

letztere Verfahren, aus den verhältnismäßig zahlreichen besonderen Einrichtungen zum Zwecke der Messung zu schließen, häufig in Gebrauch ist, wird nach den Vorschriften der Normal-Eichungs-Kommission sowohl aus Gründen der Zweckmäßigkeit, wie auch im Interesse der Genauigkeit die Prüfung ausschließlich mit Hilfe der Wägung ausgeführt.

Von Hilfsmitteln zur Erleichterung der Ablesung und Sicherung der Einstellung auf den tiefsten Punkt des Meniskus werden außer der selten benutzten Lupe nur zwei verwandt: eine matte Glasscheibe von etwa 70 cm Höhe und 40 cm Breite, die in einen mit Fuß versehenen Rahmen eingelassen ist und hinter das Gerät gestellt wird, und eine matt geschwärzte Blende aus Holz, die unmittelbar unter die Ablesestelle geklemmt wird. Da sich für Geräte von dem Durchmesser einer Bürette die gewöhnlichen hölzernen Reagenzglasshalter verwenden lassen, so verursacht die Benutzung der Blende weder besondere Umstände noch Kosten. Auch kann man die von Bergmann<sup>14)</sup> angegebene Einrichtung benutzen, bestehend aus einer in einen Blechrahmen gefaßten, kleinen, mattierten Glasscheibe, die an der erwähnten Klemme selbst befestigt ist und mit dieser gleichzeitig verschoben werden kann. Die Blende ist nicht nur für das genaue Erkennen der tiefsten Stelle des Meniskus von größtem Werte<sup>15)</sup>, sie gewährt auch in Verbindung mit der matten Glasscheibe den nicht zu unterschätzenden Vorteil, daß die Beobachtungen stets unter denselben Bedingungen angestellt werden. Die Vorzüge der empfohlenen Einrichtungen sind aus den nebenstehenden, nach Photographieen angefertigten Abbildungen so deutlich zu erkennen, daß es einer weiteren Hervorhebung derselben nicht bedarf. Fig. 1 gibt das Bild der Bürette bei hellem Hintergrunde, Fig. 2 dasjenige bei Benutzung der matten Scheibe, Fig. 3 das bei Benutzung von Scheibe und Blende.

[Fortsetzung folgt.]

## Der Nachweis einer Erhitzung der Milch.

Von Dr. M. Siegfeld.

In No. 36 dieser Zeitschrift veröffentlicht Herr Korps-Stabsapotheker Utz eine Erwiderung auf meine in No. 32 unter dem obigen Titel veröffentlichte Abhandlung, um einige meiner Angaben „richtig zu stellen bez. zu ergänzen“.

<sup>14)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 853.

<sup>15)</sup> Auch Göckel (Über Definit. von Meßinstrum. u. Maßflüssigkeiten, Chem.-Zeitung 1901, S. 1084) rühmt die Blende, die er s. Z. in der Normal-Eichungs-Kommission kennen gelernt hat.

Es ist etwas viel, was Utz an meiner Arbeit richtig zu stellen bez. zu ergänzen findet. Ich muß zunächst bemerken, daß es schlechterdings unmöglich ist, die gesamte Literatur über den vorliegenden Gegenstand lückenlos zu kennen, denn auch Utz wird mir zugeben müssen, daß darüber reichlich viel geschrieben worden ist; es lag auch gänzlich außerhalb des Rahmens meiner Abhandlung, jede einzelne Arbeit darüber ausführlich zu zitieren.

Wenn Utz tatsächlich der zweite war, der die Unzuverlässigkeit der Guajakinktur konstatierte, so bin ich der letzte, der ihm diesen Ruhm schmälern will. Ich begreife allerdings nicht, weshalb er darauf besonderen Wert legt, da doch diese Beobachtung sich jedem geradezu aufdrängt, der sich eingehend mit der Guajakreaktion beschäftigt.

Was die Konzentration des Wasserstoffs-superoxyds anbelangt, so ist es mir nicht unbekannt, daß Wasserstoffsuperoxyd mit p-Phenylendiamin allein eine Reaktion geben kann; mit den von mir angegebenen Mengenverhältnissen jedoch habe ich im Laufe von mehr als vier Jahren bei vielen Hunderten von Versuchen in erhitzter Milch niemals eine Reaktion erhalten, wohl aber ausnahmslos schon in Gemischen von 5 Teilen roher mit 95 Teilen erhitzter Milch. Und in solchen Gemischen tritt die Reaktion bei Anwendung von 0,1-proz. Wasserstoffsuperoxyd nicht sofort ein. In der von Utz zitierten Arbeit von Wirthle<sup>1)</sup> habe ich kein Wort darüber finden können, daß die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd in der von mir vorgeschlagenen Form zu Täuschungen Veranlassung gibt.

Was die Reaktion von Du Roi und Köhler betrifft, so haben die Autoren selbst zugegeben, daß ihre ursprüngliche Vorschrift nicht genügt; sie haben deshalb eine neue ausgearbeitet, welche ich ausdrücklich als recht brauchbar bezeichnet habe. Wenn ein Reagens (Jodkaliumstärkekleister) nur haltbar ist, wenn es sterilisiert ist und unter besonderen Kautelen aufbewahrt wird, so kann ich das nicht als besonderen Vorzug ansehen.

Nun das Ursol. Ich bin im höchsten Grade erstaunt, daß es auf einmal nicht mehr identisch mit p-Phenylendiamin ist. In No. 15 der Molkerei-Zeitung Berlin von 1903, S. 171 findet sich eine Abhandlung, überschrieben „Weitere Beiträge zum Nachweis von gekochter und ungekochter Milch“, von Korps-Stabsapotheker Utz, der ich folgenden Passus entnehme:

„Was das „Ursol D“ zum Nachweis von gekochter und ungekochter Milch betrifft, so hat bereits eine Nachprüfung der von mir angegebenen Methode durch Prof. Wender stattgefunden, und genannter Forscher konnte die Richtigkeit meiner Angaben vollauf bestätigen. In einem Vortrage, den ich über das gleiche Thema in der „Pharmazeutischen Gesellschaft für Würzburg und Unterfranken“ hielt, machte Dr. Wirthle gelegentlich der Diskussion, welche sich an meinen Vortrag knüpfte, darauf auf-

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1903, No. 36, S. 482.

merksam, daß sich in dem Buche von Schultz-Julius die Bemerkung finde, „Ursol D“ sei mit p-Phenylendiamin identisch, und es handle sich um das sog. Erdmannsche Patent. Da mir dies bis jetzt nicht bekannt war — auch Prof. Chlopin, welcher das Ursol D zum Nachweis von Ozon empfohlen hat, scheint es nicht bekannt gewesen zu sein —, wandte ich mich an die Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin, welche das Präparat herstellt, mit der Bitte um Auskunft. Wie mir genannte Firma nun unter dem 21. März d. J. mitteilte, ist die Angabe im Schultz-Julius durchaus richtig: „Ursol D ist die genannter Fabrik geschützte Warenbezeichnung für das p-Phenylendiamin, unter welcher dieses Produkt sich seit längeren Jahren im Handel befindet und in großen Mengen von den Färbern bezogen wird.“ Da sich hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit des p-Phenylendiamins und des Ursol D ein Unterschied ergeben hat, auf welchen ich unten noch zu sprechen komme, so sprach Dr. Wirthle die Vermutung aus, daß hier vielleicht ein ähnliches Verhältnis zu bestehen scheine wie zwischen Fuchsinschmelze und Fuchsin. Obwohl sich die Fabrik hierüber nicht ausgesprochen hat, glaube ich doch auch, daß eben „Ursol D“ ein unreines p-Phenylendiamin ist, da es ja vorzugsweise zu technischen Zwecken Verwendung findet, während das unter p-Phenylendiamin in den Handel gebrachte Produkt ein chemisch reines Präparat ist.“

Sollte sich diese Abhandlung in der Utz zur Verfügung stehenden reichhaltigen Literatur nicht befinden? Von „vielleicht (?)“ ist da keine Rede, die Tatsache ist mit der denkbar größten Deutlichkeit ausgesprochen worden. Weshalb soll ich da die Identität der beiden Substanzen noch einmal nachweisen? Ich habe nicht die geringste Veranlassung, an der Richtigkeit der Erklärung der A.-G. für Anilin-Fabrikation zu zweifeln, umsoweniger, als die Reaktion, welche das durch einmaliges Sublimieren gereinigte Ursol gibt (das rohe stark gefärbte Präparat habe ich auf die Gefahr hin, das Mißfallen des Herrn Utz zu erregen, überhaupt nicht verwendet), in jeder Hinsicht mit der des p-Phenylendiamins identisch ist.

Nun behauptet Utz, entgegen der Angabe in dem Handbuche von Schultz-Julius und entgegen der ausdrücklichen Erklärung der Fabrik, daß er nach seinen neuesten Forschungen<sup>2)</sup> darauf bestehen müsse, daß Ursol D mit p-Phenylendiamin nicht identisch ist. Ich habe in der zitierten Arbeit vergeblich nach einem einigermaßen stichhaltigen Beweise gesucht für den Vorwurf, den Utz der A.-G. für Anilinfabr. macht, nämlich daß sie unter demselben Namen ganz verschiedene Produkte verkauft, und daß sie über die Zusammensetzung ihrer Präparate falsche Erklärungen abgibt. Utz hat den Schmelzpunkt, wohlgerneht der ungerinigten Substanz, bestimmt, und er hat das Absorptionsspektrum, wohlgerneht, ebenfalls der ungerinigten stark durch färbende Substanzen

verunreinigten Substanz, bestimmt, und hat da natürlich Verschiedenheiten gegenüber dem reinen p-Phenylendiamin gefunden. Daß der Schmelzpunkt organischer Substanzen durch Verunreinigungen in der Regel herabgedrückt wird, ist bekannt, und daß das Absorptionsspektrum durch stark gefärbte Verunreinigungen beeinflusst wird, ist selbstverständlich.

Hinsichtlich der von Utz zum Ersatze für das Wasserstoffsuperoxyd vorgeschlagenen Reagentien habe ich meinen Ausführungen nichts hinzuzufügen und nichts davon wegzulassen. Es ist mir unverständlich, weshalb er mir einen Vorwurf daraus macht, daß ich Kaliumpersulfat an Stelle des Ammoniumsalzes verwendet habe, da ja doch der reagierende Bestandteil beider Salze nur die Überschwefelsäure oder, richtiger gesagt, das Überschwefelsäureion sein kann, und da er selbst angibt, daß bei Anwendung des Ammoniumsalzes doppelte Vorsicht nötig ist. Ich habe ferner durchaus nicht den Fehler gemacht, zu große Mengen zu verwenden. Ich habe ausdrücklich konstatiert, daß ich bei Anwendung von 2 Tropfen der 2-proz. Lösung von  $K_2S_2O_8$  weder in roher noch in erhitzter Milch eine Reaktion erhalten habe, bei Anwendung von größeren Mengen dagegen in beiden.

Einen tatsächlichen Irrtum hat mir Utz nachgewiesen. Ich habe von einem Vorschlage von seiner Seite, Guajakol an Stelle des p-Phenylendiamins zu verwenden, gesprochen; er hat dieses Reagens aber nicht „vorgeschlagen“, sondern „in den Bereich seiner Untersuchungen gezogen“. Ich nehme also hiermit den Ausdruck „Vorschlag“ zurück. Das kann freilich nicht das Geringste an der Tatsache ändern, daß das Guajakol bereits von Storch und von mir geprüft worden ist, und daß seine Reaktion an Schönheit, Intensität und Beständigkeit von der des p-Phenylendiamins beträchtlich übertroffen wird.

Daß Utz hinsichtlich der Schardinger'schen Reaktion derselben Meinung ist wie ich, ist mir sehr angenehm, ich sehe nur nicht ein, was das an meiner Arbeit richtig stellt oder ergänzt.

### Über das Vorkommen von Wasserstoff in Sauerstoffflaschen.

Von Dr. J. C. A. Simon Thomas.

Nachdem Dr. van Leent und ich die Mitteilung über das Vorkommen von Wasserstoff in Sauerstoffflaschen, geliefert von einer Fabrik in Holland, veröffentlicht hatten<sup>1)</sup>, hat es sich herausgestellt, daß es nicht ganz sicher ist, daß die Flaschen so, wie wir sie untersucht haben, von der Fabrik abgeliefert waren.

Da es nur eine Fabrik in Holland gibt, die Sauerstoff fabriziert, was mir damals unbekannt war, so ist es mir eine angenehme Pflicht, jetzt mitteilen zu können, daß, wie es früher auch gewesen sein mag, ich mich überzeugt habe, daß die Fabrik jetzt einen Sauerstoff

<sup>2)</sup> Milchzeitg. 1903 S. 417.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 1902, S. 1236.