

das Recht, den Artikel unter demselben Namen in Verbindung mit dem des Erfinders anzupreisen, nicht auch darauf, dass dieselbe Art der Verpackung, des Aufdruckes und der Farben angewandt werden dürfen. Es darf keine Täuschung über die Herkunft des Artikels beabsichtigt sein.

2. Wenn eine Erfindung öffentliches Eigenthum wird, so wird es auch der von dem Erfinder erwählte Name. Der Erfinder kann Niemanden daran verhindern, diese Bezeichnung zu gebrauchen. In dieser Weise konnte der Erfinder des „Harmoniums“ nach dem Ablauf des Patents Andere nicht daran verhindern, das Instrument zu fabriciren und es unter dem Namen zu verkaufen, den er geschaffen hatte.

3. Wenn die patentirte Erfindung öffentliches Eigenthum wird, dann kann dieselbe unter dem Namen verkauft und annoncirt werden, den der Erfinder gewählt hat, selbst wenn der Name des Erfinders darin wiedergegeben wird, wenn der Name im allgemeinen Gebrauch ist und durch des Erfinders Zuthun ein nöthiges Element in der Bezeichnung des patentirten Artikels geworden ist; jedoch müssen die Concurrenten des Erfinders nicht versuchen, das Publicum über die Herkunft des Gegenstandes zu täuschen.

Die Frage, die man sich nach diesen Ausführungen vorlegen sollte, ist, ob es wirklich rathsam sei, ein Waarenzeichen und Patent für denselben Gegenstand in den Vereinigten Staaten, in England und Frankreich herauszunehmen.

Ist ein Waarenzeichen allein nicht ein besserer Schutz als ein Patent und Waarenzeichen oder als ein Patent allein?

Bei der Beantwortung dieser Frage muss man berücksichtigen, dass eine grosse Anzahl Substanzen nur durch unaufhörliche Reklame erfolgreiche Handelsartikel werden können, dass sie im Handel nicht ihrer chemischen Natur nach bekannt sind, sondern nur unter dem als Waarenzeichen eingetragenen willkürlichen Namen. Wenn ein Concurrent denselben Artikel einführen will, so muss er einen anderen Namen dafür wählen und für den so bezeichneten Körper eine neue unabhängige Reklame machen. Er kann absolut keine Vortheile aus der Thatsache ziehen, dass der identische Körper unter einem anderen Namen ein bedeutender Handelsartikel ist. Ferner muss man nicht ausser Acht lassen, dass Patente für gewisse Artikel die Herstellungsweise verrathen, die ohne solche Veröffentlichungen für einige Jahre hin absolutes Geheimniss bleiben würden. Wenn man dies in Betracht zieht, dann muss man wohl zu der Überzeugung kom-

men, dass heutzutage zu viel patentirt wird, dass für viele Artikel kein Patent, jedoch stets Waarenzeichen herausgenommen werden sollten.

## Zweiter internationaler Congress für angewandte Chemie.

### Section für Elektrochemie.

*(Fortsetzung von S. 12.)*

Einen sehr wichtigen Gegenstand der Tagesordnung bildeten die Berichte über die Darstellung und Eigenschaften des Calciumcarbids und des Acetylens.<sup>1)</sup>

Désiré Korda (4, 480 des Berichts) besprach die Gestehungskosten des Carbids. Die von der Willson Aluminium Company ausgehenden Berechnungen, wonach die Kosten von 908 k Calciumcarbid nur 75 Francs, von 1000 k Acetylen nur 200 bis 205 Francs betragen würden, haben sich als viel zu günstig herausgestellt. Gegenwärtig wird die Tonne Carbid zu 300 Francs von den Neuhausener Aluminiumwerken verkauft und die Reinheit des Carbids ist so weit gesteigert, dass 1 k 300 l Acetylen liefert. (Die theoretische Gasmenge ist 348,5 l aus 1 k.) Für Lampen von 20 bis 30 Kerzen, für die Stundenkerze, werden nach den Erfahrungen der Schweizerischen Eisenbahnen 0,7 l Acetylen verbraucht; 1 cbm Acetylen gibt ebensoviel Licht wie 5 cbm Ölgas. Bei dem Preise von 1 Franc für 1 cbm ist die Acetylenbeleuchtung nur für Eisenbahnen, abgelegene Häuser u. dgl. von Bedeutung.

Der Verf. stellt eine Berechnung auf, die eine disponible Wasserkraft von 2000 elektrischen Pferdekräften voraussetzt. Ein Pferdekrafttag liefert 4 k Carbid. Für die tägliche Fabrikation von 8 t Carbid betragen die Kosten:

5 Tonnen Kohle zu 12,5 fr.	62,50 fr.
7 - Kalk - 16,0	112,00
Jährliche Kosten einer Wasserkraft zu	
75 fr. gerechnet ergibt für den Tag	
2000 : 75	500,00
300	
Elektrodenverbrauch 10 fr. für die Tonne	80,00
Gehälter und Löhne	425,00
Reparaturen	400,00
Emballage	140,00
Allgemeinkosten	260,00
	tägliche Ausgaben 1979,50 fr.

Hiernach würde 1 t Carbid etwa 250 fr. kosten. Dieser Preis ist für viele der bisher vorgeschlagenen Anwendungen des Acetylens noch zu hoch. Die Vereinigung der

<sup>1)</sup> Vgl. S. 39 und 60 d. Z.

Darstellung von Carbid mit anderen Fabrikationen, z. B. der Kokerei und der Herstellung feuerfester Steine unter Benutzung von bituminösen Kohlen als Ausgangsmaterial ist noch nicht praktisch durchgeführt worden, sodass man nicht erkennen kann, ob durch eine solche Vereinigung die Kosten wesentlich herabgesetzt werden.

L. Bullier (S. 486), der gemeinsam mit Moissan die ersten Versuche zur Darstellung von Carbid gemacht hat und das erste europäische Patent auf diese Fabrikation erlangt hat, gibt einen Bericht über die Geschichte des Acetylens und des Calciumcarbids. Die Darstellung des Calciumcarbids im elektrischen Ofen ist zuerst von Moissan und dem Verf. ausgeführt worden. Willson beruft sich zwar auf sein älteres amerikanisches Patent von 1892 zur elektrischen Reduction von schwer reducibaren Oxyden. Bei diesem Verfahren wird Kohle und Kalk zugesetzt, aber nur, um die Bildung eines Bades der geschmolzenen Oxyde zu verhindern. Für die Darstellung des Carbids ist aber gerade die Herstellung eines Schmelzflusses nothwendige Bedingung, so dass Willson nach dem älteren Verfahren kein Calciumcarbid hergestellt haben kann. Das neuere Verfahren, nach dem Willson arbeitet, ist jünger als die Veröffentlichung von Moissan.

Da es für die Herstellung des Calciumcarbids nur nothwendig ist, hohe Temperaturen zu erreichen, so sind die Öfen, in denen ein Lichtbogen erzeugt wird, vortheilhafter als die Öfen mit Kurzschluss. Für die praktische Herstellung genügt es, auf einer eisernen Unterlage eine Schicht Kohle auszubreiten. Diese bildet die eine Elektrode, die andere Elektrode besteht aus einem Bündel von Kohlenstiften von etwa 1 m Länge. Man bringt die Kohlenstäbe in Berührung mit der unteren Elektrode, umgibt sie mit dem Gemisch von Kalk und Kohle in einer Höhe von 30 bis 40 cm und entfernt die obere Elektrode, nachdem der Strom hindurchgeschickt ist, soweit, dass die Spannung constant bleibt. Man schüttet beständig neues Rohmaterial auf und umgibt es mit einer Mauer von Bausteinen in dem Maasse, als die Höhe des Haufens von Rohmaterial und Carbid ansteigt. Die Reaction erfolgt hierbei in einem Raume, der von Rohmaterial umgeben ist, so dass bei dessen schlechter Wärmeleitung keine Wärmeverluste entstehen und die Mauersteine nicht angegriffen werden. Haben die Öfen eine gewisse Höhe erreicht, so unterbricht man den Strom, lässt 6 bis 8 Stunden abkühlen,

trägt die Mauer ab und verwendet das unverbrauchte, pulvelförmige Rohmaterial für eine neue Operation. Es bleibt ein Block von Calciumcarbid, der nach Entfernung der Schlacken und nach der Zerkleinerung für die Verwendung fertig ist. Es ist nothwendig, möglichst reine Rohmaterialien zu verwenden, da Unreinheiten die Ausbeute wesentlich beeinträchtigen.

J. de Brevans (S. 506) gibt einen vorläufigen Bericht über Untersuchungen, die im städtischen Laboratorium von Paris über die Verunreinigungen des Acetylens, seine explosiven Eigenschaften, seine Einwirkung auf Metalle, seine Giftigkeit und über verschiedene Acetylengeneratoren angestellt worden sind. Die Unreinheiten des Acetylens stammen nur zum sehr geringen Theil aus dem Wasser der Generatoren und aus der Erwärmung bei der Bildung des Acetylens aus Calciumcarbid. Die wichtigsten Verunreinigungen des Acetylens röhren von Unreinheiten des Calciumcarbids her. Es sind dies namentlich Phosphorwasserstoff, Siliciumwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Schwefelammonium, schweflige Säure, Cyan- und Rhodanverbindungen. Wenn man ungereinigtes Acetylen der Reihe nach durch mehrere Waschflaschen mit concentrirter Kupfersulfatlösung gehen lässt, bis die Luft vollständig verdrängt ist, so bildet sich zunächst kein Niederschlag. Lässt man aber die Flaschen mehrere Stunden stehen, so bildet sich in den ersten beiden ein brauner pulvelförmiger Niederschlag, der durch Reibung, Stoss oder Erwärmung explodirt. Der Niederschlag entwickelt mit Salzsäure Gas und hinterlässt dabei einen schwarzen Rückstand. Er besteht aus einer Verbindung von Kupfer oder vielmehr aus einem Gemenge von Verbindungen des Kupfers mit Acetylen und enthält außerdem Phosphor und Silicium. Wahrscheinlich liegt ein Gemenge von Phosphiden und Sulfiden des Kupfers, von Cuproacetylsulfat und von Kupferacetylid vor. In den hinteren Flaschen bildet sich ein schwarzer, glänzender, metallischer Niederschlag, welcher von Säuren nicht angegriffen wird und nicht explosiv ist. Wendet man etwa 10 Waschflaschen hinter einander an, so bildet sich in den letzten Flaschen gar kein Niederschlag. Der braune explosive Niederschlag in den ersten Flaschen wird dadurch hervorgerufen, dass das Acetylen Ammoniak enthält. Dieses wird in den ersten Flaschen absorbirt und kann daher nur dort, nicht aber in den hinteren Flaschen die Bildung der explosiven Kupferacetylverbindungen hervorrufen.

Wäscht man das Gas vor dem Eintritt in die Kupfersulfatlösung mit Säuren, so bildet sich der Niederschlag nicht. Es ergibt sich hieraus, dass man das Gas, nachdem es den Generator verlassen hat, reinigen muss, sowohl, um gutes Licht zu erhalten, als auch um den Angriff der Metallröhren und Hähne zu verhindern. R. Pictet wendet zur Reinigung 40 proc. Schwefelsäure von 20 bis 40°, concentrirte Chlorcalciumlösung von 20 bis 60° und trockenes Chlorcalcium an. Noch besser wäre es, nur reine Rohmaterialien zur Darstellung des Calciumcarbids zu verwenden und dieses Material bei der Darstellung möglichst hoch zu erhitzen.

Nach den Untersuchungen von Maquenne, Lewes, Berthelot und Jungfleisch wird reines Acetylen nur bei Drucken von mehr als 2 Atm. durch die Explosion von Knallquecksilber oder durch Zurückschlagen der Flamme oder durch heftigen Stoss zur Zersetzung unter explosiven Erscheinungen gebracht. Bei geringeren Drucken breitet sich die Explosionswelle in reinem Acetylen nur wenig aus. Gefährlicher sind Gemische von Acetylen mit Luft. Nach Lewes ist ein Gemisch von 1 Vol. Acetylen mit 1½ Vol. Luft explosiv. Die Kraft der Explosion steigt mit zunehmendem Luftgehalt, erreicht ihr Maximum in einem Gemisch mit 12 Th. Luft und nimmt bei weiterer Steigung des Luftgehalts ab. Ein Gemisch mit 20 Vol. Luft ist nicht mehr explosiv. Für Gemische von Acetylen und Luft liegen nach Le Chatelier die Grenzen der Explodirbarkeit zwischen Gehalten von 2,8 und 65 Proc. Acetylen, während sie für Leuchtgas zwischen 6 und 28 Proc. liegen.

Die Einwirkung von Acetylen auf Metalle ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil die entstehenden Verbindungen an sich explosiv sind und durch ihre Explosion die des Acetylens induciren können. Unentschieden ist noch, ob reines Acetylen Metalle angreift. Das nicht gereinigte Acetylen greift Kupfer und einige seiner Legirungen, namentlich das Messing an, während es auf Zinn, Blei, Antimon und deren Legirungen, sowie auf Nickelbronze und Eisen ohne Wirkung ist. Es scheint auch hierbei die Einwirkung des Ammoniaks von Bedeutung zu sein, da reines Acetylen, in Gegenwart von Ammoniak oder Ammonsalzen, Kupfer und seine Legirungen stark angreift, wobei Acetylide entstehen, die selbst in feuchtem Zustande explosiv sind.

In Betreff der Giftigkeit des Acetylens werden die Untersuchungen von Liebreich und Bistrow, Berchmon, Berthelot, Moissan und Brociner besprochen. Bro-

ciner stellte fest, dass das mit Acetylen gesättigte Blut spectroskopisch keine Veränderung erkennen lässt. Wenn eine Verbindung von Acetylen mit Hämoglobin existiren sollte, ist dieselbe jedenfalls äusserst unbeständig. Acetylen zeigt keine stärkere toxische Einwirkung als andere Kohlenwasserstoffe, wie Methan, Propylen u. dgl. Diese Untersuchungen sind mit technischem Acetylen angestellt worden.

Zur Darstellung des Acetylens aus Calciumcarbid dienen zwei Klassen von Apparaten. Bei der ersten lässt man das pulverisierte Calciumcarbid in dem Maasse, als das Acetylen verbraucht wird, zu Wasser treten, wobei meist eine automatische Regulirung vorgesehen ist. Bei den Apparaten des zweiten Typus sind mehrere Generatoren batterieförmig hinter einander geschaltet, sodass das Wasser, welches in dem ersten Apparat das Carbid völlig zersetzt hat, aus diesem in den zweiten Apparat tritt. Es wird ein auf letzterem Princip beruhender und vom Verfasser erprobter Apparat beschrieben und durch eine Zeichnung erläutert; dieser Apparat „Acétylogène“ röhrt von Deroy in Paris her.

An den Vortrag von Brévans schloss sich eine Debatte, in welcher Bullier die Gegenwart von flüchtigen Siliciumverbindungen im Acetylen bestritt, während Brévans den Nachweis von Siliciumverbindungen in dem Gase für einwurfsfrei erklärte. Gelegentlich dieser Debatten theilte Giraud die Resultate von Untersuchungen von Acetylen mit. Das Gas wurde vom Ammoniak durch titrirtre Schwefelsäure, vom Phosphorwasserstoff durch Bromwasser und vom Schwefelwasserstoff durch Natronlauge befreit, und der Gehalt an diesen Gasen wurde in den Waschflüssigkeiten bestimmt. Dann wurde das Acetylen durch Brom absorbirt. Methan fand sich in dem unabsorbirten Rückstand nicht, wohl aber eine geringe Menge Kohlenoxyd, Stickstoff und Sauerstoff. Gas aus technischem Calciumcarbid enthielt im Cubikmeter 0,4 bis 2,7 g Ammoniak, 0,44 bis 1,7 g Phosphorwasserstoff, 0 bis 1,342 g Schwefelwasserstoff, ferner 95,9 bis 99,5 Vol.-Proc. Acetylen, 0,4 bis 2,9 Proc. Stickstoff, 0,08 bis 1,19 Proc. Kohlenoxyd und keinen Sauerstoff. Die bei der Zersetzung des Carbids durch Wasser erhaltenen Lösung enthielt immer etwas Schwefelcalcium, keine Cyanide oder Hypophosphite. Der unlösliche Rückstand enthält zuweilen ein Calcium- oder Magnesiumsilicid, das mit Salzsäure selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff entwickelt, ferner Ferrosilicium und Aluminium als Metall oder Silicid, Silicium oder Siliciumcarbid,

aber keinen Graphit. Da das Gas kein Methan enthält, kann kein Aluminiumcarbid im technischen Calciumcarbid enthalten sein. — Moissan macht in der Debatte auf die Wichtigkeit der richtigen Mischung der Rohmaterialien für die Gewinnung eines guten Carbids aufmerksam.

Über Anwendungen des Acetylens sprach E. Hubou (S. 516). Während theoretisch 1 k Calciumcarbid 340 l Acetylen von 0° und 760 mm entwickeln müsste, gibt es viele Handelsprodukte, die nur 250 l Gas geben. Der Käufer sollte auf einer Ausbeute von mindestens 300 l bestehen. Es empfiehlt sich, zur Bestimmung der Gasmenge statt des Wassers concentrirte Kochsalzlösung für die Zersetzung des Carbids zu verwenden, um dadurch den aus der Löslichkeit des Acetylens in Wasser entspringenden Fehler zu verringern. Die Verunreinigungen des Calciumcarbids bestehen aus unverändertem Kalk und Koks, Carborundum, Siliciden, Nitriden, Phosphiden, Arseniden und Sulfiden. Je nach der Reinheit des Carbids enthält das entwickelte Gas 96 bis 99,5 Proc. Acetylen. Manche Carbidsorten geben ein Gas, das bis 3 g Ammoniak oder 2 g Schwefelwasserstoff in 1 cbm enthält. Kohlenoxyd kann, wenn überhaupt, nur dadurch in das Gas gelangen, dass gewisse Mengen des Gases bei der Herstellung des Carbids von geschmolzener Masse eingeschlossen wurden. Dasselbe Carbid wird ein an Schwefelwasserstoff und Ammoniak ärmeres Acetylen geben, wenn es durch einen grossen Überschuss von Wasser zersetzt wird, als bei Benutzung von wenig Wasser, weil dieses dann weniger von den Beimengungen löst. Die Gegenwart des Ammoniaks ist namentlich deshalb von besonderer Bedeutung, weil dieses Gas die Einwirkung von Acetylen auf Kupfer befördert oder überhaupt erst ermöglicht und dadurch die Corrosion der Gefäße und die Bildung der explosiven und die Explosion des Acetylens inducirenden Kupferacetylide befördert. Es ist unentschieden, ob reines Acetylen Kupfer angreift.

Sehr wichtig ist die Art der Gasgeneratoren. Wenn wenig Wasser auf viel Carbid einwirkt, findet eine starke locale Erwärmung statt, die eine anomale Druckerhöhung und damit eine Explosion herbeiführen kann. Gleichzeitig kann eine Polymerisation des Acetylens unter Bildung von flüssigen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Styrol u. dgl. stattfinden, wodurch die Leuchtkraft geschwächt wird. Ferner überzieht sich jedes Stück Carbid mit einer dichten Kruste von Ätzkalk, die unverändertes Carbid einschließt.

Wenn diese Kruste platzt, findet ein Eindringen von Wasser und damit eine stürmische, gefährliche Gasentwickelung statt. Lässt man Carbid auf viel Wasser einwirken, so werden diese Übelstände vermieden. Die Apparate, bei denen durch Steigen oder Fallen der Gasometerglocke ein Hahn so gestellt wird, dass die Zufuhr des pulverförmigen Carbids geregelt wird, bieten die Gefahr, dass durch Trägheit des Apparats die Abstellung der Zufuhr nicht momentan erfolgt, wenn die Glocke das höchste Niveau erreicht hat; es kann auch dies zu einer stürmischen Gasentwickelung führen. Am besten ist es, wenn eine genau abgemessene Menge Wasser oder Carbid immer nur dann in den Generator eingeführt wird, wenn die Glocke fast leer ist. Nach abgestellter Gasentwicklung dürfen das Carbid und das Wasser nicht in demselben Raum bleiben, weil das Carbid auch durch den Wasserdampf zersetzt wird, sodass eine permanente Acetylenentwickelung bei geschlossenem Apparat erfolgt. Auf eine weitere Gefahr hat Lewes aufmerksam gemacht. Ätzkalk bildet bei etwa 50° ein höheres Hydrat, welches bei niedrigerer Temperatur zerfällt (?). Es kann bei stürmischer Einwirkung die Temperatur auf 50° steigen; wenn nach beendigter Gasentnahme Abkühlung erfolgt, wird das gebundene Wasser frei, reagiert mit dem Carbid und gibt zu neuer Gasentwickelung Veranlassung.

Eigene Versuche des Verfassers haben ergeben, dass folgende Mengen reinen Acetylens in verschiedenen Brennern für eine Kerzenstunde verbraucht werden.

Acetylenverbrauch für die Kerzenstunde		
Brenner von 1 bis 2 Kerzen	8	l
- - 2 - 5 -	7,5	
- - 5 - 10 -	7	
- über 10 -	5,6	

Nach Pictet soll das aus verflüssigtem Acetylen gewonnene Gas 30mal so viel Licht geben als Leuchtgas, also nur 4 l für die Kerzenstunde verbrauchen. Jeder Brenner entspricht einem bestimmten Acetylendruck und wird unzweckmäßig, wenn er mit einem höheren Gasdruck benutzt wird. Verf. gibt einen Vergleich der Kosten der Acetylenbeleuchtung mit den Kosten anderer Leuchtmaterialien<sup>1)</sup>. Dabei sind folgende Preise zu Grunde gelegt: 1 k Calciumcarbid 0,4 fr., 1 cbm Acetylen 1,5 fr., 1 k Stearinkerze 2 fr., 1 k Colzaöl 1,65 fr., 1 k Luxuspetroleum 0,97 fr., 1 cbm Leuchtgas 0,3 fr. und 1 Kilowattstunde elektrisches Glühlicht 1 fr. (Der Verfasser gibt an, dass diese Preise tatsächlich in Paris gezahlt werden. Wenn

<sup>1)</sup> Vgl. S. 64 d. Z.

die in Deutschland gezahlten, sehr viel niedrigeren Preise für die übrigen Leuchtmaterialien eingesetzt werden, ist der Vergleich für das Acetylen weit weniger günstig. Die Preise für Carbid und Acetylen sind allerdings auch etwas höher als in Deutschland.)

Beleuchtungsart	Kerzenstärke	Stündlicher Verbrauch	Verbrauch eines Acetylenbrenners von gleicher Leuchtkraft	Stündl. Kosten in Centimes für das Leuchtmaterial	für die entsprechende Menge Acetylen
Kerze	0,125	10	—	2	—
Normallampe	1	42	8	4,4	1,2
Petroleum 7-Linienbrenner	0,5	20	4,25	1,94	—
Petroleum runder 18-Linienbrenner	3,2	80	24	7,7	3,6
Gas					
Schmetterlingsbrenner	1	140	8	4,2	1,2
Argandbrenner	1	146	8	3,8	1,2
Pariser Brenner	5,72	200	40	6	6
Pariser Brenner	9,60	300	67	9	11,2
Cromartie I M	3,70	170	28	5,1	4,2
Cromartie GM	5,72	370	40	11,1	6
L'Industriel	7	350	49	10,5	7,3
L'Industriel	10	425	70	12,8	10,5
L'Industriel	22	750	122	22,5	18,3
Wenham-lampe	5,08	170	37	5,1	5,5
Wenham-lampe	11,09	283	61	8,5	9,1
Wenham-lampe	11,30	426	68	12,8	10,2
Auerbrenner I	3	85	22,5	2,6	3,4
- II	5	120	37,5	3,6	5,6
Glühlampe	1	30	8	3	1,2

Berechnungen über die Beleuchtung von Eisenbahnwagen ergeben, dass das Acetylen nicht theurer ist als das bisher benutzte Ölgas und dass es vor diesem den Vorzug besitzt, dass es bei gleichem Volumen die  $4\frac{1}{2}$ fache Menge Licht gibt. Zudem ist die Flamme auch bei den stärksten Erschütterungen und schnellster Fahrt ruhig und rein weiss.

Wegen der grossen Wärmeentwicklung scheint dem Verfasser die Verwendung des Acetylens als Heizgas nicht ausgeschlossen zu sein. Ausserdem wird es zur Anreicherung von schwach leuchtendem Gas benutzt werden können. Kurz erwähnt werden die Möglichkeiten, das Acetylen zur Synthese organischer Verbindungen zu verwenden. Die Benutzung des verflüssigten Acetylens hält der Verfasser wegen der grossen Gefahren für bedenklich.

Guntz sprach über die Darstellung des metallischen Lithiums (S. 492). Während reines Chlorlithium gegen  $600^{\circ}$ , reines Chlorkalium bei  $740^{\circ}$  schmilzt, schmilzt ein Gemenge gleicher Moleküle KCl und LiCl bei  $380^{\circ}$ , das Gemisch  $2 \text{ KCl} + \text{LiCl}$  schmilzt gegen  $350^{\circ}$  und das Gemisch gleicher Gewichtsmengen beider Chloride schmilzt bei  $450^{\circ}$ . Letzteres Gemisch eignet sich am besten für die Elektrolyse, weil durch die Zersetzung des Chlorlithiums der Schmelzpunkt beständig sinkt, während er bei der Elektrolyse des Gemisches äquivalenter Salzmengen steigt. Für einen Laboratoriumsversuch erwärmt man 200 bis 300 g in einem Porzellantiegel durch einen Bunsenbrenner. Als Anode benutzt man einen Kohlenstab von 8 mm Durchmesser, als Kathode einen Eisendraht von 4 mm Durchmesser, der sich in einem Glasrohr von 20 mm Durchmesser befindet. Die Abscheidung des Metalls erfolgt bei Anwendung eines Stromes von 20 Volt und 10 Ampère sehr rasch. Für Darstellung grösserer Mengen Lithium verwendet man ein Porzellangefäß von 10 cm Höhe, in dem man 2 k des Chloridgemisches schmilzt. Als Kathode dient ein Eisenstab von 15 mm Dicke, welcher sich in einem Porzellanrohr von 15 cm Durchmesser befindet. Als Anode muss man die durch elektrische Erhitzung in Graphit verwandelte Kohle benutzen, da nur sie längere Zeit der Einwirkung des Chlors widersteht. Man wendet drei Stäbe als Anode an. Unter diesen Bedingungen kann man mit einem Strom von 10 bis 12 Volt und 60 bis 80 Ampère die Masse ohne äussere Wärme im Fluss erhalten und in 2 Stunden etwa 25 g Lithium gewinnen. Man unterbricht den Strom, verschliesst die untere Öffnung des Porzellanrohrs mit einem Eisenlöffel und hebt das Rohr mit dem darin enthaltenen Lithium aus dem Bade. Nach einigen Augenblicken erstarrt das Chloridgemisch, und man erhält das Lithium, indem man es aussießen lässt, sofort im reinen Zustande. Dieses Verfahren ist weit billiger als das Arbeiten in dem Borchers'schen Apparat. Bei letzterem ist das Ausklauben der in der Masse vertheilten Lithiumkugeln mühsam und bringt grosse Verluste. Für die technische Darstellung des Lithiums würde sich das Verfahren, welches Castner für das Natrium angegeben hat, eignen. Der Vortheil des Arbeitens bei niedrigerer Temperatur beruht darauf, dass bei höherer Temperatur das Metall mit dem Lithiumchlorid Lithiumchlorür,  $\text{Li}_2\text{Cl}$ , bildet. Diese Verbindung ist ein schlechter Leiter und seine Gegenwart vermindert daher die Stromstärke. Ausserdem

diffundirt es zur Anode und depolarisirt diese, wodurch die Ausbeute verringert wird. Zwar ist bei dem Schmelzpunkt des reinen Chlorolithiums,  $700^{\circ}$ , die Bildung des Subchlorids noch nicht sehr stark; sie nimmt aber zu, wenn die Temperatur etwas steigt, während bei  $500^{\circ}$  die Temperatur um  $50^{\circ}$  nach oben oder nach unten schwanken kann, ohne dass die Masse erstarrt oder Subchlorid sich bildet.

Léon Hulin berichtete über eigene Versuche zur technischen Elektrolyse von Chloriden unter Gewinnung von Natrium, Kalium, Ätznatron oder Ätzalkali und Chlor auf trockenem oder auf nassem Wege (S. 494).

Wenn man Kryolith unter Anwendung einer Kohlenkathode elektrolysiert, erhält man Aluminium, weil die Zersetzungsspannung des Fluoraluminiums geringer ist als die des Fluornatriums, das gleichfalls im Kryolith enthalten ist.

Bringt man aber auf den Boden der Kohlenkathode etwas Blei, so scheidet sich eine Bleinatriumlegirung aus. Es wird also die Zersetzungsspannung des Natriumfluorids dadurch, dass sich das Natrium in dem Blei lösen kann, herabgedrückt. Dies führte den Verfasser darauf, auch die Elektrolyse der geschmolzenen Chloride von Kalium und Natrium unter Anwendung von Bleikathoden auszuführen, um hierbei reines Chlor und Legirungen zu erhalten, die mit Wasser reine Ätzalkalien geben. Die Elektrolyse der Alkalichloride auf trockenem Wege ist ja wegen der reinlicheren Scheidung der Producte und wegen der Vermeidung von secundären Reaktionen der Elektrolyse wässriger Lösungen vorzuziehen.

Die ersten Versuche wurden ausgeführt, indem in eiserne Tiegel, die als Kathoden dienten, eine Schicht Blei gegeben wurde. Die Wände der Tiegel wurden mit einer isolirenden Masse, Asbest, bedeckt, um zu bewirken, dass das Natrium nur an das Blei ging, ohne sich an den Wänden auszuscheiden und dadurch an die Oberfläche zu gelangen und dort zu verbrennen. Als Bäder dienten die geschmolzenen Chloride, als Anoden Kohle. Bald stellten sich grosse Schwierigkeiten dadurch heraus, dass das Blei nach einiger Zeit sich mit einer Schicht einer sehr natriumreichen Legirung bedeckte, die auch beim Umrühren sich nicht mit dem Blei vermischt, sondern dabei sich von dem übrigen Metall ablöste und an der Oberfläche verbrannte. Es kam hinzu, dass viel Natrium sich in der Schmelze, wahrscheinlich in Form von Subchlorür, löste

und als solches durch Diffusion oder mechanisch, indem es sich von dem Blei löste, an die Anoden gelangte, dort sich mit dem Chlor verband und eine starke Temperaturerhöhung hervorrief. Es trat dabei ein dem Siedeprocess ähnlicher Vorgang ein; die Anode wurde nicht mehr durch die Schmelze benetzt und der Strom wurde auf Minuten unterbrochen<sup>1)</sup>. Die isolirende Substanz der Tiegelwände war nach kurzer Zeit zerstört und das Bad in eine breiige Masse von Asbest und Chloriden verwandelt. Gewisse Modificationen des Verfahrens ermöglichen die Beseitigung der Übelstände.

Die Abscheidung einer homogenen Legirung von Blei und Natrium, die schwerer ist als der Elektrolyt, wurde dadurch bewirkt, dass neben die Kobleanoden in die Schmelze Kästen aus Kohle oder schwer schmelzbarem Material eingehängt wurden, die Blei enthielten. Etwas Bleichlorid war in dem Chlornatrium gelöst. Die Kästen mit Blei waren mit den Anoden so verbunden, dass ein Theil des Stromes durch die Kohleanoden ging, wobei sich Chlor gasförmig entwickelte. Ein genau regulirbarer Theil des Stromes wurde so abgezweigt, dass das Blei in den Kästen als Anode diente und bewirkte, dass so viel Bleichlorid sich bildete und in dem geschmolzenen Chlornatrium löste, als durch den Strom zersetzt wurde. Als Kathode diente wie früher das auf dem Boden des Schmelztiegels befindliche Blei. Da sich bei der Elektrolyse des bleichloridhaltigen Chlornatriums immer eine Bleinatriumlegirung abscheidet, die schwerer ist als die Schmelze, ist es nicht nöthig, die Wände des eisernen Schmelzgefäßes mit einem isolirenden Material zu überziehen. Ob ein solches überhaupt aufzufinden gewesen wäre, bleibt zweifelhaft, da auch solche Substanzen, die nicht mechanisch zerstört werden, dadurch ihre Wirksamkeit einbüßen, dass sie durch Capillarität das geschmolzene Alkali-

<sup>1)</sup> Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlornatrium tritt zuweilen um die Anode ein Lichtschein auf; es steigt dann die Spannung beträchtlich und zuweilen wird der Strom dadurch unterbrochen. Dieselbe Erscheinung hat Minet bei der Elektrolyse von geschmolzenem Aluminiumfluorid beobachtet. Sie wird am besten durch Bildung einer Gashülle um die Anode bei starker Anodenstromdichte erklärt; dadurch hört die Benetzung der Anode durch den Elektrolyten auf, die Spannung steigt auf 30 Volt und es bildet sich ein Lichtbogen zwischen Anode und Bad. Man kann diese Erscheinung beseitigen und normale Elektrolyse herstellen, indem man entweder die Spannung dadurch verkleinert, dass man die Elektroden für einen Moment durch einen metallischen Leiter kurz schliesst oder indem man die Anode kurze Zeit aus dem Bade hebt.

metall aufnehmen und selbst Bestandtheile der Kathode werden.

Es wurde bei den im grösseren Maassstabe ausgeführten Versuchen ein Strom von 7 Volt Betriebsspannung angewandt und es wurde mit Stromdichten von etwa 7500 Ampère/qm gearbeitet. 12 Proc. des Stromes dienten zur Zersetzung des Bleichlorids. Es wurden für jede Pferdekraftstunde 81 g reines Chlor und 54 g Natrium in Form der Legirung mit Blei erhalten. Diese Legirung enthält etwa 23 bis 25 Proc. Natrium; sie ist sehr spröde, hat graue Farbe und, je nach dem Gehalt und der Darstellungsart, muschlichen oder körnigen Bruch und ist meist krystallinisch. Das specifische Gewicht ist 3 bis 3,3. Legirungen mit 30 Proc. Natrium und mehr entzünden sich von selbst an der Luft.

Die Überführung des Natriums der Legirung durch Wasser in Ätznatron gelingt sehr leicht. Man muss nach dem Gegenstromprincip die frischen Legirungen mit den concentrirtesten Lösungen die nahezu erschöpften Legirungen mit reinem Wasser aussiehen, schon um die allzu stürmische Einwirkung des reinen Wassers auf die natriumreichen Legirungen zu mässigen. Ausserdem erhält man dabei direct, ohne Eindampfung, Lösungen mit 750 bis 800 g Ätzalkali im Liter. Die Lösungen enthalten bei sorgfältiger Regulirung der Auslaugung kein Blei und sind immer frei von Chlor, Sulfat und Sulfid; nur eine Spur Mangan ist in dem Product enthalten. Das Blei wird nach der Auslaugung wieder als Kathode benutzt. Der Bleiverlust beträgt weniger als  $\frac{1}{2}$  Proc. Die Verluste an Chlornatrium durch Verflüchtigung u. s. w. betragen nur 4 Proc.

Für die Legirung von Blei und Natrium schlägt der Verfasser noch andere technische Verwendungen vor. Man kann sie für manche Reductionsprocesse, z. B. bei der Darstellung des Antipyrrins, für die Reduction von Nitraten zu Nitriten, von Sulfiten zu Hydrosulfiten und für ähnliche Zwecke benutzen, namentlich für solche, bei denen es auf eine gemässigte Reductionswirkung ankommt. Da bei geeigneter Auslaugung des Natriums das Blei im porösen Zustande zurückbleibt, kann man die Legirung in Gitter gießen und so Kathodenplatten für Accumulatoren darstellen. Wenn man andererseits die Legirung bei Luftzutritt auf dunkle Rothglut erwärmt, tritt gleichzeitige Oxydation des Natriums und des Bleis unter Bildung von Natriumplumbat ein, bei dessen Behandlung mit Wasser Bleisuperoxyd zurückbleibt.

Der Verfasser beschreibt neben diesem Verfahren der Elektrolyse auf trockenem

Wege verschiedene Verbesserungen seines älteren Verfahrens der Elektrolyse von Alkali-chloriden in wässrigen Lösungen. Dieses Verfahren beruht hauptsächlich darauf, dass die Kathode als poröse Gefässwand dient und dass das an ihr abgeschiedene Ätznatron nach aussen diffundirt und durch Wasser immer wieder entfernt wird, so dass es sich im Bade nicht anreichern kann. Es werden hierbei die Verunreinigungen des Alkalis durch Chloride, der Verlust an wirksamen Chlor und Ätznatron durch secundäre Reaktionen und der Verlust an Energie durch Wasserzerersetzung vermieden. Die Verbesserungen dieses Verfahrens bestanden hauptsächlich in der Darstellung von haltbaren, homogenen und genügend porösen „Kathodenfiltern“. Der Verfasser arbeitet bei Versuchen in grösserem Maassstabe mit Spannungen von 4,3 Volt und Strömen von 4 Ampère/qdm Stromdichte. Bei geringeren Spannungen bis herab zu 3,5 Volt und dementsprechend verkleinerten Stromdichten würden die Dimensionen der Apparate zu gross werden. Die Anoden bestehen aus Kohle. Das Material der Kathodenfilter und die Art ihrer Darstellung wird nicht näher beschrieben. Die Stromausbeute an Ätznatron und Chlor beträgt etwa 82 bis 85 Proc. der theoretischen. Man erhält Laugen mit etwa 13 Proc. Ätznatron. Der Chlorgehalt der Laugen beträgt bei 78 bis 80 Proc. Stromausbeute 3 bis 5 Proc., bei 92 Proc. Ausbeute 15 Proc. Es gelingt leicht, beim Eindampfen das Chlornatrium zum grössten Theil abzuscheiden.

G. Bodländer.

### Section III: Landwirthschaftliche Gewerbe. [Schluss von S. 139.]

Dr. Louise beschreibt einen neuen Apparat für die Bestimmung des Fettes, welcher sich jedoch von dem Soxhlet'schen nur durch einen an dem Heberrohr etwa in der Mitte angebrachten Hahn unterscheidet. Dieser wird nach Beendigung der Extraction in dem Moment, in welchem sich die grösste Menge des Äthers in dem eigentlichen Extraktionsraum befindet, geschlossen. Der Vortheil des Apparates liegt also darin, dass in dem das Fett enthaltenden Kölbchen nur eine geringe Menge Äther zu verdampfen bleibt.

Nach einem Vortrage Hébert's über die Controle in der Stärkefabrikation hat der Fabrikant seine Aufmerksamkeit vornehmlich folgenden drei Gesichtspunkten zuwenden: der Bestimmung des Stärkegehaltes in den Knollen, der Beschaffenheit der erhaltenen Stärke und dem

durch die Pülpe, das Fett, die „Rückstands“- und Waschwässer hervorgerufenen Verluste.

Hinsichtlich der zur Stärkebestimmung dienenden Methoden ist bis jetzt keine einzige bekannt, welche ein rasches und zugleich sicheres Arbeiten gestattet; es ist dem Chemiker die Wahl unter hauptsächlich drei Verfahren, welche zur Zeit die meiste Anwendung finden, gelassen.

Zur Ausführung des ersten, welches auf der Verzuckerung der Stärke durch Behandlung mit Schwefelsäure und Bestimmung des gebildeten Zuckers mittels Fehling'scher Lösung beruht, werden 50 g durch Kneten erweichte Pülpe mit 500 bis 600 cc 8 proc. Schwefelsäure enthaltendem Wasser während 3 Stunden gekocht und nach durch Natronlauge erfolgter Neutralisirung und Klärung mittels Bleiacetats filtrirt, nachdem die Flüssigkeit vorher auf 1 l aufgefüllt war, worauf der entstandene Zucker nach Violette festgestellt wird.

Abgesehen von dem Zeitaufwand, welchen diese Methode erfordert, ist sie noch mit dem Übelstand behaftet, dass die theilweise gleichfalls in Zucker umgewandelte Cellulose und fernerhin die in den Knollen enthaltenen Mengen an Zucker und löslichen Kohlehydraten (0,58 bis 6,07 Proc.) ebenfalls als Stärke bestimmt werden, indessen entsprechen die gefundenen Resultate immerhin den an ein Betriebszwecken dienenden Verfahren gestellten Anforderungen.

Baudry führt die fragliche Bestimmung durch Polarisation der mittels Salicylsäure in Lösung gegangenen Stärke aus, indem er 3,76 g Pülpe — eine nach der Ansicht des Redners zur Erlangung eines Durchschnittsmusters ungenügende Menge — mit 80 bis 90 cc Wasser und 0,5 g krystallisirter Salicylsäure während 40 bis 50 Minuten kocht, nach auf 15° erfolgter Abkühlung und Auffüllung auf 200 cc filtrirt und die Lösung in einer 0,4 m langen Schicht im Laurent'schen Saccharometer prüft. In Hinsicht auf die durch den Process gleichfalls gelösten Pectinsubstanzen bedürfen die abgelesenen Grade, welche direct den Procentgehalt an Stärke angeben, einer Correctur, eines Abzugs von 0,2 Proc., welcher auf 0,35 Proc. zu erhöhen ist im Falle eines behufs leichteren Zerfalls der Pülpe verwendeten Zusatzes an Zinkchlorid.

Arbeitet diese Methode auch bedeutend schneller als die vorgenannte, so leidet sie doch nicht nur an dem zweiten, oben erwähnten Fehler, sondern sie führt auch in die Correctur eine Grösse von nur annähernd bestimmtem Werth ein. Es ist nämlich die

Zusammensetzung der Pectinsubstanzen verschiedener Natur, abhängig einmal von der Reife der Frucht und ferner von der Beschaffenheit des Bodens, auf welchem letztere gewachsen ist, indem ein feuchter und an Humus reicher Boden an Pectinsubstanzen gehaltvollere Knollen als ein Kieselsäure und Kalk enthaltender hervorbringt.

Aus diesen Gründen kann wohl das Baudry'sche Verfahren, welches im Allgemeinen höhere Resultate als das auf Verzuckerung beruhende liefert, im Laboratorium Verwendung finden, aber zur Einführung in die Praxis eignet es sich nicht.

Aus der Thatsache, dass  $\frac{2}{3}$  des Gewichtes an Trockensubstanz der Knollen aus Stärke bestehen und dass das spec. Gew. derselben wohl das höchste aller die Knollen bildenden Verbindungen ist, auf gewisse zwischen dem spec. Gew. jener und ihrem Stärkegehalt bestehende einfache Beziehungen schliessend, kann man endlich diesen durch eine Dichtebestimmung der Knollen erfahren.

Diese Methode, welche etwas höhere Resultate als die an erster Stelle angeführte gibt, ist wegen ihrer leichten Ausführbarkeit weit verbreitet und als die einzige, wirklich praktische zu bezeichnen, und existiren zahlreiche bezügliche Apparate, deren Princip auf der Wägung oder Messung der von den Knollen verdrängten Wassermenge beruht. Von den aus der Angabe des spec. Gew. den Stärkegehalt jener berechnenden Tabellen verdient die von Heidepriem aufgestellte das grösste Vertrauen, wenn auch sie, wie die andern, ein von dem wirklichen um etwa 3 Proc. abweichendes Resultat aufweist, welche Zahl jedoch auf 0,5 Proc. zu erniedrigen wäre nach den Arbeiten Boiret's, welcher die nach der Bestimmung ihres spec. Gew. zerriebenen Knollen einer Durchsiebung (mit der Hand) unterwarf und sie dann bei 110° trocknete.

Sehr wünschenswerth wäre es, wenn Tabellen mit Rücksicht auf die Gegenden, aus welchen die Knollen stammen, aufgestellt würden, da ihr spec. Gew. in diesem Sinne Schwankungen aufweist, deren Begründung in der Beschaffenheit des jeweiligen Bodens liegt, und zwar sind als handelndes Agens nicht die organischen Verbindungen der Knolle, sondern ihre anorganischen zu betrachten, wie z. B. ein an mineralischem Dünger reiches Erdreich eine Erhöhung der Kalisalze (um 2 bis 3 Proc. in einer bei Lille gewachsenen Kartoffel) hervorrufen wird.

Fernerhin beeinflusst das spec. Gew. der Knollen — zumal jener, die ein feuchter, an humus- und stickstoffhaltigen Substanzen reicher Boden erzeugt hat — ihre selten

homogene Structur, indem ihr Inneres oft von Höhlungen beträchtlichen Umfanges durchzogen wird.

Unter den zur Bestimmung der Dichte dienenden Apparaten, z. B. dem Girard'schen und Fleurent'schen féculomètre, ist die von Reimann construirte Waage der empfehlenswerthe, welche Massen von 5 bis 10 k im Gegensatz zu andern, nur für 1 k bestimmten Waagen zu wägen erlaubt und in letzter Zeit eine erhebliche Verbesserung in der Ablesung der Scala erfahren hat. Indessen wird eine Abweichung zwischen dem durch die Waage angezeigten und später thatsächlich erhaltenen Stärkegehalt stets zu constatiren sein, welche auf den Umstand zurückzuführen ist, dass der Fabrikant kein Mittel besitzt, um das Gewicht der täglich verarbeiteten Knollen zu bestimmen, und fernerhin immer ein Unterschied zwischen dem wirklich in Betracht kommenden und dem durch die Waage aufgewiesenen Knollengewicht herrschen wird.

Redner hebt alsdann die Sorgfalt hervor, welche auf die Entnahme der Analysenprobe zu verwenden sei. Da nach verschiedenen Untersuchungen die Vertheilung der Stärke in den Knollen sehr ungleichmässig ist, sei es nun an den an Stärke reichsten, nahe der Peripherie liegenden oder an den an solcher armen, mehr im Centrum befindlichen Stellen, so wird eine Analyse von Theilen einer oder mehrerer Knollen mit Sicherheit zu keinem Mittelwerth führen, der Zufall allein hat hier grosse Bedeutung. Gewöhnlich bedient man sich im Laboratorium einer Reibe, welche die Knollen zu einer feinen Püple zerreibt.

Das in der Fabrikation nach der Behandlung mit der Reibe erhaltene Product ist häufig zu prüfen, da sich in ihm grössere oder kleinere, von den Arbeitern „semelles“ oder „haricots“ genannte Stücke der Püple vorfinden können, obschon dieser Übelstand infolge der Verbesserung der Apparate seltener und seltener zu verzeichnen ist. Viele Fabriken wenden zwei aufeinanderfolgende oder durch eine Extraction getrennte Behandlungen mit der Reibe an, welche einen bedeutenden Mehraufwand an treibender Kraft, die Verwendung feinerer Leinwand für die Siebapparate und eine durchgreifendere Reinigung derselben verlangen, dahingegen eine recht vollständige Gewinnung der Stärke erlauben.

Von grossem Werth wäre es für die ganze Fabrikation, wenn man eine zwischen dem Waschen und dem Zerreiben der Püple liegende Wägung einschalten könnte, weil sich dann der Betriebsleiter in jedem Augenblick von der Regelmässigkeit im Gange

des Betriebes, dem Hauptforderniss zur Erlangung einer guten Ausbeute, überzeugen könnte, indem die Apparate, seien sie mit einer zu grossen oder zu kleinen Menge an Material versehen, stets einen Verlust an Stärke nach sich ziehen werden.

Der zweite scharf zu beobachtende Punkt lag in der Prüfung der Beschaffenheit der erhaltenen Stärke. Ihr Wassergehalt, welcher nicht über 20 Proc. betragen soll, wird im Wassertrockenschrank bei sich ganz allmälich steigernder Temperatur bestimmt, namentlich bei solchen Stärken, welche eine Behandlung mit angesäuertem Wasser erfahren haben, und wäre es wünschenswerth, wenn alle Chemiker dem von Girard und L'Hôte ausgearbeiteten Verfahren folgen würden. Hierbei erwähnt der Vortragende auch die Block'sche Methode, welche aus dem Volumen, das die Stärke im Maximum ihrer Hydrirung einnimmt, ihren Wassergehalt erkennt.

Den Reinheitsgrad der Stärke, welcher selbst bei schlechteren Sorten ein hoher ist, ergibt eine Besichtigung derselben durch das Mikroskop.

Der Vorschlag Baudry's, als Einkaufsbasis, den durch das Polarimeter erhaltenen Werth an Stärke zu benutzen, wird sich kaum einbürgern, da die Abschätzung dieser wohl stets nach ihren ins Auge fallenden Eigenschaften, z. B. Weisse, und nicht nach ihrer wirklichen Reinheit geschehen wird, welche Beurtheilung allerdings oft zu Täuschungen Veranlassung gibt, da nicht immer die weisesten Stärken die reinsten sind — und umgekehrt.

Drittens verlangt Redner eine Controle der Püple, Rückstände, „Rückstands“- und Waschwässer, auf welche nicht genug Werth gelegt werden kann, indem ihre Vernachlässigung unwiderrufliche Verluste an Stärke mit sich bringt.

Für die Bestimmung dieser in der Püple, welche den grössten Verlust an Stärke verursacht, finden diejenigen als Zucker und mittels Polarisation Anwendung, letztere unter etwas anderen Gewichtsverhältnissen.

7,95 g Püple, im Mörser mit 20 g in Säure und Wasser gut gewaschenem Quarz zerstossen, werden mit 150 cc Wasser, 2 Proc. trockenem Zinkchlorid und 0,6 g krystallisirter Salicylsäure gekocht, auf 250 cc ausgefüllt, filtrirt und die Lösung in 0,2 m langer Schicht polarisiert, worauf vom erhaltenen Resultat 0,3 Proc. aus bekannten Gründen abzuziehen sind. Keineswegs aber befriedigen die so gewonnenen Zahlen, und ist der Fehler in der geringen Ablenkung zu suchen. Da jene sich nicht

über 1 oder 2 Grade erhebt und die Pülpel der Siebe 85 bis 90 Proc. Wasser enthält, so muss ein Ablesungsfehler von  $\frac{1}{10}^0$  schon einen beträchtlichen Gesammtfehler ausmachen.

Infolge des Verlustes, welchen die Pülpel in ihrer Feuchtigkeit von einem Process der Fabrikation zum anderen erleidet, ist es fernerhin nötig, den Stärkegehalt der Pülpel auf trockne Substanz zu berechnen, also das Wasser in jener zu bestimmen. Die Untersuchung der Rückstände auf Stärke geschieht in der oben erwähnten Weise, und ist es angebracht, die Producte der Verzuckerung mit Thierkohle zu versetzen und zu filtriren.

Auch die „Rückstands“- und Waschwässer erleiden gleiche Behandlung, nachdem sie bis zu einem bestimmten Volumen eingedampft sind; eine Klärung mittels Bleiacetats wird nach der Verzuckerung vortheilhaft sein.

Während die ersten Wässer jetzt wohl nur unwägbare Mengen an Stärke enthalten, schliessen die letzteren zuweilen beträchtliche Mengen solcher ein, wenn nämlich die Apparate zu schnell arbeiten oder Unebenheiten an ihren Flächen besitzen, durch welche die Knollen verletzt werden. Ein sehr grosses Interesse gewinnt die Untersuchung der Waschwässer, sobald es sich um in Fäulniss übergangene oder durch Frost beschädigte Kartoffeln handelt.

Am Schluss seines Vortrags hebt Redner nochmals die Nothwendigkeit hervor, die bestehenden Methoden zu verbessern und neue einzuführen, z. B. für die Abscheidung des Fettes und der Rückstände, welche Stärke einschliessen und als Quellen der Gärung und Infection dieser anzusehen sind und gegen welche sich jetzt der Fabrikant mittels antiseptisch wirkender Stoffe, z. B. schwefliger Säure und Calciumbisulfits schützen muss, da eine Reinigung mit Wasser nicht genügt. Ist erst einmal überall in der Fabrik den Keimen der Nährboden entzogen, namentlich dadurch, dass man die Anhäufung grüner Stärke unterlässt, welche bei der höheren Temperatur der Räume und in ihrem mit Wasserdampf gesättigten Zustande günstig auf die Vermehrung der Keime wirkt, so wird so mancher Missstand schwinden, u. a. auch jener mancher Stärke anhaftende unangenehme Geruch, dessen Ursprung noch nicht aufgeklärt und welcher als goût de terreur bekannt ist.

Die Discussion enthält zunächst bezüglich der Verzuckerung der Stärke einen Hinweis Lindet's auf die Gefahr, welcher man sich bei Benutzung solcher Processe aussetzt, deren

Verlauf in ihrer Dauer nicht controlirbar ist. Fernerhin erwähnt derselbe die wechselnden Resultate, welche er bei dem Bau dry'schen Verfahren gelegentlich einer früher versuchten Modification desselben — in einem Zusatz von Seesalz zu den bekannten Lösungen behufs Erhöhung der Temperatur bestehend — erhielt; der Grund hierzu sei in der Erhitzungsdauer zu suchen, für welche — auch bei dem eigentlichen Verfahren Baudry's — ein Minimum eigentlich festzusetzen sei, doch sei es sehr zweifelhaft vom obigen Gesichtspunkt aus, ob dadurch eine Verbesserung der Methode erreicht würde.

Nach Saare kommt jedoch nur die Bestimmung der Stärke als Zucker in Betracht und legt er die von ihm selbst verwendeten Modificationen in Folgendem dar: 3 g Stärke, 20 cc Milchsäure und 25 cc Wasser werden in einem starken Messinggefäß in einem Autoclaven  $2\frac{1}{2}$  Stunden lang bei einem Druck von  $3\frac{1}{2}$  Atm. erhitzt und dadurch in Lösung gebracht. Dieselbe füllt man darauf auf 250 cc auf, filtrirt, erhitzt 200 cc derselben mit 25 cc 25 proc. Salzsäure im Wasserbad während  $2\frac{1}{2}$  Stunden am Rückflusskübler, neutralisiert mit Natronlauge, füllt auf 500 cc auf und behandelt den so entstandenen Zucker in 25 cc mit Fehling'scher Lösung.

Einfacher kann man verfahren, indem man 10 g Stärke direct mit 25 cc 15 proc. Salzsäure behandelt, doch weichen die erhaltenen Zahlen von den obigen um 1,0 bis 1,5 Proc. ab. Hinsichtlich der Beurtheilung des Verlaufes in der Fabrikation gibt Saare den Gehalt der gut extrahierten Pülpel an Stärke zu etwa 45 Proc. an, indem er betont, dass auch noch Rücksicht auf den Stärkegehalt der Knollen zu nehmen ist, und macht auf die Apparate aufmerksam, welche das Gewicht der in Arbeit genommenen Kartoffeln zu controliren erlauben: die von Herrmann und Thomas construirten automatischen Waagen. Als Ersatz für diese dient nach Hébert ein automatisch arbeitender Waschapparat, welcher eine, unter gewissen Bedingungen sich von selbst öffnende und schliessende, Klappe besitzt, deren Bewegungen ein Zähler registrirt.

Zur Bestimmung der Stärke in den Rückstandswässern sind nach Saare die Absatzbehälter der grossen Fabriken von solchem Umfange, dass die vorhandene Stärke einfach verschwindet, und, handle es sich um kleinere Wassermengen, so könnte man jene durch Absitzenlassen gewinnen und mit Hülfe von Diastase bestimmen, da die in dem Wasser enthaltenen Eiweissstoffe nach der Behandlung mit Salzsäure gleichfalls

Fehling'sche Lösung reducirende Körper ergeben würden.

Lindet hält einen Zusatz eines Antisepticums für unumgänglich und beschreibt seine Versuche, die Stärke aus den Wässern zu sammeln, welche im Eindampfen derselben und Hinzufügen von Bleiacetat, Alaun u. a. m. bestehen, wodurch ein Theil der im Wasser befindlichen Substanzen ausfallen wird und die Stärke mit niedereisst. Allerdings geht die Filtration des Niederschlages langsam vor sich, und man besitzt schliesslich eine sehr kleine Menge Stärke und eine grosse anderer Verbindungen, aus welchem Grunde die Methode nur in wissenschaftlicher Hinsicht Bedeutung erhält.

Marion fällt die Stärke mit concentrirtem Schweitzer'schem Reagens aus und gewinnt sie durch einen Decantationsprocess unter Zusatz eines Antisepticums.

Die Eliminirung der „braunen Stärke“ ist noch nicht gelungen, doch glaubt Lindet die Ursache ihrer Bildung, welche nach den Arbeiten Bertrand's in einer oxydiren den, das Wasser färbenden Wirkung einer Diastase liegt, durch Anwendung von Salicylsäure oder schwefliger Säure aufzuheben. Nach Hébert's Ansicht wird dagegen — wenigstens zur Verminderung ihres Auftretens — eine Vergrösserung der Länge in den „Absatz gefässen“ genügen. Nach seinem Dafürhalten ist die Erkennung während der Fabrikation gährender Stärke mittels des Mikroskops ein schwieriges Unternehmen.

In seiner Studie über: Die Constitution des Klebers der verschiedenen Getreide und der Einfluss derselben auf den Backwerth der Mehle gibt E. Fleurent zunächst einen Überblick über die von ihm bezüglich des Verhaltens des Klebers angestellten Versuche.

Der Kleber der Getreidemehle besteht aus folgenden drei gut charakterisierten Bestandtheilen:

1. Dem Caseinkleber — Osborne's und Woorhees' Glutenine —, einer festen Substanz von kaum gelatinöser Beschaffenheit, welche im trocknen Zustand leicht zerreibbar, in Alkohol, selbst bei Gegenwart schwacher Alkalien, unlöslich ist und in Be rührung mit Wasser keine Veränderung erleidet.

2. Einem in seinen Eigenschaften dem Conglutine der Lupine gleichenden und daher Getreideconglutine genannten Product, welches als dünne gelatinöse, durch Behandlung mit Wasser nur wenig angegriffene Blättchen auftritt, in alkalihaltigem Alkohol von 70° löslich ist und aus einer alkoholi-

schen Lösung (von 58 bis 60°) vor der Sättigung mit Alkali ausfällt.

3. Dem Fibrinkleber — Osborne's und Woorhees' Gliadine —, welches sich in Gegenwart von Wasser aufblättert und sehr schnell löst; es ist fernerhin in 40 bis 90 proc. Alkohol und in Wasser, welches geringe Mengen von caustischen Alkalien, Carbonaten und Bicarbonaten der Alkalien enthält, leicht löslich, aus welcher letzteren Lösung es mittels verdünnter Säuren wieder in unlöslicher Form zu erhalten ist.

Es bildet also gewissermaassen der Fibrinkleber ein Band zwischen dem Caseinkleber und dem Conglutine und spielt die Rolle einer inerten Masse bei der Herstellung eines widerstandsfähigen Mastix.

Der Beweis für die Richtigkeit seiner Behauptung liegt nach dem Redner in der Verschiedenheit der Zusammensetzung, welche zwischen dem auf gewöhnliche Weise aus den Mehlen des Roggen, Mais, Gerste u. a. m. nicht ausziehbaren Kleber und dem ausziehbaren der Getreidemehle herrscht.

Zur Bestimmung des Klebers und seiner Bestandtheile wurde folgendermaassen verfahren: 1. Bestimmung des Gesammtklebers. Das Mehl wurde auf einem Filter mit Benzin ausgewaschen, der Rückstand behufs Überführung der Stärke in Kleister gekocht, welche durch Diastase in Zucker überging, und der unlöslich gebliebene Theil alsdann gewogen. 2. Bestimmung des Fibrinklebers. Man wusch das Mehl mit Benzin und Wasser und liess es nach dem Trocknen bei niedriger Temperatur während 10 Tagen unter häufigem Umschütteln in Berührung mit 250 cc Alkohol (von 70°), welcher 3 g Kalhydrat pro l enthielt. In 100 cc der klaren Lösung leitete man darauf Kohlensäure bis zur Sättigung ein, dampfte behufs Verjagung des Alkohols auf ein kleines Volumen ein und fällte endlich mit verdünnter Schwefelsäure den Fibrinkleber aus.

Der Caseinkleber wurde aus der Differenz berechnet, während die Bestimmung des Conglutines als eines in nur sehr geringer Menge vorhandenen Bestandtheiles (2 bis 8 Proc.) überhaupt unterblieb.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle aufgezeichnet:

	Kleber aus dem Getreidemehl.		
	Caseinkleber	Proc. Kleber	Proc. Cas. Kleb.
			Proc. Fibr.-Kl.
des Mehles			des Klebers
des Weizens	8,28	92,83	8,17
- Mais	10,63	52,50	47,50
- Reis	7,86	85,70	14,30
der Gerste	13,82	84,40	15,60

Aus einem Vergleich der Zahlen geht hervor, dass in den nicht ausziehbaren Klebern die Menge des Caseinklebers diejenige des Fibrinklebers, welcher in allen Fällen, mit Ausnahme des Maismehles, nur einen kleinen Theil des Gesamtklebers ausmacht, übertrifft, im Gegensatz zu dem Kleber der Getreidemehle, in welchen das umgekehrte Verhältniss herrscht, und weiterhin ist ersichtlich, dass in einem ausziehbaren Kleber das Verhältniss seiner Bestandtheile in einem gewissen Sinne ein geregelter ist.

Was nun die Eigenschaften des Klebers überhaupt anbetrifft, so zeigen sie grosse Verschiedenheit, indem derselbe bald leicht oder weniger leicht zu trocknen ist und entweder eine grössere oder geringere Elasticität besitzt und beim Trocknen seine ursprüngliche Form mehr oder weniger beibehalten kann. Alle Beobachtungen führen jedoch zu der Ansicht, dass die Eigenschaften eines extrahirten Klebers in engem Zusammenhang mit den in ihm enthaltenen Mengen an Casein- und Fibrinkleber stehen, ferner dass — worauf es hier hauptsächlich ankommt — gewisse seiner Eigenschaften, wie z. B. die Elasticität und die Coagulation während der Hitze einen Einfluss auf das Brot, welches aus diesen oder jenen Kleber enthaltendem Mehl hergestellt ist, ausüben werden und dass endlich wohl eine auf der Analyse der Mehle (hinsichtlich des Klebers) beruhende Methode zur Bestimmung des Backwertes jener aufzustellen ist, welche, wie folgt, verfährt. Man bringt den aus 33,33 g Mehl in gewöhnlicher Weise ausgezogenen und in Stücke von der Grösse einer Erbse zerschnittenen Kleber in eine mit Glasperlen versehene Flasche, fügt 80 cc einer genau titirirten, etwa 2,5 bis 3 g Kalihydrat pro l enthaltenden alkoholischen (70°) Lösung hinzu und lässt das Gemisch unter häufigem Umschütteln 36 bis 38 Stunden lang bis zur vollständigen Zersetzung stehen. Nach dieser Zeit, nach welcher ein Theil des Klebers in der Flüssigkeit sich in suspendirtem Zustand befindet und der andere als weisses Pulver auf dem Flaschenboden liegt, leitet man Kohlensäure in die Lösung bis zur vollständigen Sättigung ein und füllt diese auf 150 cc oder 250 cc mit Alkohol von 70° auf. (Ist die Klebermenge sehr gross, so ist es nöthig, seine Zersetzung mit 150 cc der alkalischen Lösung vorzunehmen, und füllt man alsdann auf 250 cc auf.)

Darauf trocknet man 50 cc des frisch geschüttelten Kolbeninhalts und 50 cc des filtrirten im Trockenschrank zunächst bei 100° und sodann bei 105°, wägt die Rückstände und erhält so nach Abzug der in

50 cc obiger Lösung vorhandenen Menge an Kaliumcarbonat in dem Gewicht des ersten Rückstands den Gehalt an Gesamtkleber und in demjenigen des zweiten den Gehalt an Fibrinkleber, während der Caseinkleber wiederum aus der Differenz jener Zahlen zu entnehmen ist. (Bezüglich der Zersetzung des Klebers ist noch hinzuzufügen, dass man ihn auch in einem Mörser zerreiben und zu wiederholten Malen mit einer kleinen Menge der alkalischen Lösung extrahiren kann, worauf dann nach einstündiger Behandlung in der oben erwähnten Flasche der Process vollzogen ist.)

Die nachstehende Tabelle gibt über die erhaltenen Zahlen Auskunft:

	Proc. Kleber des Mehles	Proc. Cas.-Kl. des Klebers	Proc. Fibr.-Kl. des Klebers
Probe I	11,93	24,22	75,78
- II	7,46	28,30	71,70
- III	9,87	24,90	75,10
- IV	7,56	24,40	75,60
- V	12,09	33,20	66,80
- VI	7,44	17,80	82,20

Die nun aus verschiedenen Mehlen, welche obige Klebertypen aufwiesen, gebackenen Brote zeigten folgende Eigenschaften.

Typus 3 lieferte ein gut verdauliches und gut aufgegangenes Brot, während Typus 6 schlecht verdauliches und ebenso entwickeltes Brot aufwies, welches Verhalten vollkommen mit demjenigen der entsprechenden Kleber übereinstimmt, indem derselbe vom Typus 3 grosse Elasticität zeigte und sich beim Trocknen gut verhielt, während Typus 6 wenig elastisch war und sich beim Trocknen abplattete.

Der Vortragende kommt am Schluss seiner Abhandlung zu folgenden allgemeinen Ergebnissen:

1. Ungeachtet der Menge des in einem Mehl enthaltenen Klebers wird dieses ein Brot liefern, dessen Güte in dem Grade wächst, in welchem sich der Kleber des Mehls der Zusammensetzung

Caseinkleber	25
Fibrinkleber	75

nähert.

2. Eine Vermehrung des Fibrinklebers erschwert die Coagulirung in der Hitze und lässt das während der Gährung aufgegangene Brot im Backofen wieder zusammenfallen.

3. Eine Vermehrung des Caseinklebers hebt die Elasticität des Klebers, während das entsprechende Brot weder während der Gährung noch im Backofen aufgeht und unverdaulich bleibt.

Die Mehle fernerhin, deren Kleber ungefähr die Zusammensetzung: Caseinkleber 25, Fibrinkleber 75 besitzt, verarbeiten sich leicht mit der normalen Wassermenge, wäh-

rend ein Mehl von den Kleberbestandtheilen: Caseinkleber 18, Fibrinkleber 82 einen flüssigen Teig gibt, welcher auch bei weiterem Hinzufügen von Mehl nicht fest wird, und endlich ein solches, welches Caseinkleber 66, Fibrinkleber 34 enthält, eine anormale Wassermenge verbraucht und die Arbeitsdauer erheblich verlängert.

Die Discussion behandelt die Frage, ob ein Unterschied betreffs der Qualität im Kleber auf verschiedene Arten gewonnener Mehle besteht.

Nach Fleurent ist die Frage insfern sehr schwer zu beantworten, als nach seinen Versuchen wohl die Qualitäten der Kleber, welche nach verschiedenen Verfahrensweisen hergestellten Mehlen entstammen, in gleichem Maasse Unterschiede zeigten, während es hingegen unmöglich sei, im Voraus die Eigenschaften eines Klebers, welcher aus einem nach dieser oder jener Methode gelieferten Mehle hervorging, zu bestimmen.

Bezüglich einer schnellen Feststellung der Menge des von einem Getreide gewonnenen Mehles wird die von Brault-Teisset construirte kleine Mühle, welche verschiedene Einrichtungen besitzt, erwähnt, wenn es auch nach Marion recht zweifelhaft ist, ob die mit ihrer Hilfe erhaltenen Resultate im Einklang mit denen des Grossbetriebes stehen.

Über ein neues Verfahren zur Bestimmung der Stärke im Samen der Getreide spricht L. Lindet, welcher den bisher üblichen Methoden zum Vorwurf macht, dass sie die Gegenwart in dem Samen ebenfalls enthaltener, anderer löslichen Kohlehydrate, besonders der Zuckerarten ausser Acht lassen, da ihre Entfernung mittels Wasser eine Reaction der selbst im noch nicht gekeimten Samen vorhandenen Diastase hervorruft. Sie ist allerdings durch Einwirkung von Alkohol unschädlich zu machen, doch löst dieser wieder die Gummiarten (Lintner's Gummi u. s. w.) auf. Redner schlägt nun vor, in den zerstossenen Samen die Stärkekügelchen mittels einer salzauren Pepsinlösung von dem sie nach Girard's Beobachtungen einschliessenden Klebernetz zu befreien, aus dem alsbald auseinanderfallenden Samen die Stärke mittels Knet- und Siebprocesses zu sammeln und nach den gewöhnlichen Methoden zu bestimmen.

Bezüglich der salzauren Pepsinlösung ist noch zu bemerken, dass sie eine ganz bestimmte Zusammensetzung besitzen muss, um eine theilweise Lösung der Stärke durch die Diastase zu verhüten, welche nämlich bei der für die Zersetzung des Klebers günstigen Temperatur ( $50^{\circ}$ ) unter anderen Umständen leicht vor sich gehen würde.

Ungefähr 10 g zerstossener Samen wird in einem Gefäss mit einer Lösung, welche 2 Proc. Pepsin und 1,5 Proc. Salzsäure enthält, während 24 Stunden bei  $40$  bis  $50^{\circ}$  sich selbst unter häufigem Umschütteln überlassen. Sodann bringt man den Inhalt des Gefäßes auf ein Seidensieb (No. 80 bis 100), welches in Form eines Säckchens zusammengefaltet und zu wiederholten Malen in eine jedesmal mit frischem Wasser gefüllte Schale so lange getaucht wird, bis keine Stärke mehr das Beutelchen verlässt. Die gesammelten Wasser werden zur Verhütung der Einwirkung amylobakterer Bacillen mit Formaldehyd versetzt und die Stärke auf einem gewogenen Filter gesammelt. Die sehr langsam vor sich gehende Filtration kann man durch Hinzufügen eines bekannten Gewichts an gewaschenem und calcinirtem Bimstein zum Filter beschleunigen; das Trocknen des selben geschieht darauf bei  $50^{\circ}$ , später bei  $105^{\circ}$ .

Das Verfahren ist nach dem Vortragenden bei der Analyse an Zucker reicher Samen und des für die Bierbrauerei verwendeten Malzes sehr empfehlenswerth.

Über die Anwendung des Acidimeters für die Erkennung zersetzer oder in Zersetzung begriffener Milch betitelt sich ein Vortrag P. Dornig's, welcher mit der Schilderung der bezüglichen Eigenschaften der Milch beginnt.

Jede Milch reagirt infolge ihres Gehaltes an mineralischen Salzen und organischen Säuren sauer, und zwar übersteigt die Menge der Säure nicht  $21^{\circ}$ . Dieser „sauren“ Milch — Dornig bezeichnet sie als „natürliche, saure“ — steht eine „alkalische“ gegenüber, deren Säuremenge etwa  $16^{\circ}$  beträgt, und zwischen diesen beiden Grenzen dürfte die „normale“ Milch liegen.

Der Säuregehalt der „sauren“ Milch bleibt für ein und dasselbe Thier bei guter Gesundheit desselben und normaler Nabrunn nahezu constant, indem er im Laufe eines Tages um etwa  $1^{\circ}$ , eines Monats um etwa  $1,5^{\circ}$  und eines Jahres um etwa 2 bis  $3^{\circ}$  unter dem Einfluss der Lactation, der Jahreszeit u. s. w. schwankt. Bei Erschöpfung der Kuh sinkt die Säuremenge der Milch auf etwa  $12^{\circ}$ : es ist „alkalische“ Milch entstanden, welche recht reich an Fett sein kann, aber nicht mehr ein normales Coagulum zu bilden vermag und daher für die Käsebereitung an Werth verloren hat. Sie entsteht übrigens sehr häufig, z. B. bei Verdauungsstörungen der Kuh.

Im Gegensatz zu der „natürlichen“ Säure in der Milch steht die „künstliche“, welche durch Umwandlung des Zuckers in Milchsäure infolge der Thätigkeit von Fermenten entstanden ist. Der Werth dieser Milch, welche sich dadurch auszeichnet, dass sie beim Erhitzen, bereits bei einem Säuregehalt von 8 bis 9° coagulirt, sinkt bedeutend, weil die freie Milchsäure einen schädigenden Einfluss auf die Eigenschaften der Milch, welche die Käsebereitung erfordert, ausübt.

Die „künstliche“ Säure der Milch bleibt als Unterscheidung von der „natürlichen“ nicht constant, da sich die Fermente und Mikroben vermehren; während diese Vermehrung anfangs langsam vor sich geht, da jene sich erst dem Medium anpassen müssen, greift sie später sehr schnell um sich; die Milch wird also zunächst langsam, dann jedoch sich rascher zersetzen, zumal wenn unreinliche Behandlung und Temperatur diesen Process noch begünstigen.

Ein Vermischen guter Milch mit solcher, welche im Verderben begriffen ist, wird dieses nur beschleunigen, indem sich die Mikroben um so schneller vermehren.

Um nun frische, unverdorbene Milch von verdorbener oder wenigstens in der Zersetzung befindlicher zu unterscheiden, hat man also nichts weiteres zu thun, als 30 bis 50 cc des Prüfungsobjectes in ein sauberer Gefäss zu bringen und in ihnen die Säuremenge sofort, nach 12 und nach 24 Stunden zu bestimmen. Tritt keine oder nur eine sehr geringe Schwankung des Säuregrades ein, so ist die Milch nicht zu beanstanden, wohl aber, wenn dieser um etwa 3° vom erstgefundenen Resultat abweicht.

In der Discussion wird über ein Mittel zur Erkennung entrahmter Milch verhandelt; es wird eine Färbung derselben, z. B. mit Phenolphthalein, oder nach Baudry eine Denaturirung mittels Melasse vorgeschlagen, von welcher 1 k für 500 bis 600 l Milch seinen Zweck erfüllen würde. *Tl.*

zuweisen, bringt man 10 cc der Probe in ein Proberöhrchen, fügt 10 Tropfen von dem Naphtolreagens hinzu, ferner 2 Tropfen concentrirte Salzsäure und schüttelt die Mischung einige Mal gut durch; lässt man jetzt in das schief gehaltene Proberöhrchen etwa 20 Tropfen Ammoniak einfließen, so tritt an der Berührungsfläche ein mehr oder weniger roth gefärbter Ring auf; schüttelt man dann gut durch, so wird die ganze Flüssigkeit mehr oder weniger roth oder rosa gefärbt erscheinen, je nach der Menge der vorhandenen salpetrigen Säure. Da verdünnte Lösungen des Reagens veilchenblau fluoresciren, so muss die Farbenerscheinung im durchfallenden Lichte betrachtet werden. Diese Reaction ist ungemein empfindlich; man kann die salpetrige Säure in einer Flüssigkeit nachweisen, welche dieselbe im Verhältniss von 1 zu 100 Millionen enthält. So genügt z. B. 1 cc Regenwasser oder 1 cc Speichel, um darin die salpetrige Säure aufzufinden.

Als Denaturirungsmittel für Stein- und Siedesalz wird nach E. Meyer (D.R.P. No. 94 642) Melasse verwendet. Das Salz kann das gleiche Gewicht Melasse aufnehmen.

Lanthansalze. Nach G. P. Drossbach (D.R.P. No. 94 739) geschieht die Desinfektion oder Conservirung von fäulnissfähigen Substanzen dadurch, dass denselben Lanthan-, Didym-, Yttrium-, Erbium- und Ytteriumsalze oder Mischungen dieser Salze unter sich in Verdünnungen von 1:500 bis 1:10000, je nach dem Maasse der gewünschten fäulnissverhindernden und bacillentödten Wirkung, zugesetzt werden.

Herstellung von Nitrocellulose. Das Verfahren von A. Liedbeck (D.R.P. No. 96 109) besteht darin, dass die Nitrirung der Cellulose gleichzeitig mit dem Zermahlen in dem Holländer vorgenommen wird. Die Holländer sind, um das Verbreiten von Säuredämpfen in dem Arbeitsarume zu verhindern, mit einer Haube überdeckt, die mit einem besonderen Abzugsrohre für die Dämpfe verbunden ist. Der Untertheil des Holländers ist mit einem Kühlmantel umgeben, damit die Nitrirung bei gewünschter Temperatur stattfinden kann. Das Säuregemisch wird in den Holländer zuerst eingelassen und dieser dann in Bewegung versetzt, wonach die Cellulose, je nach dem Fortgang des Mahlens, allmählich zugesetzt wird, bis die für die Operation bestimmte Menge der Cellulose eingeführt worden ist. Sobald das Nitrirgut den gewünschten Zertheilungsgrad

### Unorganische Stoffe.

Zum Nachweis von Nitrit empfiehlt E. Riegler (Z. anal. 1897, 377) sog. Naphtolreagens. Dasselbe wird bereitet, indem man zu 200 cc destillirtem Wasser 2 g reines Natriumnaphthionat und 1 g reines  $\beta$ -Naphtol bringt, kräftig schüttelt und filtrirt. Diese Lösung ist farblos und lässt sich ohne Veränderung im Dunkeln aufbewahren. Um nun in einer Lösung salpetrige Säure nach-