

Referate.

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

W. Bahrdt. Ein neues Chronoskop zum Messen kleiner Zeiten und seine Verwendung. (Z. f. phys. u. chem. Unters. 18, 129—140 [1905].) Der Apparat besteht aus einem leicht drehbaren Rade von großer Masse, das durch ein an einem um seine Achse geschlungenen Faden befestigtes Gewicht in Drehung versetzt wird. Nachdem dieses beschleunigende Gewicht nach einer gewissen Zeit bis auf ein kleines Reibungsgewicht abgehoben ist, bewegt sich das Rad mit konstanter Drehungsgeschwindigkeit. An seinem Umfange ist ein Papierstreifen anzubringen, auf dem die Marken erhalten werden. Über dem höchsten Teile des (in vertikaler Ebene drehbaren) Rades befinden sich nebeneinander zwei Elektromagnete, die je nach Schaltung von einem eigenen Stromkreise eines Trockenlementes oder von dem gemeinsamen Stromkreise zweier Elemente durchflossen werden. Diese Elektromagnete tragen je einen kleinen Eisenstift mit nach unten gerichteter scharfer Spitze, welche beim Auffallen auf den oberen Teil der Radperipherie die Marken hervorbringen. Der Abstand der beiden Eisenstiftspitzen (der bei dem Apparat des Verf. 25 mm betrug) ist bei der Messung des bei irgend welchem Versuche erhaltenen Markenabstandes in Abzug zu bringen. Durch Benutzung eines dritten mit dem einen der beiden erwähnten Elektromagnete in Serie geschalteten Elektromagneten, der bei Stromöffnung eine vorher angezogene Eisenkugel durch eine bestimmte Höhe fallen läßt, die beim Aufschlagen auf ein Fallbrettchen den Strom des zweiten oberen Elektromagneten öffnet, wodurch der zweite Eisenstift fällt und seine Marke hervorbringt, und durch Veränderung des beschleunigenden Gewichts, wurde bei dem vom Verf. beschriebenen Apparate erreicht, daß einem Markenabstande von 1 mm (d. h. 25 + 1 mm) ein Zeitintervall von 0,001 Sekunden entspricht. Schätzt man noch Zehntelmillimeter, so erlaubt der Apparat Zeitintervalle von zehntausendstel Sekunden zu messen. Die Einzelheiten und Kontrollversuche müssen in dem Aufsatz selbst nachgesehen werden. Der Verf. beschreibt dann, wie mit Hilfe des Apparates die Gesetze des freien Falles experimentell hergeleitet, die Schwerebeschleunigung, der Einfluß des Luftwiderstandes, die Schallgeschwindigkeit, die Schwingungszahl einer gespannten Saite, sowie die Geschwindigkeiten von Geschossen gemessen werden können. *Cl.*

P. Heermann. Über die Berechtigung der Gesichts-, Geruchs- und Geschmacksempfindungen als analytische Daten. (Chem.-Ztg. 29, 585—586. 31./5. 1905.)

Die Bedeutung des Gesichtssinnes bei titrimetrischen und kolorimetrischen Arbeiten ist voll gewürdigt; ebenso können Geruch und Geschmack, in richtiger Weise angewandt, gute Hilfsmittel der analytischen Prüfung werden. Der Verf. empfiehlt, diesem Gegenstande mehr Aufmerksamkeit zu widmen. *V.*

H. Büeler de Florin. Zur Bestimmung der Transparenz von Flüssigkeiten. (Chem.-Ztg. 29, 567 bis 569. 24./5. 1905.)

Der Verf. beschreibt eine besonders konstruierte Lampe, welche in das Gewässer versenkt wird, dessen Transparenz bestimmt werden soll. Die mit zunehmender Höhe der Wasserschicht abnehmende Helligkeit der Lichtquelle wird photometrisch bestimmt. *V.*

F. A. Gooch. Die Behandlung von Niederschlägen für die Auflösung und nochmalige Ausfällung¹⁾. (Z. anorg. Chem. 46, 208—210. 19./8. [26./6.] 1905. New-Haven. U. S. A.)

In das übliche Papierfilter wird vor dem Filtrieren ein aus Platingaze zusammengefalteter Konus gelegt, der sich durch die Federkraft der Gaze fest an die Filterwand anschmiegt. Die Hauptmenge des Niederschlags kann nach dem Auswaschen mit dem Konus herausgenommen und zur Wiederauflösung in ein Becherglas oder ähnliches übergeführt werden. Geringe Mengen haften lose an dem Papierfilter und können leicht abgespritzt werden. Der Winkel des Konus ist zweckmäßig etwas kleiner als 60°. Für die Filtration von Aluminiumhydroxyd, Ferrihydroxyd und basischen Acetaten hat sich die Vorrichtung als sehr zweckmäßig und Zeit ersparend erwiesen. Für die Wiederauflösung gelatinöser oder kompakter Niederschläge auf dem Gooch tiegel bedient man sich einer durchlochten Platinscheibe, die an einem einfachen Handgriff aus Platindraht leicht aus dem Filtertiegel herausgehoben werden kann. Die Scheibe wird vor dem Beginn der Filtration auf die Asbestschicht gelegt. Cuprosulfocyanid und Metallsulfide lassen sich auf diese Weise leicht lösen. *Sieverts.*

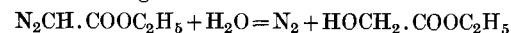
Hibbert Winslow Hill. Eine starke, sterilisierbare Dialysatormembran. (J. Am. Chem. Soc. 27, 1058—1060. 23./6. 1905.)

Eine sehr widerstandsfähige, beliebig oft in kochendem Wasser oder in Dampf sterilisierbare Membran stellt Verf. in folgender Weise her. Man fertigt sich aus feinmaschigem Seidengewebe zunächst eine Form, welche der der gewünschten Membran entspricht. Etwaige Nähte müssen sehr sorgfältig (zwei oder mehrere Male) genäht werden. Diese Form taucht man in eine nahe an 100° heiße, wässrige Gelatinelösung (20—30%ig), bis das Gewebe vollständig durchzogen ist. Man nimmt den Rahmen dann heraus, läßt abtropfen und taucht ihn in eiskaltes Wasser, bis er erhärtet ist. Hierauf prüft man durch Füllen des Rahmens mit kaltem Wasser, ob keine Undichtigkeit vorhanden ist. Findet sich irgendwo ein Loch, so wandert der Rahmen nochmals in die Gelatinelösung. Andernfalls gibt man ihn direkt in eiskaltes Formalin (40%) und läßt ihn darin etwa 14 Tage lang erhärten. Das geschieht am besten im Eisschrank. Nach dem Erhärten wird das Formalin in fließendem Wasser ausgewaschen oder auch ausgekocht, und die Membran ist gebrauchsfertig. *Mü.*

¹⁾ Aus dem Amer. Journ. of Science (Silliman) übersetzt.

G. Bredig und W. Fraenkel. Eine neue sehr empfindliche Wasserstoffionenkatalyse. (Z. f. Elektrochem. **11**, 525—528. 18./8. [18./7.] 1905. Heidelberg.)

Der Diazoessigsäureäthylester zersetzt sich nach Curtius mit verdünnten Säuren quantitativ nach der Gleichung:



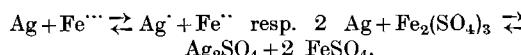
Die nähere Untersuchung dieser Reaktion zeigte, daß sie zu den empfindlichsten Katalysen durch Wasserstoffionen gehört und sich bequem gasometrisch verfolgen läßt. Die Reaktion ist erster Ordnung, und ihre Geschwindigkeit ist proportional der Konzentration der H-Ionen. Man kann sie zur Bestimmung von äußerst kleinen H-Ionenkonzentrationen benutzen, wo die bisher bekannten Methoden (Zuckerinversion, Methylacetatkatalyse) nur schwierig zum Ziele führen. *Dr—*

W. Schloesser. Reduktion des bei der Temperatur t beobachteten Volumens von Titerflüssigkeiten auf dasjenige bei der Normaltemperatur. (Chem.-Ztg. **29**, 509—510. 10./5. 1905.)

Der Verf. hat die Korrektionswerte für eine große Reihe der gebräuchlichen Maßflüssigkeiten auf die Normaltemperaturen 15 und 20° berechnet und in einer Tabelle zusammengestellt. *V.*

K. Hopfgartner. Urprüfung der maßanalytischen Chamäleonlösung mittels Silber. (Wiener Monatshefte **26**, 469—482. Mai. [3./2.] 1905. Innsbruck.)

Die Urprüfung von maßanalytischen Permanganatlösungen wird in der Weise vorgenommen, daß gewogene Mengen von reinem Silber in mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen von reinem Eisenalaun aufgelöst werden; das metallische Silber geht in Silberion über, und eine entsprechende Menge Ferriion gibt eine Ladungseinheit ab und geht in Ferroion über:



Die Reaktion ist also umkehrbar; der Wert der Gleichgewichtskonstante, welcher etwas mit der Konzentration und mit der Verwendung von Eisenalaun statt Ferrisulfat veränderlich ist, wurde zu annähernd 0,004 gefunden. Schüttelt man z. B. eine Lösung von 0,1 bzw. 0,2 Grammatom Eisen im Liter mit 1,9 bzw. 2,8 g Silber oder weniger, so geht die ganze Menge allmählich in Lösung, und gleichzeitig enthält die Lösung die genau gleiche Anzahl von Ferroionen. Für die praktische Ausführung löst man also eine genau gewogene Menge Silber in einer Lösung von Eisenalaun hinreichend starker Konzentration unter Luftsabschluß auf und titriert dann das entstandene Ferrosalz, welches seiner Menge nach genau berechnet werden kann, mit Permanganat; daraus kann weiter der „Eisenwert“ der Permanganatlösung berechnet werden. Durch reichlichen Zusatz von Schwefelsäure drängt man die Hydrolyse des überschüssigen Ferrisalzes zurück. — Die Lösung des Silbers wird durch Erwärmen beschleunigt und geht genügend schnell vor sich. Das Verfahren erfordert keine besonderen Apparate, und seine Ergebnisse sind ebenso genau, wie bei anderen guten, aber umständlicheren Titerstellungsmethoden. Silber, welches aus reinem

Silbersulfat durch Fällen der heißen Lösung mit chlorfreiem, in verd. Schwefelsäure gelösten Eisenvitriol gewonnen war, erwies sich für diese Zwecke am geeignetsten. *V.*

J. Sebelien. Zur Frage der Titerstellung von Normalsäuren. (Chem.-Ztg. **29**, 638—642. 14./6. 1905. Aas.)

Der Verf. behandelt die Brauchbarkeit von Soda und Natriumoxalat nach S o e r e n s e n als Ur-titersubstanzen für die Einstellung von Säuren. Nach Ansicht des Verf. ist dem Natriumoxalat der Vorzug zu geben. (Vgl. hierzu L u n g e, diese Z. **18**, 1525 ff. [1905].) *V.*

B. North und W. Blahey. Darstellung von Titer-schwefelsäure. (J. Soc. Chem. Ind. **24**, 395 bis 397. 29./4. [20./3.] 1905. Bradford.)

Die Verff. empfehlen, für die Titerstellung von Schwefelsäure *reines* Natriumbicarbonat anzuwenden. Dasselbe wird auf folgende Weise erhalten: ca. 400 g Natriumbicarbonat werden auf einem Saugtrichter so lange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Salz nach qualitativen Prüfungen rein ist, abgesehen von einem geringen Gehalt an Carbonat. Dann wird es auf Tontellern an der Luft getrocknet, fein zerrieben und in dünner Schicht mehrere Stunden einer feuchten Kohlensäureatmosphäre ausgesetzt, bis die Prüfung mit Phenolphthalein Abwesenheit von Carbonat anzeigt. Hierauf wird das Salz im Vakuum über Phosphorsäure-anhydrid getrocknet. In trockenem Zustand ist das Natriumbicarbonat lange frei von Carbonat zu erhalten; an feuchter Luft bildet sich Carbonat. Zur Titerstellung titriert man gewogene Mengen des so gewonnenen reinen Salzes mit der einzustellenden Schwefelsäure und Methylorange als Indikator. Die Umwandlung des Bicarbonats in Soda durch Glühen ist nicht empfehlenswert, da dabei stets etwas Natriumhydroxyd entsteht. Reine wasserfreie Soda konnten die Verff. nicht darstellen. (Vgl. hierzu S ö r e n s e n, Ref. dies. Z. **19**, 96 [1906].) *V.*

B. M. Margosches. Zur Verwendung des Benzols bzw. Toluols als Indikator in der Jodometrie. (Z. anal. Chem. **44**, 392—395. Juni 1905. [März]. Brünn.)

Der Verf. weist darauf hin, daß das von Schmezow (Z. anal. Chem. **44**, 85—88 [1905]; Ref. diese Z. **18**, 1773 [1905]) als Indikator für die Jodometrie empfohlene Benzol schon im Jahre 1852 von E. Moride (Compt. r. d. Acad. d. sciences **35**, 789) zu gleichem Zweck vorgeschlagen wurde. Toluol wurde schon von Ditz und Margosches (Chem.-Ztg. **28**, 1191 [1904]) als Indikator für Jod empfohlen. *V.*

C. Friedheim. Kritische Studien über die Anwendung des Wasserstoffsuperoxyds in der quantitativen Analyse. (Z. anal. Chem. **44**, 388—392. Juni 1905. [Februar]. Bern.)

Eine Kritik der von J a n n a s c h vorgeschlagenen Trennungsmethoden mittels Wasserstoffsuperoxyd seitens des Verf. und E. Brühl (Z. anal. Chem. **38**, 681 [1899]) wird von J a n n a s c h als unberechtigt bezeichnet. Trotzdem hat J a n n a s c h in der 2. Auflage seines Lehrbuches Änderungen im Sinne dieser Kritik vorgenommen. *V.*

S. R. Benedict und J. F. Snell. Ein Verfahren zum Nachweis der häufiger vorkommenden Säuren. (J. Am. Chem. Soc. 27, 736—744. Juni 1905. Cincinnati.)

Die Verff. teilen einen systematischen Analysengang zum Nachweis der häufiger vorkommenden Säuren mit, der mit den von Baile y und Cad y sowie von Abbe g und Herz angegebenen Verfahren Ähnlichkeit hat; die Abänderungen bewecken eine möglichst große Abkürzung des Analysenganges. V.

S. Dickson. Die Bestimmung von Sauerstoff in Kupfer. (Analyst 30, 145—148. Mai. [1./3. 1905.])

Für die Bestimmung des Sauerstoffs im Kupfer durch Erhitzen im Wasserstoffstrom und Auffaugen des entstandenen Wassers ist entweder große Hitze zum Schmelzen des Metalls oder sehr feine Zerteilung desselben erforderlich. Verf. fand, daß das Verfahren sehr vereinfacht wird, ohne an Genauigkeit zu verlieren, wenn man das Kupfer mit einem leicht schmelzenden Metall legiert. Demnach bringt man 10 g Kupfer in einem Stücke und 20 g Zinn, welches vorher im Wasserstoffstrom geschmolzen war, in das Porzellanverbrennungsrohr und erhitzt im Wasserstoffstrom zum Schmelzen. Die Anordnung der Apparate und das Aufsaugen des Wassers geschieht in üblicher Weise. V.

E. Maigret. Über die Löslichkeit von Calciumoxyd und Magnesiumoxyd in Kochsalzlösungen mit und ohne Zusatz von Ätznatron; Anwendung zur Bestimmung und Trennung dieser beiden Körper. (Bll. Soc. Chim. Paris 33, 631—634. 5./6. 1905.)

Der Verf. fand, daß in einer Lösung von 160 g Kochsalz und 0,8 g Ätznatron im Liter Magnesia vollständig unlöslich ist, während die Löslichkeit von Calciumoxyd noch 1,2 g beträgt. Bestimmung von Magnesia in Gegenwart von Kalk: 100 ccm der zu prüfenden Lösung versetzt man in einem 1000 ccm-Kolben mit 10 ccm einer 8%igen Ätznatronlösung, welche durch Zusatz von Chlorbaryum von Kohlensäure befreit und mit $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure und Phenolphthalein als Indikator titriert wurde. Nach kräftigem Umschwenken füllt man mit 16%iger Kochsalzlösung zum Liter auf, filtriert durch ein Faltenfilter und titriert 500 ccm des Filtrats mit $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure und Phenolphthalein. Die Zahl der verbrauchten ccm Säure mit 2 multipliziert, das Produkt um den Säureverbrauch der angewandten 10 ccm Natronlauge vermindert und die Differenz mit 0,95 multipliziert, ergibt den Gehalt an Chlormagnesium im Liter. — Bestimmung von Kalk und Magnesia: 100 ccm der zu prüfenden Lösung bringt man in einen 200 ccm-Kolben und fügt 20 ccm einer Lösung hinzu, welche 100 g Soda und 20 g Ätznatron im Liter enthält und mit $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure und Tropäolin als Indikator titriert ist. Man erhitzt zum Sieden, kühlt in fließendem Wasser ab und füllt mit 16%iger Kochsalzlösung zur Marke auf; 100 ccm der filtrierten Flüssigkeit werden mit $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure und Tropäolin titriert. Die Zahl der verbrauchten ccm Säure wird mit 2 multipliziert und das Produkt um den Säureverbrauch der 20 ccm Lauge vermindert; die Differenz entspricht dem Säurever-

brauch von Kalk und Magnesia. Zieht man noch den oben ermittelten Wert für Magnesia allein ab, so ergibt die Differenz, mit 1,36 multipliziert, den Gehalt an Calciumsulfat im Liter. V.

Ernst Heinrich Schultz. Zuverlässige Schnellmethoden zur Bestimmung von Kalk, Kali und Phosphorsäure. (Chem.-Ztg. 29, 508—509. 10./5. 1905. Halle a. S.)

Vorschriften für die titrimetrische Bestimmung von Calciumoxyd in Kalksteinen, Mergeln, gebr. Kalken, Zementen und beliebigen Kalkmischungen, für eine abgekürzte Kalibestimmung in Kainiten und 40%igen Kaliumsalzen und für titrimetrische Bestimmungen der Phosphorsäure in allen Phosphaten. V.

L. de Konink. Prüfung des Zinkoxydes für die Mangantitration. (Stahl u. Eisen 25, 722. 15./6.)

2—3 g ZnO werden mit einer Lösung von 0,5—1,0 g Eisenalaun verrieben, und $\frac{1}{5}$ -n. H_2SO_4 bis zur Lösung zugestellt. Ein Tropfen $KMnO_4$ soll bei genügender Reinheit Rosafärbung hervorrufen. Enthält das ZnO Sulfid oder Metall, so wird das Eisenoxydsalz zu Oxydul reduziert, und dieses entfärbt $KMnO_4$. Eine direkte Einwirkung von $KMnO_4$ auf die Verunreinigungen findet fast gar nicht statt. Ditz.

A. A. Noyes und W. H. Whitcomb. Die Löslichkeit von Bleisulfat in Ammoniumacetatlösungen. (J. Am. Chem. Soc. 27, 747—759. Juni [20./4.] 1905.)

Neue Messungen der Leitfähigkeit von Bleiacetatlösungen bei 25° zwischen $\frac{1}{2}$ - und $\frac{1}{192}$ -normal ergaben, daß dieses Salz in abnorm geringem Grade ionisiert ist. Qualitative Überführungsversuche mit gesättigten Lösungen von Bleisulfat in n.-Ammoniumacetatlösungen zeigten, daß das Blei in diesen Lösungen nicht in erheblichem Maße in Form positiver oder negativer Ionen vorhanden ist. Die Löslichkeit des Bleisulfats (in Millimol per Liter) wurde gefunden zu 2,1 in 0,104 n.-Ammoniumacetatlösung, zu 4,55 in 0,207 normaler Lösung und zu 10,1 in 0,414 normaler Lösung. Die Löslichkeit ist erheblich größer als in reinem Wasser (0,134 Millimol per Liter, nach Böttger) und ist annähernd proportional der Konzentration des Ammoniumacetats. Vorläufige vergleichende Versuche mit Natriumacetat- und Ammoniumacetatlösungen zeigten, daß die Löslichkeit des Bleisulfats in den Lösungen dieser Salze von etwa gleicher Größe ist. — Die größere Löslichkeit des Bleisulfats in Acetatlösungen beruht hauptsächlich auf der Bildung undissozierten Bleiacetats. V.

Vaubel und Bartelt. Beitrag zur Bestimmung der Borsäure. (Chem.-Ztg. 29, 629—630. 10./6. 1905. Darmstadt.)

Die bei Einwirkung von Borsäure auf Kurkumapapier entstehende rotbraune Färbung schlägt beim Behandeln mit Natronlauge in eine andere Färbung um, die nach Beobachtungen der Verff. stets grünschwarz bis grünbraun ist und beim Trocknen rein braun wird. Von der Färbung, die Natronlauge allein bewirkt, ist diese Färbung scharf zu unterscheiden. — Bei der Titration der Borsäure bei Anwesenheit von Glycerin ist zu beachten,

daß stets genügend Glycerin vorhanden ist. Phosphorsäure darf nicht vorhanden sein. Kohlensäure, schweflige Säure und Stickoxyde müssen vor der Titration weggekocht werden. Andere Säuren werden nach Zusatz von Dimethylaminorange neutralisiert, und dann erst wird nach Zusatz von Glycerin und Phenolphthalein die Borsäure titriert.

V.

Al. Batěk. Über die Trennung des Thoriums und der Ceriterden durch neutrales Natriumsulfit. (Z. anorg. Chem. 45, 87—88, 27./4. [3./4.] 1905. Pilzen.)

Der Verf. bemerkt im Anschluß an die Arbeit von Grobmann (Z. anorg. Chem. 44, 228; Referat diese Z. 18, 1271 [1905]), daß er in einer der böhmischen Akademie der Wissenschaften in Prag am 2. Mai 1902 vorgelegten Arbeit über: „Die Einwirkung des Schwefeldioxyds auf basische Sulfate der Edelerden der Ceritgruppe“, berichtet habe. Dabei wurde durch wiederholte Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die in Wasser suspendierten basischen Sulfate der Erden ein von Didym praktisch freies Sulfat erhalten. Das Neodym- und Praseodym sulfat geht dabei leichter in das leichtlösliche normale Sulfat über als das entsprechende Cersalz. Sieverts.

Eduard Jordis. Über Silikatanalyse I. (Z. anorg. Chem. 45, 362—367. 8./7. [12./5.] 1905. Erlangen.)

Der Verf. sucht, im Anschluß an seine Untersuchungen: „Über Kieselsäure“, folgende Fragen zu beantworten: 1. Wie weit läßt sich im üblichen Analysengang die Genauigkeit treiben? 2. Welche Folgen haben bestimmte Abweichungen vom üblichen Analysengang? 3. Welche Fehlerquellen liegen vor, und wie lassen sie sich vermeiden? Die Analysen von Ba-, Sr- und Ca-Silikaten ergaben stets ein Minus an SiO_2 . Die Hauptursache der Differenz ist die Löslichkeit der Kieselsäure und ihr Übergehen in die Filtrate. Dafür tritt Komensation ein durch die Eigenschaft des Siliciumdioxyds, Alkali und Mineralsäuren in glühbeständiger Form zurück zu halten. Gewöhnlich wird man deshalb die Filtrate vernachlässigen können. Ist das nicht angängig, so sind sehr reine Reagenzien anzuwenden, die Lösungen frisch mit neu destilliertem Wasser herzustellen, und Porzellanschalen beim Eindampfen zu vermeiden. Das geglättete Siliciumdioxyd ist durch mehrfaches Abrauchen mit Wasser von zurückgehaltener Mineralsäure zu befreien. Über den Einfluß des Eisens und der Alkalien wird der Verf. später berichten. Die Angabe von Kehrmann (Z. anorg. Chem. 39, 105 [1904]), daß Kieselsäure im Moment der Abscheidung durch Säuren flüchtig sei, hält der Verf. für einen Irrtum. Sieverts.

C. Friedheim und A. Pfnagel. Notiz über die angebliche Flüchtigkeit des Siliciumdioxyds im Moment seiner Abscheidung durch starke Säuren. (Z. anorg. Chem. 45, 410—411. 8./7. [6./6.] 1905. Bern.)

Kehrmann (Z. anorg. Chem. 39, 98 [1904]) und Flürschheim (Dissertation Heidelberg, S. 34) haben einen Verlust von SiO_2 bei ihren Analysen auf eine Verflüchtigung von Kieselsäure zurückgeführt; die Kieselsäure soll sich bei ihrer Abscheidung aus alkalischer Lösung mit HCl oder HNO_3

im „status nascens“ verflüchtigen. Die Verf. haben die Versuche nachgeprüft und bei Anwendung der üblichen Vorsichtsmaßregeln (Erhitzen des Siliciumdioxyds auf 150° und Auswaschen mit HCl-haltigem Wasser) gefunden, daß der Verlust an SiO_2 durch Übergehen der Kieselsäure in das Filtrat verursacht wird. (Vergl. hierzu auch das vorstehende Referat. Sieverts.

Ferd. Seemann. Studien über die quantitative Bestimmung und Trennung der Kieselsäure und des Fluors. (Z. anal. Chem. 44, 343—387. Juni 1905. Prag.)

Die Bestimmung von Kieselsäure und Fluor nebeneinander hat der Verf. eingehend mit folgendem Ergebnis studiert. Die Abscheidung der Kieselsäure mit Quecksilberoxydammnoniumcarbonat ist, wenn die mit dem Reagens im Überschusse versetzte Lösung 1—2mal zur Trockne verdampft wird, die vollkommenste. Sie bietet auch die einfachste Wägung des Kieselsäureanhydrids, das durch direktes Glühen des durch Abfiltrieren und Auswaschen gereinigten Niederschlags erhalten werden kann. Die Fällung der Kieselsäure mit ammoniakalischer Zinklösung steht diesem Verfahren nicht nur in bezug auf die Genauigkeit der Resultate, sondern auch in bezug auf die Einfachheit des Verfahrens nach. Die Abscheidung der Kieselsäure ohne Eindampfen der Flüssigkeit aus alkalischer Lösung ergibt wegen der Löslichkeit des kolloidalen Kieselsäurehydrates ungenügende Resultate. Zusatz von neutralen Salzen erniedrigt zwar die Löslichkeit der kolloidalen Kieselsäure, hebt dieselbe aber nicht vollständig auf. Das beschriebene Verfahren der Fällung mit Quecksilberoxydammnoniumcarbonat eignet sich vortrefflich für die Trennung der Kieselsäure von Fluor, da es nach der Abscheidung der Kieselsäure eine Lösung liefert, in welcher das Fluor direkt bestimmt werden kann. Die Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid und Wägung ist nicht empfehlenswert, und ist für diese Bestimmung entweder die Methode von Fresenius, Brandl, Oettel oder jene von Carnot oder Offermann vorzuziehen. V.

P. Truchot. Die Bestimmung der Titansäure in Mineralien. (Revue générale de Chimie pure et appliquée, 00, 173—176. Mai 1905.)

Der Verf. bespricht verschiedene bekannte Verfahren zur Bestimmung der Titansäure in Mineralien. Für den qualitativen Nachweis werden die Methoden von Levy, Weller und Jorissen empfohlen. Von den Methoden zur quantitativen Bestimmung wird besonders die von Tourel anempfohlen, doch führt der Verf. die Reduktion mit schwefliger Säure in essigsaurer, nicht in ameisensaurer Lösung aus. Auch die Methode von Arnold, modifiziert nach Morgan ist gut brauchbar. Die volumetrischen Verfahren von Wells und Mitchell, Pisani und Baud sind weniger empfehlenswert. V.

R. W. Gray. Das Atomgewicht des Stickstoffs. Vorläufige Mitteilung. (Proc. Chem. Soc. 21, 156 bis 157. 12./5. 1905.)

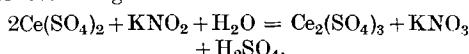
Der Verf. hat das Atomgewicht des Stickstoffs neu bestimmt aus der relativen Dichte und Kompressibilität von Stickoxyd und Sauerstoff sowie aus der Zersetzung des Stickoxyds durch fein verteiltes

Nickel. Das Gewicht eines Liters reinen Stickoxyds wurde als Mittel aus 10 Bestimmungen zu 1,3406 g gefunden, woraus sich mit Hilfe der B e r t h e l o t schen Formel das Molekulargewicht des Stickoxyds zu 30,005 und des Atomgewicht des Stickstoffs zu 14,005 berechnet. Aus der Analyse des Stickoxyds ergab sich als Mittel aus sechs Bestimmungen 14,006 für das Atomgewicht des Stickoxyds. Die so ermittelten Werte sind also niedriger als die S t a s s e h e Bestimmung, welche 14,055 ergab, stimmen dagegen überein mit den Beobachtungen von G u y e und R a y l e i g h (14,010 als Maximalwert), L e d u c (14,000) und G u y e und P i n t z a (13,990). V.

Trillat und Turchet. Ein neues Verfahren zum Nachweis von Ammoniak; Anwendung desselben zur Prüfung von Wasser. (Ann. chim. anal. appl. **10**, 179—182. Mai. 1905. cf. Bll. Soc. Chim. Paris **33**, 304—308 u. 308—310; Ref. diese Z. **19**, 98 [1906].) V.

G. Barbieri. Volumetrische Bestimmung der salpetrigen Säure mittels vierwertigen Cers. (Chem.-Ztg. **29**, 668—669. 21./6. 1905. Ferrara.)

Cerisulfat und Kaliumnitrit setzen sich um nach der Gleichung:



Dieses Verhalten gestattet eine titrimetrische Bestimmung von Nitriten. Das Verschwinden der gelben Farbe des Cerisalzes zeigt den Endpunkt der Reaktion an. Man kann auch einen Überschuß an Cerisalz anwenden und den Überschuß nach Zusatz von Jodkalium durch Titration des ausgeschiedenen Jods bestimmen. Der Titer der Cerisalzlösung wird auf jodometrischem Wege nach K n o r r e ermittelt. V.

F. Winteler. Über Gehaltsbestimmung hochkonzentrierter Salpetersäure. (Chem.-Ztg. **29**, 689. 28./6. 1905.)

Da ein Gehalt an salpetriger Säure das spez. Gew. der Salpetersäure in sehr erheblichem Maße beeinflußt, hat der Verf. mit reinster Salpetersäure eine neue Tabelle der spez. Gewichte von Säuren von 86,3%—99,7% ausgearbeitet. Die gefundenen Werte weichen erheblich von den von L u n g e und R e y mitgeteilten Zahlen ab. Die mit Hilfe der neuen Tabelle ermittelten Gehalte stimmen aber mit den auf titrimetrischem Wege gefundenen überein. V.

K. K. Järyinen. Über die Bestimmung von Magnesium und Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat. (Z. anal. Chem. **44**, 333—342. Juni 1905. [Februar.] Helsingfors.)

Der Verf. hat die Bestimmung von Magnesium und Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat eingehend studiert und gefunden, daß man die besten Resultate erhält, wenn man die Fällung in der Siedehitze vornimmt. Man erhitzt die mit 20 bis 30 ccm 10%igem Ammoniak versetzte Flüssigkeit zum Sieden, fügt tropfenweise Ammoniumphosphatlösung hinzu, versetzt mit Ammoniak und läßt erkalten. Ammoniumsalze können in beliebiger Menge — mindestens 2—3 g — vorhanden sein; auch geringe Mengen von Ammoniumoxalat stören nicht; der Niederschlag fällt grobkristallinisch aus. Das-

selbe Verfahren eignet sich umgekehrt zur Phosphorsäurebestimmung. V.

0. Seib. Bestimmung der zitratlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten. (Z. anal. Chem. **44**, 397—398. Juni 1905. Neerpelt, Belgien.)

Zur Bestimmung der zitratlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten gibt der Verf. ein Verfahren an, welches dieselben Resultate gibt, wie die offizielle P e t e r m a n n s c h e Methode, dabei aber schneller zum Ziele führt. 2,5 g Superphosphat werden mit 10 ccm einer noch warmen Mischung von 20 ccm konz. Schwefelsäure und 80 ccm Wasser zusammengerieben; die Flüssigkeit wird in einen $\frac{1}{4}$ -Literkolben gegossen. Diese Operation wird noch dreimal wiederholt; dann wird der Rest des Superphosphats mit der restierenden Säure in den Kolben gebracht. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Schütteln füllt man zur Marke auf, filtriert und bestimmt in 50 ccm des Filtrates, wie üblich, die Phosphorsäure. V.

H. Cantoni und J. Chautems. Über eine neue Methode zur Trennung des Arsen. (Ann. Chim. anal. appl. **10**, 213—214. Juni 1905. Genf.)

F r i e d h e i m und M i c h a e l i s verwenden zur Reduktion der Arsenäsäure bei der Destillation mit Salzsäure Methylalkohol (Berl. Berichte **28**, 1414 [1895]). Dabei destilliert aber auch Antimon über, wenn die Destillation nicht in einem bestimmten Augenblick abgebrochen wird. Die Verff. haben nun gefunden, daß aus einem Gemisch von arseniger Säure, konz. Salzsäure und Methylalkohol das Arsen — wahrscheinlich als Methylester der arsenigen Säure — schon bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Luftstrom quantitativ abgetrieben werden kann. Antimon ist unter diesen Bedingungen nicht flüchtig. Die Verff. stellen weitere Versuche in Aussicht und machen darauf aufmerksam, daß diese Reaktion für forense Zwecke von Nutzen sein kann, da sie erlaubt, arsenige Säure vollständig in der Kälte auszutreiben. V.

Charles E. Caspary und Leo Suppan. Eine bequeme Methode für die Bestimmung von Arsentrioxyd. (Transactions Am. Pharm. Association, Atlantic City, nach Am. Journ. Pharm. **77**, 490—491. 4.—9./9. 1905.)

Die gegenwärtig für die Bestimmung von Arsentrioxyd angewendeten Jodmethoden sind mit Zeitverlust verbunden, wenn das Trioxyd bei gewöhnlichen Temperaturen in Natriumbicarbonat aufgelöst wird, oder fehlerhaft infolge der Einwirkung von Jod auf Natriumcarbonat, welches aus dem Bicarbonat gebildet wird, wenn die Lösung bei höheren Temperaturen vor sich geht. Die von den Verf. beschriebene Methode sucht diese Schwierigkeiten zu beseitigen und ermöglicht, die Bestimmung innerhalb 10 Minuten mit einem Maximalfehler von 0,2% auszuführen. D.

H. Mennicke. Über die Schwefelbestimmung in Kiesabbränden. (Chem.-Ztg. **29**, 495. 3./5. 1905. Leipzig.)

Der Verf. bemerkt zu der Abhandlung gleichen Inhalts von K. J e n n e (Chem.-Ztg. **29**, 362; ref. diese Z. **19**, 100), daß die Aufschlußmethode mit Königswasser für die Kontrolle des Röstbetriebes weit wichtiger sei, als die durch Schmelzen mit Soda oder Natriumsperoxyd, da erstere den noch nutzbaren

Schwefel angibt, während letztere nur einseitige Resultate liefert. V.

B. N. Gottlieb. Zur Schwefelbestimmung in Kies-abbränden. (Chem.-Ztg. 29, 688—689. 28./6. 1905.)

Der Verf. bemerkt zu der Veröffentlichung gleichen Inhalts von K. Jene (Ref. diese Z. 19, 100 [1906]), daß die nasse Oxydationsmethode ihre volle Begründung habe für Schwefelsäurefabriken, da sie den für diese Fabrikation nicht nutzbaren Schwefel, welcher durch einen Baryum- oder Bleigehalt der Kiese gebunden wird, auch nicht mit anzeigt. Die Schmelzmethode gibt dagegen den Gesamtschwefelgehalt an und ist sehr brauchbar, wenn es sich darum handelt, diesen zu bestimmen. V.

C. Friedheim, W. H. Henderson und A. Pinagel. Über die Trennung von Wolframtrioxyd und Siliciumdioxyd mittels gasförmiger Chlorwasserstoffssäure und die Analyse der Silikowolframate. (Z. anorg. Chem. 45, 396—409. 8./7. [6./6.] 1905. Bern.)

Das von Friedheim und Castendyck (Berl. Berichte 33, 1611 [1900]) für die Trennung des Siliciumdioxys von Vanadinpentoxyd und Molybdäntrioxyd ausgearbeitete Verfahren wenden die Verff. für die Scheidung des Siliciumdioxys von Wolframtrioxyd an. Das in einem Platinschiffchen befindliche, zuvor bei mäßiger Temperatur geglühte Gemisch der Oxyde wird in einem Strom trocken, luftfreien Chlorwasserstoffs auf nahezu „kirschrot Glühhitze“ erwärmt, dabei verflüchtigt sich das Wolframtrioxyd. Das Sublimat bleibt zum Teil in dem umgebenden Glasrohre haften, der Rest wird in einer mit starker Salzsäure gefüllten, angeschliffenen Vorlage aufgefangen. Das Prinzip der Methode ist schon früher von Périllon (Bull. Soc. l'indust. minér. 1884, Heft 1) angegeben worden, aber scheinbar in Vergessenheit geraten. Das Verfahren ist, wie die Beleganalysen dartun, der älteren Trennungsmethode — Behandeln des Oxydgemisches mit Fluorwasserstoffssäure — überlegen. Auf die Einzelheiten kann hier nur hingewiesen werden. Sieverts.

Jar. Milbauer und R. Hac. Bestimmung von Jodcyan neben Jod. (Z. anal. Chem. 44, 286—292. Mai. 1905. Prag.)

Die Methode beruht auf der Bestimmung des Stickstoffs des Jodcyans nach Kjeldahl. Das zu untersuchende Jod wird in einer Reibschale innig mit konz. Schwefelsäure verrieben, dann mit Schwefelsäure in einen Kjeldahl'schen Kolben gespült und vorsichtig erwärmt. Nachdem alles Jod übersublimiert ist, erhitzt man stärker und führt die Verbrennung des Jodeyans mit konz. Schwefelsäure in üblicher Weise durch. Alle von den Verff. untersuchten Proben von käuflichem Jod enthielten kein Jodeyan und nur Spuren von Stickstoff. V.

J. A. N. Friend. Die Bestimmung von Kaliumpermanganat in Gegenwart von Kaliumpersulfat. (J. Chem. Soc. 87, 738—740. Mai. 1905. Watford.)

In verd. Lösungen macht Kaliumpersulfat aus Jodkalium nur sehr langsam Jod frei, so daß unter gewissen Bedingungen kleine Mengen Kaliumpermanganat in Gegenwart von Kaliumpersulfat, dessen

Menge nicht größer als 0,08 g auf 150 ccm sein darf, jodometrisch genau bestimmt werden können. Es darf nur ein geringer Überschuß an Jodkalium angewandt werden, und es soll nur wenig überschüssige Säure vorhanden sein. V.

J. W. Leather. Die Bestimmung geringer Mengen von Eisen. (J. Soc. Chem. Ind. 24, 385—387. 29./4. [3./4.] 1905.)

Bei kolorimetrischen Bestimmungen des Eisens in Wässern mit Ferrocyanalkalium resp. Rhodanammonium ist zu beachten, daß die Stärke der auftretenden Färbungen bis zu einem gewissen Grade von der Menge der angewandten Reagenzien abhängig ist. Bei Anwendung von Ferrocyanalkalium gibt man zweckmäßig auf 20 ccm Wasser von 1 mg oder weniger Gehalt an Eisenoxyd 1 Tropfen konz. Salzsäure und 1 Tropfen 10%ige Ferrocyanalkaliumlösung; nach 5—10 Minuten hat sich die Färbung voll entwickelt. Die Reaktion mit Rhodansalzen ist empfindlicher. Auf 20 ccm des zu prüfenden Wassers gibt man 1 Tropfen konz. Salzsäure und 2 Tropfen einer gesättigten Lösung von Rhodanammonium oder Rhodankalium; die Färbung tritt fast sofort ein. Die kolorimetrischen Bestimmungen wurden mit dem Lovibond'schen Tintometer ausgeführt. V.

E. Rupp. Über titrimetrische Bestimmungen und Trennungen von Cyaniden, Rhodaniden und Chloriden. (Ar. d. Pharmacie 243, 458—467. 19./9. [25./7.] 1905. Marburg.)

Cyanide wie Rhodanide sind bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen mit ätzalkalischer Jodlösung bestimmbare. Man vermischt die zu bestimmende Lösung eines dieser Salze mit Normalkalilauge in einer Stöpselflasche, fügt Jodlösung hinzu, läßt das Gemisch entweder einige Stunden in der Kälte oder ca. 30 Minuten auf dem Wasserbade stehen, säuert mit verdünnter HCl an und mißt den Jodüberschuß mit Thiosulfat zurück. Die Mengenverhältnisse sind im Text ersichtlich. Umsetzungsformeln: 1. $2\text{NaOH} + 2\text{J} = \text{NaJO} + \text{NaJ} + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{NaJO} + \text{Cy}' = \text{NaJ} + \text{CyO}'$; 1KCy = 1NaJO = 2J. — 2. $\text{Cy}' + 4\text{NaJO} = \text{CyO}' + \text{SO}_3 + 4\text{NaJ}$; 1KCyS = 4NaJO = 8J.

Cyanide + Rhodanide sind nebeneinander bestimmbare, wenn die Oxydation in ätzalkalischer Lösung mit einer solchen in bicarbonatalkalischer kombiniert wird. Und zwar ist aus einem Gemisch von Cy' + CyS' das Rhodanid deshalb glatt heraustitrierbar, weil der Jodverbrauch in bicarbonatalkalischer Lösung fürs Cyanid gleich Null ist, denn beim Ansäuern eines jodkaliumhaltigen Oxydationsgemisches des Cyanids wird ebensoviel Jod wieder ausgeschieden, als vorher zur Oxydation nötig war. Die bei der Oxydation von Cy' + CyS' gebundene Jodmenge ist sonach auf Rhodan zu $1\text{CyS}' = 6\text{J}$ umzurechnen. Praktisch hat man einen aliquoten Teil erwähnten Gemisches mit einem Überschuß von Jodlösung und ca. 2 g Mononatriumcarbonat ca. 4 Stunden sich selbst zu überlassen, danach mit HCl anzusäuern und den Jodüberschuß in der üblichen Weise durch Thiosulfat zu bestimmen. — In einem weiteren Substanzteile ist die Summenbestimmung von Cy' + CyS' analog I. oder argentometrisch nach Volhard oder auch mit Jod in mononatriumcarbonat-

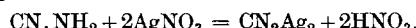
haltiger Lösung unter Rücktitration nach 3—4-stündiger Einwirkungsdauer ohne vorhergehende Säuerung auszuführen. $1\text{Cys}' + 1\text{Cy}' = 10\text{J}$. —

III. Cyanide + Rhodanide + Chloride. Da Chloride die jodometrische Bestimmung von Cyan und Rhodanwasserstoff nicht stören, läßt sich eine Bestimmung dieser 3 Ionenarten leicht dadurch erreichen, daß in einem Lösungsteile des Untersuchungsmaterials die Summe aller drei Verbindungen mit Silberlösung, in einem weiteren Teile auf jodometrischem Wege Cyanid nebst Rhodanid und in einer letzten Titration das Rhodanid ermittelt wird.

Fritzsche.

R. Perotti, Bestimmung des Cyanamids. (Gaz. Chim. Ital., 35, II, 228.)

Wenn man eine Lösung von Cyanamid mit Silbernitrat in Gegenwart von Ammonium behandelt, erhält man einen Niederschlag von der Silberverbindung des Cyanamids und zwar nach folgender Gleichung:



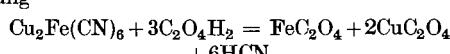
Auf diese Reaktion kann man eine Bestimmungsmethode des Cyanamids gründen.

In einen Kolben läßt man aus einer Bürette eine bestimmte Zahl von ccm einer $1/100\text{-n}$. neutralen Silbernitratlösung fließen, man fügt NH_3 hinzu, bis die Lösung schwach alkalisch ist, dann läßt man aus einer andern Bürette die Cyanamidlösung abtropfen. Man erhält so schöne gelbliche Flocken; welche sich in der Wärme leichter setzen. Man filtriert und wäscht mit einer sehr schwachen Ammoniumlösung aus; im Filtrat titriert man den Überschuß von Silbernitrat nach der gewöhnlichen Rhodanmethode.

Bolis.

A. Leuba. Zur Bestimmung des Ferrocyan kupfers. (Ann. Chim. anal. appl. 10, 218—219. Juni 1905. Genf.)

Der Verf. empfiehlt, die Zersetzung des Ferrocyan kupfers mit Oxalsäure statt mit Natronlauge vorzunehmen; die Reaktion verläuft nach der Gleichung.



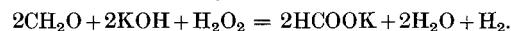
0,3—0,5 g des fein zerriebenen Ferrocyan kupfers werden mit einer 5%igen Oxalsäurelösung 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man filtriert die gelbe Lösung von dem grüngelben Niederschlage ab, wäscht gut aus, löst den Niederschlag in Salpetersäure und fügt diese Lösung zum Filtrat hinzu. Nach dem Eindampfen der Lösung trennt man Eisen und Kupfer in üblicher Weise.

V.

Temperatur ab. Die Cyankaliummethode Romijn s eignet sich für verdünnte unreine Lösungen; sie gibt niedrigere Resultate als die Oxydationsmethoden. Bei der Leglerschen Methode ist der Endpunkt nicht scharf; diese Tatsache ebenso wie die niedrigen Resultate müssen in anderen Umständen begründet sein, als in der Einwirkung starker Säuren auf das Hexamethylentetramin. Vorhandener Paraformaldehyd verhält sich wie Formaldehyd. Die Abweichungen in den nach den zwei verschiedenen Arten von Methoden erhaltenen Resultaten haben ihren Grund in den Methoden selbst, nicht aber in dem Vorhandensein von Verunreinigungen oder polymeren Formen des Formaldehyds. Augenscheinlich verlaufen entweder die Kondensationsreaktionen nicht vollständig, oder die bei den Oxydationsreaktionen entstandene Ameisensäure wird zum T. weiter oxydiert und gibt so zu höheren Resultaten Veranlassung.

G. B. Frankforter und R. West. Gasometrische Bestimmung von Formaldehyd. (J. Am. Chem. Soc. 27, 714—719. Juni [10./4.] 1905. Minnesota.)

Nach Beobachtungen der Verf. verläuft die Einwirkung von Kalilauge auf Formaldehyd bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd — also z. B. bei der Methode von Blank und Finkenbeiner — nach der Gleichung:



Wie Kalihydrat wirken auch die Hydroxyde aller Leichtmetalle bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd oder die Superoxyde der betreffenden Metalle. In konz. Lösungen verläuft die Reaktion explosionsartig, in verd. Lösungen erlaubt sie eine gasometrische Bestimmung des Formaldehyds. Für die Bestimmung verwenden die Verf. ein sogen. Calcimeter nach Scheibler-Finken mit einem Meßrohr von 300 ccm Inhalt. Man wendet 1 ccm Aldehyd an und läßt dazu in kleinen Anteilen ein Gemenge von 10 ccm Wasserstoffsperoxyd und 20 ccm Kalilauge fließen; der entwickelte Wasserstoff wird in üblicher Weise aufgefangen und gemessen. Bei Anwendung einer Lösung von Natriumsperoxyd fallen die Resultate ein wenig zu hoch aus, da stets eine kleine Menge Sauerstoff mit entwickelt wird. Anwesenheit von Ameisensäure, Methylalkohol und anderen Verunreinigungen beeinflussen das Resultat nicht.

G. P. Baxter und J. C. Zanetti. Die Bestimmung der Oxalsäure durch Permanganat in Gegenwart von Salzsäure. (Am. Chem. J. 33, 500 bis 506. Mai. [12./1.] 1905. Cambridge, Mass.)

Es wurde gefunden, daß Oxalsäure mit größter Genauigkeit durch Kaliumpermanganat in Gegenwart von Salzsäure bestimmt werden kann, wenn folgende Vorsichtsmaßregeln beachtet werden:

1. Die Temperatur der Lösung muß beim Beginn der Titration mindestens 70° betragen.
2. Die Konzentration der Salzsäure soll nicht größer sein als 20 ccm verd. Säure (D. 1,04—1,05) in 150 ccm.
3. Die Lösung darf nicht zu konzentriert sein; in 150 ccm sollen etwa 0,3 g Oxalsäure vorhanden sein.
4. Die Permanganatlösung muß unter beständigem Umrühren der Lösung und nicht zu schnell ein-

R. H. Williams. Studien über die Methoden zur Formaldehydbestimmung. (J. Am. Chem. Soc. 27, 596—601. Mai. [9./3.] 1905.)

Über die gebräuchlichsten Methoden zur Formaldehydbestimmung urteilt der Verf. auf Grund seiner Studien folgendermaßen: Die jodometrische Methode von Romijn ist schnell ausführbar, genau und für reine, verdünnte Lösungen vorzuziehen. Die Wasserstoffsperoxydmethode von Blank und Finkenbeiner ist die geeignete für konzentrierte und unreine Lösungen; die zur vollständigen Oxydation notwendige Zeit ist sehr verschieden und hängt von der Konzentration und

fließen. Werden diese Bedingungen nicht eingehalten, so entstehen — namentlich bei tieferen Temperaturen — Fehler, welche die Verff. durch die Annahme zu erklären suchen, daß bei niedrigen Temperaturen durch Einwirkung des Permanganats auf die Salzsäure primär unterchlorige Säure entsteht, welche wenig dissoziiert und leicht flüchtig ist und so zu Verlusten an Chlor resp. einem Mehrverbrauch an Permanganat Veranlassung gibt. — Bei Temperaturen bis zu 90° ist Oxalsäure aus verdünnten Lösungen nicht merklich flüchtig, auch tritt keine Zersetzung ein.

V.

A. R. Ling und Th. Rendle. Volumetrische Bestimmung reduzierender Zucker. (Analyst 30, 182 bis 190. Juni 1905. [1./2.].)

Als Indikator bei der titrimetrischen Zuckerbestimmung mittels Fehling'scher Lösung empfehlen die Verff. eine Lösung von Ferrothiocyanat. Wird ein Tropfen dieses Indikators mit Kupferlösung zusammengebracht, so tritt Oxydation ein und Bildung des tiefrot gefärbten Ferrithiocyanats. Man bereitet die Indikatorlösung nach folgender Vorschrift: 1 g Ferroammoniumsulfat und 1 g Ammoniumthiocyanat löst man bei 45—50° in 10 ccm Wasser, kühlt sofort ab und fügt dann 50 ccm konz. Salzsäure hinzu. Die braunrote Farbe der Lösung entfernt man durch etwas Zinkstaub. Dieses Reagens zeigt noch 2 ccm Fehling'sche Lösung in 1000 ccm an. — Die Fehling'sche Lösung bereiten die Verff. auf folgende Weise: 1. 69,278 g kristallisiertes Kupfersulfat zu 1000 ccm gelöst; 2. 346 g Seignettesalz und 142 g Ätznatron zu 1000 ccm gelöst; gleiche Volumina beider Lösungen werden kurz vor dem Gebrauche gemischt. — Für die Zuckerbestimmung erhitzt man 10 ccm der Fehling'schen Lösung und gibt nach und nach die Zuckerlösung hinzu; 20—30 ccm der Zuckerlösung sollen 10 ccm Fehling'scher Lösung entsprechen. Den Endpunkt der Titration ermittelt man nach der Tüpfelmethode mit dem Ferrothiocyanat reagens. 1 ccm Fehling'scher Lösung entspricht unter diesen Bedingungen 0,005 096 g Invertzucker resp. 0,004 907 g Dextrose resp. 0,008 158 g Maltoseanhydrid.

V.

Bernhard Merk. Die qualitative und quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harn. (Pharm. Ztg. 50, 791—792. 20./9. 1905. Berlin.)

Die Harnsäure im Harn läßt sich sowohl qualitativ als auch quantitativ durch Jodsäure, bzw. deren Anhydrid, bestimmen; letztere verursachen in Harnsäurelösungen Jodausscheidung. Die quantitative Bestimmung der äquivalenten Jodmenge geschieht kurz so: Verdünnter, mit Wein- oder Zitronensäure angesäuerter Harn wird mit einer Jodsäurelösung bekannten Gehaltes versetzt und nach energischem Schütteln 2 Minuten sich selbst überlassen, worauf das ausgeschiedene Jod mittels Chloroforms völlig zu extrahieren und die Jod-Chloroformlösung zum Entfernen etwa vorhandener Jodsäure mit Wasser zu waschen ist. Zur nunmehr reinen Lösung von Jod in Chloroform wird jodkaliumhaltiger Alkohol gefügt und das freie Jod wie sonst üblich durch Natriumthiosulfat bestimmt. Als störende Faktoren treten bei solchen Bestimmungen auf und sind in der im Original ersichtlichen Weise zu umgehen: Eiweiß, Jodide, Acet-

essigsäure usw. — Die Anwesenheit von Kreatin und Kreatinin hält Verf. für die Ausführung der Titration bei gewöhnlicher Temperatur als nicht nachteilig.

Fritzsche.

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

C. von Rechenberg und W. Weißwange. Destillation von Flüssigkeiten, die sich gegenseitig nicht lösen. (J. prakt. Chem. 72, 478 [1905].) Fabrik von Schimmel & Co., Miltitz.)

Die Verff. wenden sich gegen den von Chabot und Rocherolle (Compt. r. d. Acad. d. sciences 138, 497 [1904] und Bll. Soc. chim. Paris 31, 533 [1904]) aufgestellten Satz, daß bei der gleichzeitigen Destillation von Wasser und einem überhitzten flüchtigen Öl in dem Dampfgemisch der Wasserdampf den im Destillierapparat herrschenden Druck habe, der Oldampf den Druck, der der Temperatur des Dampfgemisches entspricht. Die Irrtümlichkeit dieser Behauptung geht aus der längst bekannten Tatsache hervor, daß der Gesamtdampfdruck P zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten sich summiert aus den Einzeldrucken p und p_1 , also $P = p + p_1$. Weiterhin ist seit langem nachgewiesen, daß die Dampfvolumina v und v_1 proportional sind den Dampfdrucken p und p_1 , ebenso daß die Dampfdrucke g und g_1 proportional sind den Produkten aus Partialdruck und Molekulargewicht M_p und M_{p_1} : $v : v_1 = p : p_1$; $g : g_1 = M_p : M_{p_1}$. Diese Gesetze gelten aber nur, wenn beide Teile des Dampfgemisches gesättigt sind. In der Praxis der Ölgewinnung ist aber meist nur ein Bestandteil des Dampfgemisches gesättigt, der andere ungesättigt. So ist bei der Destillation ölhaltiger, in Wasser liegender Materialien und auch bei rascher Rektifikation eines in Wasser liegenden Öls (z. B. bei der Vakuumdestillation) meist der Wasserdampf gesättigt, als Oldampf ungesättigt. Die Temperatur des Dampfgemisches ist höher, als dem Ölgehalt entspricht, und demgemäß bewirkt eine teilweise Abkühlung desselben nur Wasserabscheidung. Genau umgekehrt liegen die Verhältnisse, wenn ein durch eine äußere Wärmequelle (z. B. Manteldampf) überhitztes (d. h. über die gemeinsame Siedetemperatur erhitztes) Öl mit Wasserdampf destilliert wird, wie dies bei den von Chabot und Rocherolle beschriebenen Versuchen der Fall war. Hier ist der Wasserdampf überhitzt, ungesättigt. Um bei Vorliegen eines nur teilweise gesättigten Dampfgemisches das Verhältnis der Dampfgewichte kennen zu lernen, muß der Partialdruck des ungesättigten Anteils bekannt sein. Dieser ergibt sich als Differenz zwischen dem auf dem Flüssigkeitsgemisch lastenden äußeren Druck und dem normalen Einzeldruck des gesättigten Teils. Als neue Größe muß also der auf der siedenden Flüssigkeit ruhende Druck P beobachtet werden. Die obigen Formeln gewinnen dann folgendes Aussehen, je nachdem der eine oder andere Bestandteil des Dampfes ungesättigt ist: $g : g_1 = M_p : M_{p_1}(P - p)$, bzw. $g : g_1 = M_{p_1}(P - p_1)$.

: M_1P_1 , während Ch a r a b o t und R o c h e r o l l e s für den von ihnen untersuchten ersten Fall irrtümlich setzten: $g : g_1 = M_p : M_1P$. Eine Reihe von Destillationsversuchen mit Wasser und Terpentinöl bzw. Benzol und Carvon, die bei verschiedenen äußeren Drucken und unter abwechselnden Sättigungsverhältnissen vorgenommen wurden, bestätigte die Richtigkeit der von den Verff. aufgestellten Formeln, indem die für $g : g_1$ beobachteten Werte den aus ihren Formeln berechneten Zahlen innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut entsprachen, nicht dagegen (oder nur bei den niedrigsten Werten angenähert) den nach Ch a r a b o t und R o c h e r o l l e s enthaltenen Werten.

Rochussen.

Die Reinigung der Kesselwässer im Verhältnis zu Sparsamkeit und Kesselwirksamkeit. (The Oil And Colourman's J. 28, 980. 30./9. 1905.)

Die Kesselsteinbildung hat eine größere Bedeutung für die Produktionskosten, als man gewöhnlich glaubt. Verf. bespricht nur die Methoden zur Be seitigung der schädlichen Salze vor Eintritt des Wassers in den Kessel. Sie bestehen in Erhitzen, in Zufügen von Soda und Calciumphosphat. $CaSO_4$ braucht für den Brennstoffsparer nicht entfernt zu werden, wohl aber für den Kessel, in dem es Stein bildet. Das hängt mit der Löslichkeitkurve des Gipses zusammen. Würde man Mg-Salze ruhig im Speisewasser lassen aus dem Grunde, weil sie ja keinen Stein bilden, so würde man einen großen Fehler begehen, denn sie bilden freie Säuren, welche natürlich die Kesselbleche stark angreifen und so große Gefahren bringen. Die Kesselhaltbarkeit wird also durch Entfernen der Mg-Salze mittels $Ca_3(PO_4)_2$ sicher erhöht. In vielen Gegenden ist es ja weit eher möglich, Chemikalien zu bekommen als Kessel zu reparieren, resp. ganz zu ersetzen. Verf. gibt auch einige Zahlenbeispiele für die Wirksamkeit der Behandlung der Speisewässer, bestimmt die ungefähren Kosten des Verfahrens und spricht schließlich über die Entfernung von Öl aus dem Kondenswasser. Auch diese sollte nicht versäumt werden, wo die Brauchbarkeit des Kessels möglichst verlängert werden muß. Oft findet durch die Anwesenheit von Öl „Brennen“ der Bleche statt, und entstehen überdies bedeutende Wärmeverluste. Zur vollkommenen Entfernung muß dem Filtern eine Behandlung mit Aluminiumhydroxyd oder Aluminium-Magnesiumhydrosilikat vorangehen. Die Kosten werden sich in den meisten Fällen lohnen. Die nötigen Substanzen sind leicht herzustellen resp. käuflich (Fluoridine). Bucky.

Heinrich Göckel. Über Bergkristallgewichte. (Apothekerztg. 20, 944. 22./11. 1905. Berlin.)

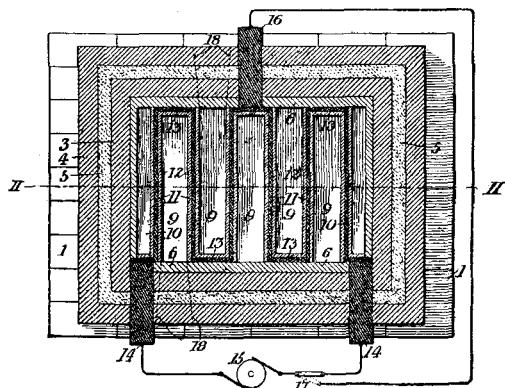
Verf. hat gelegentlich der Nachkontrolle von Bergkristallgewichtssätzen die interessante und sehr beachtenswerte Beobachtung gemacht, daß bis jetzt alle diese teuren Normalgewichtssätze keine wirklichen Massen gewichtssätze vorstellten. Er führt somit die bekannten Klagen über zeitweise Veränderungen der Bergkristallgewichte, die man meistens durch elektrische Zustände zu erklären versucht hat, auf falsche Voraussetzungen bei der Justierung zurück. Man hat diese Gewichte einfach gegen Normalgewichte aus Messing in Luft von beliebiger Dichte abgestimmt, ohne irgend eine Reduktion auf den

luftleeren Raum der in ihren eigenen Dichten so verschiedenen Gewichte aus Bergkristall und Messing vorzunehmen. Ein rechnerisch erläutertes Beispiel zeigt, wie die Masse eines 100 g - Stückes aus Bergkristall unter den erwähnten, nicht berücksichtigten Voraussetzungen um den bedeutenden Betrag von 31,5 mg zu groß sein kann. Bei dieser Gelegenheit hat es sich gezeigt, daß auch ein von C l e m e n s W i n k l e r benutzter Bergkristallgewichtssatz von einer Dresdener Firma ebenfalls keine in der Luftleere gewogenen, somit keine wirklichen, absoluten Gewichte enthielt.

Fritzsche.

F. A. Fitzgerald und P. Mac N. Bennie. Elektrischer Ofen. (U.S.-Patent Nr. 792 255. 13./6. [1905].)

Der in nachstehender Abbildung dargestellte Ofen ist durch eine Anzahl refraktorischer Wände in beliebig viele, voneinander unabhängige Abteile (9, 10) geschieden. Innerhalb der Wände, die aus gleichem Material bestehen wie das Ofenfutter, befinden sich die Widerstände (11), die serienweise



suchung einer noch vorhandenen Flasche Sauerstoff gleicher Provenienz hat es sich herausgestellt, daß dieselbe ein solches Gasgemenge enthielt. Wäre das entströmende Gasgemisch nicht brennbar gewesen, dann hätten Öl oder fettige Substanzen am Dichtungsmaterial der Umfüllvorrichtung keine Explosion entfachen können. Verff. halten den durch Elektrolyse des Wassers gewonnenen Sauerstoff wegen eventueller Vermischung mit Wasserstoff für gefährlicher als den aus der atmosphärischen Luft erzeugten. Das Produkt der Sauerstoffwerke der Verff. ist absolut frei von Wasserstoff.

Fritzsche.

R. Nowicki. Über Sauerstoffflaschen-Explosionen.

(Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 3, 31—34 [1906].) Anläßlich im Ostrau-Karwiner Reviere vorgekommener Explosionen von Sauerstoffflaschen hat Verf. Versuche angestellt, um die Ursache dieser Explosionen zu erforschen. Auf Grund dieser Untersuchungen empfiehlt er folgende Vorsichtsmaßregeln. 1. Die Verwendung von fetthaltigem Dichtungsmaterial ist zu vermeiden. Zur Dichtung für das Einschrauben der Ventile kann Glycerin in geringer Menge und Asbest verwendet werden. 2. Die Konstruktion der Ventile soll so beschaffen sein, daß ein toter Gang der Ventilspindel, bzw. das Steckenbleiben des Ventilkegels ausgeschlossen ist. 3. Die Flaschen müssen vor der Füllung auf das sorgfältigste gereinigt werden. 4. Vermeidung aller scharfen Kanten und plötzlichen Übergängen der Wandstärken. 5. Das Sauerstoffgas soll möglichst trocken sein, und soll dem zu füllenden Sauerstoffcylinder ein Reiniger vorgeschaltet werden. *Cl.*

Schmierung von Maschinen, die bei niedrigen Temperaturen arbeiten. (Nr. 165 744. Kl. 23c. Vom

2./2. 1900. Eugène Claude in Paris.)

Patentanspruch: Die Verwendung von Petroläther oder anderen leichten Kohlenwasserstoffen, allein oder im Gemisch mit anderen Schmiermitteln als Schmiermittel für Maschinen, die bei niedrigen Temperaturen arbeiten. —

Es wurde gefunden, daß von allen bekannten Flüssigkeiten allein Petroläther bzw. Gazoline vom spez. Gew. 0,62—0,74 bei einer Temperatur von etwa —140 bis —194° nicht gefrieren, sondern vielmehr bei diesen Temperaturen sehr geeignete Schmiermittel sind. Bei höheren Temperaturen kann selbstverständlich der Petroläther mit anderen zähflüssigen Schmierölen vermischt werden. Schmiermittel von den oben bezeichneten Eigenschaften sind nötig bei der Herstellung von flüssiger Luft mittels Maschinen, deren Wirkungsweise auf dem Prinzip der Luftexpansion mit äußerer gewinnbarer Arbeit beruht.

Wiegand.

Isoliermasse für Dampfrohre u. dgl. (Nr. 165 342.

Kl. 39b. Vom 20./2. 1904 ab. V. Holzhausen in Reichenbach i. Schl.)

Patentanspruch: Isoliermasse für Dampfrohre u. dgl., gekennzeichnet durch einen Gehalt an faserhaltigen Samenkapseln der Baumwolle, die in üblicher Weise mit Bindemitteln angerührt und je nach dem Zwecke mit bekannten anderen Isolationsstoffen, wie Kieselgur, Asbest, Teer oder Asphalt, vermischt werden.

Zur Isolierung für Dampfrohre werden 80 kg Samenkapseln mit etwa 20 Litern Wasser vermengt nach und nach etwa 15 kg Bindemittel, wie Ton,

Kleister usw. hinzugesetzt und dann noch 12—20 kg Kieselgur beigegeben, worauf die Masse verwendungsfähig ist.

Wiegand.

II. 7. Gärungsgewerbe.

Emil Chr. Hansen. Studien über Variation und Erblichkeit. (Centralbl. Bakt. II. Abt. 15. 353—361. 3./11. [8./10.] 1905. Kopenhagen.)

Die Frage, ob ein und dieselbe Hefenart sowohl mit Unterhefe- als auch mit Oberhefeform auftreten kann, oder ob jede dieser Formen an ihre bestimmte Art geknüpft ist, wurde schon oft erörtert. Verf. hat früher selbst gezeigt, wie vorübergehend Obergärungserscheinungen hervortreten können. Auch von anderer Seite sind Mitteilungen über ähnliche Beobachtungen gemacht worden, und ging die Anschauung allgemein dahin, daß eine merkliche Umwandlung von Oberhefe in Unterhefe nicht stattfindet. Bei den neuen Versuchen des Verf. mit *Sacch. turbidans* zeigte eine junge, kräftige Vegetation Untergärungserscheinungen. Eine Spur der Hefe wurde sodann in einige Freudenreichkölbchen, welche eine dünne Schicht von Bierwürze enthielten, gebracht und bei $1\frac{1}{2}$ ° stehen lassen. Bei einer Prüfung nach drei und fünf Monaten traten immer wieder Obergärungserscheinungen auf. Eine Analyse der Hefe ergab für 100 Zellen 50% obergärtige und 50% untergärtige. Bei wiederholtem Stehenlassen unter den gleichen Bedingungen behielten die Zellen ihre Gärungsform bei. Es hatte also ursprünglich nur eine Auswahl der Zellen, aber keine Umbildung stattgefunden. Beide Kategorien von Zellen haben sich bis jetzt konstant erhalten, selbst wenn die Züchtung von untergärtigen Zellen unter Verhältnissen vorgenommen wurde, welche Obergärungserscheinungen hervorzurufen geeignet waren, und umgekehrt. Eine Kultur der Weinhefe Johannisberg II enthielt nicht selten über 70% obergärtige Hefezellen; es konnten sowohl Ober- wie Unterhefezellen isoliert werden, deren Vegetation durch zahlreiche Generationen gleich blieb. Der Übergang von Untergärungsform in Obergärungsform scheint leichter vor sich zu gehen, als umgekehrt. Eine Kultur des obergärtigen *Sacch. validus* zeigte unter 100 Zellen drei untergärtige, die bei zahlreichen Züchtungen gleich blieben. Die beiden physiologischen Formen, die Ober- und Unterhefeform, können sich also auseinander entwickeln. Die beiden Formen, in welche sich die Art spaltet, können lange Zeit hindurch in demselben Nährsubstrat nebeneinander fortleben. Die Faktoren, welche die Entstehung der beschriebenen Variationen (Mutationen) bewirken, können zurzeit nicht bestimmt werden.

H. Will.

J. Hirsch. Der Einfluß von Formaldehyd auf Vermehrungsenergie und Gärungsgenergie sowie auf die Generationsdauer verschiedener Hefenarten. (Allgem. Z. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 33, 351 bis 353, 366—369, 376—382, 387—389. 9./8. 1905. Wien.)

Verf. hat auf Veranlassung von Prior den Einfluß studiert, welchen Formalin bzw. Formaldehyd auf die Vermehrungs- und Gärungsgenergie sowie auf die Generationsdauer verschiedener Hefen

(Frohberg, Saaz, Logos) ausübt. Die Vermehrung wurde, mit Ausnahme von Hefe Saaz, bei 3° bei Anwendung der geringsten Aldehyddosen (0,261 mg) angereizt. Die Zellen von Hefe Saaz und Sacch. ellipsoideus I waren früher abgetötet als von Sacch. Pastorianus III, und diese wieder rascher als Frohberg und Logos. Auch die Gärungsenergie zeigt Verschiedenheiten. Im allgemeinen wurde das Gärungsmaximum erst bei bedeutender Abnahme der Vermehrungsenergie erreicht, und fiel das Ende der Gärung, wenn es nicht etwas früher erfolgte, mit dem Abtöten der Zellen zusammen. Ein Anwachsen der Inversion trat in allen Fällen, sobald keine Vermehrung und Gärung mehr stattfand, hervor. Deutlich war dies bei Hefe Frohberg sichtbar. Bei 1,565 mg Formaldehyd werden 5,16 mg Rohrzucker, bei 1,828 mg 21,6, bei 2,612 mg 157 mg Rohrzucker von einer Million Zellen invertiert. Bei Anwendung von größeren Aldehyddosen, als zur Abtötung der Zellen notwendig war, blieb bei 25° das Inversionsmaximum konstant. Formaldehyd hindert also bei 25° nicht die Invertionsausscheidung. Bei den Versuchen über den Einfluß des Formaldehyds auf die Generationsdauer waren die Kulturhefen ebenfalls widerstandsfähiger als die übrigen, und ist die Generationsdauer bei Behandlung mit geringen Formalinmengen sogar eine kleinere als ohne jede Behandlung. *H. Will.*

Alfred Röhling. Morphologische und physiologische Untersuchungen über einige Rassen des *Saccharomyces apiculatus*. (Inaugural-Dissertation Erlangen. Mai 1905.)

Verf. kommt zu folgenden Schlußfolgerungen. Die zugespitzten Hefen (*Saccharomyces apiculatus*) bilden bei der Gipsblockkultur Sporen, die in mit Traubenzucker versetztem Pferdemistauszug zur Keimung gebracht werden können. Die zugespitzten Hefen sind demnach echte *Saccharomyceten*. Das Alkoholbildungsvermögen der verschiedenen Rassen von *Saccharomyces apiculatus* kann durch Sauerstoffzufuhr bedeutend erhöht werden. Zugleich findet eine starke Zellvermehrung statt. Die untersuchten Rassen des *Sacch. apiculatus* sind gegen den Einfluß chemischer Stoffe sehr empfindlich; namentlich wirken schweflige Säure und Alkohol hemmend. Befinden sich in einer gärenden Flüssigkeit *Apiculatusrassen* und *Weinheferassen* anfangs in gleicher Menge, oder sind erstere in größerer Zahl vorhanden, so wird der Gärverlauf durch die *Apiculatusrassen* verlangsamt und das Gärprodukt durch die von ihnen erzeugten unangenehmen Bukettstoffe stark beeinflußt. War dagegen die *Weinhefe* von Anfang an in der Überzahl, so unterdrückt sie die *Apiculatusrassen*, und die Gärung verläuft rasch ohne Bildung unangenehmer Bukettstoffe und verhältnismäßig großer Mengen flüchtiger Säuren. *H. Will.*

Ed. Buchner und W. Antoni. Existiert ein Coenzym für die Zymase? (Zeitschr. physiol. Chem. 44, 136—154. 15./8. 1905. Berlin.)

Verf. haben die Versuche von *Harde* und *Young* (The Journ. of Physiology 32, Nr. 1) mit Preßsaft aus untergäriger Berliner Bierhefe wiederholt und gleichzeitig geprüft, wie weit die in der Versuchsanordnung begründeten Mängel, die Änderung der Zuckerkonzentration und des Alkohol-

gehaltes die Resultate zu beeinflussen vermögen. Zunächst wurde in völliger Übereinstimmung mit den Angaben der englischen Forscher festgestellt, daß beim Verdünnen von Preßsaft mit 1—8 Vol. Kochsaft bei Zusatz der gleichen Zuckermenge eine Steigerung der Gärkraft am ersten Tage bis auf das Doppelte, nach 4—7 Tagen Gärdaue als Gesamtwirkung auf das 3—5fache eintritt. Mit der Menge des zugesetzten Preßsaftes steigt auch die Dauer der Gärwirkung. Die Vergärung von Glukose und Rohrzucker wird durch Kochsaft in gleicher Weise beeinflußt.

Die Gegenwart von Phosphorsäure im Kochsaft und die mit steigendem Kochsaftzusatz sinkende Zucker- und Alkoholkonzentration sind wohl hauptsächlich die Ursache der Wirkung des Kochsaftes. Wahrscheinlich kommen auch organische Phosphorsäureverbindungen in Betracht. Ob man eine solche verhältnismäßig einfache Substanz, welche z. B. dem Lecithin nahestehen könnte, zweckmäßig als Coenzym bezeichnet, ist fraglich. Verf. haben noch den Einfluß des Mangansulfat, Aluminiumsulfat, Ferrosulfat und Kobaltsulfat ohne Erfolg geprüft, außerdem, ob die zellfreie Gärung durch Zusatz von Asparagin, Glykokoll, Harnstoff, Guanin, Pepton und verschiedene Albumosen gefördert wird. Nur bei Zusatz von 0,6% Harnstoff bzw. Glykokoll wurde eine kleine, kaum nennenswerte Erhöhung festgestellt. Ein durch Dialyse fast wirkungslos gewordener Saft wird durch Zufügen des eingedampften Dialysates oder von Kochsaft wieder wirksam. Ebenso kann die Gärwirkung der Acetonfällung aus Preßsaft durch Zusatz von Kochsaft wesentlich gesteigert werden. Die Gärkraft der Fällung durch 1 Vol. Aceton konnte durch Zusatz von Kochsaft auf das 3fache, die Gärkraft der Fällung durch 10 Vol. Aceton dagegen nur auf das 2 1/2fache gesteigert werden. Der Salzgehalt des Niederschlages steigt mit der Menge des angewandten Fällungsmittels. *H. Will.*

P. Lindner. Die Assimilierbarkeit der Selbstverdauungsprodukte der Bierhefe durch verschiedene Heferassen und Pilze. (Nach Versuchen von Rülke und H. Hoffmann. (Wochenschr. f. Brauerei 22, 528—530. 7./10. 1905. Berlin.)

Die Tatsache, daß die Hefen die Produkte der Selbstverdauung zum Aufbau neuer Generationen verwerten können, ist schon lange empirisch festgestellt. Die von Kutschér und Schenk gefundenen stickstoffhaltigen Selbstverdauungsprodukte sind: Leucin, Tyrosin, Ammoniak, Histidin, Arginin, Adenin, Hypoxanthin, Guanidin, Lysin, Cholin, Uracil, Glutaminsäure, Asparaginsäure und Tetramethylidiamin. Verf. hat eine größere Anzahl von Hefenarten daraufhin geprüft, welche von diesen Produkten assimiliert werden; außerdem wurden noch Asparaginsäure, Thymin, Kaliumnitrat und Ammoniumsulfat einbezogen, wobei die Beijerinck'sche auxanographische Methode in Anwendung kam. In der Hauptversuchsreihe trug Verf. die Hefen reihenweise mit einem sterilen Tuschpinsel auf eine möglichst gleichmäßige Schicht von Traubenzuckeragar auf. Die Hefeverdauungsprodukte wurden dem Agar erst kurz vor dem Erstarren zugesetzt. Am besten

werden jene von den luftliebenden, wenig oder gar nicht Gärung erregenden Pilzen assimiliert, weiterhin insbesondere von den Nachgärungshefen und der Kulturbierhefe selbst. Hefen, welche kräftige Gärungserreger sind und dementsprechend auch den Luftabschluß vertragen können, wie der als biertrübende Art bekannte *Sacch. turbidans*, sind verhältnismäßig gut befähigt, die Mehrzahl jener Stoffe zu assimilieren. *H. Will.*

Ed. Buchner und W. Antoni. *Weitere Versuche über die zellfreie Gärung.* (Zeitschr. physiol. Chem. 44. 206—228. 15./3. 1905. Berlin.)

Durch Einleiten von Sauerstoff bzw. Wasserstoff in Hefepreßsaft wird dessen Gärkraft nicht geschädigt. Alle Bemühungen, die Zymase von der Invertase zu trennen, scheiterten. Verff. haben außerdem die Angaben von Th. Bokorny (Chemiker-Ztg. 1903, 37, 1106) nachgeprüft, konnten aber bei gleicher Konzentration beider Zucker keine wesentlichen Unterschiede hinsichtlich der Vergärung zwischen Rohr- und Traubenzucker feststellen. Nimmt man dagegen solche Mengen, daß zwar der Rohrzucker, nicht aber der Traubenzucker ganz in Lösung geht, dann allerdings tritt, wie Bokorny beobachtet hat, mit Traubenzucker die Gärung rascher ein. In 66%iger Rohrzuckerlösung erfolgte mit Hefepreßsaft noch Invertierung.

Die Gärkraft der Dauerhefe wird durch Zerreiben meistens vorübergehend geschädigt, gleichgültig, ob die Dauerhefe nur mit reiner Zuckerslösung oder mit gezuckertem Hefepreßsaft, also einer Kolloidlösung übergossen wird.

Verff. haben im Anschluß an frühere Versuche die Einwirkung von Formaldehyd, Natriumfluorid, Chininchlorhydrat, Alkohol und Aceton auf die Gärkraft des Hefepreßsaftes geprüft. Durch Zugabe von 0,12% Formaldehyd betrug die Abnahme nur $1/5$, durch 0,24% $1/3$ — $3/5$. Natriumfluorid in Mengen von 0,5—2% ist außerordentlich schädigend für die Wirkung der Zymase. Zusatz von 0,05% Chininchlorhydrat verstärkt in Übereinstimmung mit den Angaben von O. Grigoriev in Beziehung auf Acetondauerhefe die Gärwirkung des Hefepreßsaftes. Die höheren Kohlensäurezahlen bei Zusatz von 0,5% des Salzes treten erst nach längerer Gärwirkung in die Erscheinung. Bei Zusatz von 1% ist das Maximum der günstigen Wirkung offenbar schon wieder überschritten. Neuere Versuche mit Zugabe von Äthylalkohol zu gärendem Preßsaft lassen die schrittweise Abnahme der Gärkraft mit steigendem Alkoholzusatz erkennen. Eine Begünstigung der Zymasewirkung durch 5% Äthylalkohol, wie sie O. Grigoriev beobachtet hat, konnte nicht nachgewiesen werden. Bei Zusatz von 10% bzw. 14% Alkohol geht die Gärwirkung auf $1/2$ bzw. $1/4$ — $1/5$ herab, bleibt aber immerhin noch deutlich nachweisbar.

Aceton wirkt auf den Preßsaft schädlicher als Alkohol. *H. Will.*

J. Effront. *Über das Kolophoniumgärverfahren* (Moniteur Scient. Quensville.) 721—722. Oktoberheft 1905.

Verf. führt die Erscheinung, daß trotz großer Hefengabe in Maischen eine starke Entwicklung infizierender Bakterien: Milchsäure-, Essigsäure- und

Buttersäurebakterien stattfinden kann, auf verschiedene spezifische Gewichte der Hefenzellen einerseits und der Bakterien andererseits zurück, so daß, ganz besonders leicht in klaren Maischen, wie Rüben- und Melassemaischen eine Sonderung der Mikroorganismen nach ihren spezifischen Gewichten eintritt, und infolgedessen die leichten, nach oben gehenden Bakterien in ihrer Entwicklung nicht von der schweren, nach unten gehenden Hefe gehemmt werden können. Zum Beweis dieser Ansicht stellte Verf. einen 2 m hohen, zu $3/4$ mit Melassemaische gefüllten Bottich mit einem Gemenge von Hefe mit Milchsäurepilzen, auf 100 Hefezellen ca. 5 Milchsäurestäbchen, zur Gärung an. In Proben aus verschiedenen Schichthöhen des Bottichs zeigte bei der Zählung unterm Mikroskop jede Probe ein anderes Verhältnis zwischen Hefe und Milchsäurestäbchen, am Boden kamen auf 100 Hefezellen kaum 1—3 Stäbchen, in den oberen Partien dagegen auf dieselbe Hefenzahl 400—450 Stäbchen. Diese, die Reinheit der Gärung gefährdende Trennung der verschiedenartigen Mikroorganismen soll Verf.'s Kolophoniumverfahren hindern: zu je 1 hl der Maische werden 20—30 g alkalische Kolophoniumlösung gegeben, diese Lösung erzeugt in der Maische zunächst einen außerordentlich feinen Niederschlag, der nach einiger Zeit zusammenballt und sich in Flocken absetzt. Ohne im eigentlichen Sinne antiseptisch zu wirken, verhindert dieser Zusatz eine Bakterienentwicklung; indem sich der Niederschlag in verhältnismäßig stärkerem Maße auf den Bakterien absetzt, macht er diese spezifisch schwerer, so daß sie sich nicht von der Hefe zu trennen vermögen und infolgedessen keinen für ihre Entwicklung günstigen Boden finden. Die Vorteile des Verfahrens für die Melasse-Spiritusfabrikation, nach welchem, wie Verf. angibt, in Frankreich bereits 90% des Melassespiritus gewonnen werden, liegen darin, daß die Sterilisierung der Maischen durch Hitze überflüssig wird, daß der Zusatz von Schwefelsäure so weit reduziert werden kann, als zur Neutralisation der Melasse nötig ist, so daß die Ausbeute an Pottasche gesteigert wird, und schließlich, daß die Hefengabe auf die Hälfte herabgesetzt werden kann. *Mohr.*

Frederik T. Bioletti. *Die Fabrikation trockener Weine in heißen Ländern.* (Bulletin Nr. 167, California Agricultural Experiment Station. April. 1905.)

Verf. hat im Auftrage der University of California einige der hauptsächlichen Weinregionen in Europa und Algier besucht, auch eine Anzahl von Lehranstalten (Geisenheim a. Rh.) und Versuchsstationen, um die bei der Fabrikation von trockenen Weinen angewandten Methoden kennen zu lernen. Das kalifornische Fabrikat läßt sich auf zweierlei Art verbessern, nämlich 1. durch Verbesserung des Charakters des Rohmaterials und zwar 1. durch Auswahl geeigneter Traubensorten; 2. durch zweckmäßige Kulturmethoden; 3. richtige Zeit der Einreifung; 4. vollkommenere Verwertung der in den Trauben enthaltenen Stoffe; 5. Zusatz von Stoffen, die in den Trauben in nicht genügender Menge vorhanden sind; und 6. Zusatz von Stoffen, die normalerweise in Trauben nicht vorhanden sind; — B. durch Regulierung der Gärung und zwar I.,

durch Veränderung der Temperatur I. mittels physikalischer Abkühlung; 2. mittels chemischen Abkühlung; 3. durch Verschiebung der Gärung bis zum Winter; 4. durch Gärung an einem kühlen Ort; II. durch Regulierung der Gärstoffe und zwar 1. durch physikalische Sterilisierung; 2. durch chemische Sterilisierung und 3. durch Verwendung von reiner und ausgewählter Hefe. — Die zweckmäßigste Methode besteht nach dem Verf. 1. in dem Erwärmern der zerstampften Trauben auf eine genügend hohe Temperatur und für eine genügend lange Zeit, um die nötige Menge Farbstoff, Tannin und andere Stoffe zu extrahieren; 2. in sofortiger Abscheidung des Mostes und Abkühlung auf 85° F. und 3. in sofortiger Vergärung des Mostes bei einer Temperatur von nicht über 90° F. Die 66 Seiten lange Arbeit ist mit wohlgetroffenen Abbildungen reich illustriert. D.

P. Kulisch. Denkschrift, betreffend die Zusammensetzung und Beurteilung der Portugieserweine im Sinne der Bekanntmachung des Herrn Reichskanzlers vom 2. Juli 1901; aufgestellt in der Kaiserlichen Versuchsstation Kolmar i. Els. (Das Weinblatt 1905, 412—413, 424—428. Kolmar i. Els.)

Verf. stellt die Analysen von 20 Portugieserweinen und von 32 Gemischen mit Portugieser zusammen, um zu zeigen, daß die Voraussetzung, von welcher die Bekanntmachung vom 2. Juli 1901 hinsichtlich der Portugieserweine, ausging, unrichtig ist. Die Rotweine weisen im Naturzustand Extrakt- und Mineralstoffgehalte auf, welche im allgemeinen erheblich über den in der Bundesratsverordnung vom 2. Juli 1901 festgestellten Grenzzahlen liegen, wie aus der Gegenüberstellung der beobachteten Mindestgehalte und jetzt geltenden Grenzzahlen für Rotweine hervorgeht:

	nach Abzug Extrakt der Gesamt- säure	nach Abzug der nicht flücht. Säure	Mineral- stoffe	
Grenzzahl ..	1,700	1,200	1,300	0,160
Beobachteter Mindestgehalt	2,091	1,460	1,520	0,230

Auch sämtliche ausdrücklich als Weißweine aus Portugieser bezeichneten Proben entsprechen noch den Grenzzahlen für gezuckerte Weine. Alle Weine, welche aus einer Mischung von Portugiesertrauben mit Weißweintrauben gewonnen und als Weißwein dargestellt sind, genügen den für Weißwein aufgestellten Grenzzahlen, teilweise haben sie sogar recht hohe Extraktgehalte. Die als Rotweine ausgeführten Gemische lassen im allgemeinen auch durchaus nicht einen extrakterniedrigenden Einfluß der Portugiesertraube hervortreten. Aus dem gesamten Zahlenmaterial ergibt sich der Schluß, daß auf Grund der amtlichen Weinstatistik sich eine Sonderstellung der Portugieserweine mit bezug auf die jetzt geltenden Grenzzahlen für Rotweine nicht rechtfertigen läßt. H. Will.

Fr. Fuhrmann. Morphologisch-biologische Untersuchungen über ein neues Essigsäure bildendes Bakterium. (Centralbl. Bakt. II. Abt., 15, 377—379. 3./11. [1905]. Graz.)

Diese Äthylalkohol zu Essigsäure umwandelnde Bakterienart, *Acetobacter plicatum* benannt, wurde aus einer dem Fasse steril entnommenen Weinprobe reingezüchtet. Sie bildet Stäbchen von 1,4—1,6 μ

Länge und 0,4—0,6 μ Breite. Eine Peptonisierung der Gelatine findet nicht statt. Auf der schief erstarren Wein- oder Fleischwassergelatine bildet das Bakterium nach einigen Tagen eine zusammenhängende, zart weißgelb gefärbte Auflagerung mit zierlicher, quer zum Impfstrich verlaufender Faltenbildung. Das Wachstum auf Biergelatine ist ähnlich, nur hat die Auflagerung eine mehr schleimige Beschaffenheit. Nach längerer Zeit nehmen Biergelatinkulturen eine rötliche Farbe an. Bei Anwesenheit von Alkohol wird in neutralen Nährgelatinen keine Säure gebildet. Das Temperaturoptimum liegt bei 28—30°. Die Kahmhaut gibt weder mit Jodlösungen Blaufärbung, noch die Zellulosereaktion. Nur auf alkoholfreiem Bier begünstigt ein Zusatz von Rohr- oder Traubenzucker die Kahmhautbildung, während in alkoholhaltigem letzterer die Zooglöabildung ungünstig beeinflußt. Ein Schwärzm stadium wurde nicht beobachtet. Sporenbildung scheint vorhanden zu sein. *Acetobacter plicatum* gedeiht in Wein bei einem Alkoholgehalt von 11 Gewichtsprozenten, in Bier bei einem Gehalt von 9,5 Gewichtsprozenten, wenn die Züchtungstemperatur 25° nicht oder nur unbedeutend überschreitet und nicht unter 22° liegt. Im allgemeinen verlangt das Bakterium zum optimalen Wachstum auf viel Alkohol enthaltendem Wein und Bier eine niedere Temperatur (um 25°), während es auf alkoholarmen Substraten bei höherer Temperatur am besten gedeiht. H. Will.

F. Schardinger. *Bacillus macerans*, ein Aceton bildender Rottebazillus. (Centralbl. Bakteriol. II. Abt. 14, 772—787. 29./7. 1905. Wien.)

Verf. fand den Bazillus zunächst als zufällige Verunreinigung eines hauptsächlich aus Kartoffelbrei bestehenden Nährgemisches, später auch in mit gerottetem Flachs vermischt Schlamme und Flachsröstgruben. Im Schwärzm stadium stellt der Bazillus schlank, lebhaft bewegliche Stäbchen von 4—6 : 0,8—1 μ dar. Die hervorragendsten Eigenschaften dieses Bazillus sind ein ganz bedeutendes Auflösungsvermögen pflanzlicher Zellverbände und die Fähigkeit, Kohlehydrate unter Bildung von Aceton zu vergären. Hoher Säuregehalt verhindert oder verzögert zum mindesten den Vorgang der Verrottung. Einige im Kleinen vorgenommene Versuche der Gewinnung von Kartoffelstärke auf dem Weg der Verrottung fielen nicht ungünstig aus.

Vergorene Kartoffeln ergaben 6,9, Pflaumen 6,4 Gewichtsprozent Aceton, und sind jedenfalls Kohlehydrate die Quelle desselben. In keinem Falle wurde Milchsäure oder Bernsteinsäure vorgefunden, dagegen Essig- und Ameisensäure und zwar von letzterer bedeutend mehr als von ersterer. H. Will.

C. Wehner. Untersuchungen über Sauerkrautgärung. (Centralbl. Bakteriol. II. Abt. 14, 682 bis 713, 781—800. 8./7. 1905. Hannover.)

Das aus dem Weißkohl hergestellte saure Kraut ist im wesentlichen das Produkt eines zweierlei leistenden mikrobiologischen Prozesses: Zerstörung leicht zersetzlicher Brühenbestandteile und Erzeugung sowohl regulierend auf den Vorgang wie konservierend auf das Erzeugnis wirkender Milchsäure. Die Sauerkrautgärung spielt sich lediglich im austretenden Weißkohlsaft unter Einwirkung der den

Blättern anhaftenden Organismen ab. Sie wird ganz allgemein durch solche Momente eingeleitet, welche den Austritt des Saftes zur Folge haben. Abtöten des Blattes wirkt jederzeit in diesem Sinne, speziell kann das durch Einwirkung gewisser Salze erzielt werden. Obenan steht das Kochsalz. Ein sehr hygroskopisches Salz wirkt nicht besser; in Frage kommt allein das osmotische Vermögen desselben. Nur völlige Bedeckung des Krautes von der Brühe schützt gegen unreine Gärung. Der Zellsaft des Kohles geht mit fast absoluter Sicherheit in milchsäure Gärung über. Auf den Verlauf der Milchsäuregärung wie auf die milchsäurezersetzende Wirkung der Kahmvegetation hat das Kochsalz keinen nachweislichen Einfluß, bewirkt auch keine längere Haltbarkeit des Krautes. Die Gärung ist eine Wirkung bestimmter Bakterien und Hefen; erstere bewirken die Säuerung, letztere die gleichzeitige Gasentbindung (Alkoholgärung). Die hauptsächlichste Säuerungsbakterie war in allen beobachteten Fällen ein unbewegliches, nicht gasbildendes Bakterium, anscheinend das B. Güntheri Lehm. et Neum. oder doch eine demselben sehr nahstehende Form. Die Hefen sind verschiedener Art und untergärig. Sie werden einstweilen als *Saccharomyces Brassicae* I—III bezeichnet. Die Kahmhaut (Oidium oder Hefen) zerstört die gebildete Milchsäure wieder; Zusatz von neuer Milchsäure (1%) erleidet dieselbe Zersetzung. Die Kahmhautpilze (Reinkulturen) verzehren Milchsäure (1%) ohne Schwierigkeit.

H. Will.

C. Wehmer. Versuche über Mucorineengärung.

H. Versuche mit *Mucor javanicus*. (Centralbl. Bakteriol. II. 15, 8—19. 2./8. 1905. Hannover.)

Mucor javanicus wirkt ungleich energischer als *M. racemosus*; schon weit unter seinem wesentlich höher liegenden Optimum erregt er lebhaftere Gärungsscheinungen als dieser und erzeugt in gleicher Zeit ungefähr das Doppelte an Alkohol, auch greift er die konzentrierte Würze von 15—16% Bllg. ohne Schwierigkeit an und zersetzt unter günstigen Umständen die Würzebestandteile bis auf wenige Prozente. Die durchschnittlich erzeugte Alkoholmenge in Würze bei 20° beträgt 5%. Bei der Zuckerzersetzung entstehen außerdem geringe Mengen von nichtflüchtiger Säure. Die Alkoholgärung ist auch hier nicht Folge von Luftmangel; sie geht vor sich, gleichgültig, ob der Pilz als Mycel oder als Kugelhefe wächst. Der entstandene Alkohol wird auch bei Gegenwart von Sauerstoff allem Anschein nach kaum von dem Pilz angegriffen.

H. Will.

Kombinationsverfahren zur Abscheidung des Vor- und Nachlaufs bei der periodischen und kontinuierlichen Destillation und Rektifikation von Spiritus. (Nr. 165 148. Kl. 6b. Vom 22./4. 1904 ab. Otto Pampf in Halle a. S.)

Patentspruch: Kombinationsverfahren zur Abscheidung des Vor- und Nachlaufs bei der periodischen und kontinuierlichen Destillation und Rektifikation von Spiritus, dadurch gekennzeichnet, daß man in den Dampfraum der Destillations- oder Rektifikationskolonne an derjenigen Stelle, an der sich die Nachlaufprodukte (Fuselöl) in flüssigem, unaufgelöstem Zustande niederzuschlagen und an-

zusammeln beginnen (d. i. an der Grenzschicht der Löslichkeit und Unlöslichkeit des Fuselöls), Wasserdampf einführt, an bzw. unmittelbar über dieser Stelle die von den Wasserdämpfen aufgenommenen Nachlaufprodukte aus der Kolonne ab- und in die Heizkammer des zum Austreiben des Vorlaufs aus dem Kondensat der Spiritusdämpfe dienenden Verdampfers einleitet, in welcher die Dämpfe in eine an Nachlauf arme Flüssigkeit und in an Nachlauf reiche Dämpfe zerlegt werden, worauf aus letzterem das Fuselöl in konz. Zustande in bekannter Weise gewonnen werden kann. —

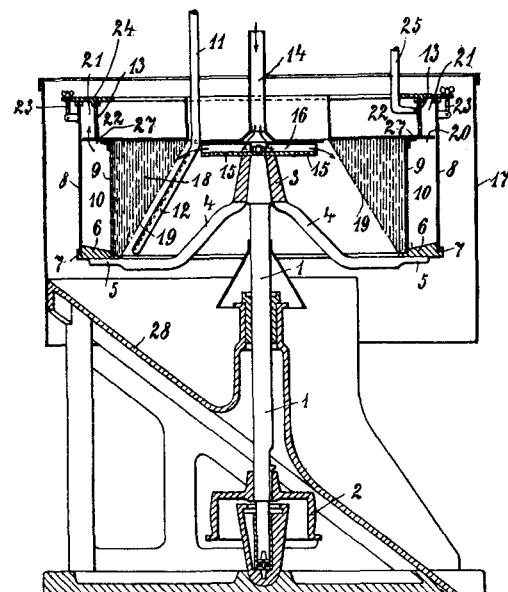
In der Patentschrift ist eine zur Ausführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung eingehend beschrieben.

Karsten.

Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von

Würze aus Maische mittels Schleuderns. (Nr. 165 002. Kl. 6b. Vom 24./1. 1904 ab. Max Gütter in Chemnitz und Richard Baege in Ehrenberg b. Altenburg i. S.-A.)

Patentspruch: 1. Verfahren zur Gewinnung von Würze aus Maische mittels Schleuderns, dadurch



Filterpresse ist ebenfalls viel Zeit erforderlich, außerdem muß hoher Druck angewendet werden. Bei den vorliegenden Verfahren dagegen bildet sich aus den Trebern der Körper 18, dessen Stärke von oben nach unten abnimmt, so daß die aus der Verteilungsvorrichtung eintretende Maische, indem sie sich auf der inneren konischen Fläche nach unten bewegt, mit immer dünneren Treberschichten in Berührung kommt. Hierdurch wird die Läuterung in kurzer Zeit und mit besserer Ausbeute erzielt, ohne daß die Beschaffenheit der Würze leidet.

Karsten.

Lockermittel für das Abläutern von Maische im Gärungsgewerbe. (Nr. 163 801. Kl. 6b. Vom 14./I. 1905 ab. David Ernst in München.)

Patentanspruch: Die Benutzung der Fäden (des Bartes) von Maiskolben als Lockermittel für das Abläutern von Maische im Gärungsgewerbe. —

Bei der Spiritus- und Preßhefefabrikation können die Fäden von Maiskolben an Stelle der bisher benutzten Malzkeime, Haferschalen, Häcksel, Kaff usw. mit Vorteil benutzt werden, da sie einerseits sehr billig sind, dann aber auch infolge ihrer langen Fadenform ein rasches Abläutern der Würze aus dem Maischgut ermöglichen. Die Fäden sind auch im trockenen Zustande haltbar, sie zerbröckeln nicht; ihre kleinsten Teile behalten mindestens eine Länge von 3—4 cm. Auch lassen sich die Fäden leicht von Staub usw. vor der Benutzung reinigen.

Wiegand.

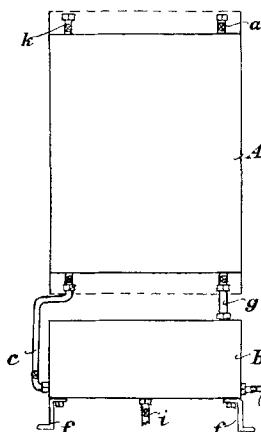
Verfahren zum Pasteurisieren von Bier im Transportfaß. (Nr. 163 551. Kl. 6d. Vom 2./9. 1904 ab. Hugo Gronwald in Berlin und Stanz und Emaillierwerke, vorm. Carl Thiel & Söhne, A.-G. in Lübeck.)

Patentanspruch: Verfahren zum Pasteurisieren von Bier im Transportfaß, dadurch gekennzeichnet, daß

die dessen Fassungsraum genau entsprechende Menge Bier auf zwei zusammenhängende, übereinander liegende Behälter (Vorlage B und Transportfaß A) derart verteilt wird, daß das Bier die Vorlage vollständig und das Transportfaß teilweise füllt, worauf das Bier in beiden Behältern (B und A) gleich pasteurisiert, nach seiner Abkühlung mit der bei seiner Erwärmung entwichenen Kohlensäure durch

Schütteln wieder vereinigt und schließlich bei geeigneter Stellung der Gefäße und nach dem Öffnen eines den Druck zwischen ihnen ausgleichenden Rohres (c) der Inhalt der Vorlage in das Transportfaß mittels eines besonderen Rohres (g) sich entleert und das Faß gänzlich gefüllt wird. —

Nach dem Pasteurisieren und Schütteln wird der gesamte Apparat so umgedreht, daß die Vorlage b oben und das Transportfaß a unten steht. Das Wesentliche bei der Erfindung ist die Möglichkeit,



die aus dem Bier beim Pasteurisieren aus Vorlage und Faß entweichende Kohlensäure innerhalb des Fasses zu sammeln und sie nach dem Pasteurisieren dem Bier ohne Verlust wieder zuführen zu können. Außerdem wird ermöglicht, das Transportfaß gänzlich füllen zu können.

Wiegand.

Verfahren zum Konzentrieren von Lösungen, insbesondere von Bier und Wein durch Gefrierlassen. (Nr. 164 499. Kl. 6d. Vom 30./5. 1903 ab. Eudo Monti in Turin. Zusatz zum Patent 163 101 vom 23./11. 1902; s. diese Z. 18, 1905. [1905].)

Patentanspruch: Aufführungsform des durch Patent 163 101 geschützten Verfahrens zum Konzentrieren von Lösungen, insbesondere von Bier und Wein, durch Gefrierlassen, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der oder den ersten Verdrängungsoperationen den oberen Teil der Eiskristallmasse durch Wärmezufuhr zum Schmelzen bringt, um auf diese Weise systematisch und in einzelnen Fraktionen die immer verdünnter werdenden Lösungen zu erhalten, welche zur Verdrängung der löslichen Bestandteile bei den folgenden Operationen notwendig sind. —

Gegenstand vorliegender Erfindung besteht darin, daß bei den bei den ersten Verdrängungsapparaten nach dem Verfahren des D. R. P. 163 101, bei denen man noch nicht über die notwendige Menge verdünnter Verdrängungsflüssigkeit von den vorhergehenden Operationen verfügt, die Verdrängung dadurch bewirkt wird, daß man den Zylinder, in dem die Verdrängung vor sich gehen soll, nur in seinem unteren Teil gegen Wärme isoliert und das Eis in seinem oberen Teil durch Erwärmung langsam zum Schmelzen bringt.

Wiegand.

II. 15. Zellulose, Faser- und Spinnstoffe

(Papier, Zelluloid, Kunstseide).

Ferdinand Ulzer. Mitteilungen aus der Versuchsanstalt für chemische Gewerbe. (Mitt. d. K. K. Technol. Gew.-Mus. 15, 219—243. Wien.)

Die Inanspruchnahme der Versuchsanstalt seitens der verschiedenen Gewerbe war im Betriebsjahre eine gestiegerte, insbesondere konnte auf dem Gebiete der Wasseruntersuchung, der Fette, Mineralöle, Anstrichfarben und der Brennmaterialien eine nennenswerte Steigerung der Untersuchungstätigkeit konstatiert werden. Verf. teilt einige teils durch ihre Provenienz, teils durch die Zusammensetzung interessante Prüfungsergebnisse mit. Erwähnt sei das Resultat eines Patentgutachtens, welches entscheiden sollte, ob der Acetylierungsprozeß von Hydrozellulose Phosphorsäure als Kondensationsmittel gegenüber der Anwendung von Schwefelsäure bei der Acetylierung einen technischen Fortschritt bedeute. Es wurde konstatiert, daß das Phosphorsäureverfahren einen Fortschritt bedeute, indem man 1. ohne Kühlvorrichtung arbeiten könne; 2. der Reaktionsverlauf ruhiger und gleichmäßiger ist, wodurch die Zeit der Beaufsichtigung des Prozesses eine kürzere ist; 3. die Erzeugungszeit eine kürzere ist; 4. die Chloroformlösung des nach dem Phosphorsäureverfahren hergestellten Produktes eine höhere

Viskosität besitzt als die des nach dem Schwefelsäureverfahren hergestellten Produktes. Wiesler.

W. Schellens. Über das Verhalten von pflanzlichen und tierischen Textilstoffen zu Metallsalzlösungen. (Mitteilung aus d. Pharm. Inst. d. Univ. Straßburg. Ar. d. Pharmacie 243, 617—627. 28./11. [17./10.] 1905. Straßburg.)

Verf. studierte die Einwirkung verschiedener Fasern — Baumwollfaser, Filtrerpapier, Fruchthaare von Eriodendron anfractuosum, Jute, tierische Wolle und verschiedene Sorten von Seide — auf wässrige und alkoholische Eisenchloridlösung, Eisenacetatlösung, die Lösungen verschiedener Quecksilbersalze, und auf Bleinitrat-, Kaliumbichromat, $1/10\text{-n}$. Jod- und Kaliumnitratlösung. Das Fixierungsvermögen der einzelnen Fasersorten ist selbst bei ein und derselben Lösung verschieden. Ferner wird aus verdünnten Eisenchloridlösungen relativ mehr als aus konz., jedenfalls infolge einer weiter fortgeschrittenen Dissoziation des ersteren, fixiert. Alkohol steigert hierbei das Fixierungsvermögen der Faser. Aus Sublimatlösungen werden größere Mengen als aus wässriger Eisenchloridlösung, am meisten aber aus Quecksilberacetatlösungen, fixiert. Die Fasern von Eriodendron, Seide und Wolle fixieren reichlich Bleinitrat, Watte und Papier dagegen kaum nachweisbare Spuren. Besonders reichlich nimmt Wolle Jod auf, nämlich 7,62%, und wiederum ist es letztere, die stark reduzierend auf Kaliumnitratlösungen einwirkt, in einer 0,1% KNO_3 -Lösung wurden innerhalb 8—14 Tagen 56,1% des vorhandenen Nitrats zu Nitrit reduziert, während Papierfaser nahezu unwirksam ist.

Fritzsche.

Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide. (D. R. P. 168 830. Vom 21./6. 1904. La Société Générale de la Soie artificielle Linkmeyer, Brüssel.)

Patentanspruch: Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide, dadurch gekennzeichnet, daß eine gegen den oberen Boden eines Behälters abgedichtete Düse mit einer Bohrung im unteren Boden desselben eine kegelförmige Ringdüse bildet, so daß das aus dieser letzteren unter Druck ausströmende Fällungsmittel den Spinnfaden in röhrenförmigem Strahle umhüllt, trägt und dabei seine Erstarrung in an sich bekannter Weise herbeiführt. Cl.

Vorrichtung zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel der Nitrozellulose für Maschinen zum Spinnen von Kollodiumseide. (Nr. 165 331. Kl. 29b. Vom 23./4. 1904 ab. J. M. A. Dennis in Reims [Frankr.].)

Aus den Patentansprüchen: Vorrichtung zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel der Nitrozellulose für Maschinen zum Spinnen von Kollodiumseide, dadurch gekennzeichnet, daß die Spinnformen bzw. Preßdüsen in die Leitung einer einem geschlossenen Kreislauf unterworfenen, auf erhöhter Temperatur gehaltenen Flüssigkeit münden, derart, daß einerseits unter vollständigem Luftabschluß der Ätherdampf hinter den Preßdüsen in einen Sammelbehälter tritt, aus dem er mittels selbsttätig spielenden Ventiles in einen Kondensator gelangt, der mit einem oder mehreren Gefäßen zum Ablassen des Kondensates und einer selbsttätig gesteuerten Luftpumpe verbunden ist, und andererseits der Alkohol in der

kreisenden Flüssigkeit absorbiert wird, um nach genügender Anreicherung aus dieser später abdestilliert zu werden, wobei in bekannter Weise durch Wahl einer denitrierenden Flüssigkeit für den Kreislauf in der Maschine außer der Wiedergewinnung der Lösungsmittel auch die Denitrierung des Ge- spinstes erfolgen kann.

Der zweite Anspruch bezieht sich auf die besondere in der Patentschrift beschriebene und abgebildete Form der Vorrichtung. Durch die Anwendung einer Flüssigkeit von hoher Temperatur und den verhältnismäßig langen Aufenthalt des Fadens in dem Flüssigkeitsbade wird die vollständige Wiedergewinnung unter gleichzeitiger Denitrierung besser gesichert als bei den bisher üblichen Vorrichtungen und Verfahren. Wegen der Einzelheiten muß auf die sehr ausführliche Patentschrift verwiesen werden.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung undurchsichtiger Kolloidum- oder Zelluloidschichten. (Nr. 161 213. Kl. 22g. Vom 5./12. 1903 ab. A. G. für A n i l i n - F a b r i k a t i o n in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung zusammenhängender undurchsichtiger Schichten mittels Kolloidum oder Zelluloid, dadurch gekennzeichnet, daß man auf geeigneten Unterlagen Lösungen von Kolloidum oder Zelluloid in solchen Lösungsmitteln bzw. Gemischen derselben zur Verdunstung bringt, welche entweder bei der durch die Verdunstung bewirkten Abkühlung oder aber infolge teilweiser Verflüchtigung die Kolloidumwolle nicht mehr in Lösung zu halten vermögen.

Das Verfahren beruht auf einer Ausscheidung der Kolloidumwolle vor vollständiger Verdunstung des Lösungsmittels. Die Lösung sind entweder solche, bei denen die Ausscheidung infolge Abkühlung bei Verdunstung eines Teiles des Lösungsmittels geschieht, oder solche, bei denen die gleiche Wirkung durch schnelleres Verdunsten eines von mehreren gleichzeitig benutzten Lösungsmitteln eintritt. Zur Herstellung gefärbter Schichten können Farbstoffe zugesetzt werden. Beim Auftragen auf gefärbte Unterlagen können durch Behandlung mit Lösungsmitteln an einzelnen Stellen Schriftzüge oder Muster erhalten werden. Das Verfahren eignet sich zur Herstellung von Einwickelstreifen für photographische Filme, von sog. Barytierungsschichten für Gelatineemulsionspapiere, zum Überziehen von verschiedenen Stoffen und zur Herstellung von Zellulidgegenständen. Karsten.

Verfahren zur Herstellung von Zelluloselösungen durch Verwendung von Alkylaminen. (Franz. Pat. Nr. 357 171. Vom 24./8. 1905. E. M. F r i e d r i c h , Brüssel.)

Anstatt der bisher zur Herstellung künstlicher Fäden aus Zelluloselösungen verwendeten Kupferoxydammioniaklösungen sollen Kupferoxydalkylaminlösungen Verwendung finden. Als Beispiel wird angegeben: 320 g gut gereinigte Zellulose werden mit heißem Wasser angefeuchtet, abgepreßt und dann in 3400 ccm Natronlauge von 30° Bé. eingetragen. Nach beendeter Mercerisation sollen nun 250 g Kupfersulfat zugesetzt und das Wasser, welches Natriumsulfat in Lösung enthält, abfiltriert werden. Die Masse wird abgepreßt und fein verrieben und dann derselben unter Vermeidung von Temperatur-

erhöhung eine 33%ige wässrige Monomethylaminlösung zugesetzt. Zuerst gelatiniert die Masse und geht später glatt in Lösung. An Stelle des Monomethylamins können auch andere Alkylamine, die lösliche Verbindungen mit Kupferoxyd bilden, verwendet werden. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen.
(Nr. 162 239. Kl. 39b. Vom 30.4. 1902 ab.)

Dr. Zühl & Eisenmann in Berlin.)

Patentsprache: 1. Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen, dadurch gekennzeichnet, daß man Nitrozellulose mit Acetylzellulose bzw. mit anderen Zelluloseestern organischer Säuren und mit Kampfer bzw.

2. Eine Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Nitrozellulose mit anderen Zelluloseestern organischer Säuren in gemeinsamen leicht flüssigen Lösungsmitteln löst und die Lösung verdunstet. —

Um die Brennbarkeit von Zelluloid stark zu verringern, wird ein Teil der Nitrozellulose ersetzt. Im übrigen kann man mit den Mischungen ganz so verfahren, wie dies bei Zelluloidmassen üblich ist, insbesondere auch Zusätze von Kampfer, Harzen, Fetten, Ölen, Kasein usw. beimengen. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung von Fäden und Films aus Viskose. (Belgisches Patent Nr. 186 556. Vom 15.9. 1905. Serge Pissarev, St. Petersburg.)

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß zum Unlöslichmachen der Viskose die Salze organischer Basen wie Anilin, Naphthylamin oder Pyridin verwendet werden. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden für Seide, Haare und Gewebe. (Belg. Patent 185 997. Franz. Patent 356 404. Vom 25.7. 1905. Fr. Todenhausen, Dessau.)

Patentspruch: 1. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden zu Haaren und Geweben aus Kasein, dadurch gekennzeichnet, daß Kasein jeder Art in beliebiger Weise in Lösung gebracht und aus dieser in Form mehr oder weniger dünner Fäden gefällt wird.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß das Kasein in alkalischen Flüssigkeiten gelöst und durch Säuren in Form von Fäden gefällt wird.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß das Kasein in reiner konzentrierter Säure oder in einer konzentrierten Salzlösung gelöst und durch Wasser oder durch wässrige Chemikalien gefällt wird.

4. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß Kasein mit Glycerin und geringen Mengen Wasser in Lösung gebracht und heiß in ein alkoholisches Bad gepreßt wird.

II. 17. Farbenchemie.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen aus 2.6-Dioxynaphthalin. (Nr. 164 317. Kl. 22a. Vom 3.8. 1902 ab. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung beizen-

färbender Monoazofarbstoffe für Wolle, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivate mit 2.6-Dioxynaphthalin vereinigt. —

Die Farbstoffe ergeben beim Nachchromieren ebenso licht-, wasch-, walk- und pottingechte schwarze Färbungen wie die aus 1.5-Dioxynaphthalin (Patent 157 786), was insofern überraschend ist, als die Farbstoffe aus 2.7-Dioxynaphthalin nur violette bis bordeauxfarbige Töne ergeben, die zudem vollkommen pottinguecht sind. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen aus 1.7-Dioxynaphthalin. (Nr. 164 318. Kl. 22a. Vom 3.8. 1902 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivate mit 1.7-Dioxynaphthalin vereinigt. —

Die Farbstoffe ergeben beim Nachchromieren ebenso licht-, wasch-, walk- und pottingechte schwarze Färbungen wie die aus 1.5-Dioxynaphthalin (Patent 157 786),¹ was insofern überraschend ist, als die Farbstoffe aus 2.7-Dioxynaphthalin nur violette bis bordeauxfarbige Töne ergeben, die zudem vollkommen pottinguecht sind. *Karsten.*

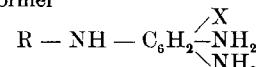
Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen aus 1.7-Amidonaphtol. (Nr. 164 319. Kl. 22a. Vom 8.8. 1902 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Baysr & Co. in Elberfeld.)

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivate in alkalischer Lösung mit 1.7-Amidonaphtol vereinigt. —

Die Farbstoffe ergeben beim Nachchromieren ebenso echte, insbesondere pottingechte, schwarze Farblacke wie die aus Dioxynaphthalinen nach Patent 157 786¹) und 164 317 (s. obenst, Ref.) erhaltenen, was insofern überraschend ist, als die analogen Farbstoffe aus 2.7-Amidonaphtol (französ. Pat. 300 011) beim Nachchromieren nur ein ganz pottinguechtes Violett liefern. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung brauner, nachchromierbarer Monoazofarbstoffe. (Nr. 163 645. Kl. 22a. Vom 5.11. 1904 ab. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel in Basel.)

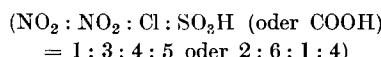
Patentspruch: Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren, braunen Monoazofarbstoffen für Wolle, darin bestehend, daß man Derivate des 1:2:4- bzw. 1:2:6-Triamidobenzols der allgemeinen Formel



(wobei R ein Radikal der Benzol- oder Naphtalinreihe und X = Wasserstoff, SO₃H oder COOH bedeutet), wie solche durch Kondensation von Basen der Benzol- und Naphtalinreihe bzw. deren Sulfosäuren oder Carbonsäuren mit 1:2:4-Chlordi-

¹⁾ s. diese Z. 18, 549 (1905).

nitrobenzol oder Dinitrochlorbenzolsulfosäure bzw. -carbonsäure



und nachfolgende Reduktion erhalten werden, mit o-Diazophenolderivaten kombiniert. —

Triamidoderivate des Benzols haben für die Darstellung brauner nachchromierbarer Monoazofarbstoffe bisher noch keine Verwendung gefunden. Die vorliegenden Derivate ergeben Produkte, die gegenüber den analogen Farbstoffen aus m-Diaminen bei gleicher Walk- und Lichtechnik erheblich bessere Kupferechtheit besitzen. Die Herstellung der Kondensationsprodukte geschieht nach üblichen Methoden. Die Kombination mit den üblichen Diazophenolen geschieht teils in mineralsaurer, teils in essigsaurer oder soda-alkalischer Lösung. In der Patentschrift ist eine große Reihe von Kombinationen näher beschrieben.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle.

(Nr. 165 502. Kl. 22a. Vom 30.11. 1904 ab. B a d i s c h e A n i l i n - & S o d a - F a b r i k in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle, darin bestehend, daß man 2,6-Diamido-1-chlorbenzol-4-sulfosäure mit den Diazoverbindungen der Benzol- und Naphtalinreihe kombiniert. —

Die Farbstoffe liefern auf Wolle im sauren Bade klare, reingelbe bis rotgelbe Töne von lebhaftem Überschein und guter Säureechtheit. Das Farbbad wird vollständig ausgenutzt, und die Farbstoffe egalisieren gut. Diese Eigenschaften stehen im Gegensatz zu denen anderer Farbstoffe, die als Endkomponente Diamine enthalten, und die meist unbrauchbar sind, trübe Töne liefern und aus dem Färbebad nicht vollständig ausgezogen werden. Dies trifft auch auf die Kombinationen mit der isomeren 2,4-Diamido-1-chlorbenzol-6-sulfosäure zu, die sich zudem nicht aussalzen lassen. Karsten.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Die Gestaltung des Außenhandels im Jahre 1905.

Die Ausweise über den Außenhandel des deutschen Zollgebietes im vergangenen Jahre liegen nunmehr vor. Von Interesse ist ein Rückblick auf die Gestaltung des deutschen Außenhandels seit fünfzehn Jahren. 1891 betrug die deutsche Wareneinfuhrmenge 290 Mill. dz, 1897 war sie auf 401 Mill. gestiegen, und im vergangenen Jahr 1905 hat sie bereits 543 Mill. dz erreicht. Noch schneller ist die Ausfuhr gewachsen: 1891 erst 201 Mill. dz, 1898 schon 301 Mill. und 1905 405 Mill. dz. Der Menge nach hat sich also die deutsche Ausfuhr seit 1891 ungefähr verdoppelt. Nicht ganz so günstig ist das Bild, das die Entwicklung des deutschen Ausfuhrhandels darbietet, wenn man ihn nach Werten mißt. Die Einfuhr belief sich 1891 auf 4403 Mill. M, 1900 auf 6043 Mill. und 1905 auf 7046 Mill. M; die Ausfuhr hatte 1891 einen Wert von 3339 Mill. M, 1900 dagegen 4753 und 1905 5693 Mill. M. Immerhin liegt auch kein Grund vor, sich über den Fortschritt des Außenhandels dem Werte nach zu beklagen. Die letzten 10 Jahre weisen im einzelnen folgende Zahlen auf:

	Wert (Mill. M)	Gewicht (1000 t)	Einfuhr	Ausfuhr
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
1905	7046	5693	54 305	40 567
1904	6864	5315	48 886	38 855
1903	6321	5130	47 034	38 281
1902	5806	4813	43 336	35 029
1901	5710	4513	44 305	32 363
1900	6043	4753	45 912	32 682
1899	5784	4368	44 652	30 403
1898	5440	4011	42 730	30 094
1897	4865	3786	40 162	28 020
1896	4558	3754	36 410	25 720

Der Rückschritt der wirtschaftlichen Entwicklung im Jahre 1901 tritt auch in diesen Zahlen deutlich zutage.

Über die Gestaltung des Außenhandels anderer Staaten im Jahre 1905 liegen ebenfalls Angaben vor.

Nach Mitteilung des Handelsamtes ist der Wert der Einfuhr Großbritanniens von 551 038 628 £ im Jahre 1904 auf 565 279 402 £ im Jahre 1905 gestiegen, die Ausfuhr von 300 711 040 £ im Vorjahr auf 330 023 467 £.

Der russische Außenhandel hat im Jahre 1905 günstig abgeschlossen. Die Ausfuhr, die seit einer Reihe von Jahren fortgesetzt eine Zunahme zeigte, wies im verflossenen Jahre einen Wert von fast 1 Milliarde Rubel auf; sie übertraf die Einfuhr um rund 469 700 000 Rubel, eine noch nie dagewesene Höhe. Es betrug (Werte in 1000 Rubel) die

	Ausfuhr	Einfuhr
1905	992 683	523 003
1904	955 542	583 467

Der Außenhandel der Vereinigten Staaten von Nordamerika macht ebenfalls große Fortschritte; er betrug in Dollars:

	Einfuhr	Ausfuhr
1905	1 179 358 846	1 626 962 343
1904	1 035 909 190	1 451 318 740

Während unsere Ausfuhr sich dem Werte nach seit 1891 verdoppelt hat, haben die Vereinigten Staaten nur bis zum Jahre 1895 zurückzublicken, um heute eine Verdoppelung ihrer Ausfuhrziffern feststellen zu können.

Wth.

Außenhandel der Vereinigten Staaten von Amerika im Fiskaljahr 1904/05. Über den Außenhandel der Vereinigten Staaten von Amerika in dem am 30. Juni 1905 abgelaufenen Fiskaljahr gibt das Statistische Bureau des Departements für Handel und Arbeit auf Grund der nunmehr vollendeten Statistik eine zusammenfassende Darstellung (Annual Report of the Secretary of Commerce and Labor), der folgendes entnommen sei.

Der Handel mit dem Auslande überstieg im Jahre 1904/05 sowohl in der Einfuhr wie in der