

Die summierten und die direkt ermittelten Fehler stimmen in der Tat erheblich besser überein, wenn es auch dahingestellt bleiben muß, weshalb die größten Differenzen bei der längsten Ausflußzeit bestehen und bei einer Ausflußzeit von 39 Sekunden die durch Summierung abgeleiteten Raumgehalte

Differenzenbildung abgeleitet wurden. Da die Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Werten sich als von der Ausflußzeit unabhängig erwiesen, so gebe ich, um die Zahlen nicht zu häufen, die Mittelwerte der Fehler in cmm für beide Auslaufzeiten.

Intervall	Fehler	Intervall	Fehler	Intervall	Fehler	Intervall	Fehler
							$\%_{50}$
							— 18,6
$0/_{10}$	— 25,6	$0/_{20}$	— 46,9	$0/_{30}$	— 48,5	$0/_{40}$	— 52,6
$0/_{20}$ — $10/_{20}$	— 27,6	$20/_{30}$ — $30/_{30}$	— 57,3	$30/_{40}$ — $40/_{40}$	— 48,0	$40/_{50}$ — $50/_{50}$	— 55,0
$0/_{30}$ — $10/_{30}$	— 29,4	$0/_{40}$ — $20/_{40}$	— 37,5	$0/_{50}$ — $30/_{50}$	— 48,9		
$0/_{40}$ — $10/_{40}$	— 27,4	$20/_{50}$ — $70/_{50}$	— 38,8				
$0/_{50}$ — $10/_{50}$	— 26,6						
$10/_{20}$	— 19,3	$10/_{30}$	— 19,1	$10/_{40}$	— 25,2	$10/_{50}$	— 8,0
$0/_{20}$ — $0/_{10}$	— 21,3	$0/_{30}$ — $0/_{10}$	— 22,9	$0/_{40}$ — $0/_{10}$	— 27,0	$0/_{50}$ — $0/_{10}$	— 7,0
		$20/_{30}$	+ 8,8	$20/_{40}$	— 15,1	$20/_{50}$	+ 20,2
		$0/_{20}$	— 1,6	$0/_{40}$ — $0/_{20}$	— 5,7	$0/_{50}$ — $0/_{20}$	+ 28,3
				$30/_{40}$	— 4,6	$30/_{50}$	+ 30,3
				$0/_{40}$ — $0/_{30}$	— 4,1	$0/_{50}$ — $0/_{30}$	+ 29,9
						$40/_{50}$	+ 37,1
						$0/_{50}$ — $0/_{40}$	+ 34,0

in zwei Fällen sogar kleiner sind, als die direkt bestimmten. Es ist somit anzunehmen, daß, wenn man unter Innehaltung einer Wartezeit von zwei Minuten die Fehler durch Summierung abgeleitet hat und die Bürette von der Nullmarke entleert, das betr. Intervall um etwa $1\%_{\text{oo}}$ kleiner ist und umgekehrt, daß ein nicht von der Nullmarke begrenzter Abschnitt um etwa $1\%_{\text{oo}}$ größer ist, als die Fehler besagen, wenn diese von der Nullmarke an bestimmt worden sind. Wesentlich günstiger liegt die Sache, wenn bei der Bestimmung der Fehler keine Wartezeit innegehalten wird, da dann durch einen der Ableitung der Fehler widersprechenden Gebrauch der Bürette nur geringe Abweichungen entstehen. Um dies mit Sicherheit zu entscheiden, sind mit der Bürette V bei 52,5 und 82,5 Sekunden Ausflußzeit die Versuche systematisch wiederholt, indem die 10, 20, 30, 40 cmm-Intervalle sowohl direkt bestimmt, wie durch

Die mittlere Abweichung der berechneten von den beobachteten Werten ist $\pm 4,0$ bez. $— 0,4$ cmm. Von den 40 Differenzen betrugen vier 10 cmm und mehr, 24 weniger als 5, und 12 lagen zwischen 5 und 10 cmm. Wenn sich nun auch gezeigt hat, daß bei einer Auslaufzeit von 82,5 Sekunden zwischen summierten und direkt bestimmten Abschnitten noch systematische Abweichungen bestehen, derart, daß der Gesamtinhalt bei Summierung um etwa $0,5\%_{\text{oo}}$ größer wird, als bei direkter Bestimmung, so scheinen doch bei einer Ausflußgeschwindigkeit von etwa 60 Sekunden, falls keine Wartezeit innegehalten wird, die Abmessungen mit der Bürette in jeder Höhe des Rohres hinlänglich richtige Ergebnisse zu liefern. Büretten, die ohne Wartezeit justiert sind, haben somit in dieser Beziehung einen wesentlichen Vorteil vor den anderen.

(Schluß folgt.)

Referate.

Analytische Chemie.

William H. Sodeau. Ein verbesselter Apparat für exakte Gasanalyse. (Journ. of the Soc. of chem. Ind. 22, 187.)

Durch einige Verbesserungen des von Macfarlane und Caldwell konstruierten Apparates hat der Verfasser einen gasanalytischen Apparat geschaffen,

mit dem Resultate von großer Genauigkeit erhalten werden können. Das Gasmeßrohr und das Niveaurohr befinden sich in einem größeren mit Wasser gefüllten Glaszylinder; der Stand des Quecksilbers in den Röhren wird durch ein außerhalb angebrachtes, mit Quecksilber gefülltes Gefäß, welches mittels Rollen und Schnürlauf leicht beweglich aufgehängt ist, reguliert.

In dem mit Wasser gefüllten Gefäße befindet sich noch ein Korrektionsrohr, mit Hilfe dessen schnell und leicht die während des Versuchs etwa durch Druck- oder Temperaturänderung entstandene Volumveränderung des zu messenden Gases ermittelt werden kann. Außerdem ist eine Vorrichtung zur genauen Ablesung des Quecksilberstandes angebracht.

Der ganze Apparat kann leicht gereinigt werden, während sich das Gas in einer Absorptionspipette befindet; auch ist es möglich, das Gas direkt von einer Pipette in eine andere überzuführen.

-br-

J. Walker. Quantitative Trennung von Arsen, Antimon und Zinn. (Proc. of the chem. Soc. 18, 246 und Journ. of the chem. Soc. 88, 184.)

Durch Kochen einer Lösung der Natriumsalze der Arsen-, Antimon- und Zinnsulfosäuren mit Natriumperoxyd werden diese Salze in die Arseniate, Antimonate resp. Stannate verwandelt. Etwa noch vorhandenes Quecksilber wird unter diesen Umständen als Sulfid gefällt. Durch Kochen der Lösung mit überschüssigem Ammoniumchlorid wird Zinn als Hydrat gefällt, während Arsen und Antimon gelöst bleiben. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in das angesäuerte Filtrat vom Zinnniederschlag in der Kälte wird Antimon gefällt, Arsen bleibt gelöst.

-br-

Harry E. Walters. Die volumetrische Bestimmung des Mangans in Eisen und Stahl.

(Journ. of the amer. chem. Soc. 25, 392.)

Der Verf. weist durch vergleichende Versuche nach, daß es bei der Bestimmung des Mangans in Eisen oder Stahl durch Oxydation mit Ammonopersulfat und Silbernitrat und folgender Titration des gebildeten Permanganats mit arseniger Säure nicht erforderlich ist, das überschüssige Silbernitrat als Chlorsilber vor der Titration auszufallen. Letzteres war von Stehmann angegeben.

0,2 g Stahl werden mit 10 ccm Salpetersäure (1,20) heiß gelöst und bis zur Entfernung aller Stickoxyde erhitzt; dann werden 15 ccm Silbernitratlösung (1,33 g in 1000 ccm) und 0,5 g Ammoniumpersulfat hinzugefügt und die Lösung bis zum Beginn der Oxydation erhitzt.

Von Eiseuproben wird 1 g mit 30 ccm Salpetersäure gelöst und auf 100 ccm verdünnt; 20 ccm dieser Lösung wird mit 5 ccm 0,4-proz. Silberlösung und Ammoniumpersulfat oxydiert.

In den so erhaltenen Lösungen wurde nach deren Erkalten das entstandene Permanganat bestimmt, und zwar: 1. kolorimetrisch, 2. durch Titration mit arseniger Säure nach Fällung des überschüssigen Silbers, 3. durch Titration mit arseniger Säure bei Gegenwart von Silber, 4. durch Titration mit Wasserstoffperoxyd. Die erhaltenen Resultate aller vier Versuchsreihen stimmten gut überein, wenn auch bei allen Titrationen der Endpunkt nicht besonders scharf zu erkennen war. -br-

C. L. Hare. Die Bestimmung von Kali in Düngemitteln bei Anwendung von Kalkmilch als Fällungsmittel statt Ammoniak und Ammoniumoxalat. (Journ. of the amer. chem. Soc. 25, 416.)

Die Anwendung von Kalkmilch als Fällungsmittel für die Phosphate, die Tonerde und des Eisens vor der Kalibestimmung ist zuerst von Roß vorgeschlagen. Der Verfasser hat diese Methode vereinfacht und ihre Brauchbarkeit sowie die Übereinstimmung der erhaltenen Resultate mit den nach der bisher üblichen Methode erhaltenen nachgewiesen. Die besonderen Vorteile der neuen Arbeitsweise bestehen darin, daß 1. die Fällung durch Kalkmilch rasch erfolgt, 2. das Abrauchen der Ammonsalze fortfällt und damit die Möglichkeit eines Verlustes an Kali und 3. das Auswaschen des Kaliumplatinchlorids leichter und rascher erfolgt.

Zur Anführung der Analyse ist folgende Vorschrift gegeben: 10 g der zu untersuchenden Probe werden mit 350 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, heiß mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion versetzt und nach dem Erkalten auf 500 ccm aufgefüllt. 50 ccm der Lösung werden mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchloridlösung eingedampft; der Rückstand wird wie bei der Lindo-Gladding-Methode mit 80-proz. Alkohol und Ammoniumchlorid ausgewaschen.

Enthält das zu untersuchende Kalisalz organische Substanzen, so muß es mit Schwefelsäure eingäschert werden; der Rückstand wird dann mit Wasser ausgekocht und wie oben beschrieben weiter behandelt. Der in Lösung bleibende Gips stört nicht, da er in der ammoniumchloridhaltigen Waschlösung löslich ist.

-br-

C. B. Williams. Methode zur Bestimmung der Gesamtphosphorsäure und des Gesamtkalis in Böden. (Journ. of the amer. chem. Soc. 25, 491.)

Bei der Bestimmung der Gesamtmenge der in einem Boden enthaltenen Phosphorsäure resp. des Kalis ergibt, wie der Verfasser durch eine Anzahl vergleichender Analysen nachweist, die Behandlung der Bodenäsche mit Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser durchweg niedrigere Resultate wie die Behandlung der Asche mit Flußsäure.

Zur Ermittlung der Gesamtphosphorsäure verfährt man wie folgt: 5 g Boden, welcher durch ein Sieb von 0,5 mm Maschendurchmesser getrieben ist, werden verascht und dreimal in einer Platschale unter Umrühren mit einem Platindraht mit Flußsäure eingedampft. Der Rückstand wird mit 10 g eines Gemenges gleicher Teile kohlensaurer Natrons und kohlensaurer Kalis in einer Achatreibschale fein zerrieben und dann aufgeschlossen. Die Schmelze löst man in verdünnter Salzsäure, scheidet die Kieselsäure wie üblich ab und bestimmt in der kieselsäurefreien Lösung die Phosphorsäure nach dem Vertreiben der Salzsäure mittels Salpetersäure und nach dem Fällen mit molybdänsaurem Ammon.

Eine ähnliche Methode wird für die Bestimmung des Kalis gegeben: 4 g Boden werden mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) befeuchtet, eingedampft und vorsichtig verascht. Der Rückstand wird fünfmal mit je 2-3 ccm Flußsäure auf dem Wasserbade eingedampft; beim letzten Male gibt man kurz vor dem Trockenwerden der Masse 1 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu. Man erwärmt, bis Flußsäure und Wasser entfernt sind,

und verjagt dann die überschüssige Schwefelsäure durch Glühen. Den Glührückstand nimmt man mit verdünnter Salzsäure auf, fällt mit Ammon und oxalsaurem Ammon, verjagt die Ammonsalze und bestimmt das Kali wie üblich (vgl. auch vorstehend besprochene Methode von Hare). -br-

J. H. Pettit. Eine verbesserte Methode zur Trennung und Bestimmung der Gesamt-Alkalien in Böden. (Journ. of the americ. chem. Soc. 25, 496.)

Wenn man die Bestimmung und Trennung der Alkalien von Eisen, Aluminium, Phosphorsäure und Magnesium in der Weise ausführt, daß man mit Barythhydrat fällt und den Überschuß des Fällungsmittels durch Ammon und kohlensaures Ammon entfernt, so finden sich bei den Alkalien stets erhebliche Mengen Baryumcarbonat. Nur durch 5—6-malige Fällung mit Ammon und kohlensaurem Ammon können reine Alkalien erhalten werden.

Es wird deshalb folgende Abänderung der Methode vorgeschlagen. Vor dem Eindampfen der die Alkalichloride enthaltenden Lösung fügt man derselben einige ccm Ammonsulfatlösung (75 g im Liter) hinzu, filtriert von dem ausfallenden Baryumsulfat ab, dampft das Filtrat ein und verjagt die Ammonsalze durch Glühen. Dann fügt man 1 g fein zerriebenes, trockenes kohlensaures Ammon hinzu, raucht wieder ab und wägt die Alkalien nach dem Glühen als Sulfate.

Eine Verflüchtigung der Alkalien findet bei dieser Arbeitsweise nicht statt, wie durch eine Anzahl Beleganalysen dargetan wird. -br-

T. E. Thorpe und J. Holmes. Die Bestimmung des Äthylalkohols in Essensen und medizinischen Präparaten. (Proc. of the chem. Soc. 19, 13 und Journ. of the chem. Soc. 88, 414.)

Zur Bestimmung des Äthylalkohols in Essensen und medizinischen Präparaten, welche etherische Öle und flüchtige Substanzen wie Äther, Chloroform, Benzaldehyd, Camphor u. s. w. enthalten, wird folgendes Verfahren empfohlen.

25 ccm der Probe, bei 15,5° abgemessen, werden mit Wasser gemischt und in einen Scheide-trichter gebracht; die Mischung wird mit Kochsalz gesättigt und 5 Minuten kräftig mit 50 bis 80 ccm Petroläther unter 60° siedend geschüttelt. Nach 1/2-stündigem Stehen wird die untere Schicht in einen zweiten Scheide-trichter abgezogen, noch ein zweites Mal mit Petroläther ausgeschüttelt und dann in einen Destillierkolben gebracht. Die Petroläthermengen werden dann noch mit 25 ccm gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen; diese Waschflüssigkeiten kommen gleichfalls in den Destillierkolben. Der Inhalt des letzteren wird, wenn erforderlich, neutralisiert und destilliert. Dann wird das spezifische Gewicht des auf 100 ccm aufgefüllten Destillates bestimmt und daraus mit Hülfe einer Tabelle der Alkoholgehalt ermittelt.

Die erhaltenen Resultate bedürfen der Korrektur. Diese beträgt das Vierfache der für die Alkoholtabellen angegebenen Korrekturen. -br-

L. M. Dennis und J. G. O'Neill. Die Bestimmung des Benzols im Leuchtgas. (Journ. of the americ. chem. Soc. 25, 503.)

Durch Schütteln eines Benzol enthaltenden Gasgemenges mit Alkohol nach Hempel und Dennis¹⁾ wird, wie die Verfasser nachweisen, durchaus nicht alles Benzol absorbiert.

Die von Hofmann und Küspert (Zeitschr. f. anorg. Chem. 15, 204) mitgeteilte Tatsache, daß durch Einwirkung von Leuchtgas auf eine ammoniakalische Lösung eines Nickel-salzes eine Verbindung von Nickelcyanid, Ammoniak und Benzol, $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, entsteht, gab Veranlassung, die Absorption des Benzoldampfes mit einer ammoniakalischen Nickelnitratlösung zu versuchen. Eine solche Lösung absorbiert, wie die mitgeteilten Versuche zeigen, den Benzoldampf in der Tat vollständig und rasch; 3 Minuten langes Schütteln des Gases mit der Lösung genügt zur vollständigen Absorption. Da aber leicht etwas Ammoniak an das Gasgemenge abgegeben wird, so muß dem Schütteln mit der ammoniakalischen Nickellösung ein Schütteln des Gases mit 5-proz. Schwefelsäure folgen. Von den sonst im Leuchtgas enthaltenen Gasen wird nur noch die Kohlensäure durch die Nickellösung absorbiert, alle anderen Gase nicht. Die Reihenfolge der anzuwendenden Absorptionsmittel bei einer vollständigen Gasanalyse muß deshalb die folgende sein:

1. Kohlensäure durch Kalilauge.
2. Benzol mit ammoniakalischer Nickelnitratlösung mit darauf folgender Entfernung des Ammoniaks durch verdünnte Schwefelsäure.
3. Leichte Kohlenwasserstoffe nach Absorption der schweren durch rauchende Schwefelsäure.
4. Sauerstoff durch Phosphor oder Pyrogallol.
5. Kohlenoxyd durch Kupferchlorid.
6. Bestimmung von Methan und Wasserstoff.

Versuche, die Äthylenkohlenwasserstoffe durch Alkohol zu absorbieren, um so eine noch weitergehende analytische Trennung des Gasgemenges zu bewirken, hatten keinen Erfolg.

Die ammoniakalische Nickelnitratlösung bereitet man durch Lösen von 14 g Nickelnitrat in 160 ccm Wasser, dem 2 ccm Salpetersäure (1,44) hinzugefügt sind, und langsames Eingießen dieser Lösung unter fortwährendem Umrühren in 100 ccm Ammoniakflüssigkeit (0,908). -br-

H. J. H. Fenton. Ein Reagens zum Nachweis von Harnstoff und gewissen anderen Stickstoffverbindungen. (Proc. of the chem. Soc. 18, 243 und Journ. of the chem. Soc. 88, 187.)

Von Fenton und Gostling sind (Trans. 77, 433 und 81, 807) verschiedene Methylfurfuolderivate beschrieben worden, von denen eines, von noch nicht sicher bestimmter Konstitution und der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4$, zum Nachweis von Harnstoff dienen kann.

Eine kleine Menge dieses Körpers wird mit Harnstoff gemischt und dieser Mischung eine Spur Phosphoroxychlorid, Acetylchlorid oder wasser-

¹⁾ Berichte 24, 1162.

freies Salzsäuregas — in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst — hinzugefügt; es tritt eine intensiv blaue Färbung ein. 0,1 mg Harnstoff, bei exaktem Arbeiten sogar 0,01 mg, lassen sich auf diese Weise leicht nachweisen. Die Färbung wird durch farbige Salze einer farblosen Base veranlaßt; sie ist in wäßriger Lösung sehr von der Konzentration und Natur der Säure abhängig.

Diese blaue Färbung ist charakteristisch für Harnstoff und für mono-substituierte Harnstoffe, wenn der Substituent eine Alkylgruppe oder eine Gruppe von ähnlichem Charakter ist. Durch Säureradikale substituierte Harnstoffe geben die Reaktion nicht. Urethan gibt eine ähnliche Reaktion, aber die Farbe ist im durchfallenden Lichte rot.

Ebenso reagiert der betreffende Körper mit primären Aminen in essigsaurer Lösung unter Erzeugung einer Grünfärbung. Die Reaktion scheint für diese Amine charakteristisch zu sein. —br—

Chas. F. Mc Kenna. Eine Methode zur Bestimmung der Feuerfestigkeit von imprägniertem Holz. (Journ. of the amer. chem. Soc. 25, 406.)

Holz in der Weise auf Feuerbeständigkeit zu prüfen, daß man es der direkten Einwirkung einer offenen Flamme aussetzt, ist nicht zweckmäßig, da diese Art der Prüfung nicht den Umständen Rechnung trägt, die bei der Einwirkung hoher Temperaturen auf Holz eintreten. Der Verfasser empfiehlt daher, mit einer für diesen Zweck konstruierten, elektrisch geheizten Retorte (cf. nachstehendes Referat) vergleichende Bestimmungen von einer nicht imprägnierten und einer imprägnierten Probe des betreffenden Holzes anzuführen, derart, daß jedesmal die Menge der entwickelten Gase und des resultierenden Rückstandes bestimmt wird. Bedingung ist, daß der zur Erhitzung dienende elektrische Strom auf konstanter Stärke und Spannung erhalten wird.

Es ergaben sich so Unterschiede in der Gas- und Rückstandmenge imprägnierter und nicht imprägnierter Proben, aus denen sich erkennen läßt, bis zu welchem Grade durch das betreffende Imprägnationsmittel die Feuerbeständigkeit der Holzprobe erhöht ist. —br—

Chas. F. Mc Kenna. Eine elektrisch geheizte Proberetorte. (Journ. of the amer. chem. Soc. 25, 415.)

Die Retorte, welche zur Prüfung imprägnierter Holzarten dient (cf. vorstehendes Referat), besteht aus einem halbkugelförmigen Gefäß aus Jenaer Glas, welches nach unten in ein ca. 1,5 cm weites Rohr ausläuft und mittels dieses Rohres in einem starken Holzgefäß befestigt ist. Durch diesen Fuß führen zwei starke Kupferdrähte bis in die Mitte des Gefäßes. An den Enden der Kupferdrähte sind die Enden eines Platindrähtes befestigt, welcher zu einem körbchenförmigen Gefäß aufgerollt ist. Dieses Platindräht-Körbchen nimmt die zu verkohlende Holzprobe auf. Auf das halbkugelförmige Gefäß ist ein gut aufgeschliffener Helm mit Abzugsrohr befestigt; durch letzteres werden die entwickelten Gase zu der Meßbürette geführt.

Leitet man dem Platindräht einen Strom von

7,5 Ampère und 120 Volt zu, so erreicht man eine Temperatur von ca. 680°, welche für die Verkohlung des Holzes ausreicht.

Durch einen am zylindrischen Teil der Retorte angebrachten Hahn kann während der Verkohlung Luft oder Sauerstoff eingeleitet werden. —br—

A. Rössing. Beiträge zur Untersuchung der Stärkesirupe. (Zeitschr. f. öffentl. Chemie 9, 133.)

Neuerdings hat Höning¹⁾ zur Trennung von Dextrose und Dextrinen in Stärkesirup Baryhydrat in alkoholischer Lösung benutzt. H. nahm hierbei an, daß unter den gewählten Verhältnissen keine Einwirkung auf Dextrose stattfände. Der Verfasser macht nun darauf aufmerksam, daß durch Baryhydrat in alkoholischer Lösung das Reduktionsvermögen von Dextroselösungen sehr erheblich vermindert wird. Die Verminderung beträgt in 1-proz. Dextroselösungen bei einer Alkalität von mindestens 0,6 g Ba(OH)₂ in 100 ccm nach 24 Stunden 11,7 Proz. Nur unter Berücksichtigung dieser Tatsache konnte Rössing in Stärkesirupen Dextrose neben Dextrin bestimmen.

Der Gang der Untersuchung ist der folgende. Zunächst ermittelt man den direkten Reduktionswert der Lösung (1); daraus berechnet sich der Gehalt an Dextrose und der gesamten reduzierenden Dextrine (als Dextrose berechnet). Dann bestimmt man das Reduktionsvermögen nach Zusatz von Baryhydrat in wäßriger Lösung nach 48 Stunden (2). Aus der Differenz der Reduktion (1) und der Reduktion (2) unter Zugrundelegung der Zahl 11,7 als Reduktionsverminderung für 100 Teile ergibt sich die vorhandene Menge Dextrose; aus dieser und dem in (1) gefundenen Werte ergibt sich dann, nach Multiplikation mit 0,9, das gesamte vorhandene reduzierende Dextrin. Schließlich bestimmt man das Reduktionsvermögen nach Fällung mit Baryhydrat in alkoholischer Lösung nach 24 Stunden (3); aus der Differenz zwischen dem der Reduktionsverminderung entsprechend verminderten Wert für die gefundene Dextrose und den nach (3) erhaltenen Ergebnissen ergibt sich der Gehalt an durch alkoholische Barytlösung nicht fallbarem Dextrin. —br—

P. Welmans. Zur Prüfung von Schokolade auf den Gehalt an Zucker. (Zeitschr. f. öffentl. Chemie 9, 93, 115.)

Der Verfasser weist in einer eingehenden Kritik und durch zahlreiche Beleganalysen nach, daß die von Steinmann²⁾ der Zippererschen Methode zur Bestimmung des Zuckers in Schokoladen gemachten Vorwürfe durchaus nicht berechtigt sind. Die nach der Zippererschen Methode, auch unter Anwendung der von Greiner für diesen Zweck konstruierten Spindel, erhaltenen Resultate stimmen mit den nach dem Verfahren des Verfassers gewonnenen überein, besonders wenn es sich um hohe Zuckergehalte handelt.

Als bequem und rasch ausführbar wird vom Verfasser folgende Methode empfohlen, die neben der Zuckerbestimmung zugleich die Fettbestimmung

¹⁾ Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genußm. 5, 641.

²⁾ Schweiz. Wochenschr. Pharm. 40, 581.

ermöglicht. 10 g geraspelter Schokolade werden in einem 300 ccm-Scheidetrichter mit 100 ccm wassergesättigtem Äthers übergossen und ca. 1 Min. geschüttelt, bis alles Fett gelöst ist. Darauf gibt man 100 ccm äthergesättigtes Wasser hinzu und schüttelt, bis eine Emulsion entstanden ist; die Scheidung der Emulsion erfolgt in 1—12 Stunden. Als dann bestimmt man in 25—50 ccm der ätherischen Lösung durch Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes bei 100° das Fett. In 50 ccm der wäßrigen Schicht bestimmt man nach dem Fällen mit Bleiessig den Zuckergehalt polarimetrisch.

-br-

Technische Chemie.

B. Zschokke. Untersuchungen über die Plastizität der Tone. (Baumaterialienk. 8, 53.)

Nach Verf. ist die Plastizität keine den Tonen spezifisch eigentümliche Eigenschaft und auch kein einfacher physikalischer Begriff. Wir haben es mit einer komplexen Eigenschaft zu tun, die sich aus mehreren anderen, z. T. schon bekannten physikalischen Begriffen aufbaut. Unter Berücksichtigung der Reitjöschens Theorien und auf Grund eigener Versuche gelangt Verf. zu folgendem Satz:

Plastische Tone besitzen gleichzeitig hohe Festigkeit und große Deformationsfähigkeit; sie sind weiterhin dadurch gekennzeichnet, daß die Festigkeitsverhältnisse des deformierten und des ursprünglichen Körpers dieselben sind.

Die Ursache der Plastizität steht in engem Zusammenhang mit der starken Wasserbindefähigkeit der Tonsubstanz und dem innigen und zähen gegenseitigen Attraktionsverhältnis zwischen dieser letzteren und dem Mischwasser.

Die starke Wasserbindefähigkeit der Tone beruht z. T. auf der äußerst geringen Korngröße der Tonsubstanz, sehr wahrscheinlich aber auch auf einer spezifisch chemischen Affinität dieser letzteren zum Wasser.

-g.

Menzel. Versuche über Auflockerung der sog. Reinigungsmasse (Raseneisenerz) für Leuchtgas. (Journ. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 46, 568.)

Verf. berichtet zunächst über die bisherigen Versuche zur Auflockerung der Masse in hohen Reinigern mit verhältnismäßig geringer Grundfläche. Anstatt der früher vorgeschlagenen Bretter oder brettförmigen Stäbe benutzt er dreieckige Stäbe von der Art, wie sie bei den bekannten Jägerschen Horden Verwendung finden. Besonders vorteilhaft erweist sich die geteilte Gaszuführung in den Reinigern, indem in diesen zwei Hordenanlagen untergebracht werden, von denen die untere das Gas von oben nach unten, die obere von unten nach oben führt. Derselbe Reiniger leistete bei Anwendung der Jägerhorden 58 Proz. mehr, bei geteilter Gasführung 84,3 Proz. mehr als vorher.

Nach Verf. kann somit auf kleiner Grundfläche mit einem 5—6 m hohen Reiniger ein recht befriedigender Effekt erreicht werden, sobald nur geeignete Vorrichtungen geschaffen sind,

um derartig hohe Reiniger zu entleeren und zu füllen.

-g.

Raupp. Mitteilung über einen neuen Schwefelprober für Gaswerke. (Journ. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 46, 547.)

Verf. wendet an Stelle des früher von Ledig vorgeschlagenen trocknen Papierstreifens ein 50 m langes Band an, welches für 3½ Monate ausreicht. Dieses Band wird aufgerollt, über eine durch ein Uhrwerk angetriebene Trommel und gleichzeitig durch einen kleinen mit Bleizuckerlösung gefüllten Glasnapf geleitet. Das feuchte Band nimmt nun seinen Weg in einen unter Quecksilberverschluß stehenden Raum, der nach oben durch eine Glasplatte abgeschlossen ist. In diesem Raum befindet sich das Gasausströmungsrohrchen in der Art angeordnet, daß der zu präfende Gasstrom unmittelbar auf das feuchte Reagenzpapier einwirkt, und zwar nur auf einen Teil desselben, welcher ungefähr der Zeitdauer von einer Stunde entspricht. Dieser Teil des Bandes tritt über den Quecksilberspiegel hervor. Das abziehende Gas wird entweder direkt über dem Apparat oder in einer besonderen Sicherheitsaußenlaterne verbrannt. Die abgeschnittenen Bandstreifen sind, mit Datum versehen, aufzuhaben.

-g.

A. A. Knudson. Zerstörungen durch vagabundierende Ströme. (Journ. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 46, 549.)

Verf. berichtet über seine in New York gemachten Beobachtungen die Zerstörung von Wasser- und Gasröhren durch derartige Ströme betreffend und bringt experimentelle Beweise dafür, daß die vorliegenden Zerstörungen eben nur durch Elektrolyse hervorgebracht worden sein können. Er zeigt u. a. auch, daß auch trotz eines isolierenden Überzugs der Eisenrohre die vagabundierenden Ströme sich zuweilen noch recht unangenehm bemerkbar gemacht haben.

-g.

C. Coburger. Gasbehälterfüllung mittels Ventilatoren in Mühlhausen I. Els. (Journ. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 46, 528.)

Verf. beschreibt einen Ventilator, welcher, von einem 2 PS-Gasmotor angetrieben, das Gas aus einem Stadtrohre saugt zum Zwecke der Füllung von Gasbehältern, welche weit entfernt von der z. Zt. im Betrieb befindlichen neuen Gasanstalt liegen. Die damit gemachten guten Erfahrungen gaben auch die Veranlassung, in einer am Ende des Rohrstranges gelegenen Fabrik, in welcher infolge zu enger Rohrleitung der für den großen Gasbedarf erforderliche Druck immer ungenügend war, einen kleinen Ventilator einzuschalten, der das Gas ansaugt und in die Rohrleitung der Fabrik weiterdrückt, wodurch sich der Druck gegen früher um 10—20 mm erhöht hat.

Vor dem Ventilator befindet sich eine Umlaufklappe, um zu verhüten, daß bei plötzlichem Stillstande des Ventilators der Gasdruck des Behälters auf das Stadtrohrnetz übertragen werde. -g.

E. Graefe. Ueber das Vorkommen und die Bestimmung der Methanhomologen im Oelgas. (Journ. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 46, 524.)

Verf. weist zunächst darauf hin, daß es nicht möglich ist, daß bei der Destillation des Braunkohlenoels entstehende, z. Zt. zum Betrieb von Gasmotoren benutzte sogenannte Blasengas — und zwar weil darin noch Athan und wohl auch andere Methanhomologe enthalten sind — in der für Steinkohlenleuchtgas üblichen einfachen Weise zu analysieren, daß vielmehr nach Absorption des Kohlenoxyds im gewöhnlichen Gange die fraktionierte Verbrennung des Wasserstoffs nach einem der bekannten Verfahren (am besten nach dem vom Verf. modifizierten Hempelschen Verfahren) zu erfolgen hat, bevor die Verbrennung des Restes durch Explosion vorzunehmen ist. Sodann werden besprochen die bei der Verbrennung von gasförmigen Methankohlenwasserstoffen obwaltenden Verhältnisse, die Möglichkeiten einer gleichsam qualitativen Trennung eines Gemisches derselben und die Resultate einer Anzahl ausgeführter ausführlicher Analysen von Blasengas, sowie aus Paraffingasölen hergestellter sogenannter Ölgase, bezüglich deren auf das Original verwiesen werden muß. Eine nebenbei gemachte Beobachtung widerspricht übrigens der von manchen Seiten aufgestellten Behauptung, daß der Paraffingehalt eines Öles besonders wichtig sei für seinen Vergasungswert für Beschaffung von Ölgas. —g.

J. Lewkowitsch. Probleme in der Fettindustrie.

(Journal of the Society of Chem. Ind. London Section. 30. V. 1903; übersetzt in Augsh. Seifensieder-Ztg. 30, 544, 559, 579, 596, 613, 631, 651.)

Der durch seine zahlreichen Arbeiten aus dem Gebiete der Fettindustrie wohlbekannte Verfasser entwickelt ein so reiches Zukunftsprogramm für Wissenschaft und Praxis dieses wichtigen Industriezweigs, daß man von der Entwicklungsfähigkeit dieses Gebietes voll überzeugt wird. Hervorgehoben seien nur die folgenden Punkte. Auf dem Gebiete der Speisefette wird eine vollkommnere Raffinierung der Rohstoffe, eine Methode zur besseren Konservierung großer Fettmengen (Palmöl), ferner zur Destearinierung des Erdnötsols, zur völligen Desodorisierung der Trane u. s. w. gewünscht. Für die Seifensiederei wird sich eine vollkommnere Ausbildung der Fettzerlegung, event. durch Bakterien, eine Durchbildung der Verseifung mit Alkalicarbonat, eine Verbesserung der Gewinnung von Laugenglycerin nötig machen. Die Stearinindustrie soll die Zersetzung der Fette durch Wasser, event. unter Zuhilfenahme von Katalysatoren, in Betracht ziehen. Auch die Umwandlung der Ölsäure in feste Fettsäure und die Gewinnung von Fettsäure aus Kohlenwasserstoffen sind noch ungelöste Probleme. Zunächst mehr dem Laboratorium zu überweisen wären Versuche in der Herstellung synthetischer Fette, Untersuchungen der geblasenen und gekochten, sowie der vulkanisierten Öle, des Vorgangs beim Eintrocknen von Leinöl, der Schwermetallseifen u. s. w. Auch die Trennung der einzelnen Fettbestandteile (Glyceride) wie der verschiedenen Individuen eines

Fettsäuregemisches muß noch gefunden werden. Es ist lehrreich, zu sehen, was alles noch auf diesem Gebiete zu schaffen ist. Bo.

F. Kassler. Ueber die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Destillation von Fettsäuren. (Chem. Revue 10, 151.)

An Destillationen von Talg-, Palmöl- und Knochenfett-Fettsäuren, und zwar bei Arbeit im Großen, wird nachgewiesen, daß die Bildung von Unverseifbarem in den Destillaten beginnt, sobald der Blaseninhalt 12 bis 15 Proz. Neutralfett enthält. Bei Knochenfettsäuren muß dabei beachtet werden, daß dieselben meist schon in rohem Zustande Kohlenwasserstoffe enthalten. Aus den Ergebnissen der interessante Untersuchungen geht hervor, daß der Gehalt der rohen Säure an Neutralfett die Ursache für die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Destillation bildet. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, unvollständig im Autoklaven zersetzte Fettmassen noch zu azidifizieren oder fraktioniert zu destillieren, nämlich eben bis der Rückstand der Destillation auf etwa 12 Proz. Fett angereichert ist und nun anfängt, Kohlenwasserstoffe ins Destillat zu liefern. Bo.

A. Zoffmann. Haltbarkeit und Geschmack der Margarine und Naturbutter. (Chem. Revue 10, 198.)

Die Faktoren, welche Haltbarkeit und Geschmack der Naturbutter und der Margarine bedingen, sind ganz die gleichen. Es kommt hauptsächlich auf Verwendung tadelloser Milch und richtige Behandlung derselben bei der Säuerung an, namentlich auf die größte Sauberkeit, damit die Milch nicht von falschen Bakterien infiziert wird. Die Säuerungsorganismen, welche befriedigende Resultate liefern, sind sehr verschieden, analog den Hefesorten, mit denen eine gewünschte Biersorte erzeugt wird. Eine große Rolle hierbei spielt natürlich die Verschiedenheit der Milch je nach Fütterung und Viebrasse. Im allgemeinen sind Bakterien vorzuziehen, die in kleinerer Menge eine schnellere Säuerung bewirken, denn mit der Dauer des Prozesses wächst die Gefahr der Infektion wie der Zersetzung des Kaseins. In der fertigen Margarine soll auch nach 4 bis 6 Wochen noch dieselbe Bakterienform vorhanden sein, welche die Säuerung bewirkte. Bo.

P. Pollatschek. Kokosbutter in der Margarine- und Speisefett-Industrie. (Chem. Revue 10, 200.)

Fast alle Margarinefabriken verarbeiten heute bedeutende Mengen von Kokosfett. Sorgt man dafür, daß letzteres so wenig wie möglich mit wäßrigen und namentlich sauren Flüssigkeiten in Berührung kommt, so zeigt die damit hergestellte Margarine auch keineswegs größere Neigung zum Ranzigwerden. Daher ist auch die Beimischung von Kokosfett zu Kunstschaumz und Kunstspeisefett fast ganz unbedenklich, denn hierbei handelt es sich um ein Zusammenkneten der Fette ohne Mitverwendung von Wasser. Auch wird reines Kokosfett mit Kokosfettolein gemischt als Kokosbutter für Speisezwecke in den Handel gebracht. — Will man Kokosfett der Margarine zusetzen,

so hat dies durch Zukneten zur fertigen Margarine zu geschehen, nicht etwa durch Kirnen. Auch muß das Kokosfett im geschmolzenen Zustande eingemischt werden.

Bo.

P. Pick. Margarinebutter- und Schmelzmargarine-Parfums. (Chem. Revue 10, 175.)

Man versucht der Margarine wie der Schmelzmargarine durch Zusatz von Chemikalien den Geruch und Geschmack der Naturbutter oder Schmelzbutter zu verleihen. Was zunächst den fremden Geschmack mancher Margarinesorten anlangt, so ist derselbe meist auf die Beschaffenheit der verwendeten Rohfette zurückzuführen. Man kann indessen Geschmacksfehler derselben durch richtige Mischung korrigieren. Namentlich ist der Geschmack des verwendeten Premier jus maßgebend, während der des Oleomargarins lange nicht so stark hervortritt. Ferner sind es die Zusatzöle (Sesam-, Baumwoll-, Maisöl), die bei mangelhafter Beschaffenheit sich sehr bemerklich machen, das Baumwollöl insbesondere beim Backen und Braten, wobei es leicht einen übeln Geruch entwickelt. Von festen Zusatzfetten ist das Kokosfett oft die Ursache eines ranzigen Geruchs und Geschmacks, und Speise- oder Preßtalg sind nur für ordinäre Margarinesorten verwendbar, während Neutral-Lard (Schmalz) sehr gut brauchbar ist. Geruchsverbesserung durch Zusatz minimaler Mengen von Cumarin, Melilotin o. s. w. haben sich gar nicht bewährt. Auch die Versuche, die Milch vor dem Kirnen durch Reinkulturen gewisser Bakterien so zu verändern, daß sie das Butteraroma besitzt, haben nur zweifelhaften Erfolg gehabt. Dagegen haben sich die Methoden von Sprinz (Zusatz von Cholesterin) und von Pollatschek (Zugabe von Kefirmilch) recht gut bewährt. Nicht ganz so gute, wenn auch genügende Resultate liefert das Verfahren von Neudörfer und Klimont (Zusatz von Produkten der Wasserdampfdestillation aus Milch und von Aldehyden). Im allgemeinen hat sich jedoch keines dieser Aromatisierungsverfahren in der Kunstbuttersfabrikation eingebürgert.

Andererseits bei der Herstellung von Schmelzmargarine, einer minder feinen Margarine, vergleichbar der Schmalzbutter. Hier wird ziemlich allgemein ein Schmalzparfum zugeetzt. Meist sind es flüchtige Fettsäuren (Propion-, Butter- und Capronsäure), die man anwendet, seltener die entsprechenden Aldehyde, da diese zu flüchtig, zu stark riechend und zu teuer sind. Empfehlenswert ist aber das von Galatzer erfundene Präparat Margol, das ganz den Geruch des frischen Rinderschmalzes zeigt.

Bo.

E. Bertinchand. Demargarinierung von Olivenölen. (Seifensieder-Ztg. Augsburg. 30, 507, 527.)

Unter den tunesischen Olivenölen bestehen ziemlich große Unterschiede bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften, insbesondere ihrer Erstarrungspunkte. So beginnt das Öl von Sfax bereits bei

+ 11° sich zu trüben; bei + 9° scheidet es Kristalle aus und in Winterkälte bildet es eine ziemlich feste Masse. Andre Olivenöle dagegen trüben sich erst von + 3° an. Die leicht erstarrenden Öle werden aber für Speisezwecke nicht gerne verwendet. Es wurden daher Versuche angestellt, solchen Ölen ungefähr 10 Proz. Margarin zu entziehen. Es gelingt dies, wenn man die filtrierten Öle vorsichtig auf + 8 bis + 6° C. abkühlt und dann aus ihnen verzinnten und mit Filtertuch be- schlagenen Zentrifugen abschleudert. Die Azidität des Öls wird bei diesem Versfahren nicht erhöht; das zentrifugierte Öl ist dem Bariöl an Wert gleich, aber billiger. Die Zentrifugenrückstände würden in der Seifenindustrie Verwendung finden; sie schmelzen bei 20° C.

Bo.

Henseval. Sprott und Sprottenöl. (Chem. Revue 10, 204.)

Über das Öl der Sprotte (*Clupea sprattus*) ist bisher so gut wie nichts bekannt gewesen, daher diese Arbeit der Station de recherches relatives à la pêche maritime in Ostende recht interessant ist. Der Sprott (oder die Sprotte, wie man vielfach sagt) wird an der ganzen belgischen Küste in großen Mengen gefangen, und die Excelsior-Fabrik in Ostende verarbeitet allein jährlich etwa 1 Mill. kg Sprotten. Der mittlere Ölgehalt schwankt zwischen 12 und 15 Proz.; das Öl geht in die Gerbereien. Das trockne Fleisch wird auf Fischguano verarbeitet. 100 kg Sprotten kosten durchschnittlich 2,80 M. und geben 10 kg Öl, sowie 35 kg Guano. Öl und Guano zusammen bringen 8,8 M. ein.

Die Sprotten werden mit direktem Dampfe gekocht; der dabei entstehende Brei wird in Säcke gefüllt und bei 150 Atm. Druck heiß ausgepreßt. Die Trennung von Öl und Wasser muß möglichst schnell geschehen, wobei man sich eines besonderen Apparats bedient und bei 60 bis 70° arbeitet oder auch aussalzt. Nach spätestens 2 Stunden muß die Scheidung beendet sein. Zu oberst schwimmt das Öl, dann folgt oft eine emulsiive Zwischenschicht; zu unterst steht das Wasser, welches alle löslichen Bestandteile der Fische, einschließlich Albumin, enthält. Das Öl wird auf 0° gekühlt und 1 bis 2 Monate in Ruhe belassen, wobei sog. Stearin auskristallisiert. Man filtriert ab und bewahrt das Öl in gefüllten, hermetisch geschlossenen Gefäßen auf, da es leicht oxydabel ist. Die Preßrückstände werden getrocknet und vermahlen und liefern einen Guano mit 8 bis 10,4 Proz. N und 3 bis 5,3 Proz. P_2O_5 . — Von den physikalischen und chemischen Konstanten des Öls und der Fettsäuren sei hier nur folgendes hervorgehoben: D des Öls bei 15° = 0,9274; freie Säure (als Ölsäure) = 3,28 Proz.; unlösliche Fettsäuren 95,1 Proz.; flüchtige Fettsäuren 0,28 Proz.; Unverseifbares 1,36 Proz.; Glycerin 10,48 Proz. Säurezahl 6,885, Verseifungszahl 194,2. Schmelzpunkt der Fettsäuren 27,1, Erstarrungspunkt 25,4, Verseifungszahl 200,8, Jodzahl 147,6.

Bo.