

namentlich aufführen und die sämtlich in mehr oder weniger großem Umfange dazu beitragen, die Selbstkosten der erzeugten Säure herabzusetzen und damit die Rentabilität des Bleikammerprozesses zu heben.

Endlich ist es auch durch die Kesslerischen und Benkerschen Konzentrationsanlagen gelungen, einen tatsächlich vollkommenen Ersatz für die Platinapparate zu finden, Anlagen, deren Anschaffungskosten in gar keinem Verhältnisse zu denjenigen von Platinapparaten stehen und die es wie der Benkersche Apparat ermöglichen, selbst die höchstkonzentriertesten Säuren und bis zu 98 $\frac{1}{2}$ Proz. Monohydrat hinauf zu niedrigen Selbstkosten herzustellen.

Es liegt nicht in dem Rahmen dieses Aufsatzes, diese Apparate näher zu berühren; wir haben dieses einem späteren Aufsatz vorbehalten. Auch liegt es nicht in unserer Absicht, die Vergleiche zwischen dem modernen Bleikammerprozesse und den verschiedenen Kontaktverfahren rechnerisch zu behandeln, zumal dieses bereits im vorigen Jahre von anderer Seite versucht wurde. Im übrigen dürfte die Beurteilung dieser Frage ohne genaueste Kenntnis der verschiedenen Kontaktverfahren auch kaum möglich und noch verfrüht sein, da die meisten Inhaber von Kontaktverfahren sich über die wichtige Frage der Amortisierung noch nicht klar sein können, weil die Mehrzahl der Verfahren erst zu kurze Zeit arbeitet.

Es unterliegt aber wohl schon heute keinem Zweifel, daß der Bleikammerprozeß dauernd seine vorherrschende Stellung behaupten wird, wenn auf den beschrittenen Wegen weiter gearbeitet wird, Wege und Verbesserungen, die sämtlich darauf hinaus laufen, die Kosten der Anlage und des Betriebes in allen Einzelheiten einzuschränken und damit die Leistungen im Verhältnis zu den Anlagekosten zu erhöhen. Auf diesem Wege haben uns die vorstehend beschriebenen Einrichtungen des künstlichen Zuges und des Ersatzes des Wasserdampfes durch zerstäubtes Wasser schon einen guten Schritt voran gebracht.

Der Nachweis einer Erhitzung der Milch.

Von Korps-Stabsapotheker **Utz**, Vorstand der chemischen Abteilung der hygienisch-chemischen Untersuchungsstation II. Armee korps, Würzburg.

Unter obigem Titel hat Siegfeld in dieser Zeitschrift 1903, XVI, 32. Heft, S. 764 — 773, eine Arbeit veröffentlicht, welche mich veranlaßt, einige seiner dortselbst gemachten Angaben richtig zu stellen bzw. zu ergänzen.

Was die Unzuverlässigkeit der Reaktion mit Guajak tinktur anbelangt, so war ich nach

Breteau¹⁾ der erste²⁾, der auf Grund ausführlicher Versuche die Angaben hierüber bestätigen konnte. Später³⁾ habe ich nochmals über die gleiche Reaktion berichtet und zwar mit besonderer Berücksichtigung der von Weber vorgeschlagenen Modifikation der Arnoldschen Guajakprobe; hierbei habe ich die Webersche Modifikation als einen Fortschritt bezeichnet, allerdings gleichzeitig auch hinzugefügt, daß es als ein Nachteil zu bezeichnen sei, daß die (Webersche) Reaktion meistens nicht sofort, sondern erst nach einigen Minuten auftritt; bei allen übrigen bis jetzt bekannten Verfahren tritt die Reaktion dagegen sofort nach dem Umschütteln ein.

Über die Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit der Storchschen Reaktion habe ich ebenfalls bereits früher⁴⁾ ausführlich berichtet, also noch etwas früher als Siegfeld. Ich habe damals auch bemerkt, daß das Wasserstoffsuperoxyd durch Terpentinöl, ebenso auch durch Karbolsäure ersetzt werden könne, ebenso daß kleinere Mengen Formaldehyd das Eintreten der Reaktion zwar verzögern, nicht aber ganz verhindern können, daß dies aber größere Mengen Formaldehyd zu tun vermögen. Siegfeld verwendet an Stelle des von Storch angegebenen 0,2-proz. Wasserstoffsuperoxydes angeblich mit gutem Erfolge das etwa 1,5-proz. Präparat, da die Reaktion rascher und intensiver eintritt. Das letztere muß entschieden zugegeben werden. Ich habe jedoch schon wiederholt Veranlassung genommen, zu betonen, und auch Wirthle⁵⁾ hat neuerdings darauf hingewiesen, daß man bei Verwendung zu konzentrierter Lösungen oder zu großer Mengen von Wasserstoffsuperoxyd Reaktionen erhalten kann, die zu Täuschungen Veranlassung geben können. Welche schönen Reaktionen Lösungen von Paraphenyldiamin und Wasserstoffsuperoxyd allein — ohne rohe Milch — zu geben vermögen, davon kann man sich durch einen einfachen Versuch überzeugen. Ich habe deshalb, statt stärkere Lösungen zu verwenden, stets mit noch schwächeren, mit einer 0,1-proz. Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, gearbeitet und trotzdem trat die Reaktion bei roher Milch sofort und deutlich ein. Nicht nur bei dem Paraphenyldiamin liegen die Verhältnisse so, auch bei dem Jodkaliumstärkekleister. Auch hierauf habe ich lange vor Raudnitz aufmerksam gemacht⁶⁾. Wenn Siegfeld die Reaktion nach Du Roi und Köhler auch bei erhitzter Milch erhalten hat, so kann das nur die Reaktion zwischen Jodkaliumstärkekleister und Wasserstoffsuperoxyd allein gewesen sein — ein Beweis, wie recht ich mit meiner Warnung hinsichtlich der Konzentration der Wasserstoffsuperoxydlösung habe. Ich habe daher gerade bei Besprechung des Verfahrens von Du Roi und Köhler auch

¹⁾ Journ. de Pharm. et Chim. 1898, S. 569.

²⁾ Pharm. Zentralh. 1901, No. 10, S. 149 u. 150.

³⁾ Südd. Ap.-Ztg. 1902, No. 97, S. 861 u. 862.

⁴⁾ Pharm. Zentralh. 1901, No. 10, S. 149.

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1903, No. 36.

⁶⁾ Südd. Ap.-Ztg. 1902, No. 16, S. 132 und Milch-Ztg. 1902, No. 10, S. 145.

darauf aufmerksam gemacht, daß man die Reagentien — Jodkaliumstärkekleister und Wasserstoffsperoxyd — zuerst mischen und erst dann die zu untersuchende Milch hinzufügen soll, da man sich nur hierdurch vor Täuschungen bewahren kann. Hätte Siegfeld nur einen Versuch auf diese Weise angestellt, so würde er sicher mit erhitzter Milch keine Reaktion erhalten haben. Bezüglich der Haltbarkeit des Jodkaliumstärkekleisters verweise ich auf meine Veröffentlichung in der Milchzeitg. 1902, No. 10, S. 145 und bemerke hierzu, daß sich ein mittels der dort beschriebenen kleinen Vorrichtung von Soltsien ein Jodkaliumstärkekleister heute noch (nach etwa $\frac{3}{4}$ Jahren) als gebrauchsfähig erwiesen hat; man braucht also die offizinelle Jodzinkstärkelösung, die auch nicht unbegrenzt haltbar ist, gar nicht.

Nun zu dem von mir vorgeschlagenen „Ursol D“. Was das Präparat selbst betrifft, so schreibt Siegfeld: „Leider stellte sich heraus, daß Ursol D nichts anderes ist — als p-Phenylendiamin in unreinem Zustande“. Es wäre mir wirklich von Interesse zu hören, wer das nachgewiesen hat. Siegfeld erwähnt nichts davon, daß er es getan hat, auch aus der mir zur Verfügung stehenden reichhaltigen Literatur kann ich eine derartige Angabe nicht entnehmen. Bei der Diskussion, die sich an einen hier in der „Pharmazeutischen Gesellschaft“ gehaltenen Vortrag anschloß, habe ich allerdings geäußert, daß es sich vielleicht (?) um unreines p-Phenylendiamin handeln könne; nach Siegfeld hat sich das jedoch schon als sicher herausgestellt; nach meinen neuesten Untersuchungen, über die ich auch bereits berichtet habe⁷⁾, muß ich darauf bestehen bleiben, daß p-Phenylendiamin und Ursol D mit einander nicht identisch sind.

Siegfeld bemängelt auch, daß das Verfahren mittels der von mir empfohlenen Tabletten umständlich sei, da sich p-Phenylendiamin nur schwer und langsam löst. Daß man durch geeignete Zusätze das Präparat leichter löslich machen kann, daran hat er jedenfalls nicht gedacht. Die „Vereinfachung“ habe ich allerdings, wie Siegfeld, nicht darin gesucht, daß man die Auflösung der Substanz bei jedem einzelnen Versuch ausführen muß, sondern darin, daß man in der Tablette eine Anwendungsform besitzt, durch welche jederzeit ein gebrauchsfähiges Reagens in geeigneter Dosierung geboten wird. So wird man beispielsweise mit solchen in erhitzter Milch nie eine Reaktion erhalten können, da die Mengen der einzelnen Bestandteile durch viele Versuche ausprobiert sind.

Bezüglich der Verwendung von Baryum-superoxyd ist zu bemerken, daß hiervon nur ganz geringe Mengen zur Entwicklung des zur Reaktion erforderlichen H_2O_2 benötigt sind, die außerdem noch mit indifferenten Stoffen gemischt sind, sodaß die Befürchtung Siegfelds, daß das gebildete unlösliche Baryumsulfat das noch unzersetzte Superoxyd einschließen und der Reaktion entziehen könne, ganz unnötig ist.

Kaliumpersulfat habe ich bei meinen Versuchen nie verwendet, sondern Ammoniumpersulfat. Siegfeld verwendet aber trotzdem das erstere zu seinen Versuchen und bemerkt dazu, „in der Annahme, daß das Kaliumsalz in genau derselben Weise reagiert wie das Ammoniumsalz“. Für die Verwendung zum beabsichtigten Zwecke spricht nach Siegfeld auch nicht, daß bei einem Überschuß des Salzes beim Vermischen mit p-Phenylendiamin — auch ohne Milch — eine Reaktion eintritt. Dasselbe ist ja, wie wir gesehen haben, auch beim Wasserstoffsperoxyd der Fall, daher: Anwendung in solchen Dosen, daß eine Reaktion ohne rohe Milch nicht eintreten kann, worauf ich ebenfalls ausdrücklich aufmerksam gemacht habe. Was die Löslichkeit von Kaliumpersulfat und Ammoniumpersulfat anbelangt, so verhält sich dieselbe ähnlich wie zwischen Kaliumnitrat und Ammoniumnitrat, d. h. also, das Ammoniumpersulfat ist leichter löslich gegenüber dem Kaliumpersulfat, das ja nach den Angaben von Siegfeld „recht schwer löslich“ ist. Wenn Siegfeld auch bei der erhitzten Milch wieder eine Reaktion erhalten hat, so hat er eben auch hier wieder den Fehler gemacht, zu starke bzw. zu große Mengen der Persulfatlösung verwendet zu haben. Bei Ammoniumpersulfat ist wegen der leichten und raschen Löslichkeit desselben doppelte Vorsicht und genaueste Einhaltung der nötigen Mengen erforderlich. Bei Baryum-superoxyd (und auch Kaliumpercarbonat) ist das nicht so nötig, weil die Einwirkung der Säure auf das Präparat eine langsamere ist und nicht sofort — wie beim Ammoniumpersulfat — größere Mengen von H_2O_2 in Reaktion treten. Ich halte daher nach wie vor das Ammoniumpersulfat als geeignet, die Lösungen von Wasserstoffsperoxyd in geeigneter Form (Tabletten) zu ersetzen — entgegen Siegfeld, der das Kaliumpercarbonat vorziehen würde. Was die Bildung von $KHSO_4$ oder K_2SO_4 anbelangt, so wollen wir dahingestellt sein lassen, ob nicht ersteres zunächst gebildet wird; das tut ja auch gar nichts zur Sache.

S. 771 sagt Siegfeld weiter: „Ein anderer von Utz gemachter Vorschlag geht dahin, das p-Phenylendiamin durch Guajakol zu ersetzen“. An der von demselben zitierten Stelle ist nirgends von einem „Vorschlage“ meinerseits die Rede. Es heißt dort wörtlich: „Gleichzeitig habe ich noch einen anderen Körper in den Bereich meiner Untersuchungen gezogen, nämlich das krystallisierte Guajakol Über die Brauchbarkeit desselben als Reagens zur Unterscheidung von ungekochter und gekochter Milch gedenke ich nach Abschluß meiner in dieser Richtung angestellten Versuche zu berichten“⁸⁾. Dupouy⁹⁾ hat als besondere Vorzüge des Guajakols hervor gehoben, daß sich die Guajakollösung nur sehr langsam oxydiert und sich unbegrenzt lange hält, wenn man eine gelbe Flasche zur Aufbewahrung derselben benutzt — ein Vorteil vor den übrigen

⁸⁾ Milch-Ztg. 1903, No. 9, S. 131.

⁹⁾ Bullet. des travaux de la société de Pharmacie de Bordeaux, Oktober 1902.

⁷⁾ Milch-Ztg. 1903, No. 27, S. 417 u. 418.

zum gleichen Zwecke benützten Reagentien, der mir das Verfahren einer eingehenden Prüfung wert erscheinen ließ. Über die Resultate dieser Versuche werde ich an anderer Stelle berichten.

Bei Besprechung der Schardingerschen Reaktion übersieht Siegfeld, daß ich mich bereits vor ihm mit derselben beschäftigt und auch die Resultate meiner Versuche veröffentlicht habe¹⁰⁾. Schardinger erwähnt, daß sich neutrale oder alkalische Reaktion fördernd für das Eintreten der Entfärbungserscheinungen erweist. Ich habe aber (l. c.) gefunden, daß eine Milch, wenn man sie alkalisch macht, die von Schardinger als Unterscheidungsmerkmale zwischen roher und gekochter Milch angegebenen Entfärbungserscheinungen gibt, nicht nur wenn sie ungekocht, sondern auch wenn sie

gekocht ist. Ich habe auch darauf hingewiesen, daß nicht dem Schwefelwasserstoff, wie Schardinger annimmt, sondern wahrscheinlich dem Milchzucker bei den beschriebenen Reduktionserscheinungen eine Rolle zukommt. Die Schardingersche Reaktion wurde also von mir bereits vor Siegfeld als unbrauchbar erklärt.

Ich habe vorstehende Angaben für notwendig erachtet, weil ich annehme, daß Siegfeld verschiedene Literaturangaben aus Referaten und nicht aus den betr. Originalarbeiten entnommen hat (was ja auch die Hinweise auf die Literatur bestätigen), ferner weil demselben einige Arbeiten auf diesem Gebiete nicht bekannt gewesen zu sein scheinen; auf diese hinzuweisen und einzelne Angaben richtig zu stellen, ist der Zweck der vorstehenden Zeilen.

Referate.

Technische Chemie.

Ed. Donath und H. Ditz. Zur Unterscheidung von Braun- und Steinkohle. (Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 51, 310.)

Verfasser hatten sich die Aufgabe gestellt, speziell jene Eigenschaften der Braunkohle näher zu studieren, durch welche sie sich in chemischer Hinsicht von der Steinkohle besonders unterscheidet. Es sind bereits verschiedene Merkmale für die Unterscheidung von Steinkohle und Braunkohle angegeben worden. Schon in der prozentischen Zusammensetzung hat man einen gewissen Anhaltspunkt für die Beurteilung, da bei Braunkohlen der Kohlenstoffgehalt meist niedriger, der Sauerstoffgehalt relativ höher wie bei der Steinkohle ist. Die Destillationsprodukte der Steinkohlen reagieren stets basisch, jene der Braunkohlen meist sauer. Auch die Hygroskopizität bildet ein Unterscheidungsmerkmal. Ganz besonders charakteristisch gilt bei Braunkohlen das Verhalten gegen Alkalilauge, welche beim Erwärmen mit der gepulverten Probe sich mehr oder minder intensiv braun färbt. Doch sollen auch echte Steinkohlen (z. B. englische) diese Reaktion zeigen.

Verfasser untersuchten zunächst qualitativ die alkalilöslichen Substanzen von Braunkohlen verschiedenen Alters, zweier Pechkohlen von tief-schwarzer Farbe und glänzendem, muscheligem Bruche und einer hellbraunen, lignitischen Braunkohle, die noch den Habitus des Holzes erkennen ließ. Die gepulverten Kohlen wurden zunächst direkt mit 10-proz. Kalilauge erwärmt, die braun-gefärbten Lösungen nach der Filtration mit Salzsäure im Überschuß versetzt, der braunflockige Niederschlag abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Die nach dem Trocknen erhaltenen kalilöslichen Substanzen lösten sich fast vollständig in Ammoniak und Natriumcarbonatlösung, teilweise in Natriumacetat und Schwefelnatrium. Es wurden dann die gepulverten Braunkohlen vor der Behandlung mit Kalilauge mit Alkohol und hierauf mit Äther im Soxhletischen Extraktions-

apparat extrahiert und der Rückstand erst mit Kalilauge wie früher behandelt; die aus der Lösung gefällten, kalilöslichen Substanzen nochmals in Kalilauge gelöst und wieder mit Salzsäure gefällt. Die nach dem Trocknen erhaltenen kalilöslichen Substanzen sind in 96-proz. Alkohol teilweise löslich. Da die beiden Braunkohlen vor der Behandlung mit Kalilauge mit Alkohol und Äther extrahiert worden waren, so ist der in Alkohol lösliche Bestandteil der kalilöslichen Substanzen kein in der ursprünglichen Braunkohle selbst enthaltenes Produkt, sondern ein bei der Behandlung mit Kalilauge entstandenes Spaltungsprodukt, das in der Braunkohle in der Form einer ester- oder lactonartigen Verbindung enthalten sein dürfte. Herz hat bereits früher aus dem alkalilöslichen Teil einer Braunkohle des südlichen Bayern durch Behandlung mit Weingeist zwei Substanzen, die Carbonlminsäure und die Carbohuminsäure, hergestellt und deren Zusammensetzung ermittelt.

Der nach der Digestion der Braunkohle mit Kalilauge verbliebene Rückstand wurde nun mit verdünnter Salpetersäure (1 Teil konz. Salpetersäure, 9 Teile Wasser) bei mäßigem Erwärmen behandelt. Es tritt eine stürmische Reaktion ein; die resultierende rotgefärbte Flüssigkeit wurde von dem ebenfalls rotgefärbten Rückstand durch Filtration getrennt. Letzterer löst sich zum großen Teile in starkem Alkohol und zwar wurden von 10 g des lufttrockenen, alkalionlöslichen Teiles der lignitischen Braunkohle nach der Behandlung mit Salpetersäure (1:9) ca. 5 g der in Alkohol löslichen und ca. 1 g der in Alkohol unlöslichen Substanz erhalten. Die in der salpetersauren, roten Lösung gelöste Substanz wurde ebenfalls nach vorhergehender Neutralisation mit Baryumcarbonat durch Fällung mit Ätzbaryt und Zersetzung der Baryumverbindung mittels Schwefelsäure als eine Masse von hellocker gelber Farbe gewonnen.

Es wurde nun versucht, auch die ursprünglichen Braunkohlen mit derselben verdünnten Salpetersäure (spez. Gew. 1,055) zu behandeln. Sowohl die Pechkohle als auch die lignitische Kohle ergaben beim Kochen mit der verdünnten

¹⁰⁾ Milch-Ztg. 1903, No. 9, S. 129—131.