 4./9. 1909. Noworossiisk.)

Verf. führt die bekannte Erscheinung des Angriffs der Puzzolanemörtel durch Meerwasser auf die Bildung von Kalkzeolithen zurück. Eine der wichtigsten Eigenschaften der Zeolithe sei die, daß sie ihre Basen an Lösungen von Salzen mit anderen Basen abgeben, dafür letztere aus der Lösung aufnehmen und in unlöslicher Form festhalten. Diese Eigenschaft der Zeolithe spielt eine große Rolle bei den Absorptionserscheinungen der Ackererde den Düngesalzen gegenüber. Verf. erläutert das an einem Beispiel und verweist im übrigen auf Arbeiten von Lemberg-Dorpat und Rebuffat.

—ö. [R. 2983.]

Ernst Stern. Beiträge zur Kenntnis des Kleingefüges

des Portlandzementes. (Z. anorg. Chem. 63, 160—167. 23./7. 1909. Groß-Lichterfelde.)

Verf. zeigte früher (Chem.-Ztg. 32, 1029 [1908]; Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 27, 7 [1909]; Ref. diese Z. 21, 2593 [1908]), daß die Erhärtung des Zements als Krystallbildung innerhalb von Kolloiden aufzufassen ist. Die Untersuchungen wurden unter Weglassung der Gelatine fortgesetzt, indem der auf den Objektträgern verteilte Zement in einer feuchten Kammer im Wasserstoffstrom von der Einwirkung der Luftkohlensäure geschützt wurde. Auch unter diesen, den tatsächlichen Verhältnissen entsprechenden Bedingungen lassen sich die Vorgänge auf dieselbe Weise erklären. Die Krystallbildung erfolgt wahrscheinlich später oder gleichzeitig mit dem Entstehen der Kolloide. Die mannigfachen mikroskopischen Krystallbildungen sind in Photogrammen veranschaulicht. Da das sekundäre Gefüge B als ein von Krystallen durchsetztes Kolloid aufzufassen ist, versuchte Verf., Zementschliffe mit organischen Farbstoffen zu färben, was zu diagnostischen Zwecken benutzt werden kann. Es handelt sich hier aber wahrscheinlich nur um Pseudofärbungen, die durch Zurückhalten des Farbstoffs durch die vom Wasser angegriffene Oberfläche bedingt sind.

Um die Bedingungen, unter denen sich die Gefügebestandteile des Zements (Alit, Belit, Celit) bilden, zu untersuchen, ist es nötig, ein Zustandsdiagramm des Dreikomponentensystems CaO , SiO_2 , Al_2O_3 aufzustellen. Da die drei Komponenten je nach der Erhitzungsart verschiedene Verbindungen bilden können, wurden die Versuche den Verhältnissen der Praxis möglichst angepaßt: die Mischung wurde langsam erhitzt, längere Zeit auf höchster Temperatur (1575—1600°) gehalten und sehr langsam (12 Stunden) abgekühlt. Das gewonnene Zustandsdiagramm ist nicht das Ergebnis endgültiger Versuche, gibt aber die Grenzen für die mikroskopische Forschung an. Wegen der Diskussion einzelner in Photogrammen reproduzierten mikroskopischen Bilder sei auf das Original verwiesen.

M. Sack. [R. 3144.]

Strelbel und Cabolet. Quellung des Portlandzementes. (Tonind.-Ztg. 33, 896—897. 24./7. 1909. Portlandzementfabrik Hemmoor.)

In seiner Polemik gegen Michaelis gibt Schumann (Tonind.-Ztg. 33, 584) den Arbeiten der Verff. (Protokoll der Hauptvers. des Vereins deutscher Portlandzementfabrikanten 1908, 68) eine falsche Deutung, die im einzelnen richtig gestellt wird. Verf. haben bei vielen Versuchen keine Quellung beobachtet, weil diese für andere Zwecke angestellten Versuche vor Eintritt der Quellung abgebrochen wurden. Die Behauptung Schumanns, die Versuche Cabolets bewiesen, daß die zur Quellung erforderlichen Bedingungen nicht vorhanden wären, ist der Überzeugung der Verff. entgegengesetzt. Wegen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. *M. Sack.* [R. 3138.]

H. Passow. Schmelzversuche zum Nachweis des Einflusses der chemischen Zusammensetzung auf Hydraulizität der Schlacken. (Stahl u. Eisen 29, 1267—1273. 18./8. 1909.)

Von großer Bedeutung für die Verwendung der Hochofenschlacke zur Zementherstellung ist die Kenntnis des Einflusses der chemischen Zusammensetzung auf die Reaktionsfähigkeit oder Reaktionsträchtigkeit einer Schlacke. Um dies festzustellen, hat Verf. eine Reihe von Synthesen in der Weise ausgeführt, daß er SiO_2 , Al_2O_3 , MgO und CaS in feingemahlenem Zustande innig mischte, in Graphitiegeln niederschmolz und die geschmolzene Masse in kaltes Wasser goß, um diese Schmelzen in einem möglichst rein glasigen Zustand zu erhalten. Die Versuche, die fortgesetzt werden sollen, führten bisher zu folgenden Ergebnissen: 1. Glasige Schlacken haben keine Selbsthärtungsfähigkeit, sondern bedürfen in allen Fällen eines Zuschlages von Kalk oder kalkabspaltenden Verbindungen. 2. Ein wesentlich unter 50% liegender Gehalt an Basen setzt den Wert der Schlacken für ihre Verwendung zur Zementherstellung sehr herab. 3. Die Reaktionsfähigkeit der Schlacke ist nicht nur von einem hohen Gesamtgehalt an Basen abhängig, sondern auch von dem Verhältnis, in welchem die SiO_2 zur Al_2O_3 steht, und zwar nimmt die Reaktionsfähigkeit bei hohem SiO_2 - und niedrigem Al_2O_3 -Gehalt innerhalb gewisser Grenzen ab. 4. Ein Gehalt an MgO in glasigen Schlacken bis zu 13% steigert in vielen Fällen deren Reaktionsfähigkeit, ohne in irgend einer Weise schädlich zu wirken. 5. Ein Gehalt an CaS bis zu 12% steigert ebenfalls die Reaktionsfähigkeit der glasigen Schlacken ohne schädliche Nebenwirkung. 6. Ein Gehalt bis zu 12% CaS bei Gegenwart von 5% MgO hat keine schädlichen Wirkungen. 7. Bei fast allen Schmelzprodukten, sofern sie rein glasig erhalten wurden und reaktionsfähig waren, wurden höhere Festigkeiten im Seewasser als im Süßwasser erhalten.

Ditz. [R. 3116.]

E. R. Sutcliffe. Mauersteine aus Müllschlacke. (Tonind.-Ztg. 33, 1017—1019. 19./8. 1909.)

Aus der Verbrennung des Mülles ergibt sich als Rückstand eine harte, aber poröse und glasige Schlacke, die noch 20—30% des Müllgewichts besitzt und nach erfolgter Vermahlung und Vermischung mit Kalk oder Zement dem Traß oder Puzzolan ähnelt. Es läßt sich das Schlackenmehl mit 8—10% gemahlenem, hydraulischem Kalk zu

Mauersteinen verpressen, die nach 6 Monaten eine Druckfestigkeit von 250 kg/qcm erreichen. Verf. beschreibt an Hand von Abbildungen eine Anlage in Nelson (England), die solche Steine seit anderthalb Jahren mit Erfolg herstellt. Die Kosten belaufen sich ohne Amortisation und Zinsen auf 14 M für 1000 Steine und würden bei größerer Anlage geringer werden.

M. Sack. [R. 3147.]

Krettnar. Beiträge zur Analyse der Asphaltalkalisteine und Stampfaspalhtmehle. (Chem. Ztg. 33, 917—918. 926—927. 31./8. u. 2./9. 1909.)

Die Arbeit des Verf. erstreckt sich auf folgende Punkte 1. Bestimmung des wahren Gipsgehaltes im Asphaltmaterial, 2. Bestimmung des nicht an Kalk gebundenen Schwefels (Bitumenschwefels), 3. Schnellmethode zur Bitumenbestimmung im Asphaltmaterial. Verf. gibt eigene Methoden an, über deren ausführliche Beschreibung man im Original nachlesen möge.

—ö. [R. 2985.]

II. 8. Kautschuk, Guttapercha.

E. Fickendey. Zur Kenntnis des Milchsafes von Kickxia elastica. (Sonderabdruck aus dem Tropenflanzer 13, Nr. 5. 1909. Victoria, Kamerun.)

Für den Kickxia-Latex gibt es noch keine befriedigende Koagulierungsmethode. Verf. suchte aus einer näheren Kenntnis der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Emulsion Fingerzeige für eine bessere Koagulierungsmethode zu gewinnen. Verf. beschreibt die von ihm angewandte qualitative und quantitative Analyse und gibt deren Resultate an. Die Schwierigkeit der Koagulierung mißt er der Kleinheit der Milchkügelchen zu und dem Fehlen der Eiweißstoffe im Vergleich zu anderen Milcharten. Verf. zählt zum Schluß die verschiedenen, mehr oder weniger mangelhaften Koagulierungsmethoden auf; es sind Koagulieren durch Kochen, Räuchern, chemische Agenzien, Dialyse. Die beiden letzten Methoden sind noch nicht praktisch erprobt.

—ö. [R. 2857.]

C. Kinzelbach und A. Zimmermann. Die Koagulation des Milchsafes von Manihot Glaziovii durch Sisalsaft, Puruh, wilde Citronen und angesäuerte Carobsäure. (Der Pflanzer 5, 17.)

Die von den Verf. ausgeführten Koagulationsversuche führten zu dem Ergebnis, daß Kautschuk, der mit einer 1%igen oder stärkeren Lösung des unter dem Namen „Puruh“ in den Handel gebrachten Koagulationsmittels koaguliert worden ist, bessere Eigenschaften besitzt als der mit den meisten anderen Koagulationsmitteln gewonnene.

Alexander. [R. 2996.]

C. Kinzelbach und A. Zimmermann. Über die Gewinnung des Kautschuks aus dem Milchsafte von Kickxia elastica. (Der Pflanzer 5, 33.)

Der Milchsaf von Kickxia elastica verhält sich Koagulationsmitteln gegenüber ganz anders als der Milchsaf von Manihot Glaziovii (vgl. das vorst. Ref.). Versuche mit Puruh führten nicht zu günstigen Resultaten. Die beste Koagulationsmethode scheint darin zu bestehen, daß man die

Milch mit Wasser verdünnt, die sich ausscheidende weiße milchartige Masse von der allmählich sich bräunenden klaren Flüssigkeit trennt und die milchartige Masse filtriert. Der Kautschuk bleibt dann auf dem Filter zurück. Bei einigen Versuchen schied sich aus der verdünnten Milch eine flockige Masse ab, die sich zu einer homogenen Kautschukmasse zusammenpressen ließ; doch konnten die genauen Bedingungen für die Herbeiführung der flockigen Ausscheidung nicht ermittelt werden. *Alexander.* [R. 2997.]

V. Grafe und K. Linsbauer. Über den Kautschukgehalt von *Lactuca viminea* Presl. (Z. österr. landw. Vers.-Wes. 12, 126.)

Die schon früher von Linsbauer gemachte Beobachtung, daß *Lactuca viminea*, eine zweijährige Komposite, die vornehmlich der pannosischen Flora angehört, aber im Donautale weit gegen Westen vordringt und in der Umgegend von Wien ziemlich häufig ist, einen auffallend konsistenten Milchsaft besitzt, veranlaßte die Verff., eine eingehende Prüfung dieser Pflanze auf ihren Kautschukgehalt vorzunehmen. Die Untersuchung führte zu dem Ergebnis, daß *Lactuca viminea* ca. 0,5% Reinkautschuk, auf Trockensubstanz bezogen, enthält. Sie steht damit unter den kautschukführenden einheimischen Pflanzen an erster Stelle und übertrifft den relativen Kautschukgehalt der milchsaftführenden, fremdländischen Kautschukpflanzen, da z. B. *Hevea brasiliensis*, die wertvollste Kautschukpflanze nach Schätzungen von Alexander und Bing (Der Tropenpflanzer 12, 57) nur ca. 0,3% Reinkautschuk, auf Trockensubstanz bezogen, enthält. Da *Lactuca viminea*, ebenso wie die *Guayule*-pflanze (vgl. Alexander, Bing l. c.) zu den relativ kautschukreichen Pflanzen gehört, dürfte es sich empfehlen, bei der Suche nach neuen Kautschukpflanzen den Kompositen eine größere Aufmerksamkeit zu widmen als bisher.

Zur Isolierung der Kautschuksubstanz wurde das im Stadium der höchsten Entwicklung befindliche Pflanzenmaterial getrocknet, mit Petroläther extrahiert, das Petrolätherextrakt durch 10%ige alkoholische KOH von verseifbaren Stoffen befreit und dann mit CS_2 extrahiert. Aus dem den „Rohkautschuk“ darstellenden CS_2 -Extrakt wurden Harze durch Aceton extrahiert und dann der Reinkautschukgehalt direkt bestimmt. Bei der direkten Bestimmung des Reinkautschukgehaltes gaben die *Harrisesche* Nitrositmethode, die *Webersche* Stickstoffdioxydmethode und die von Fendler und Kuhn modifizierte *Buddesche* Tetrabromidmethode ziemlich übereinstimmende Resultate. *Alexander.* [R. 2998.]

Kurt Gottlob. Chemie des Kautschuks und seine Verarbeitung. (Österr. Chem.-Ztg. 12, 219.)

Verf. gibt einen kurzen zusammenfassenden Überblick über den Stand der Untersuchungen zur Erforschung des Kautschukmoleküls, die Methoden zur Gewinnung von Kautschuk und über die Prinzipien der Vulkanisation. *Alexander.* [R. 2999.]

C. Harries und H. Rimpel. Zur Bestimmung des Kautschuks im Rohkautschuk als Tetrabromid.

(Gummi-Ztg. 23, 1370.)

Verf. haben unter Verwendung dreier verschiedener Rohkautschuksorten und von nach Harries

gereinigtem Parakautschuk (dreimal aus Benzol ausgefällt und jedesmal 24 Stunden lang im Soxhlet mit Aceton extrahiert) vergleichende Untersuchungen der *Nitrosit-* und der *Tetrabromidmethode* ausgeführt. Bei Bestimmung des Kautschukgehaltes nach der *Buddeschen* Tetrabromidmethode wurden wesentlich niedrigere Werte gefunden, als nach der bekanntlich etwas zu hohe Werte gebenden Nitrositmethode. Versuche, die ausgeführt wurden, um die Ursache der zu niedrigen Werte der Tetrabromidmethode zu ermitteln, führten zu dem Ergebnis, daß wahrscheinlich ein in der Bromierungsflüssigkeit lösliches Bromid gebildet wird. *Alexander.* [R. 2992.]

Gerhard Hübener. Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid. (Gummi-Ztg. 23, 1598.)

Verf. bespricht die Untersuchungen von *Harries* und *Rimpel* (vgl. das vorst. Ref.) und vertritt die Ansicht, daß nicht die nach der Nitrositmethode, sondern die nach der Tetrabromidmethode gefundenen Werte die richtigen sind. Der Umstand, daß die Nitrositmethode zu hohe Werte ergeben hat, ist nach Ansicht des Verf. darauf zurückzuführen, daß auch die sorgfältig gereinigten Proben von Parakautschuk nitrierbare Verunreinigungen enthalten haben. Zur Stütze seiner Ansicht verweist Verf. auf den von *Spence* geführten Nachweis der Anwesenheit von Eiweiß im Parakautschuk.

Alexander. [R. 2993.]

F. W. Hinrichsen. Beiträge zur Chemie des Kautschuks. I. Zur Analyse von vulkanisierten Kautschukwaren. a) Zur Tetrabromidbestimmung des Kautschuks. Mit **W. Manasse.** (Chem.-Ztg. 33, 735. 8./7. 756. 14./7.)

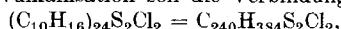
Nach Versuchen der Verff. sind gegen das von *Axelrod* (Gummi-Ztg. 21, 1259) angegebene Verfahren die folgenden Einwände zu erheben. 1. Da im Bromid noch sämtlicher Vulkanisations-schwefel enthalten ist, muß die Anwendung des in allen Fällen gleichen Faktors zur Umrechnung des Bromids auf Reinkautschuk (314) je nach der Höhe des Vulkanisationskoeffizienten Fehler ergeben. Bei Hartgummiproben mit sehr hohem Gehalt an gebundenem Schwefel kann das Verfahren sogar vollkommen versagen. 2. Die Wägung des Bromids auf gewogenem Filter ist unbequem und ungenau. Beim Trocknen des Tetrabromids bei 50—60° ist schwer konstantes Gewicht zu erhalten. Das Gewicht nimmt, vermutlich infolge der Ab-spaltung von HBr , allmählich immer weiter ab. 3. Da die mineralischen Stoffe als solche mit dem Tetrabromid mitgewogen werden, später aber die Asche in Abzug gebracht wird, können die Veränderungen, welche die Füllstoffe bei der Veraschung erleiden, wesentliche Fehler veranlassen. Verf. fanden bei Versuchen mit CaCO_3 als scheinbaren Kautschukgehalt ca. +4%, bei Pb_3O_4 ca. +50%, bei Sb_2S_3 ca. +4%, bei ZnO ca. +2%. Mit Rücksicht auf die angegebenen Fehlerquellen kann die unmittelbare Bestimmung des Kautschuks in heiß vulkanisierten Kautschukwaren noch nicht als sicher gelten.

b) Die Ermittlung der Füllstoffe. Mit **W. Manasse.** Bei der direkten Ermittlung der Füllstoffe durch Herauslösen des Kautschuks kann

nach Versuchen der Verff. mit gutem Erfolge ein hochsiedendes Lösungsmittel, wie Campheröl, Petroleum oder Paraffinöl verwendet werden. Bei Anwendung eines dieser Lösungsmittel beträgt die Zeitsdauer der Auflösung nur $\frac{1}{2}$ —2 Stunden, während der Xylolauflaufschluß im Autoklaven (vgl. Frank, Marckwald Gummi-Ztg. 22, 1344) 6 Stunden Zeit und eine umständliche Apparatur erfordert.

c) Zur Bestimmung des Gesamtschwefels. Das von Gasparini (Chem.-Ztg. 31, 641) angegebene Verfahren zur elektrolytischen Oxydation organischer Stoffe, das in der Kautschukanalyse, wahrscheinlich wegen der umständlichen von Gasparini angegebenen Versuchsanordnung bisher nicht angewendet worden zu sein scheint, hat Verf. so abgeändert, daß es bequem bei der Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes von Kautschukprodukten verwendet werden kann. Betreffs der Einzelheiten in der Art der Ausführung sei auf das Original verwiesen.

II. Zur Kenntnis der Vulkanisation. a) Kaltvulkanisation. Mit K. Meisenburg. Nach Weber (The Chem. of Ind. Rubber) handelt es sich bei der Kaltvulkanisation um die Addition von S_2Cl_2 an den Kautschuk. Als untere Grenze der Kaltvulkanisation soll die Verbindung



als obere Grenze die Verbindung $C_{240}H_{384}S_{48}Cl_{48}$ zu betrachten sein. Nach dem heutigen Stande der Kenntnisse über Kolloide und Absorptionsverbindungen erscheinen die Folgerungen Webers zweifelhaft. Den Verff. gelang es nicht, bei Versuchen, bei denen überschüssiger Chlorschwefel auf gereinigten Parakautschuk einwirken gelassen wurde, zu Verbindungen von übereinstimmendem Gehalte zu gelangen.

b) Heißvulkanisation. Mit Ernst Stern. Beim Studium der Heißvulkanisation besteht die größte Schwierigkeit darin, daß man nicht in Lösungen unter experimentell leicht zu beherrschenden Verhältnissen arbeitet, sondern zwei Stoffe in festem Zustande miteinander reagieren läßt. Hierzu kommt, daß die kolloidale Beschaffenheit des Kautschuks experimentell besondere Schwierigkeiten bietet. Verff. haben ein Verfahren gefunden, das die Untersuchung der Heißluftvulkanisation unter physikalisch einfachen Verhältnissen ermöglicht. Es beruht auf der bekannten Tatsache, daß Naphthalin ein gutes Quellungsvermögen für Kautschuk besitzt und erhebliche Mengen von Schwefel zu lösen vermag. In einem von den Verff. konstruierten, im Original abgebildeten Apparat, der eine leichte Probenahme ermöglicht, wird das Kautschuk-Schwefel-Naphthalingemisch im Ölbad erhitzt und in den in bestimmten Zeitintervallen entnommenen Proben der Gehalt an freiem und an gebundenem Schwefel bestimmt. Verff. konnten mit Hilfe dieser Methode die Abhängigkeit der Vulkanisation von der Schwefelkonzentration und der Erhitzungsdauer nachweisen. Sie nehmen an, daß diese Methode eine genauere Erforschung des Vulkanisationsvorganges ermöglichen wird. Alexander. [R. 2988.]

S. Axelrod. Über die direkte Kautschukbestimmung in Weichgummiwaren. (Chem.-Ztg. 33, 895. 24./8.)

Verf. weist die Einwände, die Hinrichsen (vgl. das vorst. Ref.) gegen die vom Verf. angegebene Methode erhoben hat, als in allen Punkten ungerechtfertigt zurück. Alexander. [R. 2989.]

Ernst Stern. Über eine neue Methode zur Untersuchung der Heißvulkanisation des Kautschuks. (Z. f. Elektrochem. 15, 660.)

Die frühere Mitteilung von Hinrichsen und Stern (siehe vorst. Ref.) wird durch die Angabe einiger Versuchsdaten ergänzt. Alexander. [R. 2995.]

Kai Bing. Über freiwillige Veränderungen von vulkanisiertem Kautschuk. (Z. f. Kolloide 4, 232. Mai.)

Mit Bezug auf die Mitteilung von Spence (vgl. S. 887) berichtet Verf. über Versuche, die ausgeführt wurden, um die Ursachen des Hart- und Brüchigwerdens von vulkanisierten Kautschukprodukten zu ermitteln. Diese Versuche, die teils mit vulkanisierten Abfällen, teils mit reinem vulkanisierten Parakautschuk ausgeführt wurden, haben gezeigt, daß dem Hart- und Brüchigwerden immer Erscheinungen vorausgehen, die dem Leimigwerden des Rohkautschuks vollkommen zu entsprechen scheinen. Das Leimigwerden des vulkanisierten Kautschuks ist immer mit der Bildung von Schwefelsäure verknüpft. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Menge der gebildeten Schwefelsäure dem Grade des Leimigwerdens entspricht, und daß die fraglichen Veränderungen und die Bildung von Schwefelsäure durch die Gegenwart von Kupfersalzen stark beschleunigt werden. Auch bei Hartkautschukplatten konnte an den der Luft und dem Licht ausgesetzt gewesenen Oberflächen die Bildung von H_2SO_4 nachgewiesen werden, ohne daß sich weitere Veränderungen feststellen ließen. Wenn die Versuche auch keine bindenden Schlüsse über die Ursachen des Leimigwerdens von vulkanisiertem Kautschuk zulassen, so zeigen sie doch unzweideutig, daß Oxydationsvorgänge beim Leimigwerden des vulkanischen Kautschuks wenigstens sekundär eine Rolle spielen müssen.

Alexander. [R. 2990.]

Fritz Frank und Ed. Marckwald. Beiträge zur Analyse von Kautschukwaren. (Gummi-Ztg. 23, 1522.)

Verf. haben das von Hinrichsen und Mannasse (siehe oben) angegebene Verfahren zur Bestimmung der Füllstoffe nachgeprüft und zeigen, daß es jedenfalls bei den zur Nachprüfung angewandten Materialien nicht oder doch nur dann anwendbar ist, wenn es in einer das Verfahren stark komplizierenden Weise modifiziert wird. Der Hauptfehler des Hinrichsen-Mannasse'schen Verfahrens besteht darin, daß auf die Möglichkeit der Zersetzung von Mineralstoffen sowie auf die Möglichkeit der Anwesenheit noch unzersetzter Kautschuksubstanz keine Rücksicht genommen wird. Bei Verwendung der Petroleumfraktion 230—260° als Lösungsmittel und von Benzol als Verdünnungsmittel konnten überhaupt keine oder erst nach längerem Absetzen (3 bis 15 Tage) filtrierbare Lösungen erhalten werden. Die Rückstände enthielten immer unzersetzte Kautschuksubstanz. Besser waren die Ergebnisse mit Paraffinöl (D. 0,86) als Lösungsmittel und

Benzin als Verdünnungsmittel, doch zeigte sich, daß bei den hohen Kochtemperaturen z. B. aus dem kohlensauren Magnesium des Handels gebundenes Wasser und auch etwas CO_2 abgespalten und Goldschwefel im Antimontrisulfid übergeführt wird. Immerhin kann, wenn auf die erörterten Fehlerquellen Rücksicht genommen wird, das nach den Angaben der Verff. modifizierte Hinrichsen-Manasche Verfahren dann angewendet werden, wenn der bei der Xylolauflaufschlußmethode der Verff. notwendige Autoklav nicht vorhanden ist. (Gummi-Ztg. 23, 1522—1524. 27./8.)

Alexander. [R. 2994.]

II. 14. Gärungsgewerbe.

Leonid Iwanoff. Über die Bildung der phosphororganischen Verbindung und ihre Rolle bei der Zymasegärung. (Zentralbl. Bakt. II, 24, 1—12. [Jan.] 19./7. 1909.)

1. Die bei der Vergärung von Zucker durch Zymin und Hefanol gebildete phosphororganische Verbindung stellt eine Verbindung der Phosphorsäure mit einem seinen Eigenschaften nach einer Triose am nächsten stehenden Stoffe dar.
2. Diese Synthese vollzieht sich mit Hilfe eines zum Typus der synthetisierenden gehörigen Enzyms Synthease.
3. Die Triosophosphorsäure wird durch Zymin und Hefanol unter Bildung von CO_2 , Alkohol und anorganischer Phosphorsäure vergoren.
4. Der unlösliche Rückstand des Zymins und Hefanols vermag wohl Triosophosphorsäure, nicht aber Glykose zu vergären.
5. Die Stimulierung durch Phosphorsäure findet ihre Erklärung in der Bildung von gärungsfähiger Triosophosphorsäure.
6. Die Glykosegärung zerfällt in mindestens 3 Phasen: a) Depolymerisation der Glykose, b) Vereinigung ihrer Produkte mit Phosphorsäure unter dem Einfluß des leichtlöslichen Enzyms Synthease, c) Zerspaltung der Triosophosphorsäure mittels des schwer löslichen Enzyms Alkoholase unter Bildung von CO_2 und Alkohol.

H. Will. [R. 2979.]

Rud. Siller. Zur Chemie des Hopfens. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 18, 241—271. 15./8. [24./6.] 1909. München.)

Das mit methylalkoholischem Bleiacetat aus methylalkoholischen Lösungen von ätherischen Lupulinextrakten gefällte und aus Eisessig umkrystallisierte Bleisalz besaß einen Bleigehalt von 36,65%. Als Formel wurde $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{Pb}$ angenommen. Der Faktor zum Umrechnen des Bleisalzes auf freie Säure wäre 0,6319. Es wurde ein Untersuchungsgang zur Bestimmung der α -Säure sowie der übrigen Hopfenharze ausgearbeitet, der vergleichbare Ergebnisse liefert, sodaß zur Beurteilung verschiedener Hopfensorten außer der rein mechanischen auch die chemische Untersuchung herangezogen werden kann. Die reine α -Säure ist gegen chemische Einflüsse viel widerstandsfähiger als bisher angenommen wurde. Das bis jetzt als einheitlich angenommene γ -Harz ist ein Gemenge von mindestens zwei verschiedenen Harzen. Die α -Säure besitzt wie die β -Säure mindestens zwei doppelte Kohlenstoffbindungen.

C. Mai. [R. 3014.]

A. J. Perold. Untersuchungen über Weinessigbakterien. (Zentralbl. Bakt. II, 24, 13—55. 19./7. 1909. Wädenswil.)

Der Verf. suchte in der vorläufig abgeschlossenen Arbeit über einige praktische Fragen ins Klare zu kommen. Er stellte Reinkulturen aus Weinen verschiedener Anbaugebiete sowie verschiedener Art her und beschreibt zunächst deren Verhalten in dem Versuchswein bei 25° ohne Zusatz, nach Zusatz von Saccharose und Alkohol, ferner die Wachstumserscheinungen auf festen Nährböden, wobei die Riesenkolonien besonderes Interesse erregen. Die Reinkulturen werden vorläufig nach ihren kulturellen Merkmalen zu Gruppen zusammengefaßt. Eine Identifizierung der beschriebenen Bakterien mit den schon bekannten war bis jetzt nicht möglich. Im übrigen beantwortet der Verf. noch kurz die in der Einleitung gestellten Fragen. Wahrscheinlich haben grundverschiedene Weine auch eine verschiedene Essigbakterienflora; die schweren Südweine enthalten kräftig säuernde Essigbakterien, die leichten mitteleuropäischen Weine weniger säuernde. Wenn eine Essighaut auf Wein entsteht, so besteht diese wahrscheinlich zunächst nur aus einer oder einigen Essigbakterienarten. Damit kann aber auch eine natürliche Auslese in den verschiedenen Weinländern als wahrscheinlich angenommen werden. Die Alkoholmengen, welche zum Schutz des Weines vor Stich nötig erscheinen, sind für die verschiedenen Arten der Essigbakterien verschieden und für die stark säuernden Arten der schweren Südweine meist recht hoch zu bemessen (15,5—16 Vol.-% Alkohol). — Die Involutionsformen entstehen am meisten dann, wenn die Bakterien keine guten Lebensbedingungen mehr vorfinden, aber nicht ausschließlich; sie können als Artmerkmal zur Diagnose herangezogen werden. Die Riesenkolonien bilden oft ein sehr wertvolles Hilfsmittel für die Artbestimmung. H. Will. [R. 2980.]

II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

Verfahren zur Reinigung von Teer, Pech, Asphalt und ähnlichen Stoffen durch Extraktion mit Lösungsmitteln unter gleichzeitiger Gewinnung von reinem Kohlenstoff. (Nr. 213 507. Kl. 22h. Vom 31./7. 1908 ab. Chemische Fabrik Lindenholz C. Weyl & Co. A.-G. in Mannheim.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Reinigung von Teer, Pech, Asphalt und ähnlichen Stoffen durch Extraktion mit Lösungsmitteln unter gleichzeitiger Gewinnung von reinem Kohlenstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Phenol sowie saure Teerbestandteile mit phenolartigem Charakter anwendet, wobei das Lösungsmittel durch Behandlung mit Alkalien und Waschen mit Wasser entzogen werden kann.

2. Die Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst mit Kohlenwasserstoffen extrahiert und den verbleibenden Rückstand dann mit Phenolen bzw. phenolartigen Körpern behandelt. —

Während Kohlenwasserstoffe dem Pech und ähnlichen Körpern weniger Bestandteile entziehen als basische Körper, wie Anilin und Pyridin, und letztere wegen ihres Preises und der Schwierigkeit ihrer Handhabung mit Rücksicht auf die Gesundheitsschädlichkeit nicht praktisch verwendet werden können, erhält man mittels der Phenole aus dem Pech einen ebenso reinen Kohlenstoff wie mittels der Basen. Dabei ist die Entfernung des Lösungsmittels, die durch Extraktion mit Ätzalkali geschieht, einfacher als bei den bisher bekannten Extraktionsmitteln und zwar sowohl bei dem Kohlenstoff als bei den bituminösen Substanzen. Letztere werden dadurch in ihrer Qualität sehr günstig beeinflußt, weil ihr Erweichungspunkt höher liegt, als wenn Kohlenwasserstoffe zur Extraktion benutzt worden sind, deren letzte Anteile schwer auszutreiben sind. Die Phenole können aus der ätzalkalischen Lösung wiedergewonnen werden.

Kn. [R. 3086.]

Verfahren zur Verbesserung von Teeröl. (Nr. 213 715.

Kl. 12r. Vom 15./1. 1909 ab. Gewerkschaft des Steinkohlenbergwerks „Lothringen“ in Gerthe i. W.“

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Verbesserung von Teeröl für Konservierungszwecke, dadurch gekennzeichnet, daß man dasselbe mit kleinen Mengen Tetrachlorkohlenstoff, ev. unter Zusatz von Salzsäure, versetzt, auf 200—300° erhitzt und hierauf einen Teil des Reaktionsgemisches abtreibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Anwendung größerer Mengen Tetrachlorkohlenstoffes das Abtreiben unterbleibt.

Durch das Verfahren erhält man ein Teeröl von schwachem Geruch, angenehmer brauner Farbe und großer Viscosität, wie es für Konservierungszwecke erwünscht ist.

Kn. [R. 3179.]

Verfahren zur Darstellung von Alkaliformiat. (Nr. 212 844. Kl. 12o. Vom 11./4. 1907 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Alkaliformiat, dadurch gekennzeichnet, daß man auf ein Gemisch von calciniertem Alkalicarbonat und trockenem Kalkhydrat Kohlenoxyd bei erhöhter Temperatur unter Druck einwirken läßt. —

Formiate sind bisher durch Einwirkung von Kohlenoxyd entweder auf Ätzalkalien oder alkalische Erden in fester Form (Patent 179 515, 86 419) oder auf wässrige Lösungen der Alkalien, ihrer Carbonate oder der alkalischen Erden (engl. Patent 7875/1904) dargestellt worden. Von festen Materialien können praktisch nur die Ätzalkalien verwendet werden, weil bei alkalischen Erden oder Carbonaten die Reaktion zu träge verläuft. Außerdem wird bei Soda infolge der notwendigen Anwesenheit von 1 Mol. Wasser und der Abspaltung von Kohlendioxyd eine weitere Komplikation verursacht. Obwohl also calcinierte Soda und trockenes Kalkhydrat jedes für sich nicht oder doch nur langsam mit Kohlenoxyd reagieren, verläuft mit dem Gemisch nach vorliegendem Verfahren die Umsetzung verhältnismäßig schnell, wobei nur Spuren von Wasser notwendig sind. Dies ist um so überraschender, als calcinierte Soda und trockenes Kalkhydrat ohne Kohlenoxyd unter sonst gleichen Bedingungen kaum miteinander reagieren.

Kn. [R. 3091.]

J. B. Ekeley. Über einige organische Wolframate.
(J. Am. Chem. Soc. 31, 664—666. Juni 1909. Colorado.)

Frisch bereitete Wolframsäure löst sich leicht in den wässrigen Lösungen aliphatischer Amine auf. Man dampft die Lösungen zur Krystallisation oder bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Amins ein und krystallisiert im letzteren Falle nochmals um. Auf diese Weise wurden dargestellt wolframsaure Salze des Methylamins, Dimethylamins, Trimethylamins, Äthylamins, Diäthylamins, Propylamins, Dipropylamins, Diamylamins und Äthylenamins. Mit Ausnahme der letzten beiden geben alle in Wasser leicht lösliche Salze. *pr. [R. 2929.]*

E. Fischer und K. Delbrück. Synthese neuer Disaccharide vom Typus der Trehalose. (Berl. Berichte 42, 2776—2785. 24./7. 1909. Berlin.)

Durch Einwirkung von Silbercarbonat auf Acetobromglucose entsteht Tetraacetylglucose (Schmelzpunkt 117°) und ein Produkt von der Zusammensetzung $C_{28}H_{38}O_{19}$. Letzteres, welches in zwei Formen, krystallisiert (Schmelzpunkt 178°) und amorph (Schmelzpunkt 115°), erhalten wurde, erwies sich als das Octacetyl derivat eines Disaccharids $C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8$. Die krystallisierte Form ist einheitlich, die amorphe ein Gemisch von Isomeren. Durch Verseifung der krystallisierten Form wurde der dazugehörige Zucker gewonnen, der in Rücksicht auf seine Ähnlichkeit mit Trehalose als Iso-trehalose bezeichnet wird. Er ist ein farbloses, amorphes, hygrokopisches Pulver, leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer löslich in Äthylalkohol, unlöslich in Äther, reduziert die Fehling'sche Lösung nicht und wird durch Erwärmen mit verdünnten Säuren leicht in d-Glucose verwandelt. Das Drehungsvermögen wurde festgestellt als $[\alpha]_D^{23} = -39,4^\circ$. Welche der drei möglichen stereoisomeren Formen vorliegt, soll durch die Prüfung mit Enzymen ermittelt werden. Das durch Verseifung der amorphen Form entstehende Disaccharid besitzt ähnliche äußere Eigenschaften wie die Isotrehalose, jedoch ein viel geringeres Drehungsvermögen. Dieses Disaccharid scheint ebenfalls wie das amorphe Octacetyl derivat ein Gemisch zu sein. Die Octacetyl derivate wurden auch durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf eine Lösung der Tetraacetylglucose in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Durch diese Reaktionen ist ein neuer aussichtsreicher Weg für die Synthese von Polysacchariden gefunden.

pr. [R. 3004.]

G. F. Bergh. Über die Darstellung des Acroleins.
(J. prakt. Chem., neue Folge, 79, 351—357. 1909. Stockholm.)

Zur Darstellung des Acroleins empfiehlt Verf. folgende auf Grund zahlreicher Versuche erprobte Methode. 500 g Glycerin-Phosphorsäuremischung (aus 19 T. Glycerin, spez. Gew. 1,23 und 1 T. Phosphorsäure, spez. Gew. 1,7, hergestellt) werden in einer etwa 4 l fassenden Metallretorte der Destillation unterworfen. Die Dämpfe gehen durch einen Kühler in einen mit diesem festverbundenen kurzhalsigen Kolben von $\frac{3}{4}$ l Inhalt, der mit 100 g Kochsalz beschickt ist und auf einem Wasserbad erwärmt wird. Der Kolben ist wiederum mit einem Destillationskühler verbunden und letzterer mit einem Fraktionierkolben von 300 ccm Inhalt,

in dem sich 15—20 g gekörntes, vorher mit Kohlendioxyd behandeltes Chlorcalcium befinden. In dem kurzhalsigen Kolben sammelt sich das aus Wasser, Acrolein und einer ölichen Flüssigkeit bestehende Destillat an, aus welchem das Acrolein unmittelbar in den Fraktionierkolben übergeht. Aus diesem wird es auf dem Wasserbade umdestilliert. Diese Methode liefert zwar nicht bessere Ausbeuten als die bekannte Redtenbacher'sche Destillation von Glycerin mit Kaliumbisulfat, besitzt aber vor derselben viele Vorteile. Vor allem kann sie kontinuierlich angeordnet werden, so daß man ohne Schwierigkeit täglich 500 g reines Acrolein darstellen kann. pr. [R. 2926.]

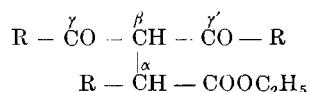
N. Caro und H. Großmann. Zur Kenntnis der chemischen Natur des Dicyandiamids. (Chem.-Ztg. 33, 734 [1909].)

Die Versuche von Radlberger ließen das Dicyandiamid als stark basische Substanz erscheinen. Die Nachprüfung dieser Versuche ergab jedoch, daß Radlberger wahrscheinlich kein reines Dicyandiamid verwendet hat. Die von ihm dargestellten Salze waren Salze des Dicyandiamidins. Dicyandiamid ist nach den neueren Untersuchungen der Verff. als neutraler Körper anzusehen.

Kaselitz. [R. 2730.]

J. B. Garner, G. A. Reddick und G. I. Fink. $\gamma:\gamma'$ -Diketonsäuren. (J. Am. Chem. Soc. 31, 667 bis 669. Juni 1909. Crawfordsville.)

Verff. haben durch Einwirkung der Natriumverbindungen von β -Diketonen R—CO—CHNa—CO—R auf α -Bromfettsäureester R—CHBr—COOC₂H₅ eine neue Klasse von Verbindungen, nämlich die $\gamma:\gamma'$ -Diketonsäureester



dargestellt. Diese Verbindungen sind Flüssigkeiten, welche sich unter vermindertem Druck ohne Zersetzung destillieren lassen. Mit Ausnahme von Ligroin sind sie mit den üblichen Lösungsmitteln mischbar. Mit alkoholischer oder wässriger Eisenchloridlösung geben sie intensive Färbungen. Gold-, Platin- und Silberlösungen werden von ihnen reduziert. Mit Phenylhydrazin entstehen Hydrone, welche leicht unter Wasserabspaltung in Pyrazole übergehen. pr. [R. 2928.]

C. Willgerodt. Darstellung von Säuren und Säureamiden durch Einwirkung von Schwefelammonium auf fettaromatische Ketone. (J. prakt. Chem. 80, 183 [1909].)

Bei der Behandlung mit gelbem Schwefelammonium bei hoher Temperatur gehen fettaromatische Ketone in Säuren und Säureamide von gleicher Kohlenstoffzahl über. Diese vom Verf. gefundene Reaktion ist in den Jahren 1887—1896 von seinen Schülern durchgearbeitet worden. In der vorliegenden Abhandlung sind die Resultate dieser bisher nur in Dissertationen veröffentlichten Arbeiten zusammengefaßt. Kaselitz. [R. 2918.]

C. Willgerodt und F. Hubert Merk. Darstellung von Säuren und Säureamiden aus Phenylalkylketonen durch Behandlung mit gelbem Schwefelammonium. (J. prakt. Chem. 80, 192 [1909].)

Verff. haben vor allem die Bedingungen festgestellt, unter denen die Darstellung von Säuren und Säureamiden aus Phenylalkylketonen mittels Schwefelammonium am günstigsten vor sich geht. Die besten Ausbeuten wurden bei 200—220° unter Verwendung von 10 g gelbem Schwefelammonium auf 2 g Keton erzielt. Die geeignete Schwefelammoniumlösung wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in konz. wässriges Ammoniak bis zur Sättigung und durch Lösen von 1 g Schwefel in 10 g der erhaltenen Flüssigkeit erhalten. Um die Grenzen der Willgerodtschen Reaktion festzustellen, wurden Ketone mit steigender Anzahl Kohlenstoffatome in der Seitenkette untersucht. Es ergab sich, daß die Darstellung von Phenylcarbonsäuren aus fettaromatischen Ketonen mit Hilfe der genannten Reaktion begrenzt ist; steigende Kohlenstoffzahl in der Seitenkette bedingt sinkende Ausbeute und führt schließlich zum Versagen der Reaktion. Phenylheptansäure kann nicht mehr dargestellt werden.

Kaselitz. [R. 2917.]

H. Meyer und R. Turnau. Über Anilide und Aniside von aromatischen Keton- und Aldehydsäuren. (Wiener Monatshefte 30, 481 [1909].)

Bei der Kondensation von Anilin mit o-Benzoylbenzoësäure entsteht ein p-Anilid, welches durch Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid und Thionylchlorid in das wahre Anilid umgelagert wird. Verff. haben noch andere Keton- und Aldehydsäuren und Amine untersucht, um die allgemeinere Anwendbarkeit dieser Methode zu erproben und teilen die Resultate ihrer Versuche mit. Kaselitz. [R. 2914.]

W. Kerp und P. Wöhler. Zur Kenntnis der gebundenen schwefligen Säuren. IV. und V. Abhandlung. (Arb. Kais. Gesundheitsamts 32, 89—143. 1909. Berlin.)

IV. Abhandlung. Über die Verbindungen der schwefligen Säure mit dem Citronellal und dem Zimtaldehyd. Die normalen Additionsprodukte, das Citronellal-, wie das Zimtaldehydschwefligsäure-anion zeigen insofern ein von den früher untersuchten Fällen abweichendes Verhalten, als es in der wässrigen Lösung zur Einstellung eines konstanten Gleichgewichtes des Komplexzerfalles nicht kommt. Es erfolgt primär Zerfall des ursprünglich in Lösung befindlichen Komplexes in Bisulfition und Aldehyd bis zu einem bestimmten Gleichgewicht und sekundär Anlagerung des Bisulfitions an den noch unveränderten Teil des Komplexes. —

V. Abhandlung. Über Sulfitecellulosenablauge und furfurolschweflige Säure. In der Sulfitecellulosenablauge ist das Schwefeldioxyd in freier und gebundener Form enthalten. Letztere erweist sich als eine typische aldehydschweflige Säure. Als organische Komponenten kommen Furfurol, Vanillin, Xylose, Mannose, Galaktose und Fructose in Betracht. Es ist anzunehmen, daß ein Gemisch der entsprechenden komplexen schwefligen Säuren die „gebundene schweflige Säure“ der Sulfitecellulosenablauge darstellt. In letzterer ist ein Stoff vorhanden, der nach Verdünnung der Ablauge als Sauerstoffüberträger oxydierend auf das Schwefeldioxyd wirkt. Das in der Ablauge enthaltene ligninsulfonsaure Calcium ist kein einheitlicher Stoff. Der Komplex-

zerfall des furfurolschwefligsauren Natriums vollzieht sich in wässriger Lösung in typischer Weise. Das Furfurol lagert nur an die Aldehydgruppe, nicht aber an die doppelten Bindungen Schwefeldioxyd an.

C. Mai. [R. 3169.]

Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der Salze organischer Säuren mit Schwefeldioxyd.
(Nr. 212 902. Kl. 12o. Vom 9./1. 1907 ab.
[M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der Salze organischer Säuren mit Schwefeldioxyd durch Einwirkung von Schwefeldioxyd in beliebiger Form auf die Salze von Carbonsäuren oder organischen Sulfosäuren, wobei eine die Entstehung von freier Carbonsäure herbeiführende Menge Wasser auszuschließen ist. —

Die erhaltenen Produkte sind im Gegensatz zu den bekannten Doppelverbindungen von Schwefeldioxyd mit anorganischen Salzen sehr beständig. Sie sind sehr reaktionsfähig und sollen zur Herstellung von Chloriden und Anhydriden benutzt werden.

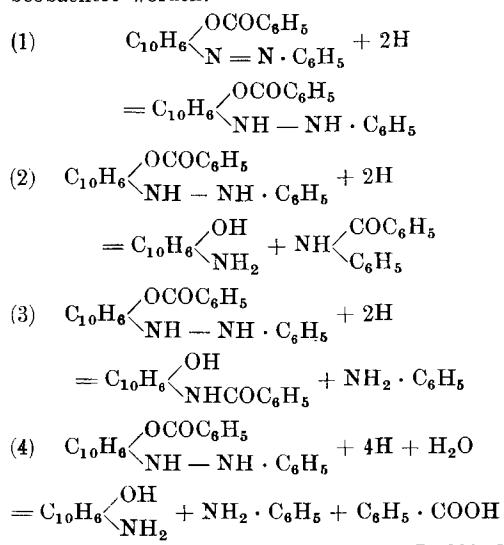
Kn. [R. 3180.]

G. Heller. Über Derivate des 3, 5-Dinitrophenols.
(Berl. Berichte 42, 2191 [26./6. 1909].)

Verf. beschreibt die Darstellung einer großen Anzahl von Derivaten des 3, 5-Dinitrophenols. Kaselitz.

H. Goldschmidt und M. Eckardt. Über die Reduktion von Oxyazoverbindungen. (J. prakt. Chem. neue Folge, 80, 135—149. Juli 1909. Kristiania.)

Zur Untersuchung gelangten o-Benzoylbenzolazo- β -naphthol, o-Benzoylbenzolazo- α -naphthol und o-Benzoylbenzolazo-p-kresol, deren Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung in der Hauptsache zu einer Spaltung in Benzanilid und Amidophenol führt. Beim β -Naphtholprodukt entstehen über 80% der theoretischen Menge von Benzanilid. Bei der α -Verbindung ist die intermediär entstehende Hydrazoverbindung isolierbar. Bei der p-Kresolverbindung endlich verlaufen die Reduktionen verschieden, je nachdem Eisessig oder Alkohol als Lösungsmittel angewendet werden. Die folgenden Reduktionswirkungen sind je nach den eingehaltenen Bedingungen beobachtet worden:



pr. [R. 3005.]

Verfahren zur Darstellung von Aralkylderivaten von substituierten p-Aminophenolen. (Nr. 213 592.)

Kl. 12q. Vom 30./11. 1907 ab. [Schering]. Zusatz zum Patente 211 869 vom 12./10. 1906¹⁾.)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 211 869 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung von Aralkylderivaten von substituierten p-Aminophenolen die Kondensationsprodukte aus aromatischen Aldehyden und substituierten p-Aminophenolen der Reduktion mit Zink und Alkali unterwirft. —

Die Reduktion der Kondensationsprodukte der allgemeinen Formel

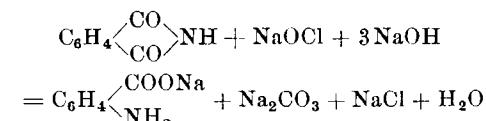
$\text{OH} \cdot \text{R}_1 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{R}_2 (\text{R}_1 = \text{substituiertes Phenyl}, \text{R}_2 = \text{Aryl oder substituiertes Aryl})$

verläuft ebenso wie nach dem Hauptpatent die Reduktion der Kondensationsprodukte aus aromatischen Aldehyden und nicht substituiertem p-Aminophenol. Die Produkte sollen für photographische und andere technische Zwecke benutzt werden.

Kn. [R. 3187.]

E. Mohr. IV. Mitteilung über die Hofmannsche Reaktion. Über das Verhalten des Isatosäureanhydrids gegen Alkalien und gegen Bariumhydroxyd. (J. prakt. Chem., neue Folge, 79, 281—329. 1909. Heidelberg.)

Die Einwirkung von alkalischer Natriumhypochloritlösung auf Phthalimid, welche unter bestimmten Bedingungen nach der Formel:



zur Anthranilsäure führt, verläuft bei Anwendung von weniger Alkali anders. Es treten dann auf anthranoylanthranilsaures Natrium.



oder Isatosäureanhydrid, für welches die Formeln



möglich sind. Die vorliegende Abhandlung umfaßt das Studium dieses Säureanhydrides in bezug auf sein Verhalten gegen Alkalien und Barytwasser. Aus den zahlreichen Einzelheiten, bezüglich deren auf die Originalarbeit verwiesen sei, ist hervorzuheben, daß sich vom Isatosäureanhydrid zwei verschiedene Salzreihen ableiten, nämlich die alkalienempfindlichen Isatosäureanhydridsalze und die isatosäuren Salze, deren Lösungen langsam beim Stehenlassen, fast momentan beim Ansäuern in Kohlendioxyd und Anthranilsäure zerfallen. Die Lösungen der Isatosäureanhydridsalze scheiden beim Einleiten von Kohlensäure, ferner auf Zusatz von Salmiak oder Natriumbicarbonatlösung Isatosäureanhydrid aus, woraus hervorgeht, daß im Isatosäureanhydrid die cyclisch gebundene Atomgruppe — NH.CO.O.CO — schwach saure Eigenschaften hat. Bemerkenswert ist ferner das Verhalten der wässrigen Lösung des Isatosäureanhydridbariums, welche gleichzeitig unter Ausscheidung von Isato-

¹⁾ Diese Z. 22, 1696 (1909).

säureanhydrid einerseits in kohlensaures und anthranilsaures Barium, andererseits in anthranoylanthranilsaures Barium übergeht. Diese Beobachtung erklärt die anfangs erwähnte Bildung von Isatosäureanhydrid und Anthranoylanthranilsäure aus Phthalimid, Natriumhypochlorit und wenig Natronlauge. pr. [R. 2924.]

H. L. Wheeler und T. B. Johnson. Untersuchungen über Pyrimidine: Die Darstellung von 3-Methyl- und 3-Benzyluracil. (Am. Chem. J. 42, 30 [1909].)

Verff. haben gefunden, daß bei der Behandlung von 2-Oxy-6-methylmercaptopyrimidin mit Methyljodid oder Benzylchlorid in alkoholisch-alkalischer Lösung 3-Alkylderivate entstehen. Die 6-Mercaptoderivate gehen ebenso wie die 2-Mercaptoderivate beim Kochen mit Salzsäure unter Mercapantanentwicklung in Uracilderivate über. Kaselitz. [R. 2586.]

Ernst Mohr. V. Mitteilung über die Hofmannsche Reaktion: Über die Einwirkung von Natriumhypochlorit und wenig Natronlauge auf Phthalimid. (J. prakt. Chem. 80, 1 [1909].)

Bei der Einwirkung von Natriumhypochlorit und überschüssiger Natronlauge auf Phthalimid entsteht Anthranilsäure (D. R. P. 55 988). Nach dem D. R. P. 127 138 spielt das Isatosäureanhydrid oder eines seiner Derivate eine wichtige Rolle als Zwischenprodukt; beim Ausschluß von freiem Alkali entsteht Isatosäureanhydrid. Weiterhin gibt das Patent eine Vorschrift, nach der saures, isatosaures Natrium $C_8H_4\begin{matrix} COOH \\ \diagdown \\ NH \end{matrix}\cdot COONa$ entstehen soll.

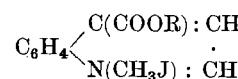
Verf. wollte diese Substanz näher untersuchen, da nach der heutigen Kenntnis der carbaminsauren Salze die Existenzfähigkeit dieses Salzes nicht möglich sein sollte. Die Beobachtungen des Verf. haben die Bildung von Isatosäureanhydrid bestätigt. Die Bildung von saurem isatosaurem Natrium konnte jedoch nicht beobachtet werden; vielmehr fand immer die Ausscheidung von Isatosäureanhydrid und später anthranoyl-anthranilsaurem Natrium statt. Es bleibt noch die Möglichkeit offen, daß das im Patent beschriebene Salz nicht saures isatosaures Natrium, sondern Isatosäureanhydrid-natrium + 1 Mol. Krystallwasser ist. Diese Frage

soll durch weitere Versuche entschieden werden. Verf. beschreibt dann eingehend die Bedingungen, unter denen seine Versuche vorgenommen wurden, und charakterisiert die erhaltenen Körper.

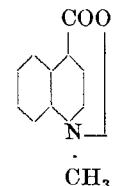
Kaselitz. [R. 2922.]

H. Decker und P. Remfry. Über Jodmethylester der Cinchoninsäureester und ihre Farbe. (J. prakt. Chem., neue Folge, 79, 339—351. 1909.)

Verff. haben durch Einwirkung von Dimethylsulfat und Jodkalium auf Cinchoninsäureäthylester und Cinchoninsäure die Jodmethylester dieser beiden Ester



dargestellt. Das Jodmethylest des Diäthylesters wird in gelben Krystallen mit 2 Mol. Krystallwasser erhalten. Die gelben Krystalle verlieren an der Luft leicht Wasser unter Farbenumschlag in Rot. Der wasserfreie rote Körper löst sich in Wasser mit hellgelber Farbe. Das Jodmethylest des Dimethylesters ist rot und löst sich in Wasser ebenfalls mit gelber Farbe. Beide Ester lassen sich sehr leicht verseifen und gehen dabei in das Jodmethylest der Cinchoninsäure über. Letzteres liefert beim Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd das Betain der N-Methylcinchoninsäure



deren Schmelzpunkt im Gegensatz zu dem von Claus beobachteten (235°) bei 218° liegt. Bei der Einwirkung von konz. Ammoniak auf das Jodmethylest des Cinchoninsäureesters entsteht das Jodid des N-Methylcinchoninsäureamids.

pr. [R. 2925.]

Zd. H. Skraup und E. Krause. Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Casein. (Wiener Monatshefte 30, 447 [1909].) [R. 2916.]

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Aus Chiles Bergbau, Handel und Industrie 1908. (Siehe S. 1905.) Über den Bergbau und Handel mit Mineralstoffen usw. in Chile 1908 handelt ein ausführlicher Bericht des Kaiserl. Generalkonsulates in Valparaíso, dem wir folgendes entnehmen. Das chilenische Bergwesen krankt an dem Fehlen guter Abfuhrwege und an einer für große Unternehmungen nicht zugeschnittenen Berggesetzgebung. So ist es nach dem allgemeinen Berggesetz vom 20./12. 1888 nicht gestattet, innerhalb eines Erzganges mehr als 3 Felder zu muten, deren Größe für Gold-, Silber-, Kupfer- und andere Bergwerke 1—5 ha, für Kohlenbergwerke 1—50 ha

beträgt. Für den Bergbau verlief das Jahr 1908 im großen und ganzen ungünstig. Kohlen und Koks bezog Chile im wesentlichen aus Australien und England, weniger aus den Vereinigten Staaten. Die Einfuhr war i. J. 1907 für den Verbrauch zu groß, und ähnlich war es i. J. 1908, in dem infolge Rückganges der Schiffahrt und der Nachfrage überhaupt der Betrieb des Kohlenbergwerks bei Corral zeitweilig eingestellt wurde. An einigen anderen Orten (Provinz Concepcion und Arauco) sind in letzter Zeit gute Kohlenlager entdeckt worden. Die besten Kohlen kommen zwischen Contulmo (Provinz Arauco) und dem Bio Bio vor; ihre Heizkraft ist 5500—6500 Kal. Anthracit mit einer Heizkraft von 5100—7500 findet sich in der Kordillere. — Borkalk. Ausgeführt wurden 31 740 650