

**Holzimprägnierungen.** W. H. Smith, Minneapolis, Minn. Amer. 1 024 531.

**Chlorierte Indigofarbstoffe.** [By]. Frankr. 440 224.

**Küpfenfarbstoffe.** [By]. Engl. 14 499/1911.

**Monoozofarbstoffe** und Pigmente hieraus. [A]. Engl. 2425/1912.

**Papier,** Pappe u. dgl. mit künstlerischer Fläche. Knowlton Bros. Engl. 10 564/1911.

**Feste beständige Leukoalkalibereitungen von Schwefelfarbstoffen.** [M]. Engl. 4510/1912.

**Besondere Farbeffekte auf Textilgeweben.** M. Becke. Übertr. [M]. Amer. 1 024 668.

**Beizenfarbstoffe der Triarylmethanreihe.** [By]. Engl. 10 905/1911.

**Velvet** und Textilgewebe. Leroux. Engl. 6384, 1912.

Verf. und App. zur Entfernung hervorspringender Haare, Fasern oder dgl. aus **Wollenfäden.** Stohr & Erste Deutsche Garnveredelungs-Ges. Engl. 24 476/1911.

**Zobelpelznachahmungen.** Protze. Frankreich 440 277.

### Verschiedenes.

Neuerungen an elektrischen **Akkumulatoren.** Féry. Frankr. Zusatz 15 445/439 360.

**Bad** mit konstanter Temp. Th. B. Freas. Übertr. V. Weber & Co., Chicago, Ill. Amer. 1 024 565.

**Desinfektionsapp.** Burton. Engl. 17 078/1911.

**Desinfektionsvorr.** G. Michels, Astoria, N. Y. Amer. 1 024 591.

**Desinfizieren** von Büchern. Hood. Engl. 1399, 1912.

Filterierende **Diaphragmen.** Knight. Engl. 19 172/1911.

Neuerungen an **Feuerlöschern.** Capois & Chaudesaigüe. Frankr. 440 084.

Trocknen und Kondensieren von **Flüssigkeltten.** Kunick. Engl. 11 981/1911.

**Lötrohr** mit Petroläther oder analogen Brennstoffen. Bayssellance & Munié. Frankr. 440 278.

Beschicken von **Sammlerbatterien.** Wilson. Engl. 9593/1912.

Verf. und App. zur Bhdlg. flüssiger oder fester **Stoffe** in geschlossenen Gefäßen. Bickel, Roeder & Hartwig. Engl. 11 317/1911.

**Verdampfapp.** N. H. Hiller, Carbondale, Pa. Amer. 1 024 576.

Elektrolytische **Zelle.** O. H. Pieper und A. F. Pieper, Rochester, N. Y. Amer. 1 024 597.

**Zentrifugalscheidung.** J. E. Hatton und J. P. Sala, Habana. Amer. 1 025 059.

## Verein deutscher Chemiker.

### Mitteilung der Geschäftsstelle.

Wir teilen den Lesern unserer Zeitschrift mit, daß die vergriffenen Hefte des ersten Bandes des Jahres 1911 neugedruckt sind und zum Preise von 80 Pf exkl. Porto von uns bezogen werden können. Wir bitten diejenigen, die im vergangenen Jahre Reklamationen wegen solcher Hefte an uns gerichtet haben, ihre Bestellungen zu wiederholen.

Leipzig, Stephanstr. 8.

*Geschäftsstelle des Vereins deutscher Chemiker v. V.*

Der Verein deutscher Chemiker subventioniert das **Lexikon der anorganischen Verbindungen**, unter Berücksichtigung von Additionsverbindungen mit organischen Komponenten, herausgegeben von M. K. Hoffmann.

Solches ist erschienen:

Bd. II, Lieferung 1 u. 2, 2. Abt. Aluminium bis Eisen, Nr. 56—60.

Diese Abteilung kann von den Mitgliedern des Vereins deutscher Chemiker zum Vorzugspreis bezogen werden, bei portofreier Zusendung im Inlande (auch Österreich-Ungarn) für 7,40 M, bei portofreier Zusendung im Auslande für 7,70 M.

Alle vier bisher erschienenen Lieferungen (Bd. I, 1, II, 1 und 2, III, 1) können bei portofreier Zusendung im Inlande für 14,80 M, im Auslande für 15,40 M bezogen werden.

Der Ladenpreis beträgt für die Lieferung 4 M und Porto.

Die Bestellung geschieht durch Einzahlung des betreffenden Betrages an die Geschäftsstelle des Vereins deutscher Chemiker, Leipzig, Stephanstraße 8, unter genauer Bezeichnung des Gewünschten und ausführlicher Angabe der Adresse des Bestellers.

## Referate.

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

**Alexander Kassowicz.** Die Fäulnis und Haltbarmachung der Eier. (Monatsh. f. Landwirtsch. 1912. Sonderabdruck, 8 S.) Die frische unverletzte Eischale kann von Pilzen nicht leicht durchdrungen werden, selbst unter Verhältnissen, die sich in der Praxis selbst bei der denkbar sorglosesten und unsaubersten Aufbewahrung nicht leicht ergeben können. Erst durch das Altern der Eier erfolgt eine derartige Veränderung der Schale, daß ein Eindringen der Pilze möglich wird. Eine solche Ände-

rung der Schale wird wohl auch dann erfolgen, wenn die Eier in Flüssigkeiten, in denen sich Kleinwesen bilden können, eingelegt werden. Durch die Entwicklung von Kleinwesen wird nämlich auch die Reaktion der Nährlösungen verändert, wodurch unter Umständen eine direkte chemische Veränderung der Schale veranlaßt werden kann, die erst die Möglichkeit für das Eindringen der Kleinwesen bildet. Durch das Abhalten der Luft und Eindringen von Flüssigkeiten oder Gasen in das Innere wird eine weitere Veränderung des lebenden Eies herbeigeführt. (C. Mai. [R. 1578.]

**C. Mai.** Der Einfluß des Gefrierens auf die Zu-

**Zusammensetzung der Milch.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. **23**, 250—254 [1912]. München.) Die Milch erleidet beim Gefrieren weitgehende Entmischung, die sich insbesondere auf die gelösten bzw. hochdispersen Stoffe erstreckt. Letztere reichern sich im flüssig bleibenden Teil stark an, so daß die gefrorenen Teile den Anschein der Wässerung erwecken. Nach dem Auftauen und Mischen nimmt die Milch ihre ursprüngliche Beschaffenheit wieder an. Auf die Peroxydasen hat das Gefrieren keinen Einfluß. Teilweise gefrorene Milch sollte vom Verkauf ausgeschlossen werden.

*Autoreferat.* [R. 1680.]

**Albert Frouin. Verwendung des Saponins zur Homogenisierung der zur Untersuchung bestimmten Milchproben.** (Ann. Chim. anal. **16**, 454—455 [1911].) Bei in der Säuerung vorgeschrittenen oder geronnenen Milchproben ist das Fett schwer durch Schütteln gleichmäßig zu verteilen, und heftiges Schütteln kann zum Ausbuttern führen. Versetzt man 200 ccm solche Milch nach Zugabe von Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion gegen Lackmus mit 0,01 g Saponin und läßt 10 Minuten bei 40—56° auf dem Wasserbad stehen, so erhält man durch kräftiges Schütteln eine völlig homogene Emulsion, aus der sich nach 10—30 Minuten wieder Rahm abscheidet, der aber durch einfaches Schütteln wieder leicht zu verteilen ist.

*C. Mai.* [R. 1114.]

**E. Garratt und A. W. Stewart. Über die Zusammensetzung einiger Milchpulver und Milchpräparate.** (Bil. Soc. Chim. Belg. **23**, 420—427 [1911]. London.) Es wurde eine Reihe von Milchpulvern und Milchpräparaten untersucht und die Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt.

*C. Mai.* [R. 1113.]

**Dr. N. Gerbers Co. m. b. H., Leipzig. Verf. zur Herstellung konzentrierter wässriger Lösungen von schwer löslichen Alkoholen,** gekennzeichnet durch den Zusatz von Alkalisalicylaten. —

Dieser Zusatz hat eine größere Löslichkeit des Butyl- und Amylalkohols zur Folge. Dies ist z. B. wichtig bei den neueren, sogenannten Schnellverfahren zur Fettbestimmung in Milch und Molkereiprodukten, wo es notwendig ist, neben eiweißlösenden Mitteln Alkohole, wie z. B. Butyl- und Amylalkohol, zur Anwendung zu bringen, jedoch nur in sehr kleinen Mengen, beispielsweise zu einer Untersuchung in der Menge von 0,6 ccm. Hierbei muß aber die Dosierung des Alkohols sehr genau erfolgen, da schon geringe Abweichungen das Untersuchungsergebnis beeinflussen können. Es ist daher sehr erwünscht, den für die Untersuchung notwendigen Alkohol in solchem Maße verdünnen zu können, daß für die jeweilige Probe eine entsprechend größere Dosis verdünnten Alkohols benutzt werden kann, wo infolge der größeren Dosis geringe Pipettierfehler ohne erheblichen Einfluß blieben. (D. R. P. 245 699. Kl. 12o. Vom 8./10. 1908 ab. Ausgeg. 16./4. 1912.) *rf.* [R. 1703.]

**Ch. Brioux. Butyrometer zur Fettbestimmung in Milch, Rahm und Käse nach dem Verfahren nach Gottlieb-Röse.** (Ann. Chim. anal. **16**, 373—376 [1911].) An Hand einer Abbildung wird eine gradierte Schüttelröhre zur Fettbestimmung nach Gottlieb-Röse beschrieben. Sie besitzt in

der Mitte eine Ausbauchung; der untere Teil ist etwas seitlich abgebogen. Die Auslauföffnung ist nach Art der Tropfgläser eingerichtet und läßt nach Drehung des Stopfens die Fettlösung auslaufen. *C. Mai.* [R. 1117.]

**W. Arnold. Die Bestimmung des Molekulargewichtes kleiner Fettsäuremengen.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. **23**, 129—135 [1912]. München.) Das Molekulargewicht einer Fettsäuremenge von unbekanntem Gewicht ist bestimmbar, wenn man die zur Neutralisation erforderliche Alkalimenge und das Gewicht der dabei entstehenden Seife kennt. Aus letzterem berechnet sich das unbekannte Gewicht der Fettsäuren nach

$$S = s - v \cdot 0,0019$$

wobei *s* das Seifengewicht und *v* die Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{1}{20}$ -n. Kalilauge bedeuten. Das Molekulargewicht berechnet sich dann nach

$$M = \frac{(s - v \cdot 0,0019) \cdot 20000}{v}$$

*C. Mai.* [R. 1120.]

**Ed. Crouzel. Entfärbung der Olivenöle.** (Ann. Chim. anal. **16**, 420—421 [1911].) Olivenöl entfärbt sich mit der Zeit von selbst, ohne seine sonstigen Eigenschaften zu verlieren.

*C. Mai.* [R. 1116.]

**Ralph Hoagland. Bestimmung von Gliadin oder alkohollöslichem Protein in Weizenmehl.** (J. Ind. Eng. Chem. **3**, 838 [1911]. St. Paul, Minnesota.) In Bestätigung der Untersuchungen von Teller wird mitgeteilt, das Alkohol von 40—60 Vol.-% dem Weizenmehl die Hauptmenge Protein entzieht, so daß die Extraktion mit 70% Alkohol überflüssig erscheint. Es wird demnach vorgeschlagen, für die Bestimmung des alkohollöslichen Proteins stets Alkohol von 50 Gew.-% zu verwenden. Hierbei soll die Probe 60—90 Minuten, am besten auf der Maschine, kräftig und andauernd geschüttelt werden, wobei sich die gleichen Resultate wie bei der bisher üblichen 18—24 Stunden in Anspruch nehmenden Methode ergeben. Die Verwendung von heißem Alkohol bietet keine Vorteile, da kochender Alkohol nur sehr wenig mehr Protein entzieht als kalter. Alkohol von 45—55 Gew.-% löst mehr Protein als Alkohol von irgendeiner anderen Stärke. Die Angaben sind mit einer größeren Zahl von Versuchsprotokollen und Stickstoffbestimmungen belegt.

*Flury.* [R. 1617.]

**J. A. Wesener und George L. Teller. Das Reifen des Mehles und sein Einfluß auf die Verdauung.** (J. Ind. Eng. Chem. **3**, 912 [1911]. Chicago.) Beim Aufbewahren an der Luft nimmt Mehl Stickoxyde auf und wird schnell gebleicht. Wahrscheinlich spielen sich bei diesem natürlichen Prozeß die gleichen Vorgänge ab wie beim Behandeln von Mehl in der elektrischen Bleichmaschine. In dem gebleichten Mehl ist eine Substanz enthalten, die durch das Griessche Nitritreagens nachweisbar ist. Im Tierversuch erwies sich dieselbe völlig unschädlich. Die Versuche der Vff. sollen zeigen, daß Nitrite (in Konzentration von 1 Teil Natriumnitrit in 1000 Teilen) die Diastasewirkung auf Stärke nicht beeinflussen, weiter, daß salpetrige und Salpetersäure die Pepsinverdauung nicht nur nicht hemmen, sondern sogar zum Teil die Salzsäure zu ersetzen imstande sind, daß auch

die Pankreatinverdauung durch Nitrite nicht gehemmt wird, und daß diese auch bei Proteinen, die vorher mit salpetriger oder Salpetersäure behandelt sind, normal von staten geht. Soweit bis jetzt aus den Versuchen zu schließen ist, entsteht die die Nitritreaktion liefernde Substanz des Mehles durch direkte Vereinigung des natürlichen Farbstoffes mit Stickoxyd. Zur Unterstützung dieser Angaben, die sich zum Teil in scharf polemischer Weise gegen Resultate von Halliburton, Ladd und Bassett, Mann und Hale wenden, werden die Ergebnisse einiger Verdauungsversuche mit Mehl, Stärke, Brot und Fibrin angeführt.

*Flury. [R. 1613.]*

**Ch. Brioux. Bestimmung des Senföles in Preßkuchen von Cruciferensamen und in Senfmehl.** (Ann. Chim. anal. **17**, 3—9 [1912].) 25 g der feingemahlenen Preßkuchen werden mit 500 cem Wasser und 2 g Natriumfluorid 3—4 Stunden unter öfterem Schütteln in verschlossenem Kolben bei 37—40° stehen gelassen. Nach Zugabe von 20 bis 25 cem Alkohol destilliert man 150 cem aus dem Sandbad ab in einen 10 cem Salpetersäure enthaltenden Kolben. Man setzt 25—50 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung zu, erhitzt 1 Stunde auf 80—85° unter Aufsetzen einer 1 m langen Kühlröhre und füllt nach dem Abkühlen auf 250 cem auf. 125 cem des Filtrates werden mit 10 cem Salpetersäure und 10 cem 10%iger Eisenammoniakalaunlösung versetzt und der Silberüberschuß mit  $\frac{1}{10}$ -n. Rhodan-ammoniumlösung titriert. *C. Mai. [R. 1118.]*

**Leon A. Congdon. Neue Methode zur Berechnung des Wassers in Tomatenkonserven und zum Nachweis von Wasserzusatz zu solchen.** (J. Ind. Eng. Chem. **3**, 744 [1911].) Zur Trennung von Fruchtfleisch und Saft gibt Vf. den Inhalt einer Büchse auf ein über einen großen Trichter gespanntes Tuch („cheese-cloth“, 40 Fäden auf einen Zoll) und läßt, ohne zu pressen, den Saft freiwillig ablaufen. Dann wird das Gewicht von Büchse, Saft und Fruchtfleisch, letzteres aus der Differenz, ermittelt. Der Wassergehalt von Fruchtfleisch und Saft wird in je 10 g bestimmt, das spez. Gew. des Saftes bei Zimmertemperatur mittels Westphalwage ermittelt, und die Gesamtsäure in 25 cem mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge und Phenolphthalein als Äpfelsäure titriert. (Faktor der Äpfelsäure 0,0067.) Dividiert man das spez. Gew. des Saftes, plus 0,1000, durch die Anzahl der für 100 cem Saft verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge, so erhält man eine „erste Verhältniszahl“, die Vf. „Tomatensaftfaktor“ nennt. Dividiert man weiter die Acidität von 100 cem durch das spez. Gew. plus 0,1000, so erhält man die „zweite Verhältniszahl“. Die Berechnung des Wasserzusatzes zu Tomatenkonserven gründet sich auf die Bestimmung der letztgenannten Zahl. Man subtrahiert zu diesem Zwecke von der Acidität die „zweite Verhältniszahl“; die erhaltene Differenz, von 100 subtrahiert, ergibt den Prozentgehalt an Wasser in der Konserve. Beispiel: Acidität 38,4 cem, zweite Verhältniszahl 34,5, Acidität minus zweite Verhältniszahl 3,9; berechneter Wassergehalt 96,1%; wirklicher Wassergehalt, im Trockenschränk ermittelt, 96,18%; Differenz beider Methoden 0,08. Die Berechnung des Wasserzusatzes erfolgt nach der Formel: Gefundener

Wassergehalt in Prozenten minus 90,44%, wobei 90,44% Wasser als Durchschnitt in Tomatenkonserven von richtigem Säuregrad angenommen werden. Zu berücksichtigen bei der Beurteilung des spez. Gew. und des Trockenrückstandes ist natürlich auch der allgemein übliche Zusatz von Kochsalz. Die Arbeit enthält zahlreiche Analysenzusammenstellungen. *Flury. [R. 1595.]*

**O. Achert. Über die Inversion von Saccharose durch Bienenhonig.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **23**, 136—139 [1912]. Freiburg i. Br.) Es wurde festgestellt, daß Saccharose durch Bienenhonig invertiert wird und nach längerer Zeit zum großen Teil daraus verschwindet. Die Inversion wird nicht etwa durch die Säure des Honigs bewirkt, sondern durch Fermente und verschwindet nach dem Erhitzen. Der Aschengehalt der Tannenhonige aus dem Schwarzwald lag stets zwischen 0,8 und 0,99%. *C. Mai. [R. 1121.]*

**G. Büttner. Über das Vorkommen von Borsäure im Honig.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **23**, 139—140 [1912]. Berlin.) In reinen Bienenhonigen scheint Borsäure sehr häufig, wenn nicht regelmäßig, vorzukommen. *C. Mai. [R. 1119.]*

**Jean Dormane. Bestimmung des Phosphors im Wein.** (Ann. Chim. anal. **16**, 413—418 [1911]. Moskau.) Zur Bestimmung des Gesamtphosphors werden 200 cem Wein mit Kalkmilch im Wasserbad eingedampft und dann im Sandbad vorsichtig verkohlt. Der gepulverte Rückstand wird dann in ein Platinschiffchen gebracht, dies in eine Porzellanröhre eingeführt, die eine Schicht Kaliumcarbonat enthält, und die Veraschung in einem langsamen Luftstrom beendet. Asche und Kaliumcarbonat werden darauf in verdünnter Salzsäure gelöst und die Phosphate mit Magnesiamischung abgeschieden. Weiter wird ein Verfahren zur Bestimmung der in Esterform vorhandenen Phosphorsäure angegeben. *C. Mai. [R. 1115.]*

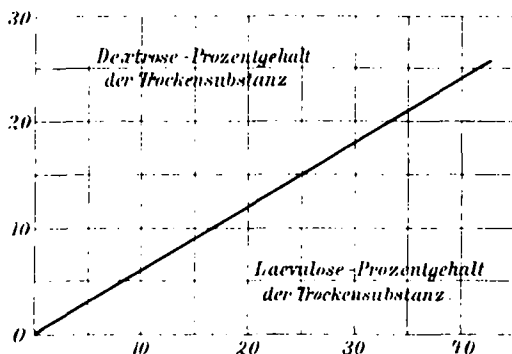
**A. Straub. Nachweis geringer Zinkmengen in Wein.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **23**, 140 [1912]. Nürnberg.) 100—200 cem Wein werden mit Natriumcarbonatlösung längere Zeit erhitzt, der ausgewaschene Niederschlag in möglichst wenig Salzsäure gelöst und mit etwas Kaliumchlorat bis zum Verschwinden des Chlors erhitzt. Nach Abscheidung von Eisen und Aluminium mit Natriumacetat wird das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt. *C. Mai. [R. 1122.]*

**H. Strunk. Über Rumuntersuchungen.** (Veröff. Milit. Sanitätsw. **52** [5], 26—36 [1912].) Die untersuchten Rumproben waren sämtlich verschnitten. Aus dem Gehalt an höheren Alkoholen läßt sich der Nachweis des Verschnittes nicht immer mit Sicherheit erbringen. Beim Aufbewahren in gut verschlossener Flasche erleidet der Rum auch bei 30jähriger Lagerung keinen Alkoholverlust. Die Beobachtung von v. Fellenberg, daß die höheren Alkohole des Rums zum weitaus größten Teil aus Normalbutylalkohol bestehen, wurde bestätigt. In der Gegenüberstellung der durch die Ausschüttelung mit Chloroform nach Röse und der nach der Farbenreaktion nach Komarowsky gefundenen Werte für Normalbutylalkohol, nötigenfalls unter Berücksichtigung der durch Kalilauge und Silberoxyd zerstörten Terpene und Al-

dehyde, ist ein wertvolles Hilfsmittel für die Beurteilung von echtem Jamaikarum gegeben.

C. Mai. [R. 1582.]

**Frank E. Mott. Apfelweinessig.** (J. Ind. Eng. Chem. 3, 747 [1911]. Boston.) Beschreibung einer Methode zum Nachweis von Verfälschungen, die sich auf das Verhältnis zwischen Lävulose und Dextrose in reinem Apfelweinessig gründet. Dieses ist berechenbar aus dem Prozentgehalt an reduzierenden Zuckern, ausgedrückt als Dextrose, und der Polarisation in Ventzke-Graden bei 20° im 200 mm-Rohr. Aus einer Reihe von vergleichenden Analysen geht nach Vf. hervor, daß ein Essig mit rechtsdrehenden Stoffen (Dextrose) verfälscht ist, wenn er bei 87° rechtsdreht, vorausgesetzt, daß Saccharose abwesend ist. Apfelweinessig kann mit fremden rechtsdrehenden Substanzen versetzt sein, wenn er bei 87° links dreht. Vf. schlägt folgenden Analysengang ein: Ermittlung der Abwesenheit von Saccharose durch Polarisation vor und nach der Inversion; Bestimmung der festen Bestandteile in 10 cm Essig, zweimaliges Wiederauflösen und Eindampfen des Rückstandes mit je 5 cm Wasser; Bestimmung



der reduzierenden Zuckerarten nach dem Verfahren von Munson und Walker, wobei diese als „Dextrose“ ausgedrückt werden; Polarisation des mit Bleiessig und Tierkohle behandelten Essigs. Berechnung:

$$L = \frac{0,793 R - P}{2,08}$$

L = Lävulose, R = Prozentgehalt an reduzierenden Zuckern (als Dextrose ausgedrückt) unter Elimination des Aldehydfehlers,

$$P = \frac{p \times 26,048}{\text{Gesamttrockenrückstand}}$$

p = Polarisation. D = R — 0,915 L. Das wirkliche Verhältnis zwischen Lävulose und Dextrose in reinem Apfelweinessig ist einer graphischen Darstellung zu entnehmen, die auf Grund von 150 Analysen ermittelt ist. Beliebige Werte von Lävulose entsprechen bestimmten maximalen Werten für Dextrose in reinen Essigsorten. Übersteigt der Dextrosegehalt diese Werte, so ist der Essig nach Vf. als gefälscht zu betrachten. In der obigen Tabelle ergeben sich die Maximalwerte für Dextrose aus der aufsteigenden Linie. Flury. [R. 1596.]

**Verband Deutscher Essigfabrikanten E. V., Lübeck. Verf. zur Vertilgung der Essigälchen in den Bildnern oder im fertigen Gärungseßig.** 1. Verfahren zur Vertilgung von Essigälchen in den Bildnern, dadurch gekennzeichnet, daß letzteren Kochsalz

oder Kohlensäure oder beide gleichzeitig zugeführt werden.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführung des Kochsalzes zu den Bildnern mit der Essigmaische oder dem Rückgußessig oder mit beiden erfolgt.

3. Verfahren zur Vertilgung von Essigälchen im fertigen Essig, dadurch gekennzeichnet, daß derselbe mit Kochsalz behandelt wird.

4. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch eine gleichzeitige Behandlung des Essigs mit Kochsalz und Kohlensäure. —

Die Verwendung von Kochsalz und Kohlensäure zum Abtöten der Älchen in den Bildnern ohne gleichzeitige Vernichtung der Essigbakterien ist nun möglich geworden. Allerdings ist bei dem Zusatz des Kochsalzes bzw. der Zuführung der Kohlensäure äußerste Vorsicht geboten; die Gewöhnung der Bakterien an diese Stoffe muß allmählich erfolgen. (D. R. P. 245 661. Kl. 6e. Vom 17./12. 1910 ab. Ausgeg. 16./4. 1912.)

aj. [R. 1694.]

**J. Paechner. Zur Kenntnis der physiologischen Wirkungen des Zichorienaufgusses.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 23, 241—250 [1912]. Berlin.) Die Zichorien entfalten deutliche, wenn auch nicht sehr starke anregende Wirkungen auf den Verdauungsapparat wie auf den Blutkreislauf. Diese Wirkungen machen, abgesehen vom Geschmack, eine so allgemeine Verbreitung dieses Präparates als Genußmittel verständlich. Von einer Gesundheitsschädigung kann in den normal zum Genuß kommenden Mengen keine Rede sein.

C. Mai. [R. 1679.]

**C. Alfred Fischer, Berlin. Verf. zum Rösten von Kaffeeextrakt,** dadurch gekennzeichnet, daß ein aus rohen Kaffeebohnen mittels Wasser gewonnener Extrakt in feinsten Verteilung auf Flächen, rotierende Zylinder, endlose Trockentücher oder ähnliche Unterlagen gebracht wird, welche dauernd auf der zur augenblicklichen Trocknung und Röstung erforderlichen Temperatur gehalten werden. —

Durch das Verfahren wird der erforderliche, besonders hohe Feinheitsgrad und gleichzeitig auch in idealer Weise die nötige gleichmäßige und feine Verteilung des Röstguts erzeugt. Die Rösttemperatur (etwa 225°) kann nun gleichzeitig auf jedes Teilchen wirken. Es kann nicht mehr, wie bei den bisher üblichen Verfahren, ein Gemisch verschiedener Röstanteile aus zum Teil vielleicht gar nicht, zum Teil zu schwach, richtig oder zu stark geröstetem Gut entstehen. (Eine Apparatur zur Durchführung des Verfahrens ist an der Hand zweier Figuren in der Schrift beschrieben.) (D. R. P.-Anm. F. 29 582. Kl. 53d. Eingr. 23./3. 1910. Ausgel. 25./3. 1912.)

H.-K. [R. 1576].

**Herman C. Lythgoe und Clarence E. Marsh. Nachweis von Benzoesäure in Kaffeeextrakt.** (J. Ind. Eng. Chem. 3, 842 [1911]. Boston.) Die angesäuerte Lösung wird mehrmals mit Äther extrahiert, dann werden die Ätherauszüge mit Wasser gewaschen, mit Ammoniak extrahiert, unter wiederholtem Zusatz von Ammoniak bis auf ein kleines Volumen eingedampft und mit einer Lösung von

Mangansulfat versetzt. Hierauf filtriert man ab, wäscht mit möglichst wenig Wasser aus und versetzt das Filtrat mit Eisenchlorid. Schließlich kann man noch zur Trockne verdampfen, die Benzoesäure sublimieren und den Schmelzpunkt bestimmen.

*Flury.* [R. 1612.]

**H. Strunk.** Über die Möglichkeit von Zinnvergiftungen beim Gebrauch verzinnter Eisenblechkannen für Kaffee. (Veröff. Milit. Sanitätsw. [5] 52, 1--13 [1912].) Zinn geht nicht in nachweisbarer Menge aus der Verzinnung der Blechkannen in Kaffeeaufguß über. Wenn auch zuzugeben ist, daß verzinnte Eisenblechgefäße den an den Geschmack des Kaffeegetränkes zu stellenden Anforderungen wenig Rechnung tragen, so ist es doch völlig ausgeschlossen, daß durch den Gebrauch solcher Geräte Gesundheitsschädigungen entstehen können.

*C. Mai.* [R. 1581.]

**Harry E. Sindall.** Der Aschengehalt von Capsicum. (J. Ind. Eng. Chem. 3, 753 [1911]. Philadelphia.) Auf Grund mehrjähriger analytischer Erfahrungen schlägt Vf. vor, die Grenzwerte für Gesamtasche auf 7% und für salzsäureunlösliche Asche auf 1% zu erhöhen. Diese betragen in den Vereinigten Staaten (nach Zirkular Nr. 19) zurzeit 6,5% bzw. 0,5%, nach dem Schweizer Lebensmittelbuch 6,5% bzw. 1%. Weiter sollen stets 4 Packungen getrennt analysiert werden.

*Flury.* [R. 1599.]

**Conrad Hoffmann und Alice C. Evans.** Anwendung von Gewürzen als Konservierungsmittel. (J. Ind. Eng. Chem. 3, 835 [1911]. Madison, Wisconsin.) Es ist eine bekannte Tatsache, daß stark gewürzte Speisen längere Zeit haltbar sind als weniger gewürzte. Vf. prüften den Einfluß der bekannten Gewürze auf die Haltbarkeit eines gezuckerten Apfelsaftes, wobei sich ergab, daß Ingwer, schwarzer Pfeffer und Cayennepfeffer das Wachstum von Mikroorganismen nicht beeinflussen, während Zimt, Nelken und Senf wertvolle Konservierungsmittel darstellen, Muskatnuß und Nelkenpfeffer das Wachstum dagegen nur etwas hemmen. Weitere Untersuchungen betrafen den Einfluß von ätherischen Ölen. Zimtaldehyd, Eugenol und Benzoesäure auf Hefe und Bakterien. Die Resultate mit Reinkulturen waren die gleichen wie bei den Vorversuchen. Besonders wirksam wurden Zimtaldehyd und Eugenol gefunden, die im Zimt bzw. in den Nelken enthalten sind. Diese Gewürze empfehlen sich deshalb auch als Konservierungsmittel im Gegensatz zu den kaum wirksamen Gewürzen Pfeffer, Ingwer usw.; nach der Meinung der Vf. vermögen sie vielleicht als Ersatzmittel des viel bekämpften benzoesauren Natriums zu dienen, das in Amerika allgemein dem Tomatenketchup zugesetzt wird.

*Flury.* [R. 1609.]

**W. D. Bigelow und R. F. Bacon.** Zinnsalze in Konserven von niederem Säuregehalt, mit besonderer Berücksichtigung von Garneelenkonserven. (J. Ind. Eng. Chem. 3, 832 [1911]. Washington, D. C., Bureau of Chemistry.) Es ist eine weit verbreitete Annahme, daß der Zinngehalt in Konserven von dem Säuregrad des Inhaltes abhängig ist. Neuere eingehende Untersuchungen ergaben nun, daß außer stark sauren Substanzen auch viele konservierte Nahrungsmittel, die fast säurefrei sind, ein bemerkenswertes Lösungsvermögen dem Zinnüberzug der

Büchsen gegenüber besitzen. Hierher gehören beispielsweise gewisse Fischarten, ferner Rüben, Bohnen, Kürbisse und Spargel. Speziell in den Garneelen ist eine ätzende Substanz enthalten, die beim Packen die Hände und die Haut der Arbeiter angreift und sogar das Schuhleder durchfrißt. Blechbüchsen mit Garneelen werden schnell undicht. Bei Aufbewahrung in Eis scheint die Substanz zu verschwinden. Aus den exakten Untersuchungen der Vf. hat sich nun mit Sicherheit ergeben, daß es sich hier um leicht dissoziierende Salze des Monomethylamins handelt. In ähnlicher Weise dürfte die Lösung des Zinns durch Gemüsekonserven auf Amine und Aminosäuren (Asparagin usw.) zurückzuführen sein, wie aus den Titrationen mit Alkali, Säure und Methylorange, Phenolphthalein, Formaldehyd (Sörensen) usw. hervorgeht. Ausführlichere Mitteilungen werden in Aussicht gestellt.

*Flury.* [R. 1608.]

**O. Biernath.** Über den Nachweis von Benzoesäure in Nahrungsmitteln. (Veröff. Milit. Sanitätsw. [5] 52, 59--71 [1912].) Die Reaktion nach Jonescu mit 1 Tropfen 1%iger Eisenchloridlösung und 3 und mehr Tropfen 1%iger Wasserstoffsuperoxydlösung ist sehr empfindlich. Es läßt sich damit die Anwesenheit von 1 mg Benzoesäure in Nahrungsmitteln durch Destillation innerhalb einer Viertelstunde nachweisen. Dem Eintreten der Reaktion sind Mineralsäuren, flüchtige Fettsäuren und sonstige flüchtige Säuren, sowie Alkohol hinderlich. Die Zerstörung der Salicylsäure neben Benzoesäure läßt sich in den Destillaten des mit 20 ccm Wasser und 0,5 ccm Schwefelsäure destillierten Untersuchungsmaterials durch alkalisches Kaliumpermanganat bewirken.

*C. Mai.* [R. 1579.]

**A. Sartori.** Zur Methodik des Fluornachweises in Nahrungs- und Genußmitteln. (Chem.-Ztg. 36, 229--230 [1912]. Breslau.) Das von E. Rupp (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 22, 496 [1911]) angegebene Verfahren zum Fluornachweis besitzt nicht die Empfindlichkeit, die dieser annimmt. Es vermag unter Umständen die Gegenwart von Fluor vorzutäuschen. Bei Anwendung des Ätzverfahrens ist darauf zu achten, daß keine Stahlnadeln verwendet werden, die das Glas ritzen.

*C. Mai.* [R. 1577.]

**Am. Vozárik.** Verfahren zur Veraschung von Nahrungsmitteln und von anderen organischen Stoffen zwecks Bestimmung ihres Phosphorgehalts. (Z. physiol. Chem. 76, 426--432 [1912]. Graz.) 1--3 g Substanz werden im Platintiegel mit 0,2 g gesiebter Magnesia mit einem Glasstäbchen gemischt, der schief gestellte Tiegel vom Rande her allmählich erhitzt und schließlich die Veraschung bei starker Glut beendet. Die Bestimmung der Phosphorsäure in der Asche erfolgt dann titrimetrisch oder gewichtsanalytisch.

*C. Mai.* [R. 1112.]

**Am. Vozárik.** Über urantitrimetrische Phosphorbestimmung in Nahrungsmitteln und anderen organischen Stoffen und die Fehler des Verfahrens. (Z. physiol. Chem. 76, 433--456 [1912]. Graz.) Bei der urantitrimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure in Aschen von organischen Stoffen kommen außer freier und halbgebundener Mineralsäure auch noch der Gehalt an Essigsäure, an differenten gelösten Salzen, besonders den Alkali- und Erdalkali-

acetaten und an Aluminiumferriphosphat als Fehlerquellen in Betracht. Die Säuren haben auf die beiden gebräuchlichen Uranindikatoren eine gegensätzliche Wirkung, durch die die Anzeigen der Cochenilletinktur erhöht, die des Ferricyankaliums erniedrigt werden. C. Mai. [R. 1111.]

H. Strunk. Über die Ursache der Fleckenbildung auf geschwärztem Aluminiumkochgeschirr. (Veröff. Milit. Sanitätsw. [5] 52, 14—25 [1912].) Die Zerstörung der Kochgeschirre aus geschwärztem Aluminium werden durch Stoffe verursacht, die durch das Schwärzungsverfahren auf die Oberfläche des Metalls gelangen. Die Einwirkung dieser Stoffe kann jedoch erst beginnen, wenn die Luft des Aufbewahrungsraumes einen hohen Feuchtigkeitsgrad angenommen hat. Es handelt sich dabei um außerordentlich kleine Mengen von Salzen, die unter dem Einfluß von Luft und Wasser das Aluminium in Tonerde überführen. Solche Salze können schon durch den Staub auf das Metall gelangen.

C. Mai. [R. 1580.]

Dr. M. Lehmann, Magdeburg. Untersuchungen über den Chlorgehalt des Magdeburger Leitungswassers und des Elbwassers vom linken und rechten Ufer. (Chem.-Ztg. 36, 241 [1912].) Vf. bespricht die von dem kürzlich verstorbenen Geheimrat Prof. Dr. K r a u t, Hannover, im Jahre 1882 angestellten Elbwasseruntersuchungen, die ergeben hatten, daß die gelösten Mineralsubstanzen am linken Ufer, in der Mitte und am rechten Ufer in verschiedenen Mengen vorhanden waren. K r a u t schlug daher vor, die Schöpfstelle nach dem rechten Ufer zu verlegen, da das Wasser dort am besten sei. Dieser Vorschlag wurde später verschiedentlich von anderer Seite aus wiederholt. Diese Anregungen fanden beim Magistrat keinen Anklang, da irrtümlicherweise angenommen wurde, daß die erwähnten Unterschiede bei Niedrigwasser verschwinden. Erst infolge der im chemischen Laboratorium Dr. H u g o S c h u l z in Magdeburg von Dr. O t t o W e n d e l ausgeführten aufklärenden Untersuchungen beantragte der Magistrat die Verlegung der Schöpfstelle in der Stadtverordnetenversammlung und seit dem 1. Juni 1909 erhielt Magdeburg Wasser von der rechten Elbseite. Trotzdem blieben die Ansichten über die Vermischung des Wassers von der rechten und linken Elbseite geteilt. Infolgedessen suchte Vf. während der niedrigen Wasserstände im Sommer 1911 festzustellen, in welchem Maße eine Vermischung des Wassers bei Wasserständen unter Null eintritt. Es wurde das Magdeburger Leitungswasser mit dem Wasser vom linken Elbufer verglichen. Letzteres wurde vom 18.—29. Juli nach dem Einfluß der Sülze und vom 4. August bis 21. September vor dem Einfluß der Sülze entnommen. Vf. konnte feststellen, daß auch bei niedrigen Wasserständen ein erhebliches Plus an Mineralstoffen am linken Ufer vorhanden ist. Bei Wasserständen unter Null bewegten sich die Differenzen zwischen 16,3—35,4 Teilen Chlor in 100 000 Teilen Wasser. Vf. hat auch vollständige Analysen bei Wasserständen von  $-0,05$  m und  $+0,37$  m ausgeführt und aus den Befunden den Gehalt an Chlormagnesium festgestellt. Nach den Berechnungen des Vf. soll bei einem Wasserstande, der noch unter dem Mittel liegt, der Chlormagnesiumgehalt stark zurücktreten, und bei mittleren Wasserständen

nimmt der Vf. an, daß er dann vollständig verschwunden ist.

Die letztere Ansicht des Vf. kann ich nicht teilen. Ich wüßte nicht, durch welche Umsetzungen das Chlormagnesium im Elbwasser verschwinden sollte; auch ist es mir auffallend, daß Vf. in seinen Analysen kein Magnesiumcarbonat aufgeführt hat, welches in reichlichen Mengen im Elbwasser vorhanden ist. Noll. [R. 1425.]

## I. 6. Physiologische Chemie.

Oscar Loew. Über die Giftwirkung von oxalsäuren Salzen und die physiologische Funktion des Calciums. (Biochem. Z. 38, 226—243 [1912]. München.) Über die giftige Wirkung der Oxalate auf Pflanzen wurde zuerst von S c h i m p e r Mitteilung gemacht. Vf. beobachtete später eine starke Giftwirkung von neutralem Kaliumoxalat auf Algen (Spirogyra). In Fortsetzung dieses Studiums kam Vf. erneut zu dem Ergebnis, daß (neutrales) Dikaliumoxalat auf die niedrigsten tierischen Formen giftig wirkt, ebenso auf Pflanzen, mit Ausnahme der tief stehenden Algen und Pilze. Für diese existiert auch kein Calciumbedürfnis. Zweifellos steht die Giftwirkung der Oxalate in Zusammenhang mit der physiologischen Bedeutung des Calciums; es ist anzunehmen, daß die Oxalate durch Calciumentziehung giftig wirksam sind. Die Untersuchungen ergaben, daß die Giftwirkung des Oxalates sich im Zellkern und an Chloroplasten abspielt; es ist daraus auf das Vorhandensein von Calcium in diesen Pflanzenteilen zu schließen. Verschiedene Tatsachen sprechen übrigens auch dafür, daß im Zellkern der tierischen Organismen eine Calciumbindung vorkommt.

K. Kautzsch. [R. 1310.]

G. Fingerling. Die Bildung von organischen Phosphorverbindungen aus anorganischen Phosphaten. (Biochem. Z. 38, 448 [1912].) Es konnte an Geflügel (Enten), als besonders phosphorsäurebedürftigen Tieren, gezeigt werden, in Bestätigung der G r e g e r s e n s c h e n Versuche, daß der tierische Organismus befähigt ist, nicht nur aus abgebauten organischen Phosphorverbindungen (M i e s c h e r u. a.) synthetisch Lecithin- und Nucleinsubstanzen zu bilden, sondern aus anorganischen Phosphaten. Dieser Aufbau vollzieht sich offenbar ganz leicht; er ist mit anorganischen Phosphaten vollkommen erreichbar, dank der gewaltigen synthetischen Kraft, die der tierischen Zelle innewohnt. rd. [R. 1459.]

G. Fingerling. Einfluß organischer und anorganischer Phosphorverbindungen auf die Milchsekretion. (Biochem. Z. 39, 239 [1912].) Keine der geprüften organischen oder anorganischen Phosphorverbindungen, Lecithin, Phytin, Casein, Nuclein, Nucleinsäure und Dinatriumphosphat hat einen spezifischen Einfluß auf die Tätigkeit der Milchdrüse auszuüben vermocht. Eine dahin gehende Wirkung trat nicht einmal ein im Vergleich zu einem phosphorsäurearmen Futter. Die geprüften Phosphorträger haben weder die Milchmenge steigern können, noch die Menge der Milchbestandteile. Auch die Zusammensetzung der Milchtrockensubstanz blieb von der Phosphorbeifütterung unberührt. Die geprüften Phosphorverbindungen

haben weder den absoluten, noch den prozentigen Kalk- und Phosphorsäuregehalt der Milchäse zu beeinflussen vermocht. Die organischen Phosphorverbindungen haben keine bessere Wirkung erzielt als die anorganischen, so daß diese Versuche als ein weiterer Beweis dienen können, daß der tierische Organismus auch mittels anorganischer Phosphate seinen Phosphorsäurebedarf zu decken vermag. Man kann daher den weitgehenden Ansprüchen, die sehr milchergiebige Tiere an den Kalk- und Phosphorsäuregehalt des Futters stellen, durch Beifütterung resorbierbarer anorganischer Phosphate gerecht werden, wenn die Fütterung den für die Erhaltung- und Produktionszwecke nötigen Bedarf an diesen Stoffen nicht vollständig deckt, ohne besorgen zu müssen, daß der Milchbildungsprozeß Schaden erleidet. *rd.* [R. 1458.]

**Paul Hari. Über den Einfluß des Adrenallins auf den Gaswechsel.** (Biochem. Z. 38, 23—45 [1912]. Budapest.) Adrenalin erzeugt bei Hunden in Dosen von 0,0005—0,001 pro 1 kg Körpergewicht intraperitoneal und 0,001—0,002 pro 1 kg Körpergewicht intravenös beigebracht, nachweisbare Veränderungen im respiratorischen Gaswechsel. Es führt zu einer erhöhten Kohlenhydratverbrennung. Die blutdrucksteigernde und die zuckermobilisierende Wirkung des Adrenallins setzen nachweislich zur selben Zeit ein. *Fr.* [R. 1101.]

**W. S. Hubbard. Untersuchungen über die tryptische Verdauung von Seide.** (J. Am. Chem. Soc. 33, 2032—2035.) Es ist möglich, Seide mit Trypsin zu hydrolysieren. Tyrosin ist eins der Produkte der Hydrolyse. Tryptophan oder einige seiner Produkte wurden zum erstenmal aus Seide isoliert. Tyrosin und Tryptophan wurden nach der Methode von Hopkins und Cole nachgewiesen. Tryptische Peptone mit Rechtsdrehung wurden erhalten. *rn.* [R. 1205.]

**G. W. White und W. Crozier. Vergleichende proteolytische Versuche mit Trypsin.** (J. Am. Chem. Soc. 33, 2042—2048.) Es wurde der Verlauf und die Art und Weise der Hydrolyse von Proteinen durch Trypsin untersucht, und zwar wurde gekochtes Rindfleisch, Kabeljau und der bisher als Nahrungsmittel nicht benutzte Fisch *Mustelus canis* nach dem Verfahren von van Slyke untersucht. Die untersuchten Fleischarten wurden in der Reihenfolge *Mustelus canis*, Kabeljau und Rindfleisch in abnehmendem Grade durch das Trypsin löslich gemacht. Die proteolysierten Lösungen von Kabeljau hatten den größten Gehalt an Aminostickstoff, die von *Mustelus canis* den geringsten. Durch Bestimmung des Aminostickstoffs nach der Hydrolyse mit Salzsäure wurden die Peptide ermittelt. Die Ergebnisse der künstlichen Verdauung stimmen überein mit denen von Verdauungsversuchen an Hunden, die mit Rindfleisch und Kabeljau angestellt wurden, sie zeigen, daß das Fleisch von *Mustelus canis* im Organismus langsam verdaut wird und das Stickstoffgleichgewicht besser aufrecht hält als Rindfleisch und Kabeljau. Das Fleisch von *Mustelus canis* enthält 0,84% Harnstoff, dessen Anwesenheit im Blut und in der Galle durch andere Untersucher festgestellt ist. *Mustelus canis* ist ein wertvolles Nahrungsmittel. *rn.* [R. 1206.]

**A. Zimmerman. Laboratoriumsstudien über Pepsin, Pankreatin und Kombinationen dieser Fer-**

**mente.** (J. Ind. Eng. Chem. 3, 750 [1911]. Brooklyn.) Vf. folgert aus seinen Versuchen, daß das Amylopsin aus dem Pankreatin durch den Magensaft nicht wirkungslos gemacht wird, da eine Mischung von tierischen und pflanzlichen Nahrungsmitteln im Magen von der Salzsäure unter Neutralisation der Säure gebunden wird. Wahrscheinlich bleibt aus diesem Grunde auch das Ptyalin des Speichels im Magen wirksam. Versuche mit Pepsin, Eiweiß und Salzsäure führen Vf. weiter zu der Anschauung, daß sich die Salzsäure im Magen mit den Proteinen verbindet und so ihre zerstörende Wirkung auf das Pankreatin einbüßt. Pepsin und Pankreatin können in der gleichen Lösung aufbewahrt werden, ohne Veränderungen zu erleiden, wenn man sehr niedrige Aciditätsgrade wählt. Man kann also Leide Fermente zusammen, entweder in Pulverform oder gelöst, innerlich verabreichen, da das Pepsin seine proteolytische Kraft behält, und das Pankreatin seine Wirkung nach dem Passieren des Magens im alkalischen Darmsaft entwickelt. Wahrscheinlich wird die Stärke schon im Magen, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, verdaut, denn es erscheint nicht zweckmäßig, daß das Ptyalin an einer Stelle secerniert wird, wo es sehr schnell durch Vermischen mit dem Magensaft, wenigstens theoretisch, wieder unwirksam gemacht wird. Die Wirkung von Essigsäure, Salzsäure und von Alkalien auf beide Fermente ist in einer größeren Zusammenstellung vom Vf. ersichtlich gemacht. *Flury.* [R. 1597.]

**Clarence F. Ramsay. Eine neue und genaue Methode zur Bestimmung der tryptischen Wirkung von Pankreatin.** (J. Ind. Eng. Chem. 3, 822 [1911]. Detroit.) Vf. schlägt vor, an Stelle der bisher benutzten ungenauen Methoden die Trypsinwirkung in der Weise zu bestimmen, daß man den Betrag von Pankreatin ermittelt, der eine gegebene Menge Milch in 15 Minuten zu peptonisieren vermag. Die Endreaktion wird durch Prüfung mit Labessenz erkannt. Man setzt eine schwach angesäuerte Lösung von „Rennin“ (Labessenz) zu der peptonisierten Milch zu und achtet auf Fällung bzw. Koagulation. Zur Prüfung sind erforderlich eine Lösung von 0,5 g Pankreatin in 50 ccm dest. Wasser, ferner 900 ccm Milch, in denen 1,8 g Natriumbicarbonat gelöst sind, schließlich 2 g Rennin („1:30 000 in 10 Minuten“ oder ein gleichwertiges Präparat) und 1 ccm 6%ige Essigsäure in 50 ccm dest. Wasser. Je 50 ccm Milch werden in mehrere 100 ccm-Zylinder gegeben, die in ein Wasserbad von 40° eingestellt werden; dann setzt man verschiedene Mengen der Pankreatinlösung (6,25 ccm bis 8,33 ccm, entsprechend Verdünnungen von 1:800 bis 1:600) zu, notiert genau die Zeit und entnimmt nach 15 Min. je 5 ccm der Milch-Pankreatinmischung, die im Reagensrohr mit 3 ccm der Renninlösung versetzt werden. Nach dem Umschütteln erkennt man an der Bildung oder dem Nichteintritt von Fällungen den Peptonisierungsgrad der Milch. In einer zweiten Serie ermittelt man durch die Interpolationsmethode die genauen Werte. Auf diese Weise bestimmt man, wieviel Gramm Milch von 1 g Pankreatin peptonisiert werden. Die Pankreatinlösung ist jedesmal frisch zu bereiten, da sie sich sehr schnell zersetzt. Die untersuchten Handelsarten von Pankreatin schwankten in ihrer Wirkung zwischen 1:120 bis 1:1450. Als Standard wird ein

Wirkungswert von 1 : 800 oder 1 : 1000 vorgeschlagen.

*Flury.* [R. 1605.]

**Howard T. Graber. Einige Beobachtungen über die Prüfung von Verdauungsfermenten.** (J. Ind. Eng. Chem. 3, 919 [1911]. Detroit.) Vf. bespricht einige besondere Charakteristica des Pepsins, Pankreatins, Labferments („Rennet“), Papains und Bromelins. Die Zusammensetzung des Eiereiweißes in chemischer und physikalischer Hinsicht ist angeblich von großem Einfluß auf die scheinbare Stärke des Pepsinfermentes. So zeigt sich das Eiweiß in den ersten 24 Stunden, nachdem das Ei gelegt ist, am schwersten verdaulich, hierauf tritt stufenweise eine Änderung ein bis etwa zum fünften oder siebenten Tage, wobei ersteres immer leichter verdaulich wird; nach dieser Zeit nimmt die Verdaulichkeit wieder allmählich ab. Bei der Prüfung des Pankreatins auf die Hydrolyse der Stärke ist die Stärkesorte von wesentlichem Einfluß; bei den Angaben über die Wirkung soll deshalb stets die verwendete Sorte genannt werden. Papain scheint auf alle Arten von rohem Fleisch in gleicher Weise einzuwirken, es verliert aber seine verdauende Wirkung bei gekochtem Fleisch. Bei der Prüfung von Labessenz sind zu berücksichtigen die Zusammensetzung und der Zustand der Milch, insbesondere die Anwesenheit und die Menge von anorganischen Salzen, vor allem Calciumsalze, die Art der Mischung des Labfermentes mit der Milch, die Abstammung der Kühe und die Temperatur, bei der die Milch vor der Probe bzw. während derselben aufbewahrt wurde.

*Flury.* [R. 1614.]

**J. Feinschmidt. Die Säureflockung von Lecithinen und Lecithin-Eiweißgemischen. Vorläufige Mitteilung.** (Biochem. Z. 38, 244—251 [1912]. Biol. Labor. d. Städt. Krankenhauses am Urban in Berlin.) Für Lecithinsuspensionen waren die Flockungsbedingungen bisher lediglich unter dem Einfluß von Salzen ein- und mehrwertiger Kationen u. dgl. von O. Porges und R. Neubauer (Z. f. Kolloide 5, 193 [1909]) studiert worden. Vf. prüfte den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf durch Schütteln bereitete wässrige Suspension von Lecithin unter Bedingungen, bei denen reihenweise mit Regulatoren derartig versetzt wurde, daß der gesamte Salzgehalt der Lösungen innerhalb einer und derselben Reihe konstant blieb und nur die  $[H^+]$  variiert wurden. Es ergab sich, daß die wässrigen Suspensionen der verschiedenen Lecithinpräparate bei ganz bestimmten Wasserstoffionenkonzentrationen ein Flockungsoptimum haben, das mit dem isoelektrischen Punkt identisch ist. Neutralsalze hemmen die eigentliche Flockung, aber sie verstärken die Trübung der Suspensionen. — Durch Vermischen von Lecithin mit Eiweiß entsteht ein neuer Komplex, der energischer und gröber ausflockt, der das Optimum im Vergleich zum reinen Lecithin nur verwaschen zeigt und nach der weniger sauren Seite hin verschoben hat. In diesen Eigenschaften finden wir eine objektive Grundlage für die sogenannten Lecithin-Eiweißverbindungen, die im lebenden Organismus zweifellos eine wichtige Rolle spielen, und die vielleicht das Substrat für alle die für die Physiologie der Muskeln und Nerven so bedeutungsvollen Zustandsänderungen darstellen.

*K. Kautsch.* [R. 1318.]

**E. Ramann. Die Wanderungen der Mineralstoffe beim herbstlichen Absterben der Blätter.** (Vers. Stat. 76, 157 [1912].) Beim normalen Absterben der Blätter der Bäume erfolgt eine starke Wanderung von Stickstoffverbindungen (Eiweiß) aus den Blättern zum Stamm. Die Rückwanderung von Kali und Phosphorsäure aus den Blättern zum Stamm scheint von der Ernährung des betreffenden Stamms beeinflußt zu sein; in der Regel wandert Phosphorsäure in erheblicher Menge. Kalk und Kieselsäure nehmen in den absterbenden Blättern meist zu; vielfach in so starkem Maße, daß sich der Gehalt der Blätter an diesen Stoffen verdoppelt. Die Stoffwanderungen vollziehen sich zumeist erst während des Vergilbens und Absterbens der Blätter, also in relativ kurzer Zeit.

*rd.* [R. 1461.]

**E. Ramann. Mineralstoffwanderungen beim Erfrieren von Baumblättern.** (Vers. Stat. 76, 165 [1912].) Bei Frostwirkung auf Baumblätter bleibt der Gehalt an Eiweiß unverändert. Dieser Stoff, der sonst beim normalen Absterben der Blattorgane in großem Umfange in den Baumkörper zurückwandert, geht dem Baum bei Frostbeschädigungen verloren. Dagegen zeigt sich Abnahme von Kali und Phosphorsäure, Zunahme an Kalk in den erfrorenen Blättern in derselben Weise, wie sie im Herbst in den absterbenden Blättern auftritt. Diese Rückwanderung erreicht nur nicht die Höhe wie beim normalen Tode der Blätter. Der Aus- und Eintritt der Stoffe muß in der kurzen Zeit zwischen Auftauen und Abtrocknen der erfrorenen Blatteile stattgefunden haben und zeigt, daß im Pflanzenkörper rasch verlaufende, sich innerhalb weniger Stunden abspielende Wanderungen vorkommen.

*rd.* [R. 1460.]

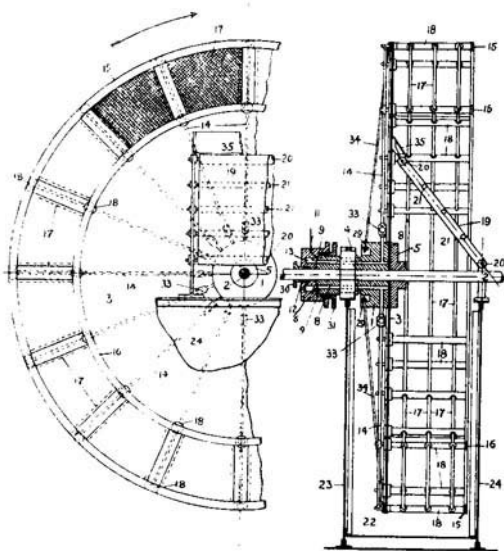
**F. Fleischmann. Veränderungen, welche bei der Dürreheubereitung im Grase vor sich gehen.** (Vers. Stat. 76, 237—447 [1912].) Die Untersuchungen über die Veränderungen, welche bei der Dürreheubereitung im Grase vor sich gehen, lieferten folgendes Ergebnis: Die Veränderungen, die im Grase beim Abwelken vor sich gehen, hören schon auf, bevor das Gras zu Heu geworden ist; wenn das Gras etwa 87% seines ursprünglichen Wassergehalts verloren, und die welke Masse einen Wassergehalt von etwa 38% hatte, stellten sich bei weiterem Trocknen keine Veränderungen der Trockenmasse mehr ein. Wird das Gras noch am Tag des Schnitts an der Sonnenwärme trocken (mindestens bis zu 38% Wassergehalt), so findet ein Verlust an Trockenmasse nicht statt; dagegen treten bei langsamem Trocknen des Grasses Verluste an Trockenmasse auf, die um so größer sind, je länger die Trocknung dauert, und je höher die bei der Trocknung herrschende Temperatur ist. Die Versuche über die Einwirkung von Regen auf Gras in verschiedenem Welkungsgrade und auf Heu zeigten, daß an den beim Beregnen eintretenden Verlusten sich drei Faktoren in sehr verschiedenem Maße beteiligen. Wird frisches oder welkendes Gras beregnet, so entsteht der Hauptverlust an Trockenmasse durch die Fortdauer der Lebenstätigkeit der Pflanzenzellen. Bei welkendem Gras und noch mehr bei Heu tragen auch Mikroorganismen zum Verlust an Trockenmasse bei, jedoch in weit geringerem Maße. Am geringsten sind die Verluste durch Aus-



waschen. An diesen Zersetzungs Vorgängen sind die Phosphorverbindungen lebhaft beteiligt (Lecithine); der teilweise Zerfall der Lecithine zu wasserlöslichen Phosphorverbindungen ist eine regelmäßige Begleiterscheinung der Heuwerbung. Das Rohprotein erlitt in keinem Falle der Heuwerbung eine Veränderung. Ein Stickstoffverlust trat also nie ein; dagegen verfiel in allen Fällen ein Teil dem Abbau in Amidverbindungen, bei langsamem Trocknen bis zu 50% des ursprünglich vorhandenen Eiweißes. Dieser Eiweißabbau ist ein Folge der Lebenstätigkeit der Zellen und wird nicht durch Mikroorganismen verursacht. Fett, Rohfaser, Aschenbestandteile waren weniger an den Substanzverlusten beteiligt, um so mehr wieder die N-freien Extraktstoffe, und zwar in um so höherem Maße, je länger das Trocknen dauerte, und je höher die Temperatur war. Die Umwandlung des Heus ist demnach stets mit tiefgreifenden Zersetzungs Vorgängen verbunden, und ist nicht etwa nur ein Wasserverlust. S. 429 findet sich noch eine eingehende Besprechung über die Zweckmäßigkeit der bei der Arbeit benutzten analytischen Methoden. *rd.* [R. 1456.]

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

**James Drage, Boulder, Austr.** 1. Verf. zur Auslaugung breiiger Massen durch ein der Saugwirkung ausgesetztes Trommelfilter, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnde Masse kontinuierlich einer Reihe mit Filtrerrahmen 17 versehener, langsam um-



laufender Filtertrommeln 3, 15, 16, 18 nacheinander derart zugeführt wird, daß auf jeden Auszug durch Filtrierung eine erneute Auslaugung und Durchwühlung der Masse erfolgt, wobei letzterer eine der abgenommenen Flüssigkeitsmenge entsprechende Wasser- oder Lösungsmenge hinzugefügt wird und die zum Durcharbeiten der Masse benutzten Be-

wegungsvorrichtungen der vorangehenden Trommel die Filtermasse durch tieferliegende Lochungen in den Trennwänden 23 der Filterabteile in das folgende Filterabteil treiben, aus dem die Masse durch obere Lochungen der gleichen Trennwand nach Behandlung durch die Filterrahmen zurückgelangen kann.

2. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß innerhalb der mit den Filterrahmen 17 versehenen Trommeln 3, 15, 16, 18 ein über Leitrollen 20 geführtes endloses Band 19 zur Überleitung von an den Filterelementen anhaftenden Masseteilen vorgesehen ist, das (19) nach der Mitte des nächsten Auslaugungsabteils führt und durch die darauf fallenden Breimassen selbsttätig Antrieb erhält.

3. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gemeinsame Radwelle 2 aus mehreren Teilen besteht, die durch axial bewegliche Kupplungen miteinander verbunden sind, um die Schaltstufen 5, 6 herausnehmen zu können.

4. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in die Vakuumleitungen 14 von dem Filtrerrahmen 17 zur Schaltstange 5 Schaugläser 33 eingesetzt sind. — (D. R. P. 246 206. Kl. 12d. Vom 31./12. 1910 ab. Ausgeg. 26./4. 1912.) *aj.* [R. 1924.]

**De Laval. Zentrifugalklär- und -filtrierapparat.** (J. Ind. Eng. Chem. 3, 771 [1911].) Der Apparat soll zur Trennung fester und flüssiger Substanzen, besonders zur Entfernung geringer Mengen von Bodensätzen oder feiner Trübungen aus Lösungen, Firnissen, Ölen, pharmazeutischen Produkten, Patentmedizinen, Fruchtsirupen, Extrakten usw. Verwendung finden. Er stellt im wesentlichen eine Dampfturbine dar, die aber außer durch Dampf auch durch Transmission oder Handbetrieb gedreht werden kann. Die Klär- und Filterschale enthält zwei Abteilungen, eine untere zur Klärung und eine obere zur Filtration. Erstere besteht aus einem Zylinder, der mit einer Reihe von kegelförmigen übereinanderliegenden Stahlscheiben, die  $\frac{1}{32}$  Zoll voneinander abstehen, gefüllt ist. Die Flüssigkeit gelangt zunächst zentral auf den Boden der Turbine und wird durch Zentrifugalkraft gezwungen, zwischen den kegelförmigen Scheiben in die Höhe zu steigen, wobei sich die Hauptmenge der festen Bestandteile abseidet. Der Rest wird in der über der Klärabteilung liegenden, ebenfalls zylindrisch geformten Filterabteilung entfernt. Hier muß die Flüssigkeit eine Reihe von Filterscheiben passieren und gelangt schließlich in einen zentral gelegenen Sammelzylinder, von dem sie in eine Abflußröhre geleitet wird. Als besondere Vorzüge gegenüber anderen Apparaten werden genannt allgemeine Verwendbarkeit, geringes Platzbedürfnis, schneller, kontinuierlicher Betrieb, Ersparung von Absetz tanks, von Filtermaterial, Arbeit, Zeit und Materialverlusten durch Verdampfung, Abtropfen, Absorption in der Filtermasse usw. Herstellerin ist die De Laval Separator Company, 165 Broadway, New-York, City. *Flury.* [R. 1598.]

**Dr. Karl Koelichen, Lübbeck i. Meckl.** 1. Kühlapparat für heißgesättigte Lösungen, Zusatz zum Patent 245 649, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühltaschen aus zylindrischen Mantelringen und je zwei konischen, mit mittleren konzentrischen Öff-

nungen versehenen Tellern gebildet werden und aufeinandergebaut einen geschlossenen zylindrischen Kühlapparat ergeben mit zwei voneinander unabhängigen, durch konische Kühlflächen abgegrenzten Räumen, dem Innenraum zur Aufnahme der gekühlten Lösung und den durch Rohrstutzen miteinander verbundenen Kühltaschenräumen zur Zirkulation der Kühlflüssigkeit.

2. Kühlapparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ringförmigen Kühlflächen durch radiale Rippen in mehrere miteinander kommunizierende Zirkulationskammern unterteilt sind. —

Zeichnungen bei der Patentschrift. (D. R. P. 246 297. Kl. 12f. Vom 18./9. 1910 ab. Ausgeg. 27./4. 1912. Zus. zu 245 649 vom 6./10. 1909; vgl. S. 976.)  
aj. [R. 1927.]

v. d. Heyden. Eine einfache Kläranlage für Färbereiabwässer. (Färb.-Ztg. [Lehne] 23, 109 [1912].) Hinweis auf eine von der Firma Dr. Drechsler, Filter- und Kläranlagenbau in Dresden-A., Fürstenstraße 49, gebaute Kläranlage für Färbereiabwässer, die wenig Raum beansprucht. Das mit Chemikalien behandelte Wasser geht durch ein System von geschlossenen Kesseln, die Menge der chemischen Zuschläge wird reduziert, der Schlammabfall herabgemindert. Ständige Wartung ist nicht erforderlich. Die Anlage kann mit einem biologischen Tropfkörper versehen werden.

rn. [R. 1368.]

Ludwig Zins, Hagenau, Unterelsaß. 1. Vorrichtung zur Herstellung von prismatischen Probekörpern aus pulverförmigen Substanzen, wie Mehlproben o. dgl., mittels Pressens, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Gehäuse unterhalb der Presse ein mit einem Boden versehener, verschiebbarer Rahmen zur Aufnahme der Substanzen und gegen diesen in gleicher Richtung relativ verschiebbar ein mit parallelen Messern versehener Schlitten angeordnet sind.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rahmen mittels Bügels und Nasen an senkrecht verschiebbaren Stangen aufgehängt ist, welche mittels eines besonderen Bügelhebels gehoben werden können und dadurch den Rahmen freigeben oder mitnehmen. —

Zeichnungen bei der Patentschrift. (D. R. P. 246 133. Kl. 42f. Vom 10./1. 1911 ab. Ausgeg. 25./4. 1912.)  
aj. [R. 1933.]

A.-G. der I. Österr. Ceresinfabrik H. Ujhely & Co. Nachfolger, Stockerau b. Wien. Verf. zur Wiedergewinnung und Belebung von Entfärbungsmitteln durch Trocknen in einer von Heißluft durchströmten Trommel und danach erfolgendes Glühen in einer Retorte. Vgl. Ref. Pat.-Ann. A. 20 696; diese Z. 24, 2221 (1911). Berichtigung: Im Patentanspruch 7. Zeile v. u. muß es heißen statt Verbindungsleisten Verbindungsleitung. (D. R. P. 246 376. Kl. 12d. Vom 4./6. 1911 ab. Ausgeg. 30./4. 1912.)  
[R. 1937.]

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

J. Gaube du Gers und W. Kopaczewski. Über die Darstellung des kolloidalen Kupfers. (Z. f. Kol-

loide 9, 239 [1912].) Vff. beschreiben ein neues Verfahren zur Darstellung von kolloidalem Kupferalbuminat. Man fügt zu 20 g käuflichem, gepulvertem Eieralbumin 20 ccm 15%ige Natronlauge, füllt zu 1 l auf, kocht und filtriert das koagulierte Eiweiß ab. In der Siedehitze fügt man tropfenweise eine 1%ige Kupfersulfatlösung hinzu; die Flüssigkeit färbt sich nacheinander rot, violett und schließlich rotbraun. Nach dem Dialysieren und Filtrieren bleibt eine kolloidale Kupferalbuminatlösung zurück. Dieselbe ist vollkommen neutral. Sie läßt sich schwer durch Hydrazinhydrat reduzieren.  
Ktz. [R. 1348.]

A. Gutbier. Über kolloidales Gold. (Z. f. Kolloide 9, 175 [1912].) Vf. hat durch eine größere Anzahl Versuche festgestellt, daß bei der Darstellung von kolloidalen Goldlösungen aus rein wässrigen verdünnten Goldchloridlösungen mittels verdünnter Hydrazinlösung bei gewöhnlicher Temperatur blau gefärbte und bei Siedehitze violettstichig rot gefärbte Lösungen entstehen.

Ktz. [R. 1347.]

H. Mehner. Die Entwässerung und Verfestigung von Endlauge. (Kali 6, 49 [1912].) Vf. beschreibt sein Verfahren zur Darstellung von  $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ . Mischt man dieses Salz mit Endlauge im richtigen Verhältnis, so erhärtet die Mischung unter Bildung von  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . Diese Beobachtung erscheint geeignet, die Frage der Beseitigung der Endlaugen der Kaliwerke der Lösung näher zu rücken, besonders wenn es möglich ist, die zur Bildung von Salz mit 4 Mol. Wasser notwendige hohe Konzentration im Vakuumkörper zu erreichen. Nach Versuchen des Vf. mit dem Kumpfmiller-Sauerbrey'schen Verdampfer scheint es möglich zu sein. Das Gemisch von  $MgCl_2 \cdot 4H_2O$  und Endlauge kann noch mit Füllmaterialien (Rückstand, Sand usw.) gemengt und wie Spülversatz in die Abbaue gebracht werden. Gleichzeitig beschreibt Vf. ein neues Verfahren zur Eindampfung von Flüssigkeiten, welches auf der Verwendung strahlender Wärme beruht. Wenn man eine Flüssigkeit fein zerteilt in einem eisernen Zylinder, dessen Wände beheizt sind, herabfallen läßt und dabei ein Auftreffen an die hocherhitzten Wände vermeidet, dann wird die Wärme nur durch Strahlung übertragen. Eine derartige Anlage ließe sich hinter die Kesselanlage einbauen, so daß die Verdampfung mit Abgasen geschehen würde. Auch mit einer derartigen Anlage soll sich  $MgCl_2 \cdot 4H_2O$  leicht darstellen lassen.  
Ktz. [R. 1342.]

E. Jänecke. Über das Kaysersche Verfahren zur Gewinnung von Kochsalz. (Chem.-Ztg. 36, 28 [1912].) Das Kaysersche Verfahren, welches für sich eine kostenlose Verdampfung von Endlaugen der Chlorkaliumfabriken in Anspruch nimmt, wird hier noch von anderer Seite<sup>1)</sup> einer Kritik unterzogen (vgl. folg. Ref.). Vf. untersucht die theoretischen Grundlagen des Verfahrens und legt dar, daß die beim Verdünnen von Chlorkaliumlauge sich entwickelnde Wärme noch nicht einmal genügt, um die unvermeidlichen Wärmeverluste der Apparatur durch Strahlung zu decken. Weiterhin ist der nutzbare Wärmeinhalt einer auf 140° er-

<sup>1)</sup> Vgl. diese Z. S. 857.

hitzten Chlorcalciumlauge sehr gering, so daß durch die zur Verwendung gelangenden Plattenheizkörper von 16 qm Fläche, um die ihnen zugeschriebene Leistung (500 l Wasser pro Stunde) zu erreichen, stündlich 30 cbm Chlorcalciumlauge gepumpt werden müßten. Diese Pumparbeit hat Kayser ebenso wenig berücksichtigt wie den Mehraufwand von Wärme, der bei der Eindampfung der Chlorcalciumlauge in Kesseln gegenüber reinem Wasser notwendig ist. Ob die Erzeugung von gespanntem Dampf aus Chlorcalciumlauge überhaupt möglich ist, erscheint sehr zweifelhaft. Schließlich ist es unwahrscheinlich, daß das bei dem Verfahren gewonnene Kochsalz überhaupt verkäuflich ist.

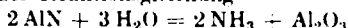
Ktz. [R. 1346.]

**L. Kaufmann. Das Kaysersche Verfahren zur Beseitigung von Kallendlaugen in Anwendung des Honigmannschen Prinzips.** (Kali 6, 55 [1912].) Der bekannte Verdampfungstechniker rechnet hier in gründlicher Weise mit dem Kayserschen Verfahren, das von Fachleuten wohl kaum ernst genommen worden ist, ab. Vf. legt eingehend das Honigmannsche Prinzip dar und zeigt, daß von vornherein bei Benutzung der beim Verdünnen von hochkonzentrierten Ätznatronlauge entstehenden Wärmemengen ein wirtschaftlicher Erfolg zu erzielen war. Das Verfahren ist nur daran gescheitert, daß die zur Konzentrierung der verdünnten Laugen notwendigen Nebenanlagen so umfangreich und im Betrieb so teuer wurden, daß sich ein ungünstiger Endeffekt ergab. Die von Kayser vorgeschlagenen Ausführungen sind schon theoretisch unmöglich (vgl. vorst. Ref.) und praktisch erst recht. Dies wird durch Rechnung klar nachgewiesen.

Ktz. [R. 1345.]

**Dr. Ottokar Serpek, Salindera, Gard, Frankr. Verl. zur Herstellung reiner Tonerde aus Bauxit und anderen tonerdehaltigen Materialien,** darin bestehend, daß diese Stoffe vermisch mit Kohle in Gegenwart von Stickstoff oder Luft so hoch und so lange erhitzt werden, bis die flüchtigen Fremdstoffe größtenteils verdampft sind, und daß das hierbei gebildete Nitrid mit Wasser zersetzt wird. —

Je nach Erhitzungsdauer und Höhe der Temperatur gelangt man zu Nitriden, die einen Stickstoffgehalt bis zu 34% aufweisen, also als chemisch rein anzusehen sind. Durch Behandlung eines solchen reinen Nitrides mit Wasser unter Druck gelangt man gemäß der Reaktionsgleichung



zu reiner Tonerde unter Gewinnung von Ammoniak als Nebenprodukt. Enthält das verwendete Tonerdematerial auch Eisen, so findet man allerdings dieses dem Nitrid beigemischt. Das Eisen kann jedoch dem Nitrid entweder mittels schwacher Säuren oder mittels Chlor leicht entzogen werden, ohne daß das Nitrid hierbei angegriffen würde. Auch kann man das Nitrid mit Alkalilösung verkochen, wobei wieder Ammoniak als Nebenprodukt und die Tonerde als Aluminat erhalten werden, das Eisen jedoch ungelöst bleibt. Auch durch einen passenden magnetischen Scheider kann das Eisen dem Nitrid entzogen werden. (D. R. P. 246 419. Kl. 12m. Vom 11./4. 1909 ab. Ausgeg. 1./5. 1912.)

aj. [R. 1928.]

**L. Wolter. Über einige Reaktionen und Verbindungen des Zinn-tetrafluorids.** (Chem.-Ztg. 36,

165 [1912].) Vf. hat nach dem Verfahren von Ruff und Plato eine größere Menge von Zinn-tetrafluorid aus Zinn-tetrachlorid und wasserfreier Fluorwasserstoffsäure dargestellt und damit verschiedene Reaktionen angestellt. Mit Ammoniak bilden sich zwei Verbindungen  $\text{SnF}_4 \cdot \text{NH}_3$  und  $\text{SnF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ , mit Pyridin entsteht  $\text{SnF}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Trockener Schwefelwasserstoff wirkt kaum auf das Tetrafluorid ein, durch flüssigen Schwefelwasserstoff wird es zersetzt unter Bildung von  $\text{SnS}_2$  und HF. Durch Einwirkung der Phosphorchloride entstehen die entsprechenden gasförmigen Phosphorfluoride. Metalle (Na, Mg, Fe) reduzieren das Zinn-tetrafluorid bis zu Metall.

Ktz. [R. 1340.]

**P. Woringer. Zur Frage der Zusammensetzung des Berlinerblaus.** (Chem.-Ztg. 36, 78 [1912].) Bei der Fällung von Ferrisalz mit einem Überschuß von Ferrocyankalium fanden sich je nach der Temperatur ganz erhebliche Mengen Ferri-cyankalium im Filtrat. Es muß also das Ferrisalz oxydiert worden sein. Ein höherer Eisengehalt als der bisher angenommenen Formel entspricht, ist bereits von E. Müller beobachtet worden. Es wird ein Versuch beschrieben, der die Anwesenheit eines Ferri-cyancomplexes im Berlinerblau wahrscheinlich macht. Vf. hält das Blau für ein Ferri-cyanid.

rn. [R. 1351.]

**Paul Krüger, Charlottenburg. Verf. zur Gewinnung von Cyaniden aus Cyanamidsalzen durch Schmelzung mit Flußmitteln in Gegenwart von Kohlenstoff,** dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch von Cyanamidsalzen mit Flußmitteln und Kohlenstoff der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt wird. —

Es ist bekannt, daß Cyanamidsalze durch Schmelzen mit Flußmitteln in Gegenwart von Kohlenstoff in die entsprechenden Cyanidsalze übergeführt werden können. Um diese Reaktion für die Praxis brauchbar zu gestalten und günstige Ausbeuten an Cyanid zu erhalten, ist es notwendig, die Reaktion bei verhältnismäßig hohen Temperaturen auszuführen, bei denen die aus Eisen bestehenden Reaktionsgefäße, wenn sie von außen erhitzt werden, durch die Einwirkung der Feuer-gase stark mitgenommen werden und einem hohen Verschleiß unterworfen sind. Das vorliegende Verfahren umgeht diese Schwierigkeit und beseitigt ferner die Verluste, welche dadurch entstehen, daß die Erhitzung der Cyanamidsalze mit Flußmitteln in von außen erhitzten Gefäßen verhältnismäßig lange Zeit in Anspruch nimmt, und daß ferner gebildetes Cyanidsalz bei der sehr lange einwirkenden hohen Temperatur sich wieder zersetzt oder verflüchtigt. Die Verwendung von eisernen Reaktionsgefäßen, welche durch Bildung von Ferrocyaniden aus den entstandenen Cyaniden die Ausbeute ungünstig beeinflussen, fällt fort. (D. R. P. 246 064. Kl. 12k. Vom 3./9. 1910 ab. Ausgeg. 23./4. 1912.)

aj. [R. 1774.]

**Österr. Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig (Elbe). Verf. zur Darstellung einer im wesentlichen aus Dicyandiamid bestehenden Substanz aus Kalkstickstoff,** dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem wässrigen Auszug von Kalkstickstoff bei Gegenwart einer der Hälfte des vorhandenen Cyanamids beiläufig äquivalenten Menge

Ammoniak den Kalk mit Kohlensäure ausfällt und die von dem abgeschiedenen Calciumcarbonat getrennte Lösung zur Krystallisation oder ganz zur Trockene eindampft. —

Soll die Polymerisierung vollständig und rasch vor sich gehen, so ist die Gegenwart großer Ammoniakmengen, welche annähernd der halben Menge des vorhandenen Cyanamids äquivalent sind, notwendig. Andererseits geht auch die Ausfällung des Kalkes aus der Lösung des Calciumcyanamids mit Kohlensäure momentan und quantitativ vor sich, wenn man das für die spätere Polymerisierung notwendige Ammoniak gleich bei der Fällung mit Kohlensäure zusetzt, oder, was dasselbe ist, wenn man die Fällung mit Ammoniumcarbonat vornimmt. (D. R. P.-Ann. O. 7207. Kl. 12k. Eing. 12. 9. 1910. Ausg. 2./5. 1912.) *Sf.* [R. 1985.]

**Giovanni Tosani, S. Marcel, Ital. 1. Verf. (und Vorrichtung) zur ununterbrochenen Herstellung von Kalkstickstoff**, dadurch gekennzeichnet, daß man das mehr oder weniger fein gepulverte Carbid frei im Schachtofen niederfallen läßt, dabei mit elektrischen Flammenbögen oder elektrisch erhitzten Widerstandsstäben erhitzt und gleichzeitig Stickstoff unter Druck im Gegenstrom zuführt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführung des Stickstoffgases unter derartigem Druck erfolgt, daß hierdurch die Fallgeschwindigkeit der Calciumcarbidpulverteilchen je nach Bedarf verlangsamt oder beschleunigt wird, um sie eine längere oder kürzere Zeit im Ofen mit dem Stickstoff in Berührung zu halten.

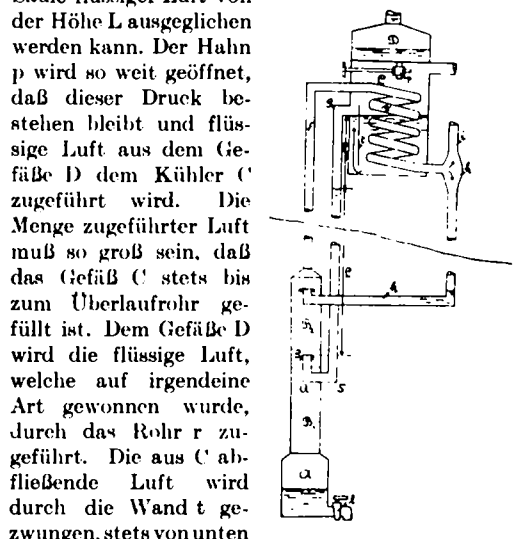
3. Ausführungsform des Ofens für das Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Stickstoffzuführungsrohr im unteren Teil des Ofens angeordnet und von T-förmiger Gestalt ist, so daß durch den abwärts sich erstreckenden Stutzen Stickstoff auch in die unten sich absetzende Masse zu deren vollständigen Durchsättigung eingeführt werden kann. —

Zeichnung bei der Patentschrift. (D. R. P. 246 077. Kl. 12k. Vom 26. 7. 1910 ab. Ausg. 24. 4. 1912.) *aj.* [R. 1775.]

**C. Matignon und Lassieur. Über die Bedingungen der Bildung von Magnesiumnitrid aus Luft.** (Chem.-Ztg. 36, 30 [1912].) Erhitzt man Magnesiumpulver an der Luft, so tritt an der Oberfläche Oxydation ein, während im Innern Nitridbildung stattfindet. Beim Erhitzen von Magnesium in reinem Sauerstoff und Stickstoff wurde festgestellt, daß die Sauerstoffabsorption bei 600° ziemlich schnell vor sich geht, während der Stickstoff erst bei 670°, und zwar langsamer, aufgenommen wird. Beim Erhitzen an der Luft auf Rotglut wird daher der Sauerstoff infolge schneller Absorption an der Oberfläche zurückgehalten, während der Stickstoff in das Innere dringt und dort Nitridbildung veranlaßt. *Ktz.* [R. 1343.]

**Dr. Ernst Jänecke, Hannover. Vorrichtung zur Trennung flüssiger Luft in ihre Bestandteile mittels einer Rektifikationskolonne mit Rückflußkühler** nach Patent 220 270, dadurch gekennzeichnet, daß der Rückflußkühler mit einem barometrischen Überlaufrohr P Q S R versehen ist, durch welches die Flüssigkeit in die Kolonne ununterbrochen übergeführt wird. —

Mittels einer Saugpumpe wird der Kühler C dauernd unter solchem Druck gehalten, daß die Druckdifferenz von Kolonne und Kühler durch eine Säule flüssiger Luft von der Höhe L ausgeglichen werden kann. Der Hahn p wird so weit geöffnet, daß dieser Druck bestehen bleibt und flüssige Luft aus dem Gefäße D dem Kühler C zugeführt wird. Die Menge zugeführter Luft muß so groß sein, daß das Gefäß C stets bis zum Überlaufrohr gefüllt ist. Dem Gefäße D wird die flüssige Luft, welche auf irgendeine Art gewonnen wurde, durch das Rohr r zugeführt. Die aus C abfließende Luft wird durch die Wand t gezwungen, stets von unten zu kommen. In der Kolonne wird die flüssige Luft in bekannter Weise zerlegt. Der in A entstandene Sauerstoff kann als solcher aus Hahn l flüssig abgezogen werden oder zur Verwertung seiner Kälte vergast werden. (D. R. P. 246 341. Kl. 17g. Vom 12./11. 1910 ab. Ausg. 29. 4. 1912. Zus. zu 220 270 vom 13. 2. 1908.) *aj.* [R. 1930.]



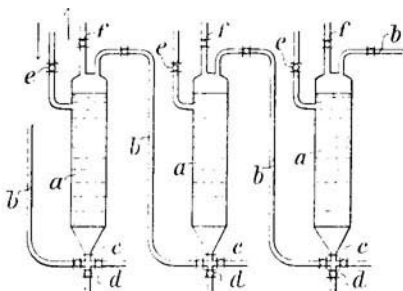
[B.] **Verf. zur Darstellung von Ammoniak durch katalytische Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff**, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Molybdän oder Molybdänverbindungen verwendet werden. —

Es war früher gefunden (vgl. französische Patentschrift 425 099), daß die Elemente der Eisengruppe eine außerordentliche Erhöhung ihrer katalytischen Wirkung bei der Darstellung von Ammoniak aus den Elementen zeigen, wenn sie Oxyde, Hydroxyde, Salze oder sonstige Verbindungen von Alkalien, alkalischen Erden oder Erdmetallen oder auch andere Beimengungen enthalten. Es hat sich nun gezeigt, daß das zur Eisengruppe gehörige Molybdän insofern eine besondere Stellung einnimmt, als es auch bereits ohne die genannten Zusätze eine ausgezeichnete katalytische Wirkung besitzt. Es ist hierbei nicht nötig, von reinem metallischen Molybdän auszugehen, vielmehr kann man auch Molybdänverbindungen, wie z. B. Molybdän-oxyde oder molybdänhaltige Salze, wie Molybdänchloride, Ammoniummolybdate usw. oder Molybdän-carbide, ferner vorteilhaft Molybdännitride, -amide, -hydrure o. dgl. verwenden. (D. R. P. 246 377. Kl. 12k. Vom 22. 10. 1910 ab. Ausg. 27. 4. 1912.) *Kieser.* [R. 1926.]

**Österr. Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig (Elbe). 1. Verf. zur Darstellung von Ammoniak aus Kalkstickstoff und Wasser** durch Erhitzung mittels Dampf oder direkte Feuerung, dadurch gekennzeichnet, daß die für die Abspaltung des Ammoniaks notwendige Temperatur von ungefähr 180° durch den Druck einer ungeteilten oder geteilten Flüssigkeitssäule von entsprechender Höhe erzielt wird.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Apparate derart miteinander verbunden sind, daß der Reihe nach ein jeder als erster, zweiter, dritter usw. funktioniert, wobei der im jeweiligen ersten Apparat entwickelte ammoniakalkalische Brüden alle übrigen durchstreichen muß und der Druck in jedem vorhergehenden Gefäße durch die Summe der Flüssigkeitssäule aller nachfolgenden hervorgerufen wird. —

In dem D. R. P. 236 705, Kl. 12k ist eine andere Anwendungsweise des Kolonnenapparates zur Darstellung von Ammoniak aus Kalkstickstoff beschrieben; hier findet die Entwicklung des Ammoniaks in der Kolonne selbst statt, indem der mit Wasser angerührte Kalkstickstoff über die Etage des Kolonnenapparates dem von unten ausströmenden Dampfe entgegen fließt. Der Zweck dieser Arbeitsweise ist nach den Angaben der Erfinder



mit einem weit geringeren Drucke und dementsprechend bei niedrigerer Temperatur die Zersetzung des Kalkstickstoffes zu bewerkstelligen. Nach den der vorliegenden Erfindung zugrunde liegenden Erfahrungen ist dagegen eine Temperatur von 180° und demgemäß ein Druck von ca. 10 Atmosphären das bewährteste Mittel, Ammoniak quantitativ aus Kalkstickstoff abzuspalten. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun ein Verfahren, welches gestattet, unter dem angegebenen Druck und Temperaturverhältnissen zu arbeiten und das Ammoniakgas möglichst trocken und ohne nennenswerten Überdruck aus dem Apparate austreten zu lassen, wobei als weiterer Vorteil eine bedeutende Ersparnis an Heizmaterial erzielt wird. (D. R. P.-Ann. O. 7616. Kl. 12k. Eingr. 8./6. 1911. Ausgl. 2./5. 1912.) S/. [R. 1984.]

**William Alfred Phillips, Crouch Hill, London, und John George Bulteel, London.** 1. Verl. zur Herstellung von Stickstoffoxyden durch Einwirkung einer Flamme aus brennbaren Gasen oder Dämpfen auf Sauerstoff und Stickstoff enthaltende Gasgemische, dadurch gekennzeichnet, daß derjenige Teil der Flamme, in welchem die Verbrennung im wesentlichen vollständig ist, auf einer ev. gekühlten Fläche ausgebreitet wird und Luft oder eine andere Mischung von Sauerstoff und Stickstoff über die ausgebreitete Flamme mit einer größeren Geschwindigkeit als diejenige der die Flamme bildenden Gase ist, hinweggeleitet wird.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Weg des über den ausgebreiteten Teil der Flamme hinübergeführten Luftstromes außerhalb der unmittelbaren Nähe des Hauptstromes des brennenden Gases liegt.

3. Vorrichtung zur Ausführung der Verfahren nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch zwei in geringem Abstand einander gegenüberliegende Flächen, in deren Zwischenraum die Flammteile, in denen die Verbrennung im wesentlichen vollständig ist, eintreten und dort durch den Luftstrom ausgebreitet werden.

4. Vorrichtung zur Ausführung der Verfahren nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Rost, auf dessen ev. hohl ausgebildeten und durch Wasser kühlbaren Roststäben darüber brennende, nach unten gerichtete Flammen durch den Luftstrom ausgebreitet werden. —

Für eine technisch verwertbare Ausbeute ist es wesentlich, daß die Oberfläche der Flamme für die Volumeinheit des verbrannten Gases so groß als möglich ist, und daß nach Möglichkeit verhindert wird, daß Produkte unvollständiger Verbrennung von der Luft mitgenommen werden. Zeichnungen bei der Patentschrift. (D. R. P. 245 492. Kl. 12i. Vom 22./7. 1911 ab. Ausgl. 6./4. 1912.)

a/. [R. 1658.]

**W. Smith. I. Ammoniumsulfat und seine Unbeständigkeit. II. Die hydrolytische Dissoziation von Ammoniumsalzen.** (J. Soc. Chem. Ind. 30, 253 [1911].) Vf. hat schon 1895 mitgeteilt, daß Ammoniumsulfat keinen Schmelzpunkt hat. In den meisten Lehr- und Handbüchern wird der Schmelzpunkt mit 140° angegeben. Beim Erhitzen spaltet sich vielmehr schon unter 100° Ammoniak ab unter Bildung von saurem Ammoniumsulfat; bei weiterem Erhitzen bis zu 300° schmilzt die ganze Masse, es ist dann aber nur noch reines Ammoniumbisulfat vorhanden, dessen Schmelzpunkt bei 140° liegt. Diese Beobachtung ist dann auch von anderer Seite bestätigt worden. — Die Hydrolyse von Ammoniumsalzen ist schon mehrfach beobachtet worden. Beim Kochen von Chlorammoniumlösungen enthalten die Wasserdämpfe zunächst Ammoniak; wenn die Lösung konzentrierter wird, werden die Dämpfe sauer; der Rückstand reagiert stark sauer. Ähnlich verhalten sich Sulfat und die anderen Ammoniumsalze; Sulfat ist sogar stärker gespalten als Chlorid. Man soll deshalb Ammoniak nicht mit Schwefelsäure, sondern mit Salzsäure titrieren, besonders in stark verdünnten Lösungen. Auch die Inversion von Zuckersäften ist der Bildung von Säuren, die aus Aminosäuren durch Abspaltung von Ammoniak entstehen, zuzuschreiben. Vf. führt noch andere Beispiele an, wo die hydrolytische Spaltung von Ammoniumsalzen von Einfluß ist.

Ktz. [R. 1057.]

**Dr. Julius Bueb und Deutsche Kontinental-Gas-Ges., Dessau.** Verl. zur Herstellung von festem, kohlensaurem Ammoniak. Ausführungsform des Verfahrens gemäß Patent 237 524, dadurch gekennzeichnet, daß man die zur Reaktion benötigte Wärme durch Durchleiten der Kohlensäure oder des Ammoniaks oder beider Komponenten durch auf eine Temperatur zwischen etwa 60–90° erhitztes Wasser hervorbringt. —

Bei dem Verfahren nach Patent 237 524 wird die zur Vereinigung der gasförmigen Komponenten des kohlensauren Ammoniaks nötige Reaktionstemperatur durch Erhitzen des Rohres erzielt, in welches die erwähnten gasförmigen Komponenten zwecks ihrer Vereinigung geleitet werden. (D. R. P.

246 017. Kl. 12k. Vom 29./4. 1910 ab. Ausgeg. 22./4. 1912. Zus. zu 237 524 vom 3./8. 1909.)

aj. [R. 1773.]

**Chemische Industrie, A.-G., und Dr. Franz Wolf, Bochum. Verf. zur Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak durch Oxydation von schwefel-saurem Ammoniak in kontinuierlichem Betriebe,** dadurch gekennzeichnet, daß Ammoniumsulfid in feuchtem Zustande in einem geschlossenen heizbaren Behälter bei einer Temperatur von 30–70° in fein verteilter Form einem Luftstrom entgegengeführt wird. —

Hierdurch wird gegenüber dem bekannten, lediglich durch Umschufeln der Sulfithaufen ausgeführten Verfahren eine glattere Oxydation des Sulfits erzielt. Zeichnungen bei der Patentschrift. (D. R. P. 245 873. Kl. 12k. Vom 25./7. 1909 ab. Ausgeg. 22./4. 1912.)

aj. [R. 1772.]

**Heinrich Koppers, Essen-Ruhr. Verf. zur Gewinnung von Ammoniumsulfat aus Gasen** in einem Sättigungskasten mit zentralem Gaszuführungsrohr und einem in dieses konzentrisch eingesetzten Rohr für einen Ejektor, gekennzeichnet durch die Einführung der aus einer hochstehenden Ammoniumsulfattrockenschleuder abfließenden Lauge in das den Ejektor enthaltende zentrale Rohr. —

Die Erfindung folgt dem Leitgedanken, die erforderliche Gleichmäßigkeit bezüglich der Verteilung der freien Säure im Bad dadurch herbeizuführen, daß die Entnahme der salzhaltigen Lauge und der Rückfluß der abgeschleuderten Lauge in das Bad völlig zentral oder symmetrisch zur Gas-einführung vorgenommen wird. Es bildet sich dann im Bad eine gleichmäßige Strömung aus, unter deren Einfluß die gewünschte gleichmäßige Verteilung der stetig zugeführten frischen Säure gewährleistet ist. (Eine Ausführungsform nach einer Zeichnung in der Schrift beschreiben.) (D. R. P. Anm. K. 46 807. Kl. 12k. Eingef. 17./1. 1911. Ausgeg. 14./3. 1912.)

H.-K. [R. 1264.]

**Dr. Gustav Lüttgen, Halensee b. Berlin. 1. Vorrichtung zum ununterbrochenen Aufschluß von Superphosphat,** gekennzeichnet durch eine ringförmige rotierende Kammer mit oberer Füllungsöffnung bzw. Schlitz und beliebiger Entleerungsöffnung, deren Umlaufzeit sich dem Aufschluß und der Erstarrung anpaßt.

2. Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihr auf Rollen gelagerter und mit den Seitenwänden nicht fest verbundener Boden nach Art eines Transportbandes ausgeführt und von der Entleerungsstelle nach der Einfüllstelle zurückgeführt wird zwecks selbsttätiger ununterbrochener Öffnung der Kammer an der Entleerungsstelle.

3. Vorrichtung gemäß Anspruch 1 und 2 mit mechanischer Entleerung, dadurch gekennzeichnet, daß letztere mit der Drehachse durch den Apparat hindurchgeht und ohne Entfernung irgendeiner Wand die Masse durch die im Boden ununterbrochen entstehende Öffnung befördert. —

Außer der doppelten Leistung bei gleichem Fassungsraum hat die neue Kammer noch den Vorteil, daß keinerlei Handarbeit mehr erforderlich ist, wodurch die ganze Superphosphatfabrikation zu einer automatischen gemacht wird. (D. R. P. 245 354 Kl. 16. Vom 13./12. 1910 ab. Ausgeg. 4./4. 1912.)

rf. [R. 1651.]

**P. Plitschimuka. Über die Verwandlungen der Thio- und Selenphosphorsäureester.** (J. prakt. Chem. 84 (neue Folge), 746–760 [1911]. Nowoalexandria [Gouv. Loublin].) Analog der Existenz der beiden isomeren Reihen der Thiokohlensäureester [ $\text{SC}(\text{OR})_2$  und  $\text{OC}(\text{OR})\text{SR}$ ] läßt sich auch für die Thiophosphorsäureester (L. Cavius, Beitrag zur Theorie der mehrbasischen Säuren, Heidelberg 1861; Chevier, Z. f. Chemie 1869, 413) das Vorhandensein zweier isomeren Reihen z. B.  $\text{SP}(\text{OR})_3$  und  $\text{OP}(\text{SR})(\text{OR})_2$  erwarten. Dem Vf. ist es auch wirklich gelungen, sowohl beide Reihen darzustellen, als auch die Ester der einen Reihe in diejenigen der anderen Reihe überzuführen, sowie die Mechanik dieser Verwandlungen durch die Erforschung von Komplexverbindungen der erhaltenen Ester mit verschiedenen Substanzen aufzuklären. Diese Komplexverbindungen können sich nämlich unter intramolekularer Umlagerung zersetzen, wobei in den Estern isomere Säuren entstehen. Die für die Thiophosphorsäureester charakteristischen Reaktionen kommen den Orthophosphorsäureestern gar nicht zu; den Grund dieser Differenz darf man im Vorhandensein des zweiwertigen, an den Phosphor doppelt gebundenen Schwefelatoms erblicken. Bekanntlich kann der Schwefel seine Valenz leicht erhöhen. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß die Komplexverbindungen durch Sättigung freier Affinitäten des Schwefels (resp. Selen) der Thio- und Selenphosphorsäureester gebildet werden. Dann gehen diese Komplexverbindungen bei bestimmten Temperaturverhältnissen in tautomere Formen über.

Wr. [R. 1105.]

**A. Dumanski. Über kolloidales Arsentrisulfid.** (Z. f. Kolloide 9, 262 [1912].) Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in wässrige Arsenrioxydlösung entsteht eine kolloidale Arsentrisulfidlösung, die durch Dialyse gereinigt werden kann. Vf. beschreibt kurz die Eigenschaften des kolloidalen Arsentrisulfids und führt die einzelnen durchgeführten Reaktionen auf. Die Dichte bestimmt sich zu 2,938, die spezifische Leitfähigkeit zu 0,000 136 und die Größe des Kolloidteilchens zu 6–10  $\mu$ . Ktz. [R. 1349.]

**Aug. S. Neumark. Die Darstellung von Sauerstoff aus Alkalichloraten.** (Metallurg. Chem. Eng. 9, 641 [1911].) Vf. beschreibt die Darstellung von Sauerstoff aus Alkalichlorat unter Erwähnung der als Katalysatoren bezeichneten Beimengungen (Mangandioxyd, Sand, Kochsalz usw.), die die Zersetzungstemperatur herabdrücken und die Entwicklung des Gases gleichmäßig gestalten. Weiterhin wird auf einige bei der Darstellung auf genanntem Wege zu beachtende Vorsichtsmaßregeln hingewiesen. Die Kosten pro Kubikfuß sollen ca. 2 bis 2½ Cts. betragen. Ktz. [R. 1054.]

**Bariumoxyd G. m. b. H., Hönningen a. Rh., und E. Bürgin, Charlottenburg. 1. Verf. zur Darstellung von aktiven Sauerstoff enthaltenden Verbindungen, wie Percarbonaten, Perboraten, Persilicaten, Perphosphaten, Superoxyden u. a. m.,** dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechenden neutralen oder schwach alkalischen oder ammoniakalischen oder mit Alkali versetzten Salzlösungen oder reine Lösungen der Alkalien oder Erdalkalien mit überlagerten Gleich- und Wechselströmen elektrolysiert unter eventueller Verwen-

dung solcher Anoden, die an und für sich oder deren Oxydationsprodukte auf den aktiven Sauerstoff nicht zersetzend wirken.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Verwendung passiv werdender Elektrodenmaterialien die Arbeitsweise so einrichtet, daß die Passivität zunächst möglichst gesteigert wird, bevor man die Bildung des aktiven Sauerstoffs hervorruft.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Passivität der Elektroden dadurch herbeiführt bzw. steigert, daß man zunächst mit Gleichstrom allein arbeitet. —

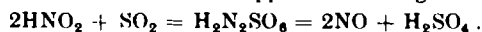
Bisher gelang es nur auf chemischem Wege, Persalze, deren wässrige Lösungen mit Wasserstoffsuperoxyd im Gleichgewicht stehen, darzustellen. So sind z. B. Perborate noch nie direkt elektrolytisch, etwa analog den Persulfaten, dargestellt worden. Es hat sich nun gezeigt, daß die Perborate (und ebenso die anderen analogen Persalze) sich elektrolytisch bei Anodenpotentialen bilden, die nahe dem  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Potential in der betreffenden Lösung liegen. Das  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Potential liegt nun bekanntlich sowohl in saurer als in alkalischer Lösung bedeutend unter dem Sauerstoffabscheidungs-potential. Versuche führten zu dem Schlusse, daß  $\text{H}_2\text{O}_2$ , wenn es sich überhaupt anodisch abscheiden ließe, beim reversiblen Potential gebildet werden müsse, und zwar ohne Eintritt von Überspannungserscheinungen, wie bei der Sauerstoffabscheidung. Das vorliegende Verfahren beruht auf der Innehaltung des reversiblen Potentials mit Unterdrückung von Überspannungserscheinungen. Die Erniedrigung des Potentials wird durch Überlagerung von Gleich- und Wechselstrom herbeigeführt. (D. R. P. 245 531. Kl. 12i. Vom 13./4. 1911 ab. Ausgeg. 11./4. 1912.) *aj.* [R. 1697.]

**F. Raschlg. Chemie des Bleikammerprozesses.** (J. Soc. Chem. Ind. 30, 166 [1911].) In einem zusammenfassenden Experimentalvortrag vor der Londoner Sektion legt der Vf. seine Ansichten über die Vorgänge in den Bleikammern, die den Lesern dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> bekannt sein dürften, dar.

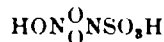
*Ktz.* [R. 1055.]

**E. Divers. Modifikation von Raschlg's Theorie des Bleikammerprozesses.** (J. Soc. Chem. Ind. 30, 594 [1911].) Vf. unterzieht die Raschlg'sche Theorie des Bleikammerprozesses<sup>2)</sup> unter Berücksichtigung eigener und fremder Arbeiten einer Kritik. Am Schluß seiner eingehenden Deduktionen kommt er zu folgenden Resultaten: Ehe Schwefelsäure gebildet werden kann, muß eine Verbindung zwischen Schwefeldioxyd und salpetriger Säure oder dem Äquivalent eingetreten sein. Wenn der Prozeß normal verläuft, muß die gebildete Verbindung sofort nach der Bildung wieder zerfallen; diese Zwischenverbindung darf also nicht nachweisbar sein.  $\text{HNSO}_5$  ist nicht geeignet, den Zwischenkörper zu spielen. Raschlg's Nitrososulfonsäure  $\text{HNSO}_4$  existiert wahrscheinlich nicht; seine Nitrosisulfonsäure  $\text{H}_2\text{NSO}_5$  kann nicht bestehen. Die Zwischenverbindung muß ein Körper sein, der in der Zusammensetzung gleich den Substanzen ist,

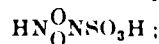
die die summarische Gleichung des Kammerprozesses ausdrücken; die doppelte Gleichung lautet:



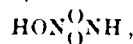
Der Körper ist als Nitroxyschwefelsäure



zu bezeichnen und demgemäß die Säure des Pelouze'schen Salzes als nitroxyschweflige Säure



diese Säure dürfte mit der von Raschlg und Sabatier studierten farbigen Säure, wie sie auch im Gay Lussac'schen Turme beobachtet ist, identisch sein. Nitroxyschwefelsäure scheint das Sulfonderivat einer von Thum und Angeli beschriebenen Säure,



zu sein. Vf. vermeidet also die zwei Zwischensubstanzen Raschlg's, deren Existenz fraglich erscheint, und setzt an ihre Stelle eine Verbindung, deren Entstehen unbedingte Notwendigkeit ist.

*Ktz.* [R. 1051.]

**Dr. Hermann Rabe, Charlottenburg. 1. Verf. zur Darstellung von Schwefelsäure in Bleikammern** gemäß Patent 237 561, dadurch gekennzeichnet, daß die dort im Anspruch 2 beschriebene Einführung von zerstäubter Flüssigkeit (zweckmäßig gekühlter Schwefelsäure von geringerer Stärke als Kammer-säure) in einer bestimmten Bewegungsrichtung der Reaktionsgase bei stehenden zylindrischen Kam-mern zwecks Hervorbringung bzw. Verstärkung der tangentialen Gasbewegung Anwendung findet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Zerstäubung der Flüssigkeit Kammergase aus einem beliebigen Stadium des Kammerprozesses verwendet werden. — (D. R. P. 246 240. Kl. 12i. Vom 15./8. 1909 ab. Ausgeg. 27./4. 1912. Zus. zu 237 561 vom 24./7. 1909; früheres Zusatzpatent 240 474. Diese Z. 24, 1783, 2415 [1911].) *aj.* [R. 1925.]

**A. Blumer. Notiz zur elektrolytischen Persulfatdarstellung.** (Z. f. Elektrochem. 17, 965 [1911]. Leipzig.) Es wird die Angabe des D. R. P. 172 508 bestätigt, daß Zusatz von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum Elektrolyten, überhaupt die Elektrolyse von Bisulfaten statt der Monoderivate Vorteile bei der Persulfatgewinnung bietet, desgleichen der in den Patenten 205 067 und 205 069 erwähnte Zusatz von einfachen oder zusammengesetzten Cyaniden.

*Herrmann.* [R. 1280.]

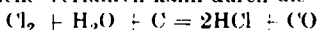
**H. Mastbaum. Gefährdung eines Dampfertransportes durch Schwefelkies.** (Chem.-Ztg. 36, 30 [1912].) Vf. beschreibt einen Fall, bei dem ein Schiff durch Schwefelkies gefährdet worden ist. Der Dampfer war am 19./10. 1911 mit einer Ladung Schwefelkies in anscheinend gutem und trockenem Zustande von Huelva abgefahren. Das Schiff bekam unterwegs am 22./10. plötzlich Schlagseite (ca. 25°) nach Backbord, und es stellte sich heraus, daß die Ladung sich in breiigem Zustande befand und jede Bewegung des Schiffes mitmachte. Es gelang mit Mühe, nachdem die Ladung inzwischen einmal nach Steuerbord übergegangen war, Lissabon zu erreichen, wo die seemännischen Sachverständigen wegen Gefährdung des Schiffes die

<sup>1)</sup> Vgl. diese Z. 18, 1310 (1905).

<sup>2)</sup> Vgl. diese Z. 18, 1310 [1905]; J. Soc. Chem. Ind. 30, 166 (1911) u. vorherg. Ref.

Löschung der Ladung anordneten. Vf. untersuchte einen schon an Land befindlichen Haufen und fand 8,5% Feuchtigkeit; das im Schiff befindliche Erz war noch feuchter, teilweise standen Lachen auf dem Erz. Die Untersuchung der Flüssigkeit zeigte, daß neben Ferro- und Ferrisulfat freie Säure und ca. 0,3% Kupfer, aber kein Chlor vorhanden war; die Feuchtigkeit konnte also nicht von Seewasser herrühren. Das Erz wird immer mit einem Wassergehalt von 8–10% verladen, und ein derartiger Fall ist bisher nur einmal vorgekommen. Wenn auch durch besondere Maßregeln eine Gefährdung des Schiffes durch die beschriebene Beweglichkeit des Ladegutes und durch den Säuregehalt vermieden wird, so regt der Vf. doch an, ob es nicht möglich ist, den Wassergehalt um die Hälfte herunterszudrücken. Der Vorteil läge nicht allein in dem Mindertransport von 40–50 t bei 1000 t Ladung, sondern auch in der Möglichkeit, aus der Flüssigkeit, wenn sie immer so kupferhaltig sein sollte, noch Kupfer zu gewinnen. *Ktz.* [R. 1344.]

**O. Nagel.** Zur Herstellung von Salzsäure aus Chlor. (*Chem.-Ztg.* 36, 54 [1912].) Die außerordentlich starke Entwicklung der elektrolytischen Gewinnung von Ätzkali und Chlor hat den Wert des Chlors sehr herabgedrückt, so daß es vorteilhaft erscheint, Salzsäure aus Chlordarzustellen, während früher das Umgekehrte der Fall war. Das vom Vf. gefundene Verfahren kann durch die Gleichung



ausgedrückt werden, wenn die Reaktion mit überschüssigem Kohlenstoff bei 1000° durchgeführt wird. Diese Methode hat schon 1894 Lorenz vorgeschlagen, nur hatte die Apparatur verschiedene Mängel. Vf. führt die Reaktion in der Weise durch, daß in einem vertikalen Schachte eine 60 cm starke Koks-schicht mit einem Gebläse heiß geblasen und dann mittels Dampfstrahlgebläse ein Gemisch von Chlor und Dampf durch den glühenden Koks getrieben wird. Beide Operationen gehen abwechselnd vor sich. Man erhält dabei neben der Salzsäure ein sehr reines Kohlenoxyd, das für andere chemische Reaktionen zu verwenden ist. *Ktz.* [R. 1341.]

**Société Chimique des Usines du Rhône Anst. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Paris, und J. C. A. Meyer, Lyon.** Verl., Zinksulfid licht- und wetterbeständig zu machen, darin bestehend, daß gefälltes Schwefelzink ohne weiteres eine Zeitlang mit verd. Säuren in Berührung gelassen, hierauf gründlich ausgewaschen und endlich getrocknet wird. —

Die meisten Verfahren, die zur Beseitigung der Unbeständigkeit des Zinksulfids gegen Licht und Wetter vorgeschlagen worden sind, beruhen auf einer vollständigen oder teilweisen Entwässerung des gefällten Sulfids bei hohen (300° übersteigenden) Temperaturen, mit oder ohne Zusatz chemischer Agenzien. Alle diese Verfahren erfüllen ihren Zweck nur unvollkommen. Die erhaltenen Produkte sind zwar um so beständiger gegen Licht und Luft und färben sich um so weniger gelb, je besser sie entwässert sind; es zeigt sich aber eine neue Schwierigkeit, indem das Schwefelzink, auf hohe Temperaturen erhitzt, sich verfärbt und an Deckkraft verliert; überdies wird das Produkt, der Luft ausgesetzt, nach und nach schwarz; diese bis jetzt unerklärte Veränderung tritt häufig sehr rasch ein. Nach vorliegendem Verfahren soll dagegen ein Pro-

dukt erhalten werden, das geeignet ist, das Bleiweiß als Farbe zu ersetzen. (*D. R. P.* 246 021. Kl. 22f. Vom 7./11. 1908 ab. *Ausgeg.* 22./4. 1912.)

*rf.* [R. 1798.]

**J. Luciani.** Die Fabrikation des Ultramarinblaus. (*Rev. mat. col.* 16, 18–19 [1912].) Um eine gleichmäßige Oxydation der Materialien, die der Fabrikation des Ultramarinblaus dienen, zu erzielen, hat Vf. besondere Reaktionsgefäße konstruiert, die durch eine Abbildung erläutert werden. Gleichzeitig sind besonders geformte Ziegel zur Konstruktion der Öfen selbst beschrieben. Die Ziegel besitzen zur gegenseitigen Verbindung Zapfen und entsprechende Nuten, so daß die daraus gebauten Öfen gegen Temperaturschwankungen widerstandsfähiger werden. Ein im Original abgebildeter Ofen vereinigt 6 Kammerpaare, von denen jeweils 3 beschickt sind, während die 3 anderen entleert werden.

*Arendt.* [R. 1238.]

**Louis Royer und D. Lance.** Die synthetische Fabrikation der Ultramarine. (*Rev. mat. col.* 16, 19–21 [1912].) Nachdem die Chemie des genannten Prozesses mit wenigen Worten gestreift ist, wird die technische Herstellung in ihren Hauptpunkten etwas ausführlicher behandelt. *Arendt.* [R. 1240.]

**D. Bourdet.** Öfen für die Fabrikation des Ultramarinblaus. (*Rev. mat. col.* 16, 38–40 [1912].) Der im Original in mehreren Abbildungen dargestellte Ofen ermöglicht durch die Anbringung von verschließbaren Öffnungen zur Überwachung der Operation und einer Tür zur jederzeitigen Probenahme die Erzielung durchweg guter Resultate.

*Arendt.* [R. 1239.]

**A. Bouchonnet.** Einwirkung von Hitze auf Ocker. Allotrope Modifikationen. (*Bll. Soc. Chim.* 11, 6 [1912].) Beim Erhitzen von Ocker auf 950° wird ein magnetisches Produkt *a* erhalten, das seine magnetischen Eigenschaften bei langem Erhitzen wieder verliert; bei 1600° treten diese aber wieder auf. Wahrscheinlich handelt es sich bei dieser Varietät *a* nicht um das Produkt einer chemischen Veränderung, sondern um die Bildung einer molekularen Modifikation, dagegen ist es nach der Analyse wahrscheinlich, daß beim Erhitzen auf 1600° sich das Eisenoxyd in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> verwandelt.

*Flury.* [R. 1586.]

## II. II. Ätherische Öle und Riechstoffe.

**Bericht von Schimmel & Co. April 1912. Neue Öle. Öl von Aframomum angustifolium.** K. Schum. Die Samen dieser in Deutsch-Ostafrika heimischen Cardamomenart lieferten 4,5% farbloses Öl: *D*<sub>15</sub> 0,9017, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,46911, *S. Z.* 0,4, *E. Z.* 4,2, löslich in 6 Vol. und mehr 80%igen Alkohols. Es riecht nicht so fein wie Ceylon-Cardamomenöl und erinnert im Geruch durch seinen starken Cineolgehalt mehr an Cajuputöl. **Bekannte Öle. Alantöl.** Ein von Schimmel & Co. aus Wurzeln gewonnenes Öl, dessen Geruch etwas an Ladanum erinnerte, war eine aus farblosen Nadeln bestehende Masse, die bei etwa 40–45° schmolz: *D*<sub>15</sub> 1,0374, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,52208, *S. Z.* 6,4, *E. Z.* 180,0. *E. Z.* nach Actlg. 199,0. **Ceylon-Citronellöl.** Ein authentisches Öl wurde eingehend untersucht, wobei sich manches für die Zusammensetzung dieses wichtigen Handelsartikels ergeben hat. Die ersten An-



teile (Kp. 120—161°) enthielten Methylheptenon, aber keine Ester. Der Versuch, in einer Fraktion vom Kp. 156—157,5°  $\alpha$ -Pinen nachzuweisen, mißlang. 1-Camphen wurde bei dieser Gelegenheit zum ersten Male in festem Zustande aus Ceylon-Citronellöl isoliert. Sabinen oder  $\beta$ -Pinen wurden nicht gefunden. Es scheint aber, daß die camphenhaltigen Fraktionen ein vielleicht mit Camphen isomeres Terpen enthalten. Phellandren oder Sylvestren wurden nicht nachgewiesen, wohl aber Dipenten und L-Limonen. Die Prüfung auf Terpinen hatte keinen Erfolg. Wahrscheinlich enthalten die dipentenhaltigen Terpengemenge ein neues Terpen, von dem aber keine Derivate erhalten wurden, und das beim Destillieren bei Atmosphärendruck verharzte. Für das neue (?) Terpen bestimmte die Firma folgende Konstanten: Kp.<sub>4</sub> 40—41°, D.<sub>15</sub> 0,8323—0,8360,  $n_D$  —23° 24' bis —32° 41',  $n_D^{20}$  1,48 044.

Die oberhalb der Terpenfraktionen siedenden Anteile bestanden hauptsächlich aus Citronellal neben viel l-Borneol. Ferner enthielten sie einen mit Linalool verwandten Körper (Kp.<sub>4</sub> 81—85°, D. 0,9122), der kein Phenylurethan lieferte, und der bei der Oxydation mit Bichromat Citral gab. Linalool scheint kein Bestandteil des Citronellöls zu sein. In derselben Fraktion war ein vielleicht mit Thujylalkohol identischer Alkohol anwesend. In einem durch Ausfrieren soviel wie möglich von Borneol befreiten Anteil wurde Nerol nachgewiesen (F. des Tetrabromids 116—118°). Freies Citronellol kommt im Ceylon-Citronellöl nicht vor, wohl aber d-Citronellylacetat und -butyrat. (F. des Silbersalzes des sauren Citronellylphalsters 125—126°.) Terpincol nachzuweisen war nicht möglich. Geranylacetat war nur in geringen Mengen aufzufinden. In der Verseifungslauge waren Essigsäure und n-Buttersäure, sowie eine feste Säure (F. ca. 180°), nicht aber Valeriansäure enthalten. In den mit Phthalsäureanhydrid nicht reagierenden Anteilen (Kp.<sub>4</sub> 85—90°) wurde ein Sesquiterpen C<sub>15</sub>H<sub>21</sub> von petroleumartigem Geruch beobachtet: Kp.<sub>5</sub> 95 bis 96°, Kp.<sub>760</sub> 249—252°, D.<sub>15</sub> 0,8924,  $n_D$  —13° 2',  $n_D$  1,492 81.

**Citronenöl.** Aus Citronen hat die Firma durch Destillation mit Wasserdampf unter vermindertem Druck 0,3% Öl gewonnen, d. h. eine mehr als doppelt so große Ausbeute gegenüber der durch Handpressung. Von den Citronen wurde die gelbe, das ätherische Öl enthaltende Schicht abgeschält und die Schalen in einer Maschine so fein wie möglich zerrissen und zermalm. Der ölfreiche Brei wurde mit Wasser versetzt, sodann die dünnflüssige Masse bei 50—60 mm destilliert. Das Öl hat die Eigenschaften: D.<sub>15</sub> 0,8551 und 0,8547,  $n_D$  +55° 30' und +56° 22',  $n_D$  der ersten 10% des Destillates +48° und +50° 4'. Citralgehalt 3,4 und 4,5%. Das mit Wasserdampf bei etwa 50° destillierte Citronenöl ist kaum ein volles Jahr haltbar, während sich gepreßte Öle mehr als ein Jahr unverändert aufbewahren lassen. Mit Wasserdampf unter Atmosphärendruck gewonnene Öle zeigen schon nach Wochen oder einigen Monaten Verderbnis. Die gepreßten Öle unterscheiden sich von den

destillierten durch ihren Wachsgehalt. Zu diesen Versuchen war die Firma durch einen Bericht von Patané und Carelli<sup>1)</sup> über eine neue von Peratoner und Scarlatta vorgeschlagene Verarbeitungsart der Citronen angeregt worden.

**Ivaöl.** In diesem Öle (D.<sub>15</sub> 0,9330,  $n_D^{20}$  1,476 07, S. Z. 18,7, E. Z. nach Actlg. 91,5) fanden Schimmel & Co. 1-Campher (F. des Semicarbazons 237,5°) und vielleicht auch Valeraldehyd.

**Cayenne-Linaloeöl.** Das Kohobationswasser dieses Öls enthält noch ansehnliche Mengen Öl, besonders auch Linalool. Daneben kommt Furfurol (F. des Phenylhydrazons 96—98°, des Semicarbazons 196°) und wahrscheinlich auch Isovaleraldehyd vor. Das von Aldehyden befreite Kohobationsöl enthält neben Methylheptenol 30—40% Cineol (F. der Jodolverbindung 110—111°), außerdem Dipenten (F. des Tetrabromids 124—125°), sowie ein anscheinend aliphatisches Terpen, aus dem durch Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure ein Ester gewonnen wurde, dessen Alkohol bei 210—215° siedet: D.<sub>15</sub> 0,915.

**Moschuskörneröl.** Eigene Destillate waren fest durch einen großen Gehalt an hochmolekularen Fettsäuren (Palmitinsäure). Sie gaben erst bei einer besonderen Behandlung das flüssige Öl. Die Konstanten des festen Produktes waren: D.<sub>15</sub> 0,891—0,892, S. Z. 75—132, E. Z. 66—113, E. 38 bis 39°, unlöslich in 10 Vol. 90%igen Alkohols. Das flüssige Produkt hatte die Eigenschaften: D.<sub>15</sub> 0,9088—0,9123,  $n_D$  +0° 14' bis 1° 19',  $n_D^{20}$  1,47421—1,47640, S. Z. 0 bis 2,4, E. Z. 167 bis 180,5, löslich in 3—6 Vol. 80%igen Alkohols.

**Myrtenöl, algerisches.** Dieses Produkt zeigte die Konstanten: D.<sub>15</sub> 0,8871,  $n_D$  +25° 52',  $n_D^{20}$  1,46466, S. Z. 1,1, E. Z. 20,6, E. Z. nach Actlg. 39,2, löslich in 0,5 Vol. u. m. 90%igen Alkohols.

**Nelkenöl aus Amami.** (Ausbeute 16,6%). Das Öl enthielt 92% Phenole: D.<sub>15</sub> 1,0558,  $n_D$  —1° 4',  $n_D^{20}$  1,53204, löslich in 1,2 Vol. u. m. 70%igen Alkohols. Nelkenstielöl. Ausbeute 5,3%: D.<sub>15</sub> 1,0515,  $n_D$  —0° 58',  $n_D^{20}$  1,534 61, löslich in 1,1 Vol. u. m. 70%igen Alkohols. Seychellene-Nelkenöle lösten sich in 1,5 Vol. 70%igen Alkohols, doch trat nach Zusatz von 4 Vol. Trübung ein. (D.<sub>15</sub> 1,0470 und 1,0485,  $n_D$  —1° 30' und —1° 6', Phenolgehalt 85 und 86%.)

**Pfefferminzöl, japanisches.** In einem Vorlauf dieses Öls (Kp. 175—181°, D.<sub>15</sub> 0,8436,  $n_D$  —84° 27',  $n_D^{20}$  1,46 773), der hauptsächlich aus l-Limonen bestand, fanden Schimmel & Co. einen Alkohol, den sie durch die Oxydation zu Äthyl-n-amylketon (F. des Semicarbazons 117°) und zu Capronsäure als d-Äthyl-n-amylcarbinol erkannten. Er liefert ein saures Phthalat vom F. 64—65° und zeigte die Konstanten: Kp.<sub>3,5</sub> 56°, Kp.<sub>760</sub> 178,5—179,5°, D.<sub>15</sub> 0,8276,  $n_D$  +6° 26',  $n_D^{20}$  1,427 55. Das  $\alpha$ -Naphthylurethan schmilzt bei 81—82°.

**Öl von Satureja montana.** Von der Firma in Südfrankreich aus blühendem Kraut gewonnene

1) Bollettino del Ministero di Agricoltura, Industria e Commercio. Anno IX, Serie C, Fasc. 9, S. 21.

Öle (Ausbeute 0,23 und 0,15%) zeigten folgende Daten:  $D_{15}^{20}$  0,908 und 0,9194,  $n_D^{20}$   $-1^{\circ} 42'$  und  $-4^{\circ} 48'$ ,  $n_D^{20}$  1,494 88, löslich in 8 resp. in 1,5 Vol. u. m. 80%igen Alkohols. Die Öle enthalten 27 resp. 32% Carvacrol.

**Spiköl.** Die Unterschiede in der Löslichkeit der Spiköle verschiedener Herkunft sind sehr wahrscheinlich nicht auf klimatische und auf Bodenverhältnisse zurückzuführen, sondern auf die Destillationsart, da vielfach ohne Wasser und ohne Kühlung destilliert wird. Dazu kommt noch der Umstand, daß die Schnitter zur Vermehrung des Gewichtes andere Pflanzen wie *Satureja montana*, *Calamintha officinalis*, *Sideritis romana*, *Teucrium Polium* usw. untermischen. In einer Tabelle sind die Eigenschaften von Spikölen verschiedener Herkunft zusammengestellt.

**Walnußblätteröl.** Sowohl in Miltitz wie in Barrême destillierten Schimmel & Co. Walnußblätter, aus denen 0,014 resp. 0,0087% Öl erhalten wurden, das eine halbfeste, butterartige Masse darstellt, die bei etwa 20° schmilzt und große Mengen eines Paraffins vom F. 61 bis 62° enthält. Das feste Produkt zeigt die Konstanten  $D_{20}^{30}$  0,9137 und 0,9185,  $n_D$  0 und  $-17^{\circ} 0'$ ,  $n_D^{25}$  1,49657 und 1,49215.

**Dihydrolinalool.** Ein aus Methylheptonen, das aus Citral durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung erhalten war, dargestelltes Dihydrolinalool zeigte dieselben Konstanten, wie der aus Methylheptonen anderer Herkunft gewonnene Alkohol. Ein scharf schmelzendes Phenylurethan wurde nicht erhalten.

**Analytisches.** Die Citralbestimmung im Citronenöl führen Schimmel & Co. nach dem etwas abgeänderten Kleberschen Verfahren aus. Zirka 2 g Öl werden mit 10 ccm einer frisch bereiteten 2%igen alkoholischen Phenylhydrazinlösung gemischt und 1 Stunde lang in einer gut verschlossenen Flasche stehen gelassen. Nachdem 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure hinzugefügt sind, wird die Flüssigkeit durch gelindes Umschwenken gemischt und mit 10 ccm Benzol<sup>1)</sup> geschüttelt. Die Mischung wird in einen Scheidetrichter gegossen und die saure Schicht filtriert. 20 ccm Filtrat werden mit 10 Tropfen Äthylorange (1:2000) und  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge bis zur deutlichen Gelbfärbung versetzt und hieraus die für 30 ccm Filtrat erforderlichen Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge berechnet. Zur Ermittlung des Wertes der Phenylhydrazinlösung wird in gleicher Weise ein blinder Versuch ohne Öl ausgeführt. Die Differenz der beiden Werte ist der in dem angewandten Öl enthaltenen Menge Citral äquivalent. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge = 0,0152 g Citral.

**Verfälschungen.** In Bergamottölen stellte die Firma 3—14% Terpinylacetat fest. Ein anderes Öl enthielt 1% Glycerinacetat. In Lavendelölen wurden sowohl die Anwesenheit von Terpinylacetat wie von Glycerinestern konstatiert. Ein Rosenöl machte sich bei übrigens normalen Konstanten ( $D_{20}^{30}$  0,8608,  $n_D^{25}$  1,46 565, E.  $+19^{\circ}$ , S. Z. 1,5, E. Z. 9,5, Gesamtgeraniol 68,3%) durch eine auffällig niedrige Drehung ( $n_D$   $-4^{\circ} 32'$ ) und durch die Tatsache,

daß das bei gewöhnlicher Temperatur abgeschiedene Stearopten halbflüssig war, verdächtig. Außerdem erhöhte sich der Brechungsindex nach dem Auswaschen mit Wasser auf 1,467 04. Bei der genauen Prüfung wurde aus dem Öl durch wiederholtes Ausfrieren und Fraktionieren eine Fraktion mit den Eigenschaften  $Kp_{75}$  95—96°,  $Kp_{758}$  225—260°,  $D_{15}^{20}$  0,9203,  $n_D$   $-63^{\circ} 55'$ ,  $n_D^{20}$  1,49975 isoliert, die ein mit nur wenig sauerstoffhaltigen Anteilen verunreinigter Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{24}$  war. Nach der Behandlung mit Natrium betrug  $n_D$   $-81^{\circ} 56'$ . Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde ein Keton gewonnen, das ein Semicarbazon vom F. 234° lieferte. Dieses Keton ist nach Deussen und Philipp<sup>2)</sup> ein charakteristisches Oxydationsprodukt des Gurjunbalsamöls. Tatsächlich gab das aus Rosenöl erhaltene Semicarbazon mit einem aus Gurjunbalsamöl gewonnenen Präparat keine Schmelzpunktniedrigung, woraus geschlossen werden muß, daß dem Rosenöl Gurjunbalsamöl als Verfälschung zugesetzt worden war. Bei der Isolierung des Rosenölstearoptens wird Gurjunbalsamöl gleichzeitig mit diesem abgeschieden. Ein Sandelholzöl war anscheinend mit etwa  $\frac{1}{3}$  des Gewichtes an Cedernöl verfälscht.

Als Verfälschung des Menthols wurde  $\alpha$ -Bromcampher (F. 76°) beobachtet. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig lieferte der Bromcampher Campher, der durch das Semicarbazon und das Oxim näher gekennzeichnet wurde.  
are. [R. 1623.]

**H. Gault. Die Industrie der Riechstoffe und der ätherischen Öle.** (1. Fortsetzung.) *Bull. soc. d'encour.* 117, I. 49—91 [1912.] Vgl. gibt einen Überblick über die ätherischen Öle und Riechstoffe betreffenden Arbeiten, die in den Jahren 1902—1909 erschienen sind.  
are. [R. 1618.]

**L. T. Veitch und M. G. Donk. Terpentine des Handels, ihre Qualität und Methoden zu ihrer Untersuchung.** (U. S. Dept. Agric., Bureau of Chemistry, *Bull.* 135 [1911].) Besprochen werden: allgemeine Eigenschaften der Terpentine; Gewinnungsmethoden; Produktions- und Marktverhältnisse; Klassierung. Ferner werden die in dem chemischen Amt benutzten Untersuchungsmethoden ausführlich mitgeteilt, insbesondere für die Entdeckung von Verfälschungen mit Mineral-, Kohlentee- oder Harzöl. Spezifikationen für den Handel mit Harz- und „Holzterpentin“ werden vorgeschlagen. Von 426 untersuchten Proben (die Analysenergebnisse sind tabellarisch mitgeteilt) waren 77 oder 18% durchschnittlich zu 6,1% verfälscht. D. [R. 612.]

**Andes. Künstliche „venetianische Terpentine“.** (Farben-Ztg. 17, 1096—1097 [1912].) Mit dem Namen „venetianischer Terpentin“ wurde früher „Lärchenterpentin“ bezeichnet. Seit etwa 15 Jahren werden jedoch auch Kunstprodukte unter dem gleichen Namen in den Handel gebracht, weshalb jetzt jenes wertvolle, sich durch einen äußerst feinen Geruch auszeichnende, in Südtirol und einzelnen Teilen der Provinz Savoyen aus Lärchen gewonnene Präparat unter der ihm zukommenden, die Abstammung verbürgenden Bezeichnung „Lärchenterpentin“ verkauft wird. Der Lärchenterpentin kann durch

<sup>1)</sup> Auf Anregung von Kleber.

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. 369, 56 (1909); 374, 105 (1910).

Destillation in ätherisches Öl und festes Harz zerlegt werden, doch geschieht dies nie, da das Material an und für sich zu teuer ist und auch in zu geringen Mengen vorkommt. Die Herstellung der künstlichen Terpentine erfolgt durch Zusammenschmelzen von Kolophonium mit dünnflüssigem Harzöl unter Zusatz geringer Mengen eines ätherischen Öls. Zur Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Terpentin löst man eine Probe in der 5—6fachen Gewichtsmenge Spiritus von 95%, wobei sich natürlicher zu einer meist klaren Flüssigkeit löst, während Kunstprodukte eine Emulsion geben, die sich in der Ruhe in zwei oder drei Schichten scheidet. Vf. beschreibt die Herstellung künstlicher Terpentine nach verschiedenen Verfahren und teilt einige Rezepte für deren Zusammensetzung mit. *R—L.* [R. 1286.]

**Utz. Zum Nachweise von Kohlenwasserstoffen in Terpentinöl.** (Farben-Ztg. 17, 1208—1209 [1912]. München.) Die von Mennechet empfohlene Prüfung des Terpentinöls auf einen Zusatz von fremden Kohlenwasserstoffen, die darin besteht, daß man 4—5 ccm davon in einem Reagensglase mit etwas Fuchsin und 2 Tropfen Salpetersäure 5 Minuten lang schüttelt, wonach sich die Flüssigkeit bei Abwesenheit von Kohlenwasserstoffen lebhaft rot färbt, während bei Anwesenheit von Verunreinigungen eine Verfärbung in Rötlichbraun bis Bräunlichschwarz auftreten soll, hat sich bei der Nachprüfung an zahlreichen reinen und verfälschten Terpentinölen durch den Vf. als nicht hinreichend zuverlässig erwiesen. Wohl geben Terpentinöl für sich allein und ebenso Benzin und andere Ersatzmittel für sich allein ganz charakteristische Färbungen, die gestatten, zu entscheiden, ob Terpentinöl oder Ersatzmittel dafür vorliegen; wenn es sich aber um Gemische von Terpentinöl mit Ersatzmitteln handelt, so kann man die Anwesenheit der letzteren mit Hilfe der genannten Reaktion nur annähernd erkennen, wenn der Zusatz der Ersatzmittel mindestens 30% beträgt. Außerdem sind die Farbenunterschiede nicht so scharf und einwandfrei, daß man einen berechtigten Verdacht einer Fälschung mit Kohlenwasserstoffen aussprechen könnte. Immerhin mag die Mennechet'sche Reaktion, namentlich in der Technik, als Vorprobe gute Dienste leisten. *R—L.* [R. 1431.]

**U. Plest. Nachweis von Kienöl in Terpentinöl.** (Chem.-Ztg. 36, 198 [1912].) Vf. empfiehlt, 5 ccm Terpentinöl mit 5 ccm Acetanhydrid zu schütteln und unter Kühlung mit 10 Tropfen konz. Salzsäure zu versetzen. Nach dem Abkühlen werden wiederum 5 Tropfen konz. Salzsäure zugegeben. Nach dem Schütteln entsteht eine klare Lösung. Terpentinöl bleibt hierbei weiß, Kienöl wird schwarz. Bei Anwesenheit von 5%, Kienöl entsteht eine schwache dunkle Färbung. *are.* [R. 1227.]

**J. Bredt und W. Hilbing. Bornylen aus  $\beta$ -Jodhydrobornylen-carbonsäure, über Dibrombornylen-carbonsäure und Dihydrobornylen-carbonsäure.** (J. prakt. Chem. II, 84, 778—786 [1911].) Zur Darstellung der  $\beta$ -Jodhydrobornylen-carbonsäure sättigten die Vff. Bornylen-carbonsäure in eisessigsaurer Lösung mit Jodwasserstoff. Die freie  $\beta$ -Jodhydrobornylen-carbonsäure bildet nadelförmige Krystalle vom F. 129—130°. Aus dem Natriumsalz entsteht nach Analogie der  $\beta$ -Bromhydrobornylen-

carbonsäure durch Kochen mit Natronlauge neben Bornylen-carbonsäure in geringer Ausbeute Bornylen (F. 113°, Kp. 74,5, 146°,  $[\alpha]_D^{20}$ —23,68° in Toluol). Bornylen liefert beim Erhitzen mit Eisessig-Schwefelsäure eine im Geruch an Isobornylacetat erinnernde Verbindung (Kp. 14, 103—104°), die durch Verseifen ein unscharf schmelzendes Borneol liefert. Die Dibrombornylen-carbonsäure bildet bei der Reduktion Hydrobornylen-carbonsäure (Kp. 22, 171°), deren Chlorid bei 114—115° (14 mm) siedet, und deren Amid den F. 166—167° zeigt. *are.* [R. 1619.]

**J. Bredt. Die Elektroreduktion der Camphonon-säure zu cis- und cis-trans-Camphonololacton.** (J. prakt. Chem. II, 84, 786 bis 799. [1911].) Die auf gewöhnlichem Wege schwer reduzierbare Camphononsäure kann auf elektrolytischem Wege zu Camphonolsäure (Dihydrocamphononsäure) reduziert werden. 10 g Camphononsäure lieferten bei der Elektroreduktion 9 g Reduktionsprodukt, das 4,5 g Camphonololacton (Kp. 239,2°, F. 160 bis 161°) und ferner cis-trans-Camphonolsäure und unveränderte Camphononsäure enthielt. Durch Kochen des Lactons mit wässriger Barytlösung wurde cis-campholsaures Barium erhalten, aus dem die freie Oxyssäure durch Versetzen mit Salzsäure unter Eiskühlung abgeschieden werden kann. Sie schmilzt unscharf, da sie beim Erhitzen zum Teil in das Lacton übergeht. Die cis-trans-Camphonolsäure zeigt den F. 249—250°.

Mit Kaliumamalgam geht die Reduktion der Camphonsäure außerordentlich langsam vor sich. Das Camphonololacton bildet beim Schütteln mit gesättigter Bromwasserstoffsäure  $\gamma$ -Bromcamphononsäure (F. 146—147°). Die Oxydation des Camphonolactons und der cis-trans-Camphonolsäure mit Salpetersäure führt zu Camphoronsäure.

*are.* [R. 1620.]

**A. W. K. de Jong. Einige Beobachtungen über ätherisches Öl liefernde Pflanzen und ihre Öle.** (Recueil trav. chim. Pays-Bas 30, 211—219 [1911].) Vf. hat gefunden, daß sich das Öl der Singapore-Patchouli-pflanze (*Pogostemon tomentosus* Hassk.?) vor allem in den oberen drei Blattpaaren bildet. Das Alter der Blätter hat auf das Drehungsvermögen des Öles keinen Einfluß. Die Blattstiele enthalten bedeutend weniger Öl als die Blätter, das Öl der Wurzeln ist schwerer als Wasser. Auch das Öl der Java-Patchouli-Blätter entsteht vornehmlich in den drei ersten Blattpaaren. Ferner hat de Jong den Einfluß der Fermentation der Blätter auf die Beschaffenheit des Öles untersucht und dabei gefunden, daß u. a. die Drehung dadurch beeinflusst wird. Auf die Ölausbeute hat die Fermentation keinen Einfluß, die alte Anschauung, daß sich das Patchouliöl erst bei dem Gärungsprozeß der Blätter bildet, ist falsch. Auch durch das Trocknen allein wird die Drehung des Patchouliöls geändert.

*are.* [R. 1110.]

**Frank Rabak. Wild wachsende aromatische Pflanzen und ihre praktische Bedeutung.** (U. S. Department of Agriculture, Bureau of Plant Industry, Bull. Nr. 235 [1912]. Washington.) In einer Einleitung erwähnt Vf. das Vorkommen wild wachsender aromatischer Pflanzen in den Ver-

Staaten und zwar besonders die, welche Campher, Borneol und Cineol liefern. Sodann behandelt er folgende Öle: Öl von *Ramona stachyoides* Briq. (Black Sage). Diese Labiate liefert 0,75% Öl ( $D_{25}^{25}$  0,9144,  $n_D^{20}$  +30,2°,  $n_D^{20}$  1,4682), das mehr als 40% d-Campher (durch das Semicarbazon gekennzeichnet), 22,5% Cineol (F. der Jodolverbindung 111–112°), vielleicht eine geringe Menge Borneol, wenig Thujon, sowie Spuren Terpene und freie Ameisensäure enthält. Öl von *Artemisia frigida* Willd. (Wild Sage). Dieses schon bekannte Öl zeigte die Konstanten:  $D_{25}^{25}$  0,940,  $n_D^{20}$  +24,2°,  $n_D^{20}$  1,4716. Als Bestandteile ermittelte *Rabak* 43% l-Borneol (F. 203°), von denen ca. 6,8% an Önanthensäure gebunden waren, 18 bis 20% Cineol (durch die Jodolverbindung charakterisiert), 8–10% l-Fenchon (F. des Oxims 164 bis 165°), 0,58% freie Önanthensäure und außerdem Spuren Ameisensäure und Caprylsäure. Öl von *Persea pubescens* Sarg. (Swamp Bay). Die Blätter dieser Lauracee enthielten ca. 0,2% Öl von den Eigenschaften:  $D_{25}^{25}$  0,9272,  $n_D^{20}$  +22,4°,  $n_D^{20}$  1,4695. In dem Öl kommen mehr als 21% d-Campher (durch das Oxim und das Semicarbazon gekennzeichnet) vor, ferner 19,8% Cineol (F. des Hydrobromids 55–57°), sowie freies und verestertes Borneol. Von Säuren wurden hauptsächlich Valeriansäure und in untergeordneter Menge Butter- und Önanthensäure nachgewiesen.

are. [R. 1231.]

**Benjamin T. Brooks.** Über die Wirkung der Oxydasen bei der Bildung einiger Bestandteile ätherischer Öle. (J. Am. Chem. Soc. 34, 67–74 [1912]. Göttingen.) Vf. hat in vielen Pflanzen, die ätherische Öle liefern, ein *oxydativ wirkendes Enzym* nachgewiesen. Er rieb die Pflanzenteile mit Sand und Wasser an und prüfte den Preßsaft mit Guajacharzintinktur, Phenolphthalein, Pyrogallol oder mit dem Indophenolreagens von Röhm ann und Spitzer auf die Anwesenheit einer Oxydase. Positive Resultate erhielt er mit unreifen Kümmelfrüchten, Pfefferminzblütenständen (von *Mentha piperita* und einigen anderen Menthaarten), mit den Blättern von *Tanacetum vulgare*, *Thuja occidentalis*, sowie mit dem Kraut von *Satureja montana* und *Calamintha officinalis*. Nicht blühendes Pfefferminzkraut gab nur eine schwache Reaktion auf Oxydasen. Da das Öl aus blühendem Kraut mehr Menthon enthält als das aus nicht blühendem, liegt die Vermutung nahe, daß sich das Menthon aus Menthol durch die Wirkung der Oxydase bildet. In Rosen und in Palmarosagras fand Brooks keine Oxydase. Hiernit in Übereinstimmung steht die Tatsache, daß sowohl Rosenöl, wie Palmarosaöl fast nur Alkohole und sehr wenig Aldehyde enthalten. Die Erscheinung, daß der Geruch vieler Blüten bald nach dem Pflücken an Feinheit verliert, sucht Vf. durch die Anwesenheit einer Oxydase zu erklären. Solche Blüten werden sich vermutlich zur Enflourage nicht eignen.

are. [R. 1109.]

**C. Kleber.** Bestimmung des Citrals und Citronellals in ätherischen Ölen. (Amer. Perfumer 6, 284–285 [1912].) Vf. hat beobachtet, daß Phenylhydrazin mit starken Säuren und Diäthylorange als Indicator titriert werden kann, während die Aldehyd- und Ketonhydrazone neutral reagieren.

Hierdurch veranlaßt, hat er folgendes Verfahren zur Bestimmung von Citral im Citronenöl ausgearbeitet: ca. 10 g Öl werden in eine Flasche gewogen, mit 20 ccm frisch bereiteter 5%iger alkoholischer Phenylhydrazinlösung versetzt und eine halbe Stunde bei ca. 35° stehen gelassen. Sodann wird so viel ½-n. Salzsäure hinzugefügt, als zur Neutralisierung des zugesetzten Phenylhydrazins erforderlich ist (das Phenylhydrazin muß deshalb vorher mit Diäthylorange als Indicator titriert werden). Die Mischung wird in einen Scheidetrichter gebracht, die Flasche mit 20 ccm Wasser nachgespült und das Ganze durchgeschüttelt. Die untere Schicht wird in einen Erlenmeyerkolben abgelassen, die obere Schicht mit 5 ccm Wasser gewaschen und das Waschwasser mit dem Kolbeninhalt vereinigt. Der Kolbeninhalt wird mit ½-n. Natronlauge und Diäthylorange als Indicator titriert. Jedes Kubikzentimeter verbrauchte ½-n. Natronlauge entspricht 0,076 g Citral. Für die Bestimmung des Citronellals in Citronellölen eignet sich das Verfahren gleichfalls.

are. [R. 1232.]

**J. Maist.** Über ein Pfefferminzöl aus dem Kaukasus. (Ar. d. Pharmacie 249, 637–640. [1911]. Dorpat.) Vf. untersuchte unrektifiziertes Pfefferminzöl aus einjährigen und aus zweijährigen Pflanzen von *Mentha pip. Mitcham* var. *nigr.* aus dem Kreise Sotschi des Schwarzen-Meer-Gouvernements. Die Ausbeute an Öl aus trockenen Blättern und Blüten soll 1,6–1,7% erreichen. Vf. stellte fest, daß die Eigenschaften des Öles, der einjährigen und der zweijährigen Pflanzen beinahe gleich sind; nur das veresterte Menthol in den zweijährigen Pflanzen ist um 2,119% höher als in den einjährigen, während der Gesamtmentholgehalt des Öles der zweijährigen Pflanzen nur um 0,9% denselben des Öles der einjährigen — 50,07 : 49,17% — übertrifft.

Fr. [R. 1013.]

**K. K. Nelson.** Chemische Untersuchung des amerikanischen Krauseminzöls. (U. S. Dep. of Agriculture, Bureau of Chemistry, Circular No. 92 [1912].) Ein authentisches, aus ausgesuchtem Material destilliertes Krauseminzöl zeigte die Konstanten  $D_{25}^{25}$  0,9290,  $[a]_D^{25}$  –52,16°,  $n_D^{20}$  1,4866, E. Z. 12,4, E. Z. nach Actg. 36,4, löslich im gleichen Volumen 80%igen Alkohols, Carvongehalt ca. 66%. Das von Elze als Geruchsträger des deutschen Krauseminzöls erkannte Dihydrocumylacetat war im amerikanischen Öl nicht enthalten. Als Bestandteile ermittelte Nelson Phellandren, l-Limonen, Dihydrocarveol, Essigsäure und vielleicht auch Butter-, Capron- oder Caprylsäure, sowie eine bei 182–184° schmelzende Säure, die Vf. auch in vielen anderen Krauseminzölen gefunden hat. Das Phellandren wurde durch das Nitrosit, das Limonen durch das Nitrosochlorid und das Dihydrocarveol durch Oxydation zu Dihydrocarvon gekennzeichnet. Das Acetat des Dihydrocarveols riecht nach Nelson krauseminzartig.

are. [R. 1228.]

**C. J. Enklaar.** Das ätherische Öl der Gagelkätzchen. (Chemisch Weekbl. 1912, Nr. 11. Haag.) Das Öl wurde in einer Ausbeute von 0,4–0,6% gewonnen:  $D_{25}^{25}$  0,899,  $n_D^{20}$  –5° 36'. Die niedrig siedenden Anteile ( $Kp_{760}$  162–163°,  $D_{25}^{25}$  0,862,  $n_D^{20}$  –25° 34') enthalten Pinen, doch war es Vf. nicht möglich, zu entscheiden, ob hier  $\alpha$ - oder

$\beta$ -Pinen vorlag. Es wurde kein Nitrosochlorid erhalten; mit Kaliumpermanganat bildete sich eine Säure vom F. 102—103°, die Vf. als  $\alpha$ -Pinonsäure oder verunreinigte  $\alpha$ -Nopinensäure betrachtet. Ferner enthält das Öl wahrscheinlich  $\alpha$ -Phellandren (F. des Nitrats 108—110°). Cineol (F. der Jodolverb. 114°), ein Sesquiterpen, vielleicht Caryophyllen, sowie eine feste Substanz, die aus Alkohol in langen Nadeln kristallisiert und angenehm nach Gagele riecht. Aus dieser Untersuchung geht hervor, daß das Gageleöl eine andere Zusammensetzung als das Gageleblättröl besitzt. are. [R. 1621.]

H. Masson. Über die Bestandteile des *Ladanium-öles*. Ketone. (Compt. rend. 154, 517—519 [1912].) In diesem noch wenig untersuchten Öl wies Vf. *Acetophenon* nach, das bis jetzt noch nicht in ätherischen Ölen beobachtet war. Er fand das Keton in einer bei 85—90° (15 mm) siedenden Fraktion und kennzeichnete es durch Oxydation zu Benzoesäure. Eine Fraktion vom Sdp. 70 bis 78° (15 mm) enthielt ein Keton  $C_{10}H_{16}O$  (Kp. 178—179°,  $D_4^{20}$  0,922,  $n_D^{20}$  1,4494,  $n_D^{25}$  +0), das ein Semicarbazon vom F. 220—221° gab. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte es Geronensäure, aus der bei der Oxydation mit Hypobromit  $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethyldipinsäure entstand. Dieser Abbau beweist, daß in dem Keton das noch nicht bekannte *Trimethyl-1, 5, 5-hexanon-6* vorliegt. are. [R. 1230.]

Fritz Lange. Das ätherische Öl der *Melsterwurz*. (Arbeiten aus dem pharm. Inst. der Univ. Berlin 8, 98 [1911].) Aus Tiroler Wurzeln destillierte Vf. in einer Ausbeute von 1% ätherisches Öl von den Eigenschaften:  $D_4^{20}$  0,8627,  $[a]_D^{20}$  +59,30°, S. Z. 0,8, V. Z. 17,9, E. Z. nach Acetylierung 28,34. Es bestand zu 95% aus Terpenen, von denen Dipenten,  $\alpha$ -Limonen,  $\alpha$ -Pinen,  $\alpha$ -Phellandren und ein Sesquiterpen (F. des Dichlorhydrates 157 bis 157,5°) nachgewiesen wurden. Von Säuren enthielt es freie Palmitinsäure, gebundene Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Isopropylidenessigsäure ( $\beta$ ,  $\beta$ -Dimethylacrylsäure), Ameisensäure und Essigsäure. Ferner kommt in dem Öl ein Alkohol  $C_{10}H_{20}O$  (?) vor, der ein bei 157—157,5° schmelzendes Urethan bildet. Das Dipenten wurde durch das Dichlorhydrat, das Limonen und das Pinen durch das Nitrobenzylamin und das Phellandren durch das Nitrit charakterisiert. are. [R. 1229.]

T. Delphin. Ein neues Verfälschungsmittel des *Lavendelöls*. (Svensk Pharmaceutisk Tidskrift 1912, Nr. 5.) In einem französischen Lavendelöl fand Vf. als Verfälschung Phthalester. Er wies in der Verseifungslauge Phthalsäure nach (F. 198,5° unter Gasentwicklung), welche die für die Säure kennzeichnenden Eigenschaften zeigte. are. [R. 1622.]

Vom Alkohol und seinem Eigengeruch. (Seifenfabrikant 32, 236—238 [1912].) Der in der Parfümerie für eine große Anzahl von Erzeugnissen als Grundlage dienende Alkohol darf bezüglich seines Eigengeruchs nichts zu wünschen übrig lassen. Man prüft diesen am besten auf die Weise, daß man eine geringe Menge des Alkohols in kochendes Wasser gießt und dann recht aufmerksam die aufsteigenden Dämpfe riecht. In den Parfüms darf der Alkoholgeruch auf keinen Fall hervortreten. Um dies zu verhindern, werden sogenannte Fixier-

mittel zugesetzt. Als solche dienen Lösungen wohlriechender Harze und Balsame, feiner Resinoide, Auszüge aus duftenden Kräutern, Wurzeln und tierischen Absonderungen. Zu gleichen Zwecken werden Tinkturen verschiedener Stärke benutzt, Lösungen künstlicher Riechstoffe, wie Vanillin, Cumarin, Heliotropin, Ambrettemoschus usw. Vf. macht auf verschiedene Punkte bei der Darstellung von Parfüms aufmerksam, die besondere Beachtung verdienen. R—L. [R. 1280.]

## II. 14. Gärungsgewerbe.

G. Jacob. Die mechanische Reinigung im Brauereibetrieb. (Wochenschr. f. Brauerei 29, 109 bis 112, 127—130 [1912]. München.) Hauptaufgabe des praktischen Biologen ist der Nachweis und die Beseitigung von Infektion. Der Nachweis ist nicht allzu schwierig zu führen, die Ursache der Infektion aber in vielen Fällen nur sehr schwer zu erkennen. Zu unterscheiden ist zwischen primärer und sekundärer Infektion. Vf. behandelt zunächst die Hilfsmittel zur Reinigung überhaupt: die mechanische Reinigung, die Sterilisation und Desinfektion. Das anzuwendende Reinigungsverfahren muß nach Art und Entstehung der Verunreinigung verschieden sein. Zweck der mechanischen Reinigung ist, die Verunreinigungen selbst und damit den Nährboden für die Entwicklung von Organismen zu entfernen. Die mechanischen Reinigungsmittel werden in drei Gruppen eingeteilt und zwar nach dem Härtegrad der anhaftenden Verunreinigungen. Zu den mechanischen Reinigungsmitteln zur Entfernung lockerer Verunreinigungen gehören: Druck- und Saugluft, Druckwasser, Siebvorrichtungen, Filter und Handwerkszeuge wie Pinsel, Lappen, Putzwolle, Schwämme und Besen. Zur Entfernung mäßig harter Verunreinigungen dienen Bürsten und ihre Abarten, Pinsel, Schrubber u. dgl. Vf. behandelt die Materialien, aus welchen die Bürsten hergestellt werden, sehr eingehend. Zur Entfernung harter Verunreinigungen gehören Kratzen, Schaber, Zieheisen, Bottichhobel usw. H. Will. [R. 1371.]

Rohland. Über den Eisenbeton in Brauereien. (Z. ges. Brauwesen 35, 104—106 [1912]. Stuttgart.) Die Frage des Schutzes von Gärgefäßen aus Beton durch pech- oder asphaltartige Überzüge kann als gelöst betrachtet werden. Das Schutzmittel darf jedoch erst aufgetragen werden, wenn der Beton vollkommen erhärtet ist, falls im Schutzmittel eine fettartige Substanz enthalten ist. Gefahr droht dem Eisenbeton durch den elektrischen Strom, und zwar Strom von niedriger Spannung und kleiner Stromstärke, der verhältnismäßig oft das Eisen durchströmt. Namentlich in größeren Städten mit elektrischer Industrie und mit Trambahnen ist bei den vorhandenen in der Erde vagabundierenden Strömen jenen Vorgängen besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Durch den elektrischen Strom wird die große Adhäsion, die zwischen dem Eisenbeton und den Kolloidstoffen des Zements besteht, gelockert und aufgehoben. Schutzmittel gegen diese Schädigung ist Isolierung gegen Feuchtigkeit. Ein Eisenbetonbau ist auch ohne Blitzableiter vor Blitzgefahr gesichert. H. Will. [R. 1373.]

C. Bleisch und H. Leberle. Die Lagerung der Gerste in ihrem Einfluß auf die analytischen Be-

**wertungsmomente.** (Z. ges. Brauwesen **35**, 101 bis 104 [1912]. Weihenstephan.) Vf. haben fortlaufend 11 lagernde Gerstensorten während der Monate Oktober bis Dezember nach den gleichen Methoden untersucht und die Veränderungen studiert, welche sich dabei in Beziehung auf Wasser, Eiweiß und Stärke und damit auch auf den Gerstenextrakt ergaben. Die Beziehungen, daß bei steigendem Proteingehalt und abnehmender Sortierung die Stärke bzw. die Extraktzahlen fallen, waren nicht festzustellen. Was das sogenannte Haase'sche Gesetz für alle Fälle annimmt, war bei einer großen Anzahl von Gersten nicht zutreffend. Eine bestimmte Relation zwischen Stärke und Extrakt mit 14,7% besteht im großen ganzen nicht, indem die Unterschiede zwischen 13—17% schwanken. Aus den in Tabellen zusammengestellten Versuchsergebnissen kann der Schluß gezogen werden, daß selbst in dem abnormen Jahre 1911 eine Änderung des Eiweiß- und Stärkegehaltes, sowie des Gersten- und Malzextraktes in den Grenzen, die bei Handelsanalysen eine Bedeutung hätten, nicht stattfindet, wenigstens von der Zeit an, wo die Gerste im allgemeinen vermälzt wird, ab September oder Anfang Oktober. *H. Will.* [R. 1369.]

**G. Fries. Zur Frage des Nachtrocknens von Malz. Erwiderung.** (Z. ges. Brauwesen **35**, 97—98 [1912]. München.) Vf. gibt gegenüber E. Vogel zu, daß ihm ein Kalkulationsfehler bei der Rentabilitätsrechnung unterlaufen ist, und wendet sich gegen einige Ausführungen von Vogel. Aus der aufgestellten neuen Rentabilitätsberechnung ist zu ersehen, daß für eine Brauerei, die 33 000 Ztr. Malz nachtrocknet, der Malznachtrocknungsapparat sehr rentabel ist, selbst wenn nur 1,3% Wasser entfernt werden. Für bayerische Brauereien, die an der Grenze des Malzkontingents angelangt sind, kann der Nachtrocknungsapparat von eminenter Bedeutung sein und sich bereits im ersten Jahre voll bezahlt machen. *H. Will.* [R. 1370.]

**E. Vogel. Noch etwas über das Nachtrocknen des Malzes.** (Z. ges. Brauwesen **35**, 106—108 [1912]. Weihenstephan.) Der von Fries neuerdings berechnete Gewinn ist immer noch nicht weit genug reduziert. Es erscheint wohl ausgeschlossen, daß eine Brauerei mit 33 000 Ztr. Malzabsud ihr ganzes Malz nachtrocknet. Fries ist von falschen Voraussetzungen ausgegangen. Wahrscheinlich dürfte eine Brauerei, die in der Lage ist, einen Malztrockner zu beschaffen, viel weiter kommen, wenn sie die Anschaffungskosten dazu verwendet, den Zwang der sogenannten geschäftlichen Verpflichtungen abzuschütteln. Fast jede Brauerei kann mit anderen Mitteln als wie mit einem Nachtrockner ihr Malz möglichst trocken zur Versteuerung und Verarbeitung bringen. *H. Will.* [R. 1374.]

**H. Van Laer. Über eine besondere durch die Temperatur auf die verzuckernde Malzdiastase ausgeübte Wirkung.** (Bil. Soc. Chim. Belg. **26**, 18 bis 28 [1912]. Brüssel.) Vf. kommt zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. Die Verzuckerung durch einen Malzauszug, welcher hinreichend durch Erhitzen geschwächt ist, wird durch einen abnehmenden Schnelligkeitskoeffizienten charakterisiert. 2. Diese Modifikation ist beständig. Wenn das Volumen des angewendeten Malzauszuges Reaktionen hervorruft, bei welchen die Werte für K zu-

nehmen, unterliegt das gleiche Volumen des geschwächten Malzauszuges zuerst einer logarithmischen Umwandlung. Eine Erhöhung der Temperatur für die Schwächung oder ein längeres Verweilen bei der gleichen Temperatur bewirkt dagegen eine Abnahme der Werte für K. 3. Die angegebene Modifikation tritt beim Erhitzen der Diastase in Gegenwart und in Abwesenheit von Maltose ein. Dieser Zucker schützt jedoch in gewissem Grade das Enzym gegen die zerstörende Wirkung der Hitze. 4. Der Temperaturkoeffizient  $K_{35}/K_{25}$  liegt nahe bei 2; der Koeffizient wird kleiner, wenn die Verzuckerung bei höherer Temperatur vor sich geht. Der Temperaturkoeffizient bleibt bei der gleichen Umwandlung nur dann konstant, wenn die beiden zu vergleichenden Umsetzungen nach dem logarithmischen Gesetz der unimolekularen Reaktionen verlaufen. *H. Will.* [R. 1094.]

**O. Neumann. Die bitteren Harze beim Kochen, in Würzen und Bieren und ihre titrimetrische Bestimmung.** (Wochenschr. f. Brauerei **29**, 97—99 [1912]. Berlin.) Die Schwierigkeiten, welche sich der Bitterstoffbestimmung in Würzen und Bieren bisher entgegenstellten, haben ihre Ursache in dem Auftreten einer starken Emulsionsbildung, die sich beim Ausschütteln der Flüssigkeit mit den gewöhnlichen Extraktionsmitteln für die Hopfenharze immer einstellen. Nachstehendes Verfahren wurde angewandt. Zur Extraktion wurde Äther benutzt in dem Verhältnis von 1 Teil Bier oder Würze zu 5 Teilen Äther; die zu extrahierende Flüssigkeit ist nicht mit einem Male zuzugeben, sondern in Teilgaben einzutragen und die jedesmalige Ausschüttung nicht unter 15 Minuten zu bemessen. Diese Art der Ausschüttung führt eine gute Extraktion der bitteren Hopfenbestandteile herbei und verhindert jede Emulsionsbildung. Der Ätherextrakt wird auf dem Wasserbad bei etwa 40° bis auf 15—20 cm eingeeengt, dann mit der etwa gut doppelten Menge Benzol aufgenommen, wieder in einen Scheidetrichter gebracht und bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers mit Wasser ausgewaschen. Die gewonnene Äther-Benzolmischung wird mit  $1/10$ -n. alkoholischer Kalilauge titriert. Versuche mit Betriebswürzen, welche einen Zusatz von Hopfenextrakt erhielten, ergaben bei Anwendung dieses Verfahrens gute Ergebnisse. Beim Kochen der gleichen Würze mit dem Hopfenextrakt gingen etwa 35% des ursprünglichen Bitterstoffes wahrscheinlich durch teilweise Zersetzung resp. Umsetzung oder eines Zerfalles der Bitterstoffe verloren. Versuche führten zu der Annahme, daß durch das Kochen eine Veränderung auch der reinen  $\alpha$ -Bittersäure hervorgerufen wird, derart, daß sie unter Bewahrung ihres bitteren Charakters in eine zum Teil auch in Wasser sehr leicht lösliche Modifikation übergeführt wird. Schon der Hopfenkessel stellt also eine Hauptverlustquelle der bitteren Hopfenbestandteile dar. Die Verluste sind bis auf 30—40% zu schätzen. *H. Will.* [R. 1372.]

**H. Zikes. Über das Verhalten von Leuchtbakterien in Würze und Bier.** (Allg. Z. f. Bierbrauerei **40**, 73—74 [1912]. Wien.) Die Zwischen- und Endprodukte der Bierherstellung eignen sich nicht zur Aufzucht von Leuchtbakterien (*Bact. phosphorum* und *Pseudomonas lucifera*), selbst dann nicht, wenn die Nährböden durch Neutra-

lisation und Zusatz von Salz möglichst genau den Bedürfnissen der Leuchtbakterien angepaßt sind.

*H. Will.* [R. 1375.]

**L. Karczag.** Über die Gärung der verschiedenen Weinsäuren. (Biochem. Z. 38, 516—518 [1912]. Landw. Hochschule Berlin.) Von *Neuberg* und Mitarbeitern wurde die „zuckerfreie Hefegärung“ entdeckt, die darin besteht, daß verschiedene Substanzen, die, obgleich nicht zur Zuckergruppe gehörig, doch mit Hefe  $\text{CO}_2$  entwickeln. Diese Erscheinung wird auf Tätigkeit des Hefefermentes Carboxylase zurückgeführt. Vf. prüfte nun, ob die verschiedenen Formen der Weinsäure sich gegenüber Hefe in betreff der Gärung gleich verhalten. Es ergab sich, daß d-Weinsäure besonders im Anfang eine viel kräftigere  $\text{CO}_2$ -Entwicklung zeigt als die l-Weinsäure; die dl-Form spaltete in gleicher Zeit meist mehr  $\text{CO}_2$  ab als die l-Säure und weniger als die d-Weinsäure. Die Mesoweinsäure zeigte ein ähnliches Verhalten wie die d-Weinsäure. Hefanol greift die d- und l-Weinsäure nur schwer an, die entsprechenden Kaliumsalze dagegen, besonders das der d-Form, relativ leicht. *K. Kautzsch.* [R. 1315.]

## II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

**Auguste Deiss und Claude Jacques Fournier,** Marseille. Verf. zur Darstellung von Oxalsäure und anderen Carbonsäuren aus den Abfällen von Holz- und Strohpapieren und sonstigen in Breiform verwandelten vegetabilischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß die die Abfallstoffe enthaltende konz. Flüssigkeit oder die durch Vorbehandlung von Pflanzen oder Pflanzenabfällen mit Ätzalkalien nach Entfernung der Cellulosefasern erhaltene Lösung in geschlossenem Gefäß unter gleichzeitiger Anwendung von Druck und mechanischer Umrührung der Einwirkung von Heißdampf und konz. Alkalien unterworfen wird. —

Diese Behandlung bietet außer der oben erwähnten vollkommenen Wiedergewinnung des verwendeten Alkalis den weiteren Vorteil dar, daß man die Rohstoffe mittels einer Pumpe in den Apparat einführen kann, also unter vollständiger Vermeidung von Luftzutritt. Die Anwesenheit von Luft würde nämlich das Verfahren erheblich beeinträchtigen, und zwar infolge des geringen Wärme-koeffizienten der Luft, welche sich nicht, wie der Dampf, nach Abgabe ihrer Calorien an die zu verarbeitenden Stoffe verflüssigen kann. Außerdem enthält die Luft einen gewissen Prozentsatz freier Kohlensäure, welche die Bildung der organischen Säuren beeinträchtigen würde. Infolge der völligen Luftabschließung beim vorliegenden Verfahren und der Vorverflüssigung der festen Substanzen durch Alkalien entfällt beim vorliegenden Verfahren die schädliche Einwirkung der Kohlensäure, da die Rohsubstanzen in den Koher eingeführt werden können, ohne mit Luft in Berührung zu kommen. Das Ergebnis an Oxalsäure mittels dieses Verfahrens ist ungefähr 29,5%. Um andere organische Säuren zu erhalten, verfährt man in genau derselben Weise, verwendet aber niedrigere Temperaturen als die zur Herstellung der Oxalsäure geeigneten. (D. R. P. 245 800. Kl. 12o. Vom 8./9. 1909 ab. Ausgeg. 19. 4. 1912.) *rf.* [R. 1782.]

**[Griesheim-Elektron].** Verf. zur Darstellung von Epichlorhydrin aus Dichlorhydrin, dadurch gekennzeichnet, daß man dieses mit Erdalkalihydroxyden oder mit Alkalicarbonaten bei Temperaturen von 40—120° behandelt, wobei zweckmäßig das entstandene Epichlorhydrin sogleich nach seiner Bildung durch Abdestillieren aus der Reaktionsmasse entfernt wird. —

Man erhält das Epichlorhydrin mit beinahe quantitativer Ausbeute. Dieser Erfolg ließ sich nicht ohne weiteres voraussehen. Unter Bedingungen, bei denen Ätzalkalien ein gutes Resultat ergeben, nämlich in der Kälte, wirken Kalkhydrat und Soda so gut wie gar nicht auf Dichlorhydrin ein. (D. R. P. 246 242. Kl. 12o. Vom 22./12. 1910 ab. Ausgeg. 25. 4. 1912.) *rf.* [R. 1958.]

**John Edwin Mackenzie.** Über Methyläthylammoniumchloride. (J. prakt. Chem. 84, 549—554 [1912]. Edinburgh.) Vf. beschreibt die Reindarstellung und Eigenschaften von Trimethyläthyl-, Dimethyldiäthyl- und Methyltriäthylammoniumchlorid. — In der im Text näher beschriebenen Weise ließ Vf. das Amin in 33%iger alkoholischer bzw. methylalkoholischer Lösung auf das Äthylchlorid einwirken. *Fr.* [R. 1441.]

**[M].** Verf. zur Darstellung von p-Nitroacetessiganilid, darin bestehend, daß man Acetessiganilid in schwefelsaurer Lösung unter gleichzeitiger Kühlung nitriert. —

Das p-Nitroacetessiganilid war bisher nicht bekannt. Bei der bekannten Empfindlichkeit des Acetessigesters, der durch Salpetersäure leicht zerstört wird, einerseits und der leichten Überführung des Anilids in Methylcarbostryl durch konz. Schwefelsäure andererseits war ein glatter Verlauf der Nitrierung nicht zu erwarten. (D. R. P. 246 382. Kl. 12o. Vom 8./3. 1911 ab. Ausgeg. 29./4. 1912.) *rf.* [R. 1900.]

**[By].** Verf. zur Darstellung von Isopren, dadurch gekennzeichnet, daß man Isopropenylmethylcarbinol mit wasserabspaltenden Mitteln behandelt oder den genannten Alkohol in die entsprechenden Halogenide überführt und diese mit halogenwasserstoffabspaltenden Mitteln behandelt. —

Isopropenylmethylcarbinol wird nach dem Pat. 233 519 erhalten. (D. R. P. 246 241. Kl. 12o. Vom 22./3. 1910 ab. Ausgeg. 27./4. 1912.) *rf.* [R. 1959.]

**N. N. Woroshtzow.** Eine neue Synthese des o-Oxyazobenzols. (J. prakt. Chem. N. F. 84, 529 bis 532. Dresden.) Acetyl-p-aminophenol wurde mit Diazobenzol gekuppelt, aus dem erhaltenen m-Acetamino-o-oxyazobenzol wurde durch Behandeln mit konz. Salzsäure der Essigsäurerest abgespalten. Das m-Amino-o-oxyazobenzol lieferte beim Diazotieren mit Amylnitrit in Eisessiglösung ein Diazoniumsalz, das beim Erhitzen mit Alkohol Stickstoff abspaltete und in o-Oxyazobenzol überging. Die Ausbeuten werden zu mehr 50% angegeben, auf das Chlorhydrat berechnet. Das Verfahren kann daher neben dem *Bamberger* sehen (Kondensation von Nitrosobenzol mit o-Anisidin in Eisessig) empfohlen werden. *rn.* [R. 1197.]

**[Kalle].** Verf. zur Darstellung von Aldehyden der aromatischen Reihe mit mindestens einer Oxygruppe in benachbarter Stellung zur Aldehydgruppe.

