

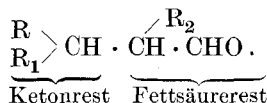
nur in Spuren nachzuweisen, und ob der Vorgang umkehrbar ist, muß durch weitere Versuche geprüft werden. Wahrscheinlich spielt diese Umlagerung im Pflanzenreiche eine Rolle; die Zu- und Abnahme der Dextrose bzw. Lävulose in den Fruchtsäften wird nicht bloß durch Enzyme, sondern auch durch den Säuregehalt der Säfte beeinflusst werden.

Fortschritte auf dem Gebiete der ätherischen Öle und Riechstoffe im Jahre 1904.

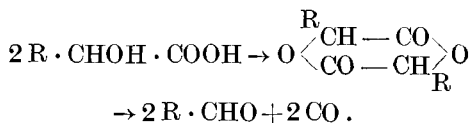
Von F. ROCHUSSEN.

(Schluß von S. 1134.)

Entsprechend der Bedeutung der Aldehyde für die Riechstofftechnik sind die synthetischen Methoden zu ihrer Gewinnung im Berichtsjahr wesentlich erweitert worden; eine Reihe von Verfahren, die auf technische Verwendung Anspruch erheben, ist oben kurz erwähnt worden. Neuerdings benutzt man als Ausgangsmaterial Derivate der Ameisensäure, wie Orthoameisenester (Tschitschibabin⁵¹), Bodroux⁵²), Ameisenester (Gattermann und Maffezolli⁵³), Formamid und alkylsubstituierte Formamide (Béhal und Sommelet⁵⁴) die mit Grignardschen Organomagnesiumverbindungen in Reaktion gebracht werden. Darzens⁵⁵) kondensierte Ketone mit α -Halogenfettsäureestern und gelangte nach Spaltung der entstandenen α -Oxyakrylsäureester zu Aldehyden der Formel

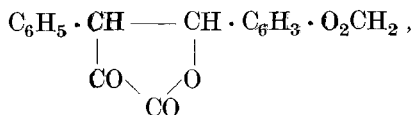


Blaise⁵⁶) ging von den Laktiden von α -Oxysäuren aus, die bei der trockenen Destillation in Kohlenoxyd und Aldehyd zerfallen sollen nach dem Schema:



Vom Piperonal (Heliotropin) ausgehend, stellte Mameli⁵⁷) durch Behandlung

mit Alkylmagnesiumhaloiden sekundäre Alkohole der allgemeinen Formel $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{R}$ dar, und Erlenneyer und Braun⁵⁸) kondensierten Piperonal bzw. Zimtaldehyd mit Phenylbrenztraubensäure zu Oxolaktonen



ausgezeichnet durch ihre Umsetzungsfähigkeit.

Nach Lerat⁵⁹) geht Vanillin durch die Oxydasen des Preßsaftes verschiedener Pilze der Gattung *Russula* (Champignons), auch durch Lösungen von arabischem Gummi, in Dehydrodivanillin über; ähnlich wie früher von anderer Seite unter denselben Bedingungen der Übergang von Morphin in Dehydrodimorphin beobachtet wurde.

Die Halogenderivate des Kampfers und ihre Umwandlungen behandelte Brühl⁶⁰) in mehreren Veröffentlichungen.

Die Anwendung des Natriumamids zur Kondensation von Citral und Aceton (Darstellung von ψ -Jonon) ist oben kurz erwähnt worden. Das NaNH_2 hat den wesentlichen Vorteil gegenüber dem Natrium, daß Wasserstoffbildung und somit auch eine teilweise Reduktion der Ausgangsmaterialien vermieden wird. Haller⁶¹) und seine Schüler bedienten sich des Natriumamids zur Synthese von alkylsubstituierten Menthon aus Menthon und Halogenalkylen; bei den höheren Homologen dieser Körperklasse wurden eigentümliche Anomalien in bezug auf Drehung und Siedepunkt wahrgenommen.

Die aus verschiedenen ätherischen Ölen isolierten Thujone untersuchte Wallach⁶²) zur Entscheidung der Frage, ob dieselben physikalisch identisch oder nur isomer seien. Die Nachprüfung ergab das letztere. Mit Sicherheit gelang der Nachweis zweier Thujone, die als α - und β -Verbindung unterschieden werden. Ersteres ist linksdrehend und liefert zwei rechtsdrehende Semicarbazone vom F. 186—188° und 110°. Es kommt als Hauptbestandteil im Thujon des Thujaöls vor, ferner im Artemisia- und Salbeiöl. Das β -Thujon ist rechtsdrehend, jedoch kein Antipode des α -Isomeren, und kann in ein hexagonales, ebenfalls rechts drehendes Semicarbazon vom F. 174—176° übergeführt werden, das leicht

⁵¹) Berl. Berichte **37**, 286 (1904).

⁵²) Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 92, 700 (1904).

⁵³) Berl. Berichte **36**, 4152 (1903).

⁵⁴) Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 89 (1904).

⁵⁵) Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 1214 (1904).

⁵⁶) Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 697 (1904).

⁵⁷) Atti R. Acc. d. Linc. (5) **13**, II, 315 (1904). — Nach Chem. Centralbl. 1904, II, 1567.

⁵⁸) Liebigs Ann. **333**, 254 (1904).

⁵⁹) J. pharm. et chim. (6) **19**, 10 (1904).

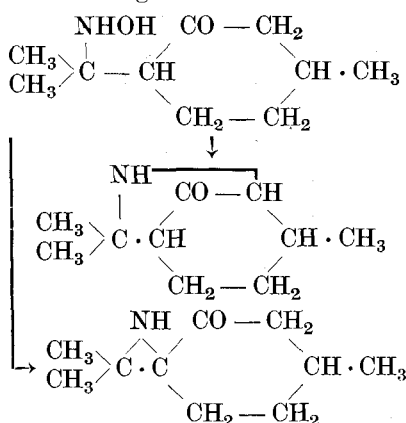
⁶⁰) Berl. Berichte **37**, 2156, 2163, 2178 (1904).

⁶¹) Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 1139 (1904).

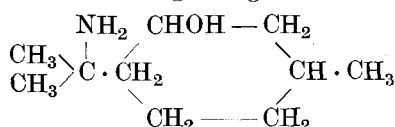
⁶²) Liebigs Ann. **336**, 247 (1904).

in eine rechtsdrehende rhombisch-hemiédrische Form, F. 170—172°, übergeht. Durch Kochen mit Phtalsäureanhydrid können beide Thujone aus den Semicarbazonen freigemacht und durch ihre Konstanten, insbes. die Drehung, unterschieden werden. Durch alkoholisches Kali oder alkoholische Schwefelsäure lagern sich beide Isomeren partiell ineinander um.

Über *Pulegon* teilt *Semmler*⁶³⁾ mit, daß das Hydroxylamin-Anlagerungsprodukt, das zuerst von *Beckmann* und *Pleißner* beschrieben wurde, durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln, wie verdünnten Säuren, in zweicyklische Iminbasen übergeht:



die beide bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol eine gesättigte Alkoholbase



liefern. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten *Harries* und *Roy*⁶⁴⁾ bezüglich der Base $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$ aus *Pulegonhydroxylamin*.

Für die Besprechung der über ätherische Öle vorliegenden Arbeiten des Berichtsjahres sind dieselben Gesichtspunkte maßgebend gewesen, die im vorjährigen Sammelreferat betont wurden, auf die hiermit verwiesen sei.

Das dem Kampferöl nahestehende *Apopinöl* enthält nach *Keimazu*⁶⁵⁾ an weiteren Bestandteilen außer *Pinen Formaldehyd*, und auf die Gegenwart des letzteren gründet der Verf. eine Differentialreaktion zur Erkennung etwaiger Zusätze von *Apopinöl* zum *Kampferöl*. Da jedoch durch einfache Mittel, wie z. B. Fraktionieren, der *Formaldehyd* herauszuschaffen ist, so ist

der Reaktion praktisch wenig Wert beizumessen; ferner ist anzunehmen, daß ein Öl von solch hohem *Kampfergehalt*, wie es *Keimazu* angibt, erst mehrfach ausgefroren und von diesem wertvollen Bestandteil nach Möglichkeit befreit wird.

Die vielfachen Fälschungen, denen *Terpentinöl* infolge der hohen Preise und der Knappheit ausgesetzt ist, sind nach *Utz*⁶⁶⁾ und *Herzfeld*⁶⁷⁾ meist auf einen Zusatz von *Kienöl*, dem durch trockene Destillation der Nadelhölzer gewonnenen leichten Öl, zurückzuführen. Durch geeignete Vorbehandlung (Reinigung mit H_2SO_4 , Destillation über CaO u. dgl.) lassen sich die *Kienöle* bis zu einem gewissen Grade reinigen, doch verrät der stets noch anhaftende brenzliche Geruch größere Mengen eines derartigen Zusatzes. Beträgt dieser über 10%, so gibt das Öl nach *Herzfeld* beim Schütteln mit einem gleichen Volumen wässriger SO_2 eine gelbgrüne Farbe, deren Entstehung allerdings bis jetzt nicht gedeutet wurde. Nach *Sundwik*⁶⁸⁾ wird in *Finland* direkt *Kienöl* unter dem Namen „nicht gereinigtes *Terpentinöl*“ zu offizinellen Zwecken verwendet, ohne Rücksicht auf die gänzlich verschiedene Zusammensetzung und die dadurch bedingte Unbrauchbarkeit als Arzneimittel, z. B. als Gegenmittel bei *Phosphorvergiftungen*. Letztere Wirkung soll nach *Minovic*⁶⁹⁾ nicht an „ozonisiertes“ *Terpentinöl* gebunden sein, wenigstens erhielt er aus frischem, französischem Öl und *Phosphor* nach zweistündigem Erwärmen an der Luft auf 50° einen festen Körper, dessen Analysen auf $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{PO}(\text{OH})_2$ stimmten. *Minovic*s Angaben stehen, wie man sieht, mit allen bisher gemachten Erfahrungen im Widerspruch. *McCandles*⁷⁰⁾ sucht einen Zusatz von *Petroleum*, *Kienöl* u. dgl. durch Vergleichung des Brechungsexponenten des Öls vor und nach dem Verharzen mit H_2SO_4 und des Exponenten eines reinen Öls nachzuweisen. Versuche, *Terpentinöl* quantitativ durch die Bestimmung der Jodzahl zu bestimmen, wurden von *Worstell*⁷¹⁾ und *Harvey*⁷²⁾ unternommen. Die Resultate beider waren direkt einander widersprechend — W. fand die Jodzahl 384, H. Zahlen zwischen 166 und 221, also rund um die Hälfte kleiner. Eine Entscheidung zwischen

⁶⁶⁾ Chem. Revue 11, 67 (1904).

⁶⁷⁾ Z. öff. Chem. 9, 454 (1904).

⁶⁸⁾ Pharm. Centralh. 45, 859 (1904).

⁶⁹⁾ J. Am. Chem. Soc. 26, 981 (1904).

⁷⁰⁾ J. Soc. Chem. Ind. 23, 302 (1904).

⁷¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 23, 413 (1904). — Vgl. diese Z. 18, 107, 108 (1905).

⁶³⁾ Berl. Berichte 37, 305, 2282 (1904).

⁶⁴⁾ Berl. Berichte 37, 1341 (1904).

⁶⁵⁾ J. pharm. soc. Japan 1903, Nr. 258. — Nach *Schimmel & Co.*, Bericht April 1904, 9.

der Anzahl der Doppelbindungen des Terpens, auf die H a r v e y seine Methode zum Nachweis eines Terpentingölzusatzes zum Zitronenöl gründen wollte, war demnach nicht zu treffen. Bekanntlich sind im Limonen des Zitronenöls zwei Kohlenstoffatompaaire doppelt gebunden, während das Pinen des Terpentingöls eine Doppelbindung besitzt. Wie kompliziert überhaupt die Verhältnisse bei der Jodaddition an ungesättigte Bindungen sich gestalten können, geht aus einer sehr eingehenden Arbeit von I n g l e ⁷³⁾ hervor, der das Verhalten einer großen Anzahl ganz verschiedenartiger ungesättigter Körper zu den verschiedenen Jodlösungen untersuchte. Um einen Terpentingölgehalt des Zitronenöls zu erkennen, schlug B e r t é vor, 50% des verdächtigen Öls abzudestillieren und den Drehungsunterschied zwischen ursprünglichem Öl (a) und Destillat (b) bzw. Rückstand (c) zu bestimmen. Bei reinen Ölen beträgt $a-b: -5^\circ$, $a-c: +4^\circ 20'$. Zusätze von Terpentingöl oder Zitronenterpenen soll die Drehung aller drei Anteile beeinflussen; immerhin ist eine erhebliche Änderung der Drehungswinkel durch geschickte Auswahl der Fälschungsmittel von einem geriebenen Panscher unschwer zu vermeiden. Der alten Frage nach dem Gehalt des Zitronenöls an A l d e h y d e n sucht B e r t é ⁷⁴⁾ dadurch näher zu kommen, daß er die Drehung des Öls vor und nach der Entfernung der Aldehyde bestimmt und aus der Differenz den Gehalt der letzteren berechnet. Bei Verdacht auf Fälschung mit Fett oder Harz wird außerdem Verseifungszahl und Rückstand bestimmt; reine Öle haben die Verseifungszahl 3,5 und einen Rückstand von 2—3,5%. Über andere Methoden zur Citralbestimmung (S a d t l e r, B u r g e s s, K r e m e r s und B r a n d e l) ist in dieser Zeitschrift referiert worden ⁷⁵⁾. In den leichtest siedenden Anteilen des Zitronen- und des B e r g a m o t t ö l s fanden B u r g e s s und P a g e ⁷⁶⁾ ein Oktalen, charakterisiert durch das spez. Gew. 0,7275 und den Kp. 123—124°. In letzterem Öl, sowie im L i m e t t ö l ⁷⁷⁾ fanden die genannten weiterhin ein neues Sesquiterpen „Limen“, mit drei Doppelbindungen; das Chlorhydrat $C_{15}H_{24}.3HCl$ schmolz bei 79 bis 80°. Den charakteristischen Geruch des Limettöls ⁷⁸⁾ schreiben sie einem unterhalb

dem Kp. des Terpeneols (218°) siedenden Alkohol zu, von dem sie bisher nur ein Phenylurethan vom F. 132° beschreiben.

An Stelle der Eugenolbestimmung des N e l k e n ö l s nach den bekannten Angaben von U m n e y - S c h i m m e l u. C o. will S i m m o n s ⁷⁹⁾ die refraktometrische Untersuchung des Öls setzen, da er Gesetzmäßigkeiten zwischen Brechung und Phenolgehalt gefunden zu haben glaubt. Abgesehen von der Einfachheit des bisherigen Verfahrens wird der Vorschlag von S i m m o n s schon deshalb wenig Beachtung finden, da über die Beziehung zwischen beiden Größen und vor allem über den Einfluß von Verfälschungsmitteln nichts angegeben wird. Einen ähnlichen Vorschlag von P a r r y, R o s e n ö l nach seinem Brechungsindex zu beurteilen, bekämpfte aber S i m m o n s in Gemeinschaft mit H u d s o n - C o x ⁸⁰⁾, die statt dessen die Bestimmung der Jodzahl vorschlagen. Bei reinen Ölen liegt diese zwischen 187 und 194; die meisten Verfälschungsmittel erhöhen die Zahl wesentlich. Gegen diese Auffassung, besonders gegen die Behauptung, daß die Brechungsindizes zu sehr schwankten, um Verfälschungen zu verraten, macht P a r r y ⁸¹⁾ energisch Front und führt neues Beweismaterial für die Richtigkeit der von ihm vertretenen Anschauungen ins Feld. Als neue Komponenten des Rosenöls wiesen v o n S o d e n und T r e f f ⁸²⁾ nach: Nerol (5—10%), Eugenol (1%) und einen dem Farnesol des Cassieblütenöls ähnlichen Sesquiterpenalkohol.

Während der für den Geruch bedeutendste Anteil des Zitronenöls, das Citral, darin nur zu etwa 4—7% enthalten ist, kommt der letztgenannte Körper im L e m o n g r a s ö l zu etwa 80—90% vor. Dieses Öl ist als Rohmaterial für die Gewinnung des Citrals, der Basis der sog. Zitronenessenzen, von besonderer technischer Bedeutung. Während das gewöhnliche ostindische Öl des Handels normale Löslichkeit in Alkohol besitzt, unterscheiden sich nach Untersuchungen von S c h i m m e l u. C o. ⁸³⁾ Öle, die in Kamerun und auf der westindischen Insel Antigua gewonnen wurden, durch ihre Schwer-, ja fast Unlöslichkeit selbst in absolutem Alkohol. Falls die Öle dieser Provenienz überhaupt für den Handel in Betracht kommen sollten, was bei der Knappheit an Lemongrasöl durchaus zu

⁷³⁾ J. Soc. Chem. Ind. **23**, 422 (1904).

⁷⁴⁾ Boll. Chim. Farm. **20**, 709 (1904). — Nach Apothekerztg. **19**, 930 (1904).

⁷⁵⁾ Diese Z. **17**, 688 (1904); **18**, 108 (1905).

⁷⁶⁾ J. chem. soc. **85**, 1327, 1328 (1904).

⁷⁷⁾ J. chem. soc. **85**, 414 (1904).

⁷⁸⁾ J. chem. soc. **85**, 1329 (1904.)

⁷⁹⁾ Chem. News **90**, 146 (1904).

⁸⁰⁾ Chemist and Druggist **64**, 398 (1904); **65**, 703, (1904). — Diese Z. **18**, 109 (1905).

⁸¹⁾ Chemist and Druggist **65**, 731 (1904).

⁸²⁾ Berl. Berichte **37**, 1032 (1904).

⁸³⁾ Bericht Oktober 1904, 51.

wünschen wäre, so würden sie nur als Quelle für Citral verwendbar sein, wohl nicht aber als solche Verwendung finden können.

Zur Prüfung des in großem Maßstabe zur Seifenparfümierung dienenden Citronellöls war von Bamber⁸⁴⁾ vorgeschlagen worden, das Öl mit Kokosöl und 83%igen Spiritus in bestimmten Volumenverhältnissen zu mischen; aus der Volumenvermehrung des fetten Öls sollte sich eine stattgehabte Verfälschung quantitativ feststellen lassen. Diese Methode wurde von Schimmel u. Co.⁸⁵⁾ nachgeprüft, und es ergab sich hierbei, daß sie nur in qualitativer, nicht in quantitativer Beziehung brauchbar ist. Bei der Umständlichkeit des Verfahrens, das zudem bei der in Aussicht genommenen obligatorischen amtlichen Untersuchung des exportierten Citronellöls in Ceylon Anwendung finden soll, macht genannte Firma auf den Schimmel'schen Test von neuem aufmerksam (Löslichkeit des Öls in 1—2 sowie 10 Vol. 80%igen Alkohols bei 20° ohne Ölabscheidung); dieser Test ist letzthin⁸⁶⁾ zur Erkennung eines größeren Zusatzes von russischem Petroleum (dem hauptsächlichsten Fälschungsmittel) dahin verschärft worden, daß dem zu prüfenden Öl vor der Untersuchung 5% russischen Petroleums zugefügt wurden; bei guten Ölen findet auch nach diesem Zusatz keine Ölabscheidung, höchstens eine Opaleszenz statt. Die an javanischem Citronellöl gemachten Beobachtungen sprechen mit Bestimmtheit für die Brauchbarkeit dieses „verschärften Tests“.

Eine Übersicht über mehr als 100 australische Eukalyptusöle, mit Angabe der botanischen Abstammung, der Herkunft, der Ausbeute und der qualitativen Zusammensetzung bringt der Oktoberbericht von Schimmel u. Co.⁸⁷⁾ Die Eukalyptuspräparate erfreuen sich in England und Amerika einer weit größeren Beliebtheit und entsprechenden Bedarfs in der Haus- und Volksmedizin als bei uns. Eine Arbeit von Hall⁸⁸⁾ über die therapeutische Bedeutung der einzelnen Öle und ihrer Bestandteile mit besonderer Berücksichtigung ihrer antibakteriellen Eigenschaften verdient von diesem Gesichtspunkt aus Interesse. Hiernach soll von den hauptsächlichsten Komponenten des Eukalyptus-

öls das Eukalyptol (Cineol) den geringsten Anteil an der bakteriziden Wirkung besitzen; stärker wirken Phellandren und die in untergeordneten Mengen auftretenden Bestandteile Aromadendral (Cuminaldehyd) und Piperiton. Durch „Ozonisierung“ (längere, etwa zweimonatige Einwirkung von Luft und Licht) des Eukalyptols wurde allerdings eine Steigerung seiner Wirkung erzielt; dieselbe Erscheinung wurde bei innerlicher und bei äußerlicher Applikation der Öle bzw. ihrer Bestandteile beobachtet. Die günstige Beeinflussung aller möglicher Leiden läßt das Mittel fast als Panacee erscheinen, die vor einer wiederholten Kritik wohl in manchen Punkten nicht standhalten dürfte.

Von anderen Ölen von anerkanntem therapeutischen Wert sei kurz berichtet über Sandelholzöl und Cypressenöl. Von ersterem ist nur die ostindische Varietät officinell; doch trifft man, trotz der präzisen Bezeichnung des Arzneibuchs, sehr häufig auf Verfälschungen mit westindischem oder australischem Öle, auch mit Gurjunbalsam- und anderen hochsiedenden Ölen⁸⁹⁾. Derartige Zusätze pflegen sich entweder durch die veränderte optische Drehung (bei normalem ostindischen Öl —17° bis —19° im 100 mm-Rohr) oder durch Verminderung des Santalolgehalts (normal: mindestens 90%) zu verraten. Über diesen Gegenstand hat sich Siedler⁹⁰⁾ auf der vorjährigen Naturforscherversammlung ausführlich ausgesprochen. — Das Cypressenöl hat, besonders auf Grund der von Soltmann⁹¹⁾ angestellten, sehr zahlreichen Untersuchungen seinen alten Ruf als Keuchhustenmittel neu bewährt. Eine von Schimmel u. Co. unternommene genaue Durchforschung des Öls zur Entscheidung der Frage, welcher Bestandteil für die Wirkung in Betracht komme, gab zwar Aufschluß über die sehr komplizierte Zusammensetzung, doch nicht über den wirksamen Teil des Öls.

Wie aus mehreren von Schimmel u. Co. gemachten Beobachtungen zu schließen ist, sind gewisse Fettaldehyde, selbst in sehr kleiner Menge, für den Geruch mancher Öle von besonderer Bedeutung. Im besonderen gilt dies von dem Nonylaldehyd des Rosenöls und dem Decylaldehyd des Pomeranzenöls. Neuerdings konnte genannte Firma den Laurinaldehyd im Edeltannennadelöl zu etwa 0,3% nachweisen⁹²⁾. In der Verdünnung

⁸⁴⁾ Vgl. diese Z. 17, 340 (1904).

⁸⁵⁾ Bericht April 1904, 26.

⁸⁶⁾ Bericht Oktober 1904, 16.

⁸⁷⁾ Bericht Oktober 1904, 27.

⁸⁸⁾ „On Eucalyptus oils, especially in relation to their bactericidal power“. Parramatta, N. S. W., 1904. — Nach Bericht Schimmel & Co., Oktober 1904, 33.

⁸⁹⁾ Vgl. Schimmel & Co., Bericht Oktbr. 1904 84.

⁹⁰⁾ Apothekerztg. 19, 795 (1904).

⁹¹⁾ Therapie der Gegenwart 1904, Märzheft.

⁹²⁾ Bericht April 1904, 48.

riecht der Aldehyd stark nach Tannennadeln. Als Begleiter scheint Decylaldehyd aufzutreten. Das für die Bereitung billiger „Tannenduft“-parfüms wichtige sibirische Fichtennadelöl, das durch den hohen Gehalt von etwa 35% Bornylacetat charakterisiert ist, kommt nach Schindelmeyer⁹³⁾ häufig mit Terpentinöl oder minderwertigem Kiefernöl verfälscht in den Handel. Maßgebend für die Güte des Öls ist der Estergehalt; über eine etwaige Verfälschung gibt demnach die Bestimmung der Verseifungszahl Auskunft; manche Handelsöle enthielten nur 19% Bornylacetat.

Eine ebenfalls von Schimmel u. Co. unternommene Arbeit über Patshouliöl⁹⁴⁾, die die Auffindung des den eigentümlichen Geruch bringenden Bestandteils verfolgte, hatte nicht den erwarteten Erfolg, führte aber immerhin zu einzelnen neuen Körpern, darunter zwei Basen. Im gleichen Öle wiesen von Soden und Rojahn⁹⁵⁾ zwei Sesquiterpene nach, ein mäßig stark links drehendes und ein schwach links bis schwach rechts drehendes Isomeres; von beiden konnten feste Derivate, die zur Identifizierung dienen konnten, nicht erhalten werden.

Über die Prüfung des Zementes.

Von Ferd. M. MEYER, Malstatt-Burbach.

(Eingeg. 24./6. 1905.)

Auf Seite 779 dieser Zeitschrift befinden sich in einer Abhandlung von Schreiber Angaben über Zement, die ihrer mannigfachen Irrtümer wegen nicht unwidersprochen bleiben dürfen.

Gleich der erste Satz ist geeignet, einen groben Irrtum zu erregen. Ein Portlandzement, welcher nach den allgemeinen Normen des Vereins D. P.-F. hergestellt ist — ist auch frei von allen schädlichen Beimengungen, dafür ist gesorgt durch die beständige Untersuchung der von den Vereinsmitgliedern in den Handel gebrachten Produkte. Ein solcher Zement gibt auch nicht nur „Die ziemliche Gewißheit“, daß er den technischen Ansprüchen genügt, er gibt die volle Sicherheit dafür. — Wie prüft Schreiber eigentlich auf den Grad des Brennens? Wodurch stellt er die richtige chemische Zusammensetzung (natürlich der zu brennenden) Rohmasse fest? Für das erstere haben wir meines Wissens keine anerkannte Methode. Daß das spez. Gew. nicht dazu dienen kann, habe ich wiederholt nachgewiesen, und dies ist jetzt auch wohl allgemein als richtig erkannt.

Die Bestimmung der Alkalität der wässrigen Lösung nach Fresenius ist der von mir vor-

geschlagene Weg, der aber nicht als offizielle Prüfung ausgeführt wird. — Die chemische Analyse gibt, da das Produkt durch sehr verschiedene Menge Aschen verunreinigt wird, so gut wie gar keinen Anhalt für die entscheidende, ursprüngliche Zusammensetzung des Zementes und hat deshalb nur in einzelnen, wenigen Fällen Wert.

Bei Beschreibung der Prüfung auf Volumenbeständigkeit ist richtig zu stellen, daß die Proben in einem Kasten aufbewahrt werden, in dem sie in wassergesättigter Luft bleiben und vor Zug bewahrt sind. Der Lichtabschluß ist völlig nebensächlich, nur muß Schutz gegen Verdampfen des Wassers auf der Oberfläche der Kuchen getroffen werden. Ist das geschehen, dann entstehen auch keine netzartigen Risse auf der Oberfläche, die Schreiber fälschlicherweise für „Treiben“ erklärt.

Die Erklärung weiter über Entstehen von Treiben zeigt, daß der Verf. die Literatur über Portlandzement nicht völlig beherrscht. Die Frage nach der Konstitution des Portlandzementes, insbesondere ob derselbe freien CaO enthält oder nicht, ist noch durchaus nicht entschieden. Dagegen gibt es aber kaum eine Meinungsverschiedenheit darüber, daß das Festwerden des Zementes im wesentlichen auf der Bildung von Kalkhydrat beruht, und daß bis zur Hälfte des vorhandenen Kalkes derselbe in Hydrat übergeht. Damit fallen aber die ganzen Ausführungen Schreibers.

Geschlossenen Widerspruch werden in allen Fachkreisen die mitgeteilten Analysen und die aus denselben gezogenen Schlüsse finden.

Beton ist bekanntlich ein Gemenge von gröberen (Kies) und feineren (Sand) Körpern, die durch einen Mörtelbildner zusammengehalten werden. Je nach der Korngröße des Kieses und der Gleichmäßigkeit der einzelnen Stücke enthält derselbe verschieden große Hohlräume. Solange nun der Mörtel ausreicht diese Hohlräume auszufüllen ist die Festigkeit des Betons abhängig einzig und allein von der Festigkeit des Mörtels.

Eine Trennung von Kies und Sand scheint aber Schreiber gar nicht vorgenommen zu haben.

Wie hat Schreiber die bituminöse Substanz bestimmt neben $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und CaCO_3 ? — Ist aber wirklich so viel Bitumen vorhanden gewesen, so genügt dasselbe schon allein, um die mangelhafte Festigkeit des Betons zu erklären. Schott hat nachgewiesen, daß die Sandfestigkeit eines Portlandzementes schon bedeutend herabgeht, wenn derselbe nur 0,01% Paraffin enthält. Weiter: Der Beton enthält 19,7% CaO. Da Portlandzement ca. 60% enthält, so besteht die Mischung aus 1 Gew.-T. Portlandzement und 2 Gew.-T. Sand; sie ist also ungeheuer fest. Gewöhnlich wendet man an 1 Vol. Zement, 3—4 Vol. Sand, 6—10 Vol. Kies, nicht wie hier 1 Vol. Zement auf 1,6. Auf 20 SiO_2 kommt im Zement 8—12% R_2O_3 ; in den ersten Proben ist viel mehr gefunden. Der Sand muß also sehr tonhaltig, d. h. zu Betonarbeiten unbrauchbar gewesen sein.

Schwer erklärlich ist dann der hohe Gehalt an Alkalien; die können unmöglich aus dem Zement stammen. Auch der Gehalt an S ist viel höher, als er normal gefunden wird. Von großem Interesse

⁹³⁾ Apothekerztg. 19, 815 (1904).

⁹⁴⁾ Bericht April 1904, 71.

⁹⁵⁾ Berl. Berichte 37, 3353 (1904).