

mir um so wertvoller, als sie von Männern kamen, die stets im Dienste der Wissenschaft und ihrer nützlichen Anwendungen stehen. Ich denke, der Besuch von Tivoli erschien ihnen darum so reizvoll, weil dort das Echo der Harmonien L i s z t s wiederhallt, weil jene Lieblingsorte zu ihnen sprachen, die so mancher berühmte Deutsche besucht hat, jene Bäume, in deren Schatten eine erlauchte Kaiserin, getragen von künstlerischer Begeisterung, geruht hat.

Mit den besten Wünschen für die Entwicklung der Wissenschaft, die Deutschland so viel verdankt, und für den ungehemmten Fortschritt menschlicher Arbeit bin ich

Ihr
aufrichtig ergebener
P. Boselli.

Abteilungssitzungen.

Zu dem Referat über die Mitteilung von B a -
s e v i erhalten wir folgende Berichtigung:

F r a n k f u r t a. M., 12. Mai 1906.

An die

Redaktion der „Zeitschrift für angew. Chemie“
Herrn Prof. Dr. B. R a s s o w

L e i p z i g .

In Heft 19 Ihrer Zeitschrift ist in dem Bericht über die Sitzung des Kongresses für angewandte Chemie in Rom auf S. 847 angegeben, daß Herr B a s e v i mitgeteilt habe, daß die Herreshofföfen in Italien eine gute Verbreitung finden und deren 5 in Betrieb sind. Dies ist ein Irrtum, denn es sind nicht 5, sondern 54 Herreshofföfen auf italienischen Werken aufgestellt.

Wir möchten Sie höflichst bitten, dies berichtigten zu wollen und begrüßen Sie

Hochachtungsvoll

M e t a l l u r g i c h e G e s e l l s c h a f t
A.-G.

Sektion II.

A n o r g a n i s c h e C h e m i e u n d d i e e n t s p r e c h e n d e n I n d u s t r i e n .

3. S i t z u n g .

L u n g e - Z ü r i c h : U n t e r s u c h u n g e n ü b e r e i n i g e F r a g e n d e s B l e i k a m m e r p r o z e s s e s (s. die Zusammenfassung auf S. 892).

4. S i t z u n g .

Vorsitzender Prof. G a b b a , Schriftführer
Dr. B o l i s .

Z a m b o n i gibt einen Bericht: „Über den Stand der Zementindustrie Italiens“.

Die Mittelpunkte der italienischen Zementindustrie sind Casale Monferrato und Lombardei. Die Zementlager von Casale gehören zum Eocän, diejenigen von Lombardei zum Lias. Im ersten Bezirk fing man erst im Jahre 1876 an, Zement in rationeller Weise zu gewinnen. Der Casalesche Zement ist ohne Zweifel der erste Portlandzement Italiens, und noch jetzt, wo zahlreiche Portlandzementfabriken gegründet worden sind, ist er der gesuchteste. Die Zemente der Lombardei sind dagegen mehr geeignet, hydraulischen Kalk in Staub zu erhalten.

K l a u d y spricht: „Über die Zerstörbarkeit der Zemente“.

Er sagt, daß in den vielen Fällen, welche er Gelegenheit hatte zu studieren, er immer fand, daß das Auslaugen des Kalkes schädlich ist, weil es die Porosität erhöht. Auch die Alkalisulfate wirken sehr schädlich.

P r o f. L e d u c machte weiter eine Mitteilung: Über „le platre“, in welcher die verschiedenen Eigenschaften dieser Substanz studiert; besonders die Wirkung des Trockenwassers, des Sandes, der Temperatur.

Derselbe spricht dann: „Über das an Kalk gebundene SiO₂ in den Zementen“.

Er sagte, daß es ein bestimmtes Verhältnis zwischen der Tension des Wasserdampfes und der gebundenen Menge SiO₂ gäbe.

5. S i t z u n g .

Vorsitzender G a b b a .

P r o f. G a r e l l i macht eine Mitteilung: „Über die besten Mittel, um Thorium und Cerium aus dem Monazitsande zu erhalten“.

Er schlägt eine neue Methode vor, welche im wesentlichen darin besteht, Monazitsand mit Natriumperoxyd oder auch mit Natrium- und Kaliumchlorat zu schmelzen. In diesen Verhältnissen werden Cersalze in der Form CeO₂ erhalten. Die Masse wird mit H₂SO₄ behandelt, und die erhaltene Flüssigkeit mit Ammoniak erwärmt. Es wurden in diesen Verhältnissen Ce und Th niedergeschlagen. Es wird dann mit Oxalsäure behandelt. Th und Ce können dann mittels Salicylsäure oder auch mit Natriumthiosulfat getrennt werden. Die Vorteile dieser Methode bestehen in dem geringeren Verbrauch an Oxalsäure gegenüber der gewöhnlichen Methode. Verf. spricht dann über einige von ihm vorgeschlagene Anwendungen von Cersalzen; welche natürlich in rohem Zustande angewandt werden sollen. Cersalze als energische Oxydationsmittel können zum Bleichen von Wolle angewandt werden. Einige Versuche mit Wolllumpen haben die besten Resultate gegeben. Als Gasreiniger (besonders für Acetylen) und als Trockenmittel in Arzneien können die Cersalze Verwendung finden. In der Analyse werden sie gewiß eine wichtige Rolle spielen, indem Ceroxalat viel weniger löslich in Wasser und in den Säuren ist, als die Oxalate der alkalischen Erden.

Sektion III A.

Metallurgie und Bergbau.

4. Sitzung.

M. G in - Paris: „Verfahren der Behandlung von Wolframerzen zur Gewinnung der technischen Wolframsäure“.

Redner gibt Einzelheiten über ein Verfahren, das er ausgearbeitet hat, um Wolfram durch Alkalibisulfat zu extrahieren, besonders dann wenn es auf zinnhaltige Mineralien angewendet werden soll.

Er beschreibt ferner ein neues Verfahren der Herstellung der Wolframsäure durch Vermittlung des Wolframoxytetrachlorurs.

Derselbe: „Herstellung von Molybdän und Ferromolybdän mit geringem Kohlenstoffgehalt“.

Herr G in erklärt ein Verfahren zur Fabrikation von Molybdän durch Elektrolyse des Molybdän-Natriumdoppelchlorides mit Anoden aus Kohlenstoffmolybdän und einer Kathode, die aus einem Bleibad besteht, das in einem Kasten aus Molybdän-sulfid enthalten ist.

Er spricht auch von der Herstellung durch Einwirkung des Silicides auf das Dioxyd in seinem Kanalofen mit Induktionsheizung.

Endlich beschreibt er die Herstellung von Ferromolybdän durch Einwirkung von Molybdän-dioxyd auf 50%iges Ferrosilicium.

Derselbe: „Über die Behandlung vanadinhaltiger Uranerze“.

Der Vortragende setzt seine Methode auseinander, die darin besteht, daß man Vanadium und Uranium löslich macht, indem man den Carnotit mit Alkalibisulfat behandelt, daß man dann das saure Vanadiumsulfat in das Divanadylsulfat überführt, und daß man die Lösung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat behandelt, um gleichzeitig ein unlösliches Hypovanadat und ein lösliches Doppelcarbonat von Uran und Ammoniak zu bilden.

Nachdem er die Beseitigung der Verunreinigungen beschrieben hat, schildert er ein zweites Verfahren, das auf der Eigenschaft des Eisen-chlorides beruht, mit trübroter Farbe auf das Vanadiumsäureanhydrid zu reagieren, wobei Vanadiumtrichlorid entsteht, das bei 126° destilliert, und das man in Wasser auffangen kann. Dabei zersetzt es sich unter Zurückbildung reiner Vanadiumsäure.

So trennt man Vanadium mit Leichtigkeit von Uran, das in Lösung bleibt als Doppelchlorid von Uran und Kalium, von denen man Uran durch Kalkmilch als Hydroxyd fällen kann.

Dazu sprechen noch Guillet, Couturier und H. Goldschmidt, letzterer mit besonderer Berücksichtigung des Ferrovanadins für Stahlfabrikation.

Le Beau referiert über seine Arbeiten und diejenige von G in betreffend die Herstellung von Chromsilicium.

M. Wattayne berichtet über die in Gemeinschaft mit M. S. Stassart gemachten

Untersuchungen: „Über Sicherheitsexplosivstoffe und deren Entzündbarkeit“

Diese Versuche sind im Auftrag der belgischen Regierung vorgenommen worden, um die Bedingungen der Unentzündbarkeit der schlagenden Wetter zu studieren. Er bestätigt, daß diese Entzündbarkeit abhängt von der Ladungsmenge, da für jeden Sprengstoff eine Ladungsgrenze besteht, welche das Kriterium des Sicherheitsgrades darstellt. Es wurde die Ladungsgrenze bestimmt und man hat erkannt, daß die der ersten Sprengstoffversuche zu klein war. Bei weiteren Versuchen erhielt man jedoch praktisch befriedigende Resultate. Die sämtlichen Versuche wurden im Mörser vorgenommen; jede Beschickung entsprach der Potenz von 75 g Dynamit und wurde ohne Einhüllung verwendet. Die Dichte der Ladung influiert aber ebenfalls auf die Ladungsgrenze.

Max Bamberg - Wien führt den von ihm erfundenen Apparat „Pneumatogen“ vor, welcher kürzlich auch in Courrieres angewendet worden ist und als bequemer Sauerstoffzuführer dient. Er ist gefüllt mit Kalium-Natriumsuperoxyd, welches wirksamer ist, als das Natriumsuperoxid, auf welches schon die der Atmung entstammende Kohlensäure und Feuchtigkeit einwirkt.

M. A. Gautier: „Theorie der vulkanischen Erscheinungen und der heißen Mineralwässer“.

Er bestätigt, in den Destillationsprodukten der vulkanischen Gesteine Wasserstoff, Kohlensäure, Stickstoff, Kohlenoxyd, Salzsäure, Methan und andere Kohlenwasserstoffe gefunden zu haben. Er erwähnt einige Beispiele von geologischen Verschiebungen, welche wie diejenigen des schwarzen Meeres bis 3000 m erreichen können; wenn bei einer Verschiebung Granit in das Innere einer heißen Lavamasse gelangt ist, wird sicher eine große Entwicklung von Gasen und anderen vulkanischen Erscheinungen erfolgt sein.

Prof. Riccardi gibt gleichfalls noch einige Erklärungen zur Theorie der vulkanischen Erscheinungen und schließt sich im allgemeinen den Folgerungen Gautiers an.

Ingenieur Ermino Ferraris - Montepomi: „Die Elektrometallurgie des Zinkes“.

Im Gegensatz zu der großen Umwälzung, welche die Verarbeitung der Eisen-, Kupfer- und Bleierze in den letzten 40 Jahren erfuhr, hat sich die bedeutende Zinkindustrie seit Beginn des 19. Jahrhunderts nur wenig verändert. Sie hat sich auf die Verbesserung einzelner Fabrikationsverfahren beschränkt und ihr ursprüngliches System beibehalten. Als einziger wichtiger Fortschritt ist die Einführung der Heizung durch Generatorgase zu nennen, wodurch der Ofen unabhängig von einer besonders geschickten Behandlung wird, und gleichzeitig ein geringerer Verbrauch an Brennmaterial stattfindet.

Die Zinköfen nutzen die Wärmeenergie des Brennstoffs nur sehr wenig aus, nämlich durchschnittlich im Verhältnis 1:10. Dieses schlechte Ergebnis wird dadurch verschuldet, daß die Erhitzung in tönenen Muffeln stattfindet, die die Wärme schlecht leiten. Obgleich die elektrothermische Erhitzung zunächst eine Energieumwand-

lung erfordert, hat sie doch für die Verarbeitung der Zinkerze, große Aussicht auf Erfolg, da die Wärme im Innern der Muffeln selbst erzeugt werden kann.

Die ersten Versuche zur Ausführung dieser Idee liegen schon weit zurück und wurden von den Brüdern Cowles in Cleveland gemacht, welche einen elektrischen Widerstandsofen (Amer. Pat. vom 9./6. 1885) benutzten. Derselbe fand jedoch keine industrielle Verwendung. Seit dem Jahre 1899 haben Casaretti und Bertani Versuche angestellt, die Zinkerze direkt durch Einwirkung des elektrischen Stromes zu erhitzten. Ihr Ofen, der hinsichtlich der Wärmeausnutzung sehr gut konstruiert war, ist, wie es scheint, an der schlechten Kondensation des Metalles gescheitert. Hierauf folgen seit Februar 1900 meine Versuche mit einem patentierten (30./9. 1906) Ofen. Diese bis heute fortgesetzten Versuche haben mir zum praktischen Studium der Frage gedient. Salgues in Cramagna arbeitet seit 1900 an der Darstellung von Zink und Zinkweiß mit seinem gleichfalls patentierten (30./4. 1901) Ofen. Der Ofen G. de Laval (patentiert 30./4. 1901) ist vielleicht der einzige, welcher in großem Maßstabe zur Produktion von Zink gedient hat. Es ist unbekannt, ob das Zink dabei in einer einzigen oder in mehreren Operationen erhalten wird.

Das Zink schmilzt bei 412° , verflüchtigt sich bei 942° und wird bei ca. 1000° mit Hilfe von Kohle aus seinem Oxyd in den Dampfzustand übergeführt. Die Dämpfe vereinigen sich sehr leicht mit Sauerstoff, den sie dem Wasserdampf und dem Kohlendioxyd zu entziehen suchen.

In den gewöhnlichen Öfen wird das Erz mit einem Überschuß von Kohle gemischt, das Zink abdestilliert, und die Asche einmal täglich entfernt. Bei den elektrischen Öfen mit kontinuierlichem Betrieb muß dagegen eine Schläcke gebildet werden, die häufig abgelassen werden kann. Ein Überschuß von Kohle ist hier zu vermeiden, weil er die tauben Teile des Erzes am Zusammenfließen verhindern würde. Gerade hierin ist der schwache Punkt der elektrischen Öfen zu suchen, weil die nach der Gleichung: $ZnO + CO = Zn + CO_2$ gebildeten Zinkdämpfe durch das Kohlendioxyd teilweise wieder oxydiert werden, und die oxydierten Teile die Kondensation des Zinks ungünstig beeinflussen.

Nun läßt sich aber die Zusammensetzung des Erzes durch Hinzufügen einer leichtflüssigen Schläcke ändern, welche das Zinkoxyd nicht allzureichlich lösen darf. Diese Bedingungen erfüllt das Eisencalciumsilikat am besten, von dem mindestens 25% verwendet werden müssen.

Nach diesen Erörterungen stellt der Vortragende Berechnungen über den Nutzeffekt seines elektrischen Ofens auf. Er findet, daß die Kosten für eine Tonne bei einem mittleren Betrieb ungefähr dieselben sind, wie bei den schlesischen und belgischen Zinköfen (ca. 40 Fcs.). Der Vortragende hofft bestimmt, daß sich das Interesse der Elektrometallurgie immermehr der Gewinnung des Zinkes zuwenden wird, und daß dann bald die Schwierigkeiten überwunden sind, welche heute der elektrothermischen Verarbeitung der Zinkerze noch im Wege stehen.

Ing. V. Spirek: „*Die Geschichte des Quecksilberhüttenwesens*“¹⁾.

Ref. entwickelt die Geschichte des Quecksilberhüttenwesens vom Jahre 1530 bis jetzt, mittels zahlreichen Zeichnungen und Modellen. (Diese sind für das neue naturhistorische Museum in München bestimmt.) — Die Gewinnung des Quecksilbers basiert auf der Zersetzung des Zinnobers: des Quecksilbersulfids (HgS) mittels des gebrannten Kalkes in Gefäßöfen — (Destillationsprozeß) — oder mittels des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft in den speziell eingerichteten Röstöfen —; die folgende Kondensation des fließenden Metalls ist eine der wichtigsten Operationen des Quecksilberhüttenwesens.

1. Die erste Gewinnung — Brennen und Kondensation — ist mittels Rösthäufen, welche man mit einer frischen Rasendecke bedeckt hat, vor sich gegangen.

2. Dann hat man im Jahre 1530 in Idria und Selvena die guten Öfen angewendet wie bei der Norhauser Schwefelsäuregewinnung.

3. 1633 Aludelofen von Dr. Lopez Saane dra in Peru, nach Almaden von Bustamente 1646 gebracht bis jetzt in Anwendung.

4. 1787 in Idria Joseph von Leithner hat Schachtöfen und doppelsohlige Flammöfen für Massenproduktion eingeführt.

5. 1842 Martin Ełowacki Flammöfen mit liegenden Röhrenkondensatoren aus Gußeisen und Holz. — Idria — 1846 derselbe die Trennung der Heiz- und Rötgase durchgeführt.

6. In Toscana bei Ripa (Lucen) der erste Schachtöfen mit kontinuierlichem Betriebe, Kondensationskammer mit Gußeisernen und mit Wasser gekühlten Platten bedeckt, 1842—1848 Hähnerofen in Idria genannt.

7. Schachtöfen von Vallalha 1848 mit Wasserrstrommelexhaustor.

8. Caillanz in Siele Schachtöfenkondensationskammern mit Wasserbrausen 1854.

9. Uré, Retortenofen in der Rheinpfalz 1847, verbessert in Siele 1894 von Nathan Spirek — jetzt Monteponi.

10. Vom Exeli 1871 gepanzter Schachtflammofen und 1875 — gepanzter Fortschaufel — 1878 für die Schachtöfen bei den Temperaturen unter 100° Ton kondensatoren; Essenheizung 1871, 1879 Stuppressen.

11. Die verschiedenen Fortschaufel mit Sohlenheizung und Lüfterwärmung von Czermak und Spirek 1878—1886.

12. In Californien 1875—1878 haben nach den Hasenclever'schen Schüttröstöfen Huttner, Scott und Leiermoor ihre Öfen gebaut.

13. 1882 Czermaks Kondensator mit gußeisernen elliptischen stehenden Röhren.

14. 1884 der Trichterschüttrostofen von Czermak, gebaut im Großen 1886—1888 (3 Öfen) von Spirek in Idria mittels Rootsblomer ventilirt.

15. In Italien 1890 Czermak-Spirek-Schüttrostöfen und Schachtöfen Spirek — ein-

¹⁾ Vgl. diese Z. 18, 22 (1905).

geführt; jetzt ausschließlich in Anwendung. — Folgen Daten über Monte amiata; Quecksilber-Weltproduktion.

Major Stassano: „Über die Fabrikation von Stahl im elektrischen Ofen“.

Beim ersten Auftreten des Projektes wurde seine Durchführbarkeit bezweifelt, während sie heute dagegen allgemein diskutiert wird. — Redner beweist dann, daß die ökonomischen Bedingungen dafür gegeben sind, daß sein Prozeß für Stahlbereitung, nicht aber für Roheisen, mit dem Bessemer- und Martinprozeß konkurrenzfähig ist, entgegen dem Gutachten der kanadischen Regierungsvertreter.

Seiner Berechnung legt Redner italienische Verhältnisse zugrunde, wobei er die Jahrespferdeleistung nicht höher als 40 Lire einsetzt. Den thermischen Nutzeffekten entsprechend, berechnet er die Kosten der elektrischen Pferdekraftstunde auf 0,005 Centesimi gegen 0,021 C. mit Kohle erzeugten, wobei im letzteren Falle der thermische Nutzeffekt nur mit 20% angenommen wird, wegen der großen Mengen Luftstickstoffs, die mit erhitzt werden muß. Wenn aber der Nutzeffekt mit 20% für gewöhnliche Feuerungsanlagen sehr hoch ist, ferner, wenn ein Pferdekraftjahr nicht 8000, sondern in Wirklichkeit 8700 Stunden geben kann, so sind die Verhältnisse noch günstiger.

Redner beschreibt nunmehr seinen Ofen und gibt an Hand von Zeichnungen entsprechende Erläuterungen desselben. Zurzeit ist ein solcher für 1000 KW. im Bau begriffen. Er erwähnt ferner, daß sich Differenzen zeigen zwischen den Resultaten, die H. Goldschmidt bei ihm ermittelt hat, indem die Ausbeute 60% betrug gegen jetzt 51,4%, was dadurch begründet wird, daß er früher mit einphasigem Strom, jetzt aber mit Drehstrom arbeitet. Er führt noch eine Polemik gegen die kanadischen Regierungskommissäre, die bei ihm seinen Prozeß studiert haben.

Die Kosten für den Schmelzprozeß pro 1 Tonne Produkt wären im elektrischen Ofen 10,35 Lire für die Erzeugung von Stahl; im Martinofen muß man von diesem Betrag 5,60 Lire abziehen als Preis für das Roheisen, und es müßte das Brennmaterial — wenn beide Prozesse gleich teuer wären — 4,75 L. pro Tonne kosten. Diese Kosten dürften aber sicher höher, keineswegs aber niedriger sein.

In der folgenden Debatte werden die großen Fortschritte der elektrischen Stahlbereitung gewürdigt und deren Vorteile für Länder mit billigen Wasserkräften, besonders für Italien, anerkannt. Besonders aber wird von Goldschmidt hervorgehoben, daß in allen Fällen nur Öfen größter Leistungsfähigkeit, noch über 1000 KW. groß zur Anwendung kommen müssen.

Ingenieur G. Gin-Paris: 1. „Über den elektrischen Widerstand von Gußeisen und Stählen bei höherer Temperatur“.

Der Redner beschreibt die Methode, die er in der Hütte Plettenberg (Westfalen) angewendet hat, um in seinem Kanalofen für Stahl den Widerstand flüssigen Gußeisens zu bestimmen.

Für ein Gußeisen von 3,34% C, 0,78% Si und 2,75% Mn ist der Widerstand bei 1280° gleich 160 Mikro-Ohm-Zentimeter gefunden worden, also vier- bis fünfmal so groß als bei 0°.

Derselbe: „Herstellung von Chrom und Chromlegierungen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt.“

Herr G in schildert ein Verfahren, das sich auf Chrom und verschiedene andere Metalle anwenden läßt und das darin besteht, daß man zunächst das Oxyd des gewünschten Metalls elektrisch reduziert bei Gegenwart einer bestimmten Menge Si und C. Man erhält dabei ein Silicid, das man dann zum Reduzieren einer neuen Menge Oxydes verwenden kann, oder, was auf dasselbe hinauskommt, man unterwirft das Silicid einer Oxydationsschmelze bei Gegenwart des Oxydes oder einer anderen Sauerstoff abgebenden Verbindung des gewünschten Metalles, indem man Kalk hinzufügt, um das gebildete Silicium zu verschlacken.

Die Oxydationsschmelze wird ausgeführt in dem Kanalofen G in ohne Elektroden oder in dem Rostofen, der versehen ist mit Elektroden aus Silicid.

Derselbe: „Über die Behandlung der Nickelereze von Neukaledonien und die elektrometallurgische Herstellung des Nickels.“

Herr G in setzt auseinander, welchen Vorteil es hat, wenn man die Nickelerze von Neukaledonien konzentriert und dann erst in Europa elektrometallurgisch behandelt.

Er beschreibt dann sein Verfahren der Konzentration, welches auf der verschiedenen Löslichkeit der Sulfate des Eisens und Nickels bei hoher Temperatur und unter Druck beruht. Er zeigt, daß, wenn man bei einer Temperatur von 140—145° und unter Druck eine bestimmte Menge Schwefelsäure einwirken läßt auf ein Gemisch von Nickeloxydul und Eisenoxyd oder auf ein Mineral, das diese beiden Sauerstoffverbindungen enthält, daß dann allein das Nickel angegriffen wird, während das Eisenoxyd unangegriffen zurückbleibt. Nachdem er dann noch die Einzelheiten der Gewinnung des Sulfates und Oxydes vom Nickel beschrieben hat, schildert der Redner sein Verfahren der Gewinnung des Nickels durch Einwirkung der Siliciumverbindung auf das mit Kalk gemischte Oxyd.

Dr. G u e r t l e r - Göttingen: „Über eine neue Methode für die Synthese von Mineralien und speziell von Edelsteinen“.

Man löst die Komponenten im entsprechenden Verhältnis in Alkalimetaboraten auf und dampft das sich bildende Metaborat ein, wobei man etwa bis zu einer Temperatur von 900° gelangen kann. Die Metaborate wirken stark sauer und haben verschiedene Schmelzpunkte. Es wird als Beispiel die Synthese des Spinells angeführt, den man erhält durch Auflösen von Magnesium- und Aluminiumoxyd in Natriummetaborat.

S aladin verliest eine Arbeit M. Kellers, in welcher eine elektrothermische Einrichtung von 1500 HP. beschrieben wird, mit welcher Stahl geläutert wird, der im Martin-Siemens-Ofen erzeugt und in noch flüssigem Zustand in den elektrischen Ofen überführt wird.

L e b e a u : „Über die Darstellung von Kupfersilicid“.

Die definitive Zusammensetzung des Kupfersilicids entspricht der Formel SiCu_4 . Das kristallisierte Silicium, löslich in Flußsäure, existiert eben-

falls im Kupfersilicid. Außerdem teilt der Redner auch noch Resultate mit bezüglich des Eisen-siliciums Si_2Fe . Guertler bestätigt, daß seine Studien über das Nickelsilicium mit denen Lebeaus über das Eisensilicium übereinstimmen. Wahrscheinlich bildet sich Si_2Fe gelöst in der Masse des Eisensiliciums, aber wegen großer Zersetlichkeit ist eine Bestimmung der Druck- und Temperaturverhältnisse nicht gut möglich. Lebeau berichtet noch, daß er das Si_2Ni darstellte und daher dessen Existenz nachweisen könne. Er macht aufmerksam auf die Irrtümer, die bei diesen Untersuchungen bei so hohen Temperaturen leicht möglich seien, indem Al und Si in die geschmolzene Masse eintritt.

Sektion III B. Explosivstoffe.

Geheimrat Prof. Dr. Will: „Über die Herstellung schwer gefrierbarer Nitroglycerine“.

Ref. führte etwa folgendes aus: Die Bestrebungen, geeignete Zusätze zu Glycerin vor der Nitrierung oder zu dem fertigen Nitroglycerin zu finden, um diese schwerer gefrierbar zu machen, haben nach mancherlei Richtung Erfolg gehabt. Es ist nur zu erinnern an die Nitroglyceringemische, welche man neuerdings hergestellt hat, welche Monochlordinitroglycerin oder Dinitroglycerin enthalten und für praktische Zwecke als nicht gefrierbar gelten können.

Es sind in der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen zu Neubabelsberg noch nach einer anderen Richtung hin Versuche zu dem gleichen Endzwecke ausgeführt.

Es war zu erwarten, daß man durch Erhöhung der Zähigkeit des Glycerins oder vielmehr seines Nitroprodukts, die Gefrierbarkeit des letzteren vermindern würde, und ein dazu naheliegender Weg war die Anwendung durch Wasseraustritt kondensierter Glycerine.

Wohl hat schon im Jahre 1890 (Pat. Nr. 58 957 vom 17./8. 1890) ein Patent genommen auf die Vorbehandlung des Glycerins mit Schwefelsäure, um auf diesem Wege Polyglycerine zu bilden, welche dann ein nicht gefrierendes Gemisch von Nitromono- und Polyglycerinen liefern sollten.

Dieses Verfahren wurde nachgeprüft. Es ist aber nicht gelungen, beim Erhitzen von Glycerin mit Schwefelsäure von 0,5—5% ein Produkt zu erhalten, welches sich zu einem brauchbaren Sprengöl hätte nitrieren lassen. Die Reaktion ergab offenbar nicht nur Gemenge von Glycerin mit Polyglycerinen resp. deren Sulfosäuren, sondern noch andere Nebenprodukte, welche bewirkten, daß bei der Nitrierung braune, nicht zu reinigende Öle entstanden.

Wege zur Herstellung anderer Glycerine sind auch schon angegeben worden.

Lorenzo (Liebigs Ann. 119, 218 [1900]) hat die Kondensation von Glycerin mit durch Salzsäure gesättigtem, wässrigem Glycerin auf 130 versucht und dabei freilich in schlechter Ausbeute 5—9% eines bei 220—230° übergehenden Öles erhalten, das er für Diglycerin ansprach. Bei Wiederholung der Versuche wurden stets chlorhaltige Produkte erhalten, die weder durch

fraktionierte Destillation, noch anderweitig vom Chlorgehalt zu befreien waren.

Auch durch Kondensation von Epichlorhydrin, Mono- und Dichlorhydrin mit Glycerin beim Erhitzen der Gemenge an der Luft oder im Einschlußrohr konnten immer nur chlorhaltige Gemenge gewonnen werden.

Es sind dann zahlreiche Versuche der Kondensation von Glycerin für sich und Anwendung von verschiedenen Katalysatoren und unter wechselnden Drucken durchgeführt worden.

Es gelang schließlich durch einfaches Erhitzen von Glycerin derart, daß nur die höher siedenden Anteile zurückflossen, das abgespaltene Wasser aber abdestilliert, erhebliche Mengen des Glycerins in Diglycerin überzuführen. Zweckmäßig erwies sich ein Erhitzen während 7—8 Stunden bis auf 290—295°. Dabei bilden sich 25—45% Diglycerin und je nach der Erhitzung eine etwas größere oder geringere Beimengung von Tri- oder Polyglycerinen (4—6%).

Die Isolierung des Di-, resp. Polyglycerins kann am besten durch eine fraktionierte Destillation bei 8—10 mm Druck bewirkt werden. Hierbei destilliert das Glycerin bei 160—220° über, das Diglycerin bei 220—270°.

Rein erhielt man das Diglycerin durch mehrfach wiederholte Vakuumdestillation. Es stellt eine wasserhelle, sehr zähe, süß schmeckende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit dar, die bei 8 mm Druck bei 245—250° unzersetzt destilliert. Die Viskosität des so erhaltenen Produkts war 11 mal größer als die des Glycerins, das spez. Gew. 1,33.

Das Diglycerin läßt sich leicht nitrieren in ähnlicher Weise wie das Glycerin selbst.

Man erhält ein ziemlich zähflüssiges, wasserunlösliches Öl, das sich sonst dem Trinitroglycerin sehr ähnlich verhält. Wie dieses, ist es in organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Alkohol usw. leicht löslich, es detoniert leicht durch Stoß oder mit Hilfe einer Initialzündung, wie Knallquecksilber, zeigt bei der Detonation in Kieselgurmischung fast die gleiche Sprengwirkung, wie das gewöhnliche Trinitroglycerin, ist aber im allgemeinen weniger empfindlich als dieses.

Besonders bemerkenswert ist die Eigenschaft des Tetranitroglycerins, auch bei sehr hohen Kältegraden flüssig und zähe zu bleiben.

Diese Eigenschaften zeigen auch Gemenge des selben mit Trinitroglycerin, so daß ein verhältnismäßig geringer Prozentgehalt eines Glycerins an Diglycerin (20—25%) ein Gefrieren des daraus beim Nitrieren entstehenden Produkts bei in Betracht kommenden Wintertemperaturen verhindert.

Es scheint also hier ein einfacher Weg vorzuliegen, ein Dynamitglycerin zur Herstellung schwer gefrierbarer Nitroglycerine geeignet zu machen.

Man wird das Glycerin etwa 6—7 Stunden auf 295° in oben angegebener Weise erhitzen, hierauf mit frischem Glycerin auf etwa 20—25% Diglycerin gehalt verdünnen und dann wie üblich nitrieren.

Ein mit einem solchen Produkt hergestellter 75%iger Gurdynamit gab die gleiche Bleiklotzausbuchung wie aus reinem Nitroglycerin hergestellter, war aber auch bei andauernder Abkühlung auf

Temperaturen von — 15—20° nicht zum Erstarren zu bringen.

Es ist lange bekannt, daß die Handelsglycerine sich bezüglich ihrer Gefrierfähigkeit und ihrer Fähigkeit, leichter oder schwerer gefrierbare Nitroglycerine zu liefern, erheblich unterscheiden. Diese Untersuchungen legen nahe, daß das Verhalten auf einen Gehalt an Diglycerin beruhen kann. Nach den vorstehenden Angaben wird es künftig hin leicht möglich sein, diese Hypothese im Einzelfall zu prüfen.

Sektion IV A.

Industrie der organischen Produkte.

Ossian Aschan: „Über das spezifische Gewicht als Erkennungskonstante organischer Verbindungen“.

Außer dem Siedepunkt ist wohl das spezifische Gewicht die bequemste Erkennungskonstante für flüssige organische Verbindungen. Wenn es sich um die Unterscheidung isomerer Küpen handelt, welche häufig zusammenfallende Siedepunkte aufweisen, übertrifft die Dichte diesen. Dies erkennt man besonders in der alizyklischen Reihe, worin die häufig vorhandene Isomerie nicht nur auf die Gliederzahl der Ringkerne, sondern auch auf der relativen Größe der Seitenketten bzw. ihrer Stellung beruhen kann, was an der Hand von Beispielen erläutert wird. Um aber zweckentsprechend zu sein, müßten die Dichten bestimmt werden, was zurzeit nicht der Fall ist, indem hierin die größte Willkür betreffs der Temperatur der bei Bestimmung sowie der Wassertemperatur besteht. Vortragender schlägt vor, bei jeder flüssigen organischen Verbindung wenigstens eine Bestimmung bei 20° vorzunehmen und eine auf Wasser von +4° zu berechnen. Diese Normaldichte wäre künftig besonders zu bezeichnen, z. B. durch das Symbol $[d]$. Im Falle weiterer Bestimmungen wäre es angezeigt, wenigstens eine bei 0°, auf Wasser von +4° bezogen, auszuführen.

P. Sabatier - Toulouse: „Neue Verfahren zur Leuchtgasfabrikation“.

Sabatier teilt mit, daß sich auf die Wirkung katalytischer Substanzen, wie fein verteiltes Nickel, ein neues Verfahren zur Darstellung des Leuchtgases gründen lasse. Das Verfahren besteht darin, daß man Gase, die gleichzeitig Wasserstoff und Kohlenoxyd enthalten (Wassergas, gaz riché) mit Wasserdampf über feste verteilt Nickel leitet, wobei sämtliches Kohlenoxyd verschwindet und $(CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O)$ ein Gemenge von Methan, Wasserstoff und Kohlensäure entsteht, aus dem sich die letztere leicht und ökonomisch entfernen lasse. Man erhält so ein vorzügliches und ungiftiges (CO-freies) Leuchtgas.

E. Raya - Turin: „Kontinuierliche Destillation von Teer“.

Vortragender beschreibt seinen Apparat zur kontinuierlichen Destillation von Teer. Dieser besteht aus einem System schwach geneigt lagernder Retorten, durch die im Zickzack die zu destillierende

Flüssigkeit fließt. Für den Abzug der Dämpfe hat jede Retorte ein Steigrohr, genau wie die in der Leuchtgasfabrikation üblichen Retorten.

Sektion IV B.

Farbstoffe und ihre Anwendungen.

L. Caberti - Mailand: „Über den Stand der Färbereiindustrie in Italien“.

Vortragender demonstrierte die Bedeutung der Färbereiindustrie durch eine große Reihe von Zahlen.

Zacharias Prokopios - Athen: „Über die Chemie der Farblacke und ihre Anwendung in der Färberei“.

Der Vortragende berichtete über die verschiedenen Theorien die über die Farblacke aufgestellt worden sind. Nach seiner Ansicht sind sie Lösungen der Farbstoffe in kolloidalen Salzen in denen drei- oder vierbasische Metalloxyde die Rolle der Säure und Calciumoxyd die der Base spielt und die sich durch Hydrolyse aus Metallsalzen gebildet haben z. B. $Al_2O_3 \cdot CaO(C_{24}H_{24}O_4)$. Wir haben in den Lacken Substanzen von sehr hohem Molekulargewicht.

Ferruccio Jeveriri - Como: „Färberchemie und Seidenfärberei“.

Der Vortragende besprach die verschiedenen Methoden der Beschwerung der Seide und ihren Einfluß auf die Methoden der Färberei.

Der Vortrag gab zu einer längeren Debatte über die Art der Fixierung der Beschwerungsmittel auf der Seidenfaser Anlaß.

Rudolf Lampe - Precht: „Über Triphenylmethan-Farbasen und -Salze“.

Ref. hat eine große Anzahl neuer farbloser Salze der Triphenylmethancarbinole teils mit teils ohne Kristallwasser hergestellt; wasserfreie Salze kann man auch aus Carbthiolbasen, also solchen Basen, die OH durch SH ersetzt enthalten; der Gehalt an Kristallwasser spielt für die Farbigkeit der Salze keine Rolle.

Auch bei den Farbstoffen der Malachitgrün- und Kristallviolettreihe hat Vortragender die Reihe der Salze vervollständigt; er isolierte meist $SnCl_4$ -Doppelsalze, ein orange, ein grünes und ein farbloses Salz des Malachitgrüns und ein violettes, ein grünes, ein orange und ein farbloses Salz des Kristallviolets. Besonders interessant sind die vom Vortragenden gewonnenen Carbthiolbasen der Triphenylmethanfarbstoffe, in denen die SH-Gruppe stärker gebunden ist als die Hydroxylgruppe in den Carbinolen.

E. Nöelting - Mühlhausen i. E.: „Über die beizenfärbenen Azofarbstoffe“.

Verf. gibt einen historischen Überblick über die Entwicklung der Industrie der Azofarbstoffe, unter spezieller Berücksichtigung derjenigen, welche die Eigenschaft besitzen, unter Mitwirkung der Metallbeizen die Gespinstfasern anzufärben. Scharf zu unterscheiden sind zwei Klassen; diejenigen, welche auf mit Chrom oder Tonerde vorgebeizter Faser aufgefärbt und diejenigen, welche direkt auf Wolle aufgefärbt und alsdann durch eine Nachbehand-

lung mit Chromat entwickelt werden, die sogenannten Chromierfarbstoffe.

Wenn ein Azofarbstoff in die erste Kategorie gehört, weist er eine der folgenden Struktureigentümlichkeiten auf, indem er sich ableitet von

1. der Salicylsäure bzw. ihren Homologen,
2. der 1,2- oder 2,3-Oxynaphthoësäure,
3. der 2,8-, 3,6-Dioxynaphthoësulfosäure,
4. der 1,7-, 2,4-Dioxynaphthoësulfosäure,
5. dem Orthodioxybenzol (Brenzkatechin),
6. den 1,2-, 2,3- oder 1,8-Dioxynaphthalinen bzw. Sulfosäuren derselben, ganz speziell der 1,8-, 3,6-Sulfosäure,
7. dem Pyrogallol und 2,3,6-Trioxynaphtalin.

Weiter sind beizenziehend:

8. die Derivate, welche aus Oxyazofarbstoffen entstehen, durch Einführung einer Nitrosogruppe in Ortho zum Hydroxyl,

9. in den meisten Fällen ziehen auch die direkt durch Kuppelung von diazierten Amino-carbonsäuren erhaltenen Farbstoffe auf Beizen, aber ihre Beständigkeit, besonders gegen Seife, ist eine ungenügende.

Manche der hier aufgeführten Farbstoffe, z. B. die Chromotrope, gehören auch in die zweite Klasse, in die der „Chromierfarbstoffe“.

Diese letzteren sind entweder:

1. Para-Azoderivate des *a*-Naphtols,
2. Ortho-Azoderivate des in 4 bzw. 5 sulfonynierten *a*-Naphtols,

3. Derivate des 1,8-Dioxynaphthalins, und zwar ganz speziell der 3,6-Disulfosäure des letzteren.

Die Derivate des 1,2- und 2,3-Dioxynaphthalins scheinen in bezug auf Chromierbarkeit noch nicht untersucht worden zu sein.

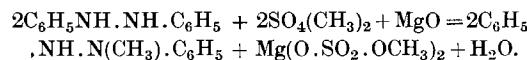
4. Und dies ist die wichtigste Klasse, sind es noch Derivate des Orthoaminophenols, des Ortho-aminonaphtols und deren Sulfosäuren bzw. Carboxylderivaten, der Diaminophenole bzw. deren Sulfosäuren, und in einigen Fällen auch Orthoazoderivate der Anthranilsäure.

Herr Bernthsen macht in der Diskussion darauf aufmerksam, daß es theoretisch nicht vorauszusehen war, daß die Farbstoffe aus 1-Amido-2-oxy-naphthol in Verbindung mit β -Naphtol Beizenfarbstoffe liefern würden. Ferner sprechen Herr P o - p o k i s und der Vortragende.

B. Rassow - Leipzig: „Über Methylhydrazobenzol und Monomethylbenzidin.“

Die Alkylierung des Hydrazobenzols ist bisher nicht gelungen; sie ist wohl an der leichten Oxydierbarkeit oder Umlagerungsfähigkeit des Hydrazobenzols gescheitert. Durch Verwendung von Magnesiumoxyd als säurebindendes Mittel war es mir schon vor Jahren in Gemeinschaft mit O. Baumann gelungen, in glatter Reaktion aus Hydrazobenzol und Benzoylchlorid Monobenzoyl-hydrazobenzol, $C_6H_5.NH.N(CO.C_6H_5).C_6H_5$, herzustellen. Das gleiche Hilfsmittel führte zum Ziel, als ich mit Kurt Berger versuchte, das Methylhydrazobenzol herzustellen. Indessen läßt sich hierzu nicht jede Methylverbindung verwenden; weder mit Methyljodid, noch, wie ich kürzlich mit Becker feststellte, mit Methyl-nitrat, Methylacetat oder Methylborat gelingt die

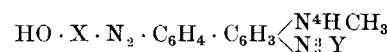
Einführung des Methyls, sondern einzig und allein mit Dimethylsulfat. Hiermit verlief die Reaktion aber sehr glatt nach der Gleichung:



Das Methylhydrazobenzol ist sehr viel beständiger an der Luft und beim Erhitzen als Hydrazobenzol; das Wasserstoffatom der unveränderten Imidgruppe zeigt eine bemerkenswerte Indifferenz: es läßt sich weder durch einen Säurerest, noch durch eine Nitro- oder Nitrosogruppe ersetzen; durch schwache Oxydationsmittel wird Methylhydrazobenzol nicht angegriffen, während es durch stärkere in Azobenzol übergeführt wird: es wird gleichzeitig mit dem Wasserstoff die Methylgruppe abgespalten und zu Formaldehyd oxydiert.

Durch Säuren erleidet Methylhydrazobenzol die gleiche Veränderung wie Hydrazobenzol, es wird fast quantitativ zu basischen Derivaten des Biphenyls umgelagert; man erhält als Hauptprodukt Methylbenzidin $H_2N^{\bullet}.C_6H_4.C_6H_4.N^{\bullet}HCH_3$, als Nebenprodukt Methyl diphenyl, $H_2N^{\bullet}.C_6H_4.C_6H_4.N^{\bullet}H.CH_3$ oder $H_2N^{\bullet}.C_6H_4.C_6H_4.N^{\bullet}H_2.CH_3$. Die Konstitution der erstenen Verbindung ließ sich dadurch beweisen, daß sie durch Methylierung in die gleichen Produkte wie Benzidin selber übergeht.

Die Verwendung von Methylhydrazobenzol zur Herstellung von Farbstoffen war so gedacht, daß durch einseitige Diazotierung und Kuppelung z. B. mit einem Phenol zuerst Monoazofarbstoffe der Formel $HO.X.N_2.C_6H_4.C_6H_4.NH.CH_3$ bereitet werden sollten, die dann durch Kombination mit Diazoniumsalzen unsymmetrische Disazofarbstoffe der Formel



geben würden.

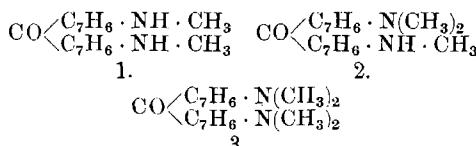
Dies ließ sich aber nicht in einfacher Weise realisieren. Bei der Einwirkung von genau einem Mol. Nitrit auf die salzaure Lösung des Methylhydrazobenzols wird immer neben der NH_2 -Gruppe auch die $NH.CH_3$ -Gruppe angegriffen, so daß ein Gemisch von Diazoniumsalzen und Nitrosoverbindungen entsteht. Man kann allerdings die oben beschriebenen asymmetrischen Disazoverbindungen bereiten, muß dann aber zuerst durch zwei Mol. Nitrit die Verbindung $Cl.N_2.C_6H_4.C_6H_4.N(NO)CH_3$ herstellen, diese mit einem Phenol oder Amin kuppeln, dann die Nitrosogruppe heraus-spalten und den nitrosofreien Monoazofarbstoff mit einer Diazoniumverbindung zur Disazoverbindung kuppeln. Die so erhaltenen Farbstoffe haben Affinität zur Baumwollfaser, zeigen aber sonst keine bemerkenswerten Eigenschaften.

B. Rassow - Leipzig. „Über einige neue Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe.“

Vortragender hat zusammen mit O. Reuter den Einfluß der Anhäufung von Methylgruppen in Farbstoffen der Auramin- und Kristallviolettgruppe studiert. Da sich Dimethyl-o-toluidin nicht mit Phosgen zu Tetramethyldiamidotolylketon kondensieren läßt, wurde als Ausgangsmaterial Auramin G, $H_2N.C(C_7H_6.NH.CH_3):C_7H_6:NH$

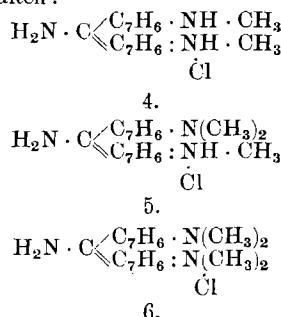
$(CH_3)_2Cl$ gewählt, das durch Hydrolyse das Dimethyldiamidodi-o-tolylketon (1) liefert; durch Methylierung erhält man aus Auramin G einen um ein Methyl reicher Farbstoff (5), der bei der Spaltung das Trimethyldiamidodi-o-tolylketon (2) bildet; das tetramethylierte Keton (3) erhält man durch Methylieren des Dimethyldiamidodi-o-tolylketons.

Diese drei Ketone



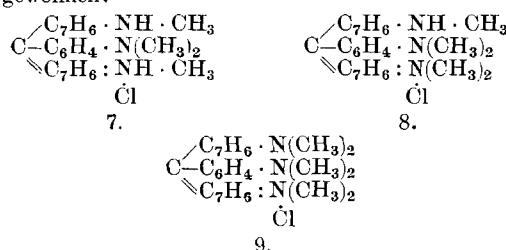
wurden den Farbstoffkondensationen unterworfen.

Durch Einwirkung von Salmiak und Chlorzink erhält man so drei Auramine, von denen das erste das bekannte Auramin G ist, während die beiden anderen je eine Methylgruppe am Stickstoff mehr enthalten:



Mit der Vermehrung der Methyle am Stickstoff wird die Bildung der Farbstoffe immer schwieriger, die Ausbeuten werden schrittweise schlechter; zugleich wird aber auch die Nuance der Färbungen immer reiner gelb.

Farbstoffe der Triphenylmethanreihe wurden durch Kondensation der drei Ketone (1, 2, 3) mit Dimethylanilin bereitet; der Versuch, Dimethyl-o-toluidin zu diesen Kondensationen zu verwenden, scheiterte an der auch schon bei anderen Gelegenheiten festgestellten Reaktionsfähigkeit dieses Körpers. Mit Dimethylanilin und PCl_3 oder $POCl_3$ wurden folgende Farbstoffe gewonnen:



In dieser Reihe ist der Einfluß der Zahl der Methyle am Stickstoff noch viel augenfälliger. Während der erste Farbstoff (7), obgleich er mit Kristallviolett isomer ist, eine ganz rote Nuance (ähnlich dem Hofmannschen Äthylviolett) zeigt, ist der Farbstoff (8) schon viel blauästiger, und der Farbstoffe (9) mit sechs Methyle am Stickstoff und zwei an den Phenyl-

kernen zeigt eine rein blaue Farbe, wie sie die Phenylervivate des Rosanils und aus m-Toluidin hergestellte Alkylrosaniline haben. In derselben Reihenfolge sinkt aber auch die Färbe- kraft der Farbstoffe und zwar sehr erheblich.

Sektion V.

Industrie und Chemie des Zuckers.

4. Sitzung.

Präsidenten Barbé und Stoklasa.

Charles A. Brown - Neu-Orleans: „Über die Zusammensetzung des Zuckerrohres und seiner Produkte in Louisiana“.

Redner schildert die in Louisiana herrschenden Verhältnisse der Zuckerrohrkultur und beschreibt verschiedene Arten von Zuckerrohr. Er demonstriert das alte Louisianarohr, das seit vielen Jahren in Louisiana kultiviert wird, führt dann das D. 74 und gestreifte Rohr an, das seit neuer Zeit angebaut wird. Louisiana hat seit einem Jahre seinen eigenen Samen. Die Verhältnisse in Louisiana sind ganz andere wie in den anderen tropischen Ländern, nachdem es in Louisiana oft friert, und das Rohr unter dem Frost leidet. In Louisiana existieren ganz verschiedene Verhältnisse in den verschiedenen Teilen des Landes. So hat man eigene Methode und Kultur im Norden, andere auf der Golfküste.

Redner gibt Analysen des Zuckerrohres und beschreibt die einzelnen Methoden, um die einzelnen Bestandteile zu finden, so Wasser, Asche, Fette, stickstoffhaltige Substanzen und Zellulose.

Bezüglich Zuckers erwähnt er, daß Saccharose Dextrose und Lävulose die einzigen Zucker sind, die sich in normalem Rohre finden. Die Pentosezucker, Xylose und Arabinose finden sich nur in Spuren vor, und zwar in zersetzttem Rohre.

Maltose- und Raffinosegehalt im Zuckerrohr wird vom Redner bezweifelt.

Die Beziehungen zwischen Saccharose, Dextrose und Lävulose zueinander, während der Periode des Wachstums schildert er ausführlich und gibt ein Diagramm, worin er das Anwachsen der Saccharose und die Verminderung der Dextrose und Lävulose demonstriert.

Am Anfang des Wachstums ist der Gehalt an Dextrose und Lävulose gleich, später ist der Saft optisch inaktiv, dann wird die Polarisation positiv. Im letzten Falle nämlich halten sich Dextrose und Lävulose das Gleichgewicht.

Gummiarten und Säuren finden sich in allen Säften vor.

Redner schildert das Fabrikverfahren der Louisiana-Zuckerindustrie. Zuckerrohr wird gequetscht, dann kommt es in große 3 Rollenmühlen, wird dann macrirt und kommt in ein zweites System Rollmühlen. Die Extraktion beträgt zwischen 75—80%. Die Bagasse enthält 45—50% Wasser und wird als Feuerungsmaterial verwandt. Der Diffusionsprozeß hat sich in Louisiana nicht einzubürgern vermocht, und nur 3 Fabriken unter den 260 Zuckerfabriken wenden die Diffusion an. Die großen Ausgaben bei der Verdampfung, der Verlust der Bagasse als Feuerungsmaterial und die Schwierigkeit, die Rohrschnitzel zu verwenden,

haben bewirkt, daß die Diffusion in Louisiana große Gegner hat.

Letzter Zeit hat man, versucht die Bagasse zur Papierfabrikation zu verwenden. Sollte das gelingen, dann ist es auch nicht ausgeschlossen, daß die Diffusion allgemein verwendet werden würde. Er erwähnt die Arbeiten von Prof. Dr. H. W. Wiley auf diesem Gebiete.

Die Klärung des Saftes geschieht auf vielfache Weise. Der Saft wird zuerst mit SO_2 behandelt so lange, bis 5 ccm $1/10\text{-n}$. Alkali 10 ccm Saft neutralisieren. Der Saft wird dann mit Kalk behandelt.

Filterpressen und Filtersäcke sind gewöhnlich im Gebrauche.

Weiter sind im Gebrauche Phosphorsäure und Kalkphosphat. In manchen Fabriken wird nur Kalk angewandt.

Das Kochen geschah früher in offenen Pfannen, wird jetzt aber in den meisten Fabriken in Vakuumapparaten und Kochapparaten ausgeführt.

Die Karamellisation, die beim Kochen in den Pfannen eintritt gibt den Sirupen einen Wohlgeschmack, der die Nachfrage nach Louisianasirup begründet hat.

Die Füllmasse kommt selten in große Maischen, sondern wird in kleine Standgefäße abgelassen und einige Tage sich selbst überlassen.

Das Einkochen der Nachprodukte geschieht so lange, bis die resultierende Melasse den gleichen Gehalt an Saccharose und reduzierenden Zuckern zeigt.

Redner erwähnt die Arbeiten von Stein bezüglich Gehaltes an Dextrose und Lävulose in den Melassen. Er findet auch, die Steinischen Arbeiten bestätigend, einen größeren Gehalt an Lävulose gegenüber der Dextrose.

Redner schildert die Bestimmung des Rendements und gibt einige Tabellen, welche die Zusammensetzung der einzelnen Fabrikprodukte angeben.

Pellet fragt, wie hoch das Rendement in Louisiana beträgt.

Brown antwortet, daß es 10% beträgt.

Stein fragt, wie die resultierende Melassen auf den Betrag bezogen würden.

Brown antwortet, daß bloß die Saccharose in Rechnung komme.

Horne - Neu-York schildert die Verhältnisse in Kuba im Vergleiche zu Louisiana.

J. D. Kobus: „*Die chemische Selektion des Zuckerrohrs*“.

Verschiedene Stengel von demselben Rohre wechseln sehr bedeutend in dem Gehalte an Zucker, selbst wenn sie von demselben Alter sind.

Der Zuckergehalt in den verschiedenen Zuckerrohrarten variiert sehr bedeutend. Die Arten, welche von Samen gezogen werden, variieren nicht so bedeutend, als die von den alten Varietäten.

Der Saft von den stärkeren Pflanzen ist reicher in Zucker als der von leichten Pflanzen.

Pellet findet die Angaben Kobus gemäß seiner Erfahrung und stimmt im wesentlichen überein.

Sigmund Stein - Liverpool: „*Der Kampf zwischen Rüben- und Rohrzucker*“.

Redner schildert die Fortschritte in der Rübenzuckerfabrikation seit den letzten 100 Jahren und

vergleicht die Fortschritte in der Rohrzuckerfabrikation. Nicht auf einmal ist die Rübenzuckerindustrie so groß geworden, wie sie heute ist, sondern nach und nach, Schritt für Schritt durch die einheitliche Forschung, stetes Vorwärtsschreiten aller beteiligter Kreise und unter Mitwirkung der Landwirtschaft.

Die Rohrzuckerindustrie hat wohl auch Fortschritte gemacht und ist gar nicht zu vergleichen mit der Rohrzuckerindustrie vor 50—80 Jahren. Die Rohrzuckerindustrie hat viel von der Rübenzuckerindustrie gelernt, viele Methoden nach den Kolonien gebracht und arbeitet rüstig weiter. Man muß aber nicht vergessen, daß dieser große Fortschritt nicht in allen Rohrzuckergebieten anzutreffen ist. Nicht alle Rohrzuckerfabriken sind modern. Wir treffen noch heute die meisten derselben in dem alten Urzustande, in den ganz primitiven Verhältnissen, in denen sie sich früher befanden.

Die Rohrzuckerindustrie leidet sehr mit der Arbeiterfrage. In den meisten Ländern spielten die Sklaven eine große und wichtige Rolle als Arbeiter. Diese Sklaven sind heute frei und sind nicht mehr so geneigt, die harten Feldarbeiten zu leisten. Die Regierungen haben in den verschiedenen Staaten die Einwanderung der gefärbten Rassen verboten. So stehen die Pflanzer heute ratlos da. Sie haben viele Arbeit und keine Arbeiter.

Die periodischen Erdbeben, die vielen Regen und Orkane bringen die Rohrzuckerindustrie auch oft in große Verlegenheit.

Wenn man den Kostenpreis pro Zentner Zucker betrachtet, so findet man, daß es nicht billiger kommt, einen Zentner Rohrzucker zu erzeugen als einen Zentner Rübenzucker.

Daß die Rohrzuckergebiete doch eine so große Rolle auf dem Weltmarkte spielen, hat die Ursache darin, daß die verschiedenen Regierungen der Rohrzuckerindustrie große Unterstützungen angedeihen lassen. Wie lange es aber dauern wird, weiß keiner. Wenn Amerika aufhören wird, Kuba einen Sondervorteil von 20% im Einfuhrzoll zu gewähren, wenn die Hawaiischen Inseln, Portorico und Louisiana nicht mehr denselben Staatsschutz genießen werden, den sie heute haben, wenn die westindischen Kolonien die Vorteile verlieren werden, die sie heute genießen, dann wird in der Rohrzuckerindustrie eine Stagnation eintreten, aus der sie sich nur schwer emporraffen wird. Die europäischen Rübenländer brauchen sich vor der Rohrzuckerindustrie nicht zu fürchten, denn die europäische Industrie steht auf starken Fundamenten.

Redner vergleicht die Rohrzuckerindustrie mit einer Treibhauspflanze, die nur bei sorgsamer Pflege und Unterstützung gedeihen kann. Er warnt vor den Aussprüchen vieler Leute, die in den hohen Rohrernten eine große Gefahr für die europäische Zuckerindustrie fürchten, diese hohen Rohrernten kosten auch viel Geld. Während man in Europa Pfennige und Cent ausgibt, gibt man in den Kolonien Dollar aus. Wie lange solche Ausgaben gemacht werden können, ist bloß eine Frage der Zeit. Alles hängt davon ab, wie sich die unter dem Sternbanner der Vereinigten Staaten stehenden Zuckerländer Hawaii, Portorico und Louisiana bezüglich der Zuckererzeugung ausdehnen werden. Wenn

nun einmal die Zeit eintritt, daß diese Länder mehr Zucker produzieren, als die Vereinigten Staaten konsumieren können, so daß die Vereinigten Staaten als Zuckerexportstaaten auf dem Weltmarkte erscheinen, dann wird es sich zeigen, wer den Kampf aushalten kann. Da wird wohl jene Industrie siegen, die sich schon frühzeitig daran gewöhnt hat, auf eigenen Füßen zu stehen, und diejenige Industrie, die nur durch Stützen dazu gebracht wurde, aufrecht zu stehen, muß und wird die Produktion bedeutend ermäßigen, und die besteingerichteten Fabriken werden bestehen bleiben.

L. S. M un s o n und P e r c y H. W a l k e r : „Über eine einheitliche Methode zur Bestimmung reduzierender Zucker“.

Seitdem F e h l i n g die Anwendung alkalischen Kupfertartrates für die quantitative Bestimmung reduzierender Zucker vorschlug, sind eine ganze Menge Methoden ausgearbeitet worden, welche darauf beruhen, eine solche Kupferlösung zu reduzieren.

Unter diesen Methoden seien besonders hervorzuheben:

1. A l l i h n s Methode zur Bestimmung von Dextrose.

2. M e i b l s Methode zur Bestimmung von Invertzucker allein und in Gegenwart von Saccharose, welche in Gewichtsmengen von 90—99% anwesend ist.

3. H i l l e r s Methode für Invertzucker in Gegenwart von Saccharose, welche in weniger als 90% anwesend ist.

4. H e r z f e l d s Methode für 1% von Invertzucker oder weniger und große Mengen von Saccharose.

5. S o x h l e t s Methode zur Bestimmung von Laktose.

6. S o x h l e t s Methode zur Bestimmung von Maltose.

7. B r o w n , M o r r i s und M i l l a r s Methode für Dextrose, Lävulose und Invertzucker.

8. K j e l d a h l s Methode für Dextrose, Lävulose, Invertzucker, Maltose, Laktose und Galaktose.

9. D e f r e n s Methode für Dextrose, Maltose und Laktose.

In allen diesen Methoden ist das Sulfat des Kupfers dasselbe, nämlich 34,639 kristallisierten Kupfervitriol in 500 ccm, welches dasselbe ist, was F e h l i n g ursprünglich vorgeschlagen hat.

Das Alkalitartrat und die Methode, welche von verschiedenen Chemikern angewandt wird, variiert ganz verschieden.

Dic gegenwärtige Arbeit über reduzierende Zucker war nur unternommen worden, um eine einheitliche Methode zu finden, die mit einem Schlag alle reduzierenden Zucker bestimmt, dies hat zufolge, daß die Lösungen eigens zubereitet werden müssen speziell für Saccharose, wenn diese anwesend ist. Die Zeit spielt hier auch eine Rolle, in welcher die Analyse ausgeführt werden soll; ebenso die Genauigkeit und die Einfachheit der Methode.

Kupfersulfat und Alkalitartrat (bekannt als S o x h l e t s che Lösungen) sind allgemein als die besten anerkannt, und sind meistens in Anwendung. In

Amerika speziell sind diese Lösungen besonders allgemein angewandt und speziell für volumetrische Analysen.

Zwei Methoden sind speziell angewendet worden.

Die älteren Chemiker kochen direkt eine kurze Zeit.

Die jüngeren Chemiker so B r o w n , M o r r i s , M i l l e r , K j e l d a h l und D e f r e n gebrauchen ein Wasserbad und kochen auch längere Zeit. K j e l d a h l macht die Reduktion in einer Atmosphäre von Wasserstoff. Es zeigte sich beim Vergleiche, daß beim langen Kochen im Wasserbade die Reduktion nicht vollständig war sogar nach 15 Minuten, und daß Oberflächenoxydation größer war, als wenn man direkt kocht.

Deshalb wurde von ihnen die Methode der direkten Kochung angewandt.

Bereitung der Lösungen :

1. Die CuSO₄-Lösung muß 34,639 g kristallisiertes CuSO₄ von höchster Reinheit in 500 ccm enthalten.

Dieses Salz soll nur Spuren von Eisen enthalten.

2. Die Tartratlösung muß 173 g K-Na-Tartrat und 50 g Natriumhydroxyd in 500 ccm enthalten.

Es ist nicht nötig, die Lösung täglich frisch zu bereiten, wie es viele Forscher empfehlen.

Wenn ein Niederschlag entsteht, so filtriert man denselben ab, bevor man die Lösung benutzt.

Redners Erfahrung ist es jedoch, daß die Lösung keinen Niederschlag absetzt.

Der Vorgang der Analyse wird so erklärt:

25 ccm Kupferlösung und 25 ccm des Tartrates werden genommen, in ein Becherglas von 400 ccm gegeben und mit 50 ccm reduzierter Zuckerlösung versetzt, oder wenn kleinere Mengen verwandt werden, so gibt man Wasser zu so zwar, daß man das Volumen auf 100 ccm bringt.

Man erhitzt das Becherglas auf einer Asbestplatte über einem Bunsenbrenner, reguliert die Flamme, daß das Kochen in 4 Minuten eintritt, und kocht noch weitere 2 Minuten. Man bedeckt das Becherglas mit einer Glasplatte.

Man filtriert das Kupferoxydul sofort über Asbest in ein Porzellangefäß. Man wäscht das Kupferoxydul mit Wasser von 60°, dann mit Alkohol (10 ccm) und endlich mit 10 ccm Äther.

Man trocknet 30 Minuten lang in einem Wasserofen, kühlst im Exsikkator und wählt das Kupferoxydul. Diese Methode ist im Regierungslaboratorium in Washington ausgeübt worden und gab gute Resultate.

Große Vorsicht muß mit dem Asbest geübt werden. Der Asbest muß mit Salzsäure (1:3) durch 3 Tage gewaschen werden.

Wenn Dextrose oder Invertzucker allein vorhanden waren, waren die Resultate überraschend genau.

Wenn Invertzucker und Saccharose zugegen waren, so waren die Resultate nicht so ganz exakt, besonders bei sehr großen Mengen von Saccharose.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmte Redner seine Formeln, um die verschiedenen reduzierende Zucker zu berechnen, so zwar von einem Gewicht von Kupferoxydul.

In diesen Formeln ist :

$$y = \text{Cu}_2\text{O};$$

x = reduzierender Zucker.

1. Dextrose :

$$y = 0.5614 + 2,3484x - 0.001 209x^2.$$

2. Invertzucker :

$$y = 0.2460 + 2,2747x - 0.001 077x^2.$$

3. Für Invertzucker und Saccharose (0,400 g total) :

$$y = 6,3886 + 2,2279x - 0,000 9703x^2.$$

4. Für Invertzucker und Saccharose (2,000 g total) :

$$y = 20,6600 + 2,2021x - 0,000 9030x^2.$$

Diese Formeln korrespondieren mit den 4 Tabellen, die Redner veröffentlicht.

Es zeigte sich, daß die Formeln nicht für alle reduzierende Zucker Anwendung finden können. Bis heute waren bloß die Faktoren für Dextrose, Invertzucker und Mischungen von Invertzucker und Saccharose bestimmbar.

Seine Versuche werden fortgesetzt, und er will sehen, ob man auch Maltose und Laktose nach dieser Methode bestimmen kann, eine Arbeit, die er in den nächsten Monaten fortsetzen will.

E. Zalinski: „Fortschritte in der Zuckerindustrie in Polen und Rußland“.

Redner schildert den Boden, die klimatischen Verhältnisse in Polen und anderen Provinzen Rußlands und erörtert den Ertrag an Rüben pro Hektar und Zuckergehalt der Rüben.

Polen zeigte die besten Resultate sowohl was Zuckergehalt betrifft, als auch in bezug auf Rübenertrag.

Die Kultur ist eine intensive, die fabrikativen Methoden auf sind der Höhe der Zeit und viele bedeutende Neuerungen sind nach dem Westen Europas von Rußland aus gekommen. Der Zuckergehalt wechselt zwischen 14,2% und 15,3% Zucker in der Rübe.

Sachs-Brüssel sagt, daß er sich mit den russischen Verhältnissen sehr eingehend beschäftigt hat. Die Erträge sind hoch, doch sehr wechselnd. Auch die Düngung in Rußland läßt zu wünschen übrig. Vielleicht, daß man in Rußland keine Ausgaben für Düngung machen will. Einer seiner Freunde behauptete ihm einmal, daß Rußland Zucker für die ganze Welt machen könne. Das glaube er nicht, denn dazu gehört eine viel bessere und ganz eindringliche Kultivation.

Zalinski erwähnt hierauf, daß seit letzten Jahren die Düngungsverhältnisse sich gebessert haben, doch auf schwarzen Böden wird keine Düngung angewandt, und es sei auch nicht notwendig. Er verweist auf die eingehenden Arbeiten von Dr. Januschenki. In Polen wendet man sehr viel Superphosphat an.

Pellec sagt, daß es in Rußland schwer sei, auf eine einheitliche Zusammenstellung der Daten zu bauen.

Jakob-Dymokur: „Über das Abblätten der Rübe“.

Man sagte, daß das Abblätten der Rübe im allgemeinen schädlich sei. Er bestreitet dies. Wenn man in Böhmen abblättert, so geschieht es, weil man die Blätter als Futtermittel benötigt, und man nimmt nicht alle Blätter ab, sondern nur die

größeren und die dichtesten, und man schafft dadurch Luft und Licht für die Rübe, welche dieselbe im Wachstum unterstützen können. Eine Schädigung des Zuckergehaltes findet Redner nicht. Wenn der Landwirt Futter braucht, so wird er stets abblättern.

Die gefaßte Resolution, das Abblätten zu verbieten, findet er gefährlich und bittet, die Resolution fallen zu lassen, weil man nur dadurch die Landwirte gegen die Fabrikanten aufreizen würde.

Strohmer - Wien bemerkt hierzu, daß der böhmische Landesverein für Agrikultur sich gegen das Abblätten der Rübe ausgesprochen hat. Eine solche Körperschaft muß doch wissen, was sie tut.

Stocklassa - Prag: Wenn das Abblätten mit Vorsicht geschieht, so ist es nicht schädlich, ja sogar nützlich. Redner stimmt Herrn Jakob vollkommen zu. Er hat viele Analysen ausgeführt und gefunden, daß die abgeblätterten Rüben keinen geringeren Zuckergehalt haben, ja noch mehr Zucker aufweisen als die unabgeblätterten.

Zalinski sagt, daß man in Rußland auch abblätten, doch nur wenn die erste Vegetationsperiode vorüber ist.

Strohmer - Wien glaubt, daß eine gefaßte Resolution nicht zurückgenommen werden kann, und daß die Resolution nur von Nutzen sein könne.

Sachs - Brüssel meint, die Majorität hat sich in der 4. Sitzung einmal für die Resolution entschieden, und es geht doch nicht an, eine nochmalige Abstimmung vorzunehmen.

Der Präsident Marin hält das Schlußwort und hofft, daß die Beratungen der 5. Sektion von großem Nutzen für die gesamte Zuckerindustrie sein werden. Er hofft, daß die gefaßten Resolutionen eine Verbesserung in vielen Richtungen herbeiführen werden.

Es sprachen und dankten dem Präsidenten:

1. für Belgien und Frankreich: Sachs-Brüssel;

2. für England und Amerika: Stein - Liverpool;

3. für Rußland: Zalinski;

4. für Österreich-Ungarn: Strohmer - Wien.

Hiermit wurden die Sitzungen des Kongresses geschlossen.

5. Sitzung.

A. Gröger - Prerau, Ing.-Chem.: „Über Raffinerieausbeuten“.

Die Höhe der Ausbeute einer Raffinerie an netto weißer Ware hängt vornehmlich von drei Faktoren ab:

1. Von der Zusammensetzung des zur Verarbeitung gelangenden Rohzuckers.

2. Von der Größe des während des Raffinationsprozesses stattfindenden Zucker- bzw. Polarisationsverlustes.

3. Von der Menge und Reinheit der resultierenden Restmelasse.

In Besprechung dieser Faktoren an der Hand des Redner zur Verfügung stehenden Zahlenmaterials ergab sich in Kürze folgendes:

Zu 1. Die Zahlen für die Zusammensetzung des Einwurfs sind von verschiedenen Fehlerquellen beeinflußt. Von den Differenzen zwischen den bei den üblichen Handelsanalysen, sowie von Feh-

lern bei der Probenahme, und durch die nicht in Berücksichtigung gezogenen Lagerungsverluste. Nach einem angeführten Beispiel ergab sich daraus in Summa eine Differenz von —0,274% gegenüber dem bezahlten Rendement.

Es ist ferner um so schwieriger, eine Weißausbeute gleich dem Rendement zu erzielen, je höher dieses unter sonst gleichen Umständen ist. Daher ist, wenn die sonstigen Verhältnisse dies gestatten, die Verarbeitung von niedrig rendierendem Zucker und besonders auch von Nachprodukten von Vorteil.

Eine Ausbeute gleich dem Rendement ist weiter nur bis zu einer gewissen Höhe des Verhältnisses von Asche zu organischem Nichtzucker möglich, und es weisen diesbezüglich die mährischen Rohzucker im Vergleich zu denen Böhmens und Deutschlands die günstigere Zusammensetzung auf.

Einen nachteiligen Einfluß auf die Ausbeutemöglichkeit übt endlich auch die Erscheinung aus, daß im Laufe der Jahre bei annähernd gleichem Rendement die Polarisation der Rohzucker einen ertsichtlichen Rückgang zeigt.

Zu 2. Die Manipulationsverluste an Zucker betragen als Minimum im Durchschnitt von vier Jahren ohne Osmose 0,87% der eingeführten Polarisation. Einfluß auf die Höhe derselben nehmen besonders die Intensität der Osmose, die Höhe der Temperatur, welcher die Zwischenprodukte ausgesetzt sind, und die Menge der Füllmasse aller Kochungen.

Zu 3. Die Menge der Melasse hängt bei gleichem Quotienten von der Menge des in den Betrieb eingeführten Nichtzuckers und von der Höhe des Zuwachses an solchem während des Betriebes ab. Letzterer beträgt nach Lippmann 0,36%, nach Royd 0,5 und 0,35%, während Redner nur einen solchen von 0,14—0,17% konstatieren konnte.

Die Höhe des Melassequotienten hängt vornehmlich und in allererster Linie von dem Gehalt derselben an rechtsdrehenden Substanzen ab, welche nicht Rohrzucker sind. Diese werden teils als solche durch den Einwurf in den Raffineriebetrieb eingeführt, teils entstehen sie während desselben aus der Saccharose unter dem Einflusse der Wärme (die Überhitzungsprodukte H e r z f e l d s).

In Zusammenfassung des Gesagten ergibt sich, daß der besprochene Betrieb im Durchschnitt von 6 Jahren bei der alten Reservenarbeit mit mäßiger Osmose und im Durchschnitt von 4 Jahren nach Einführung eines modernen Nachproduktenverfahrens (F r e i t a g) ohne jede Osmose sehr annähernd das Aschenrendement ausbrachte.

Eine andere Raffinerie erzielte bei höchst intensiver Osmose im Durchschnitt von 14 Jahren eine Ausbeute von 1,56% über Rendement, dies bei einem Nichtzuckerwert von 1:1,24 und folgenden Verlusten: in Melasse und Osmosewaser $0,56 + 1,91 = 2,47\%$ und durch die Manipulation 1,88%.

Dr. E. Viviani und Dr. D. Galeati: „Über die Bestimmung des Rohrzuckers in der italienischen Zuckerrübe“.

Wenn auch die wässrige Extraktion in der Kälte jetzt als die exakteste Methode zur Bestimmung des Rohrzuckers in der Zuckerrübe anerkannt wird, so hielten die Referenten eine Bestätigung der in anderen Ländern erhaltenen Ergebnisse für italienische Rüben wegen der so verschiedenen Klima- und Bodenverhältnisse für angebracht. Während zweier Kampagnen verglichen sie die verschiedenen Bestimmungsmethoden und folgten dabei streng den von P e l l e t gegebenen Vorschriften (H. P e l l e t, Dosage du sucre crystallisable dans la betterave. Nancy 1893). Folgende Tabelle enthält die hauptsächlichsten Resultate:

Analysen-Methoden	Bestimmung Nr. 80 Bx Grad 12,0—14,6 Nichtzucker des Saftes 2,9—3,4 %	Bestimmung Nr. 70 Bx Grad 18—16 Nichtzucker des Saftes 2,1—3,4 %	Bestimmung Nr. 60 Bx Grad 15,6—17,7 Nichtzucker des Saftes 2,1—3,5 %	Bestimmung Nr. 50 Bx Grad 17,4—20,1 Nichtzucker des Saftes 1,8—2,6 %	Bestimmung Nr. 50 Bx Grad 17,3—20 Nichtzucker des Saftes 2—2,4 %
Alkoholische Ex- traktion . . .	Zucker 8,6	Zucker 10,20	Zucker 12,40	Zucker 14,60	Zucker 16,00
Warme alkoho- lisch. Digestion	„ 8,45	„ 10,20	„ 12,30	„ 14,70	„ 16,00
Kalte alkoholi- sche Digestion	„ 8,50	„ 10,20	„ 12,40	„ 14,75	„ 16,10
Warme wässrige Digestion . .	„ 8,60	„ 10,35	„ 12,45	„ 14,60	„ 16,00
Kalte wässrige Digestion . .	„ 8,60	„ 10,30	„ 12,40	„ 14,60	„ 16,00

Schon P e l l e t hat gezeigt, daß die oben genannte Methode innerhalb der Fehlergrenzen dieselben Resultate gibt, wie die anderen Methoden. Die Tabelle der Verff. bestätigt dies, sie zeigt, daß besonders ein oft gemachter Einwand nicht zutrifft, daß basische Bleiacetat fälle in wässriger Lösung die optisch aktiven Begleitstoffe des Zuckers nicht aus. Man erkennt aus der Übersicht, daß auch ein höherer Nichtzuckergehalt des Saftes keinen Unterschied in den Ergebnissen der verschiedenen Methoden bedingt.

Bei Anwendung der Schnellmethode nach K r ü g e r und L e D o c t e mit den von diesen angegebenen Apparaten erhielten die Verff. regelmäßige Resultate, die von der P e l l e t schen Methode um 0,20—0,35% abwichen. Der Widerspruch klärte sich folgendermaßen auf: Zu den abgewogenen 26,048 g des Rübenreies ist nach der Vorschrift von K r ü g e r und L e D o c t e ein Volumen von 78,14 ccm der Bleiacetatlösung hinzuzufügen. Bei den italienischen Rüben dagegen sind nur 76,32 ccm der Bleilösung zuzusetzen, da bei ihnen

26,048 g Substanz 23,68 ccm Saft liefern (23,68 + 76,32 = 100). Dieses Saftvolumen in dem Normalgewicht ergibt sich aus folgender Gleichung, welche die Verff. festgestellt haben nach Grundlage der Zusammensetzung der italienischen Rüben, gegenüber dem Saft, der in denselben einen durchschnittlichen Gehalt von 97% und ein spez. Gew. von 1,067 hat.

$$v = \frac{26048 \times 97}{100 \times 1,067} = \text{ccm } 23,68.$$

Folglich darf man bei den italienischen Rüben das Verhältnis des Volumens der Bleiacetatlösung zu dem Substanzgewicht nicht zu $78,14/26,048 = 3,00$ setzen, sondern man muß dafür $76,32/26,048 = 2,93$ nehmen.

Bei Berücksichtigung dieser Verhältnisse konnten die Verff. auch die Schnellmethode mit den anderen in Einklang bringen.

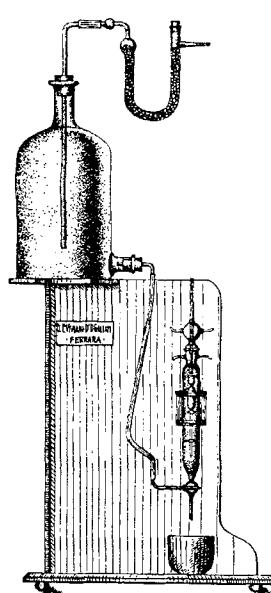


Fig. 1.

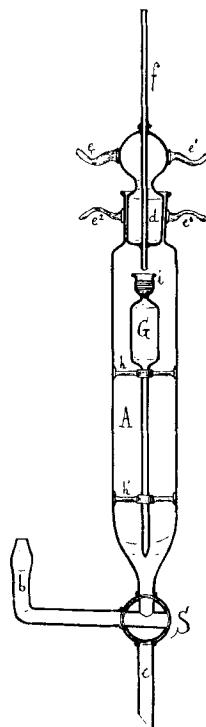


Fig. 2.

Dieselben: „Neuer Apparat zur Bestimmung des Zuckergehaltes in der Zuckerrübe“.

Für die Bestimmung des Zuckers nach der im vorstehenden Referat erwähnten Schnellmethode haben die Verff. einen Apparat konstruiert, dessen Gesamtansicht durch Fig. 1 gegeben ist. Der charakteristische Teil desselben (Fig. 2) besteht: 1. aus einem Gefäß A mit dem Dreiegelnahm S, der nach Belieben eine Verbindung mit dem Rohr b oder mit dem Abflußrohr c gestattet. Das Gefäß ist oben mit einem Glasstopfen D versehen, der von einem engen Röhrchen f durchsetzt wird. Der feste Verschluß wird durch Gummiringe gesichert, die über den Stäbchen e zu befestigen sind. 2. aus einem Schwimmer G, der in den Führungen h beweglich ist. Das obere Gefäß i enthält Quecksilber.

Die Funktion des Apparates ist folgende: Man läßt aus dem oberen Gefäß (siehe Fig. 1) durch den Hahn S Bleiacetatlösung zufließt. Dies geschieht so lange, bis der Schwimmer in Tätigkeit tritt und durch das Gefäß i einen Quecksilberschluß bewirkt. Der Flüssigkeitsdruck wird dadurch konstant gehalten, daß die obere Flasche in bekannter Weise nach M a r i o t t e eingerichtet ist. Die Lösung läßt man dann nach Drehung des Hahnes S durch das Rohr c abfließen. Man kann so automatisch zu dem Rübenbrei, welcher sich in der Schale unter der Bürette befindet, eine ganz bestimmte Menge Flüssigkeit zutreten lassen. Auf dem Apparat ist außerdem das Gewicht der Rübensubstanz angegeben, welches zu verwenden ist.

A u l a r d - Genappe: „Über Kochung und Entzuckerung“.

Redner passiert Revue über die bekannten Verfahren der Ausbringung des Zuckers aus Füllmassen.

Seit dem Jahre 1891 beobachtet er genau alle Verfahren und findet bloß einige noch in Anwendung, so z. B.:

1. Das Verfahren von W u l f f.

2. Die Verfahren von R a c y m a e k e r s und S t e f f e n , so das erste, wo die Füllmasse direkt in dem Apparate bleibt, das zweite, wo in die Füllmasse in ein Gefäß mit doppeltem Boden kommt.

3. Verfahren von R e b o u x , F r e i t a g G r o ß e u. a., welche in der langsamsten Kochung der niederen Produkte besteht, in einer Kochpfanne mit innerem Rührwerk.

4. Verfahren von H u c k e und L a u k e , welche teilweise in der Kochung in dem Apparate bestehen, und die Beendigung in einem Malaxeur geschieht, der geschlossen ist, und mit einer Luftpumpe in Verbindung steht.

5. Andere ähnliche Verfahren, welche ähnlich eingerichtet sind.

Er will keine Vergleiche anstellen, doch muß er sagen, daß alle Verfahren gut sind, wenn sie richtig angewandt werden, und sie geben stets Z u c k e r u n d M e l a s s e .

Redner hat mit großem Erfolge die Verfahren von R. R a c y m a e k e r s und S t e f f e n angewandt sowohl in Frankreich als auch in Belgien und ist ein ausgesprochener Freund dieser Verfahren. Doch auch mit F r e i t a g s Verfahren hat er gute Resultate erzielt.

Mit dem ersten Verfahren erzielte er einen Reinheitsquotienten in der Melasse von 59—61.

Redner hat seit 20 Jahren Vergleiche angestellt zwischen den verschiedenen Verfahren vom rein industriellen Standpunkte.

Diese Erfahrungen will er erörtern:

Der Apparat L e x a - H e r o l d findet nicht seinen Beifall, trotz seiner großen Fläche ist die Wärmeverteilung in den Füllmassen eine minder günstige zu nennen, als in den vertikalen Apparaten.

Redner vergleicht ferner die vertikalen und die horizontalen Apparate und kommt zu dem Schlusse, daß die vertikalen die besten seien.

Nicht der Kocher an der Pfanne ist der Künstler, sondern der Apparat, den man ihm anvertraut. Es besteht keine „Kunst im Kochen“. Gibt man

dem Kocher einen Apparat mit einer großen Heizfläche, so kocht der Apparat allein. Das Kochen beruht nämlich auf rein physikalischen, mechanischen und chemischen Prinzipien.

Das Wort nahmen Pellet, Aulard, Grièvre und Fischmann, welche sich im großen und ganzen mit dem Redner einverstanden erklären.

K. C. Neumann - Prag: „Enthielten die Rüben der Kampagne 1905—1906 neben der Saccharose noch andere hochpolarisierende Substanzen?“

Es ist bekannt, daß oft Rüben eine höhere Polarisation zeigen als die merklichen Ausbeuten in den Rohzuckerfabriken. Oft ist die unrichtige Zuckerbestimmung in den Rüben der Grund dieser Differenz. Oft ist schlechtes Musternehmen der Rübenschritte und Säfte Schuld.

In der letzten Kampagne wurde Redner darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Fabrikation, am meisten bei geraden Würfeln und Granulated, die Abläufe eine ungewöhnlich hohe Polarisation und eine große Menge Raffinose (bis 3%) aufwiesen.

Redner glaubte, sofort behaupten zu können, daß die Raffinose schon in den Rüben enthalten sein und sich in den Rübensaften zeigen müsse.

Redner hat in einigen Gegenden Böhmens Versuche angestellt.

Der Zweck seiner Analysen war, zu konstatieren, ob die direkte Polarisation des Rübensaftes mit dem Zuckergehalt nach Clerget übereinstimmt, und im negativen Falle wie viel die Rüben an Raffinose enthalten?

Der Saft wurde saccharifiziert und in einem Kolben von 50 ccm abgemessen, mit basisch eissigsaurem Blei gefällt, zu 100 ccm gebracht filtriert und polarisiert. Es wurde der Reinheitsquotient ausgerechnet, aus dessen Höhe man auf ausgereifte Rüben schließen konnte.

Zucker wurde nach Clerget bestimmt. Es ergab sich zwischen der direkten Polarisation und der Bestimmung des Zuckers nach Clerget eine Differenz zwischen 0,32—0,40%.

Redner hat 3 Versuchsreihen ausgeführt. Die erste Versuchsreihe zeigte Unterschiede —0,32 bis —0,43%, die zweite —0,27 bis —0,48%, die dritte —0,33 bis —0,55% und bei allen 15 Bestimmungen, welche zu verschiedener Zeit unter Anwendung verschiedener Methoden und Rechnungsformeln bei den frischen Rüben, deren Saftpolarisation zwischen 18,9—22,3% variierte, unternommen wur-

den, betrug die Differenz zwischen der direkten Polarisation des Saftes und dem Zuckergehalt nach Clerget nach Ausschließung der Grenzresultate —0,35 bis —0,44%.

Durch diese Versuche bewies Redner, daß die Ursache der Differenzen nicht in dem analytischen Gange der Untersuchung zu suchen waren, sondern in dem eigentümlichen Charakter der Rüben, welche in der Kampagne 1905/06 eine ungewöhnliche Menge von rechtsdrehenden Bestandteilen enthalten haben. Redner hofft, daß in naher Zukunft über die Unterschiede und die Ursachen der Zerstörung oder die Anhäufung der raffinoseähnlichen in dem Zuckerfabrikabetriebe nähere Aufklärung bringen wird.

G. Carnielli - S. Vito al Tagliamento: „Über die schnelle Keimung des Rübensamens“.

Redner schildert seine Vorschläge, die Rübensamen rasch zur Keimung zu bringen, und erwähnt meistens die in Deutschland wohl bekannten Methoden.

Dr. Julius Stoklasa: „Über die Enzyme der Zuckerrübe“.

Aus unseren Beobachtungen ergibt sich heute als feststehend, daß wir im Zuckerrübenorganismus nachstehende Enzyme isoliert haben und zwar: 1. die Oxydase, 2. die Invertase und 3. die glykolytischen Enzyme.

Die glykolytischen Enzyme, welche als Atmungsenzyme zu betrachten sind, werden von dem lebenden Protoplasma sowohl bei der normalen als auch anaeroben Atmung der Zuckerrübe ausgeschieden.

Die glykolytischen Enzyme riefen in zahlreichen Fällen augenblickliche, alkoholische Gärung hervor, welche ihren Kulminationspunkt in 6—8 Stunden erreicht hatte.

In der angeschlossenen Tabelle finden sich die Resultate unserer Beobachtungen der Wirkung von Enzymen in reiner Glukoselösung. Als Antiseptikum wurden 1—2% Salicylsäure verwendet.

Die Gärung der Enzyme zeigt bei vollständigem Zutritt von Luft, sobald sie länger als 24 Stunden dauert, eine Entwicklung von Wasserstoff, und zwar sind wir imstande, in dem entweichenden Gase neben Kohlendioxyd auch Wasserstoff zu konstatieren.

Durch unsere Forschungen ist es uns gelungen, den Nachweis zu erbringen, daß der Abbau der Kohlenhydrate mit der Bildung der Milchsäure und

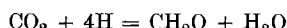
Tabelle

Enzym aus der Zuckerrübe. Temperatur 25° Verwendet wurden stets 10 g des Enzyms.

Lösung, in der die Gärung vor sich geht	Verwendetes Antiseptikum	Dauer der Gärung in Stund.	Gefundene Menge des $C_3H_6O_3$ in g	Gefundene Menge des CO_2 in g	Gefundene Menge des C_2H_5OH in g	Gefundene Menge des $C_2H_4O_2$ in g
15% Glukoselösung	1% Salicylsäure	68	0,23	0,862	0,800	0,196
15% „	1% „	59	0,36	0,813	0,793	0,182
15% Fruktoselösung	1% „	60	0,12	0,400	0,296	0,093
15% Glukoselösung	2% „	38	0,08	0,386	0,289	0,014
15% „	2% „	54	0,09	0,268	0,245	0,022
15% „	1% „	44	0,08	0,310	0,360	0,011
15% „	1% „	48	0,04	0,340	0,364	0,018

derjenigen des Alkohols und des Kohlendioxyds nicht abgeschlossen ist, sondern, daß bei Sauerstoffzutritt auch immer Essigsäure entsteht.

Wir haben ferner die Bildung von Ameisensäure nachgewiesen, was von besonderem Interesse ist. Aus der Ameisensäure bildet sich bei der Ab-spaltung von Kohlendioxyd schließlich Wasserstoff. Der Wasserstoff, welcher bei der Degradation der Kohlenhydrate und zwar durch die Wirkung der Enzyme als Endprodukt entsteht, geht in statu nascendi durch Oxydation zum großen Teil in Wasser über. Es ist ganz gut wahrscheinlich, daß dem Wasserstoff, der in statu nascendi bei der Spaltung der Kohlenhydrate¹⁾ entsteht, in der chlorophyllhaltigen Zelle eine bedeutungsvolle Funktion bei der Assimilation des Kohlendioxyds zugewiesen ist; es ist die Möglichkeit der Bildung von CH_2O durch Reduktion des CO_2 nach der Formel:



nicht ausgeschlossen.

Wir erklären daher nochmals, wie wir in anderen Arbeiten wiederholt hervorgehoben haben, daß wir die Möglichkeit der Bakterienwirkung und ihre Konsequenzen stets im Auge behalten haben, und daß die von uns durch Enzyme hervorgerufenen Gärungsprozesse in einer Zeitdauer absolviert waren, innerhalb welcher die Bakterien noch gar keine Wirkung oder doch nur eine ganz unverhältnismäßig geringe zu erzielen vermochten hätten.

Aus unseren Untersuchungen geht hervor, daß im Zuckerrübenorganismus nachstehende glykolytische Enzyme vorhanden sind:

1. Laktolase, welche die Hexosen in Milchsäure spaltet. Buchner nennt das Enzym Lactacidase.

2. Die Alkoholase, welche eine alkoholische Gärung verursacht.

3. Acetolase, welche die Essigsäurebildung hervorruft. Buchner nennt das Enzym Glukacetase, und endlich

4. Formilase, welche die Ameisensäurebildung bewirkt.

Dr. H. Claassen - Dormagen: „Über die neuesten Fortschritte in der Saftgewinnung aus Rüben.“

Die neueren Verfahren zur Verbesserung der Saftgewinnung suchen ihr Ziel entweder bei Beginn oder am Schlusse des Saftgewinnungsprozesses zu erreichen. Alle Verfahren, welche zu Anfang der Saftgewinnung einsetzen, beruhen auf der Einwirkung der Wärme auf die zerkleinerten Rüben. Diese Erwärmung sucht man möglichst schnell auszuführen und glaubt, dadurch die Saftgewinnung zu beschleunigen und reinere Säfte durch Koagulation des Eiweißes in den Zellen zu erzielen.

Aus dem Verhalten der Rübenzellen bei der Erwärmung geht nun aber hervor, daß eine schnelle oder plötzliche Einwirkung der Wärme kaum eine andere Wirkung hervorrufen kann, als die Erwärmung der Schnitzel bei der üblichen Diffusionsarbeit. Der Saft kann aus den Zellen erst nach ihrer Ab-

i) Daß Wasserstoff und häufig auch Methan bei der Zersetzung der Kohlenhydrate entstehen, und zwar durch Einwirkung der Schizomyceten, Mucorarten usw., ist bekannt.

tötung gewonnen werden, also nachdem sie eine Temperatur von 55—60° angenommen haben. Diese Temperatur liegt so wenig von der Gerinnungstemperatur des Eiweißes (70—75°) entfernt, daß in der kurzen Zwischenzeit der Anwärmung von 60° auf 70—75° weder merkliche Mengen Zucker, noch Nichtzucker ausgelaugt werden. Tatsächlich ist bisher auch niemals der Beweis erbracht, daß mehr Eiweiß bei plötzlicher Erhitzung in den Schnitzeln bleibt; aus den Analysen, die bekannt sind, kann man keinen Unterschied in dieser Beziehung finden.

Mehr Erfolg darf man von den Verbesserungen am Schluß der Saftgewinnung erwarten, nämlich von der Wiederverwertung der Diffusionsabwässer. Bei Rückführung dieser wird die Berührung der ausgelaugten Schnitzel mit Wasser, also eine stärkere Auslaugung von Nichtzuckerstoffen vermieden, so daß reinere Säfte gewonnen werden. Außerdem werden dabei die sonst in den Abwässern verloren gehenden Mengen Zucker und löslichen Nichtzuckerstoffe in den Preßlingen gewonnen, welche somit ein wertvollereres Futter als bisher bilden. Ganz besondere Vorteile bietet dieses Verfahren in Fabriken, welche die Preßlinge trocknen und guten Absatz für die Trockenschnitzel haben. Innerhalb der praktisch gegebenen Grenzen kann man in solchen Fabriken größere Mengen Trockenfutter von höherem Zuckergehalt herstellen. Für viele Fabriken ist die Beseitigung der Diffusionsabwässer an und für sich eine Lebensfrage, die auf diese Weise nicht nur ohne Kosten, sondern sogar mit Vorteil gelöst werden kann.

Sektion VI B. Gärungsgewerbe, mit besonderer Berücksichtigung der Weinbereitung.

3. Sitzung.

Vorsitzender Prof. Effront.

E. Guilliaume - Paris bespricht sein neues Verfahren und seinen neuen Apparat zur Läuterung alkoholischer Flüssigkeiten.

Prof. Dr. Hahn - Kapstadt spricht hierauf: „Über die Gärung des Traubennostes in warmen Klimaten mit besonderer Berücksichtigung der Weinbereitung in Südafrika“.

Der Weinbau wurde 1653 vom Kap durch den ersten Gouverneur eingeführt. Die Reben wurden vom Rhein und aus Frankreich bezogen. Der erste Muskatellerwein wurde 1659 gekeltert. Im Jahre 1681 wurde der erste Branntwein aus Wein dargestellt. Im Jahre 1710 wurde der erste Kapwein nach Java und Europa exportiert.

1687	betrug die Anzahl der Weinstöcke	500 000
1710	" "	2 729 300
1821	" "	22 400 000
1900 (letzter Zensus)	" "	78 574 124

Das mit Wein bepflanzte Areal ist ungefähr 28 000 Acres. Da der Westen der Kapkolonie einen warmen, trockenen Sommer, der Osten aber einen warmen, feuchten Winter hat, beschränkt sich der Weinbau auf den Westen der Kapkolonie und zwar auf die Küstendistrikte in der Nähe von Kapstadt, wo die Weinberge nicht der Bewässerung

bedürfen, und auf einige angrenzende Binnendifstrikte, wo die Trauben ohne Bewässerung nicht zur Reife kommen.

Der Export von Kapwein ist jetzt sehr gering, während er im Anfang des vorigen Jahrhunderts bedeutend war. Von 1815—1822 wurden vom Kap nach England 18 939 tons Wein importiert, während in demselben Zeitraum aus Frankreich nur 11 211 tons nach England importiert wurden.

Oidium herrscht auch am Kap, und die Phylloxera wird bald den letzten alten Weinstock zerstört haben. Die zerstörten Weinberge werden mit veredelten amerikanischen Reben neubepflanzt. Die Weine der neuen Anlagen sind in Qualität nicht wesentlich verschieden von denen der alten Weinberge, aber die Produktion ist viel größer als früher. In den Küstendistrikten ist der Ertrag der Weinberge im Durchschnitt $86\frac{1}{2}$ Hektoliter pro 10 000 Weinstöcke und in den Binnendifstrikten das Doppelte.

Bis 1880 wurden am Kap ausschließlich Süßweine und sherryartige Weine gemacht mit 18 bis 20% Alkohol. Seit 1880 werden in den Küstendistrikten leichte Weißweine und leichte Rotweine gemacht, da man die alte Art der Weinbereitung aufgegeben hat, welche vorzugsweise in der Hinzufügung von Weinspiritus zu dem halbvergorenen Most bestand.

Jetzt bemüht man sich, durch passende Kühlvorrichtungen die erste stürmische Gärung, welche etwa 8 Tage dauert, zu verlangsamen und den Wein in kühlen Kellern ausreifen zu lassen. Natürlich muß die größte Reinlichkeit in allen Operationen sorgfältig beachtet werden, um der bei der hohen Mittsommertemperatur stets drohenden Essiggärung vorzubeugen und die Essigfermente fern zu halten.

Es werden nun am Kap leichte Weißweine und Rotweine gewonnen, welche in der Totalsäure, flüchtigen Säure, Alkoholgehalt und Extrakt den Rheinweinen gleichen und sehr süffig sind. Dieselben haben aber nur wenig Bukett. Der Autor ist der Ansicht, daß die Weinbereitung noch bedeutend verbessert werden kann, wenn Mittel und Wege gefunden sind, um die erste Gärung noch mehr zu verlangsamen, und wenn der Wein in noch kühleren Kellern ausreifen kann.

In den Binnendifstrikten ist der Zuckergehalt des Mostes so hoch — von 22—27% —, daß dort nur Süßweine gemacht werden können. In den Binnendifstrikten werden viele Rosinen gewonnen.

P. Malvezin - Bordeaux spricht hierauf: „Über die Rolle und den Einfluß der Diastasen auf die Krankheiten der Weine“.

Verf. erinnert zunächst an zwei von den im Jahre 1904 entdeckten Diastasen und zwar die Pastorase und die Mannitase. Er gibt der Ansicht Ausdruck, daß für jede Gärungsform eine bestimmte besondere Diastase zu finden sei. Malvezin berührt die Arbeiten Woods und Loews über die Anwesenheit oxydierender Diastasen in kranken Reben und bemerkt, daß er bei Anwesenheit von C o x y l i s die Steigerung des Gehalts oxydierender Diastasen beobachtete konnte.

Van Laer verliest ein Memorandum de Geyters: „Über die Mahlung der Malzprobe für Handelsanalysen“.

Er bemängelt auf Grund eigener Erfahrungen die Fehler der S e c k m ü h l e , welche der letzte Kongreß als einheitliche Laboratoriumsmühle bestimmt habe. Seine weiteren Vorschläge gipfeln in einer Vereinheitlichung der Malzanalyse, wozu C l e e s - Wien bemerkt, daß die gegenwärtige Tagung nicht der geeignete Ort für diese Angelegenheit sei, da die Sektion VI B. nur sehr wenige dem Brauereigewerbe angehörende Teilnehmer habe. Die wichtigsten Persönlichkeiten, die für die einheitliche Regelung der Methoden der Malzanalyse in Frage kämen, seien nicht beim Kongreß anwesend.

Zum Schluß der sehr weitschweifigen Debatte wird es van Laer anheimgestellt, sich mit den Brauereiversuchsstationen ins Einvernehmen zu setzen, um sie zu veranlassen, eine permanente internationale Kommission zur einheitlichen Regelung der Malzanalyse einzusetzen. Van Laer wird der nächsten Sitzung der Sektion entsprechende Vorschläge machen.

E l i o n - Amsterdam berichtet hierauf: „Über seine zwanzigjährigen Erfahrungen bei der fabrikmäßigen Herstellung der Reinhefe“.

Er erklärt die von ihm zur Anwendung gebrachten Apparate.

E f f r o n t - Brüssel berichtet hierauf: „Über die diastatischen Wirkungen des *Bacillus subtilis*“.

Nach einer längeren Diskussion wird die Sitzung geschlossen.

4. Sitzung.

Präsident Prof. G a y o n - Bordeaux :

B o i d i n verliest eine Arbeit von B o i d i n und de L a v a l l e é: „Über die Bestimmung der Menge der in der Körnerfrucht enthaltene vergärbaren Substanz“.

Die Verff. bemerken einleitend, daß bisher nicht eine genügend exakte Methode bekannt war, die es gestattete, den industriellen Wert der zur Spiritusfabrikation verwendeten stärkehaltigen Substanzen zu bestimmen. Diese Tatsache, auf die besonders durch W i l l y und K r u g aufmerksam gemacht haben, ist auch von D e l b r ü c k in der letzten Auflage des Lehrbuches von M a e r k e r (1903) betont worden. Die hauptsächlichen Fehlerquellen bei der quantitativen Bestimmung der Stärke sind folgende: 1. gelangt stets eine gewisse Menge unvergärbarer Substanzen als Stärke zur Bestimmung, und 2. zerstört man eine gewisse Menge von Saccharose bei der Hydrolyse des Dextrins durch Säure.

Da die Verff. häufig derartige Analysen durchzuführen haben, und da sich bei der Durchführung dieser Analyse durch verschiedene Laboratorien stets Differenzen ergaben, bemühten sie sich, eine bessere Methode zu finden, deren Prinzip im nachstehenden angegeben ist: Die Körner werden in ganzem oder in geschrotetem Zustande unter Zusatz organischer oder anorganischer Säure während kurzer Zeit gekocht. Man unterbricht diese Operation, wenn die Stärke lösbar geworden ist. Der erhaltene Brei wird in einen Kolben gebracht, den man mit einem Wattepropfen versieht und dann sterilisiert. Nach dem Erkalten neutralisiert man die Säure mit Alkali und setzt dann der neutralisierten Masse

Reinhefe zu. Die weitere Bestimmung erfolgt in der bisher üblichen Weise.

M o n t i - Turin spricht: „Über die Konzentration von Weinen und Mosten auf kaltem Wege“.

M a r b a c h - Wien bespricht: „Die Schwierigkeiten, Preßhefen nach den südlichen Ländern zu senden“.

Es sei auch nicht angängig, die Preßhefe zu trocknen, da sie viel von ihrer Triebkraft hierbei verliere und häufig überhaupt nicht in getrocknetem Zustande verwendbar ist. Die verschiedenen Backpulver lockern wohl den Teig; es fehle ihnen jedoch die vielfachen enzymatischen Wirkungen der Hefe, die das Gebäck verdaulich machen. Verf. empfiehlt, bei der Preßhefefabrikation in südlichen Ländern nicht von stärkehaltigen Stoffen, sondern von zuckerhaltigen Stoffen auszugehen. Dazu braucht man noch die nötige Stickstoffmenge in Form von Eiweiß, Pepton und Amid zuzumischen, um eine geeignete Nährlösung für Aussat und Vermehrung der Hefe zu haben. Als zuckerhaltige Substanz würde man am bequemsten Rohr- resp. Rübenzucker verwenden können. Da jedoch diese Zucker fast in allen Staaten mit einer Konsumsteuer belastet sind, so wäre es Sache der betreffenden Staaten, Steuerfreiheit für diesen doch nicht zum Konsum gelangenden Zucker zu gewähren und dadurch die Vorbedingungen für neue Preßhefeindustrie zu schaffen. Gegenwärtig steht als steuerfreie zuckerhaltige Substanz nur die Melasse zur Verfügung, die Melasse muß entsprechend vorbehandelt werden. Auch Trockenschlempe in Lösung gebracht, sterilisiert und geklärt, bildet ein gutes Hefenährmittel. Sobald man den Bedarf nach derartigen Extrakten einstellt, würde sich in den Ländern, wo das Rohmaterial vorhanden ist, eine diesbezügliche Industrie entwickeln und den Bedarf reichlich decken. Auch Kleie und alle Arten Hülsenfrüchte würden sich zur Herstellung durch Extrakte eignen und in ausgezeichneter Weise auch Bierhefe, worauf zuerst *E m i l B a u e r* aufmerksam gemacht hat. Verf. empfiehlt schließlich die Errichtung kleiner, einfach eingerichteter Hefefabriken nach diesem Verfahren in den südlichen Ländern, wodurch die Gefahren weiter Transporte der Hefe in heißen Klimaten vermieden würden.

L. R i v i è r e - Paris spricht: „Über die Verarbeitung der Nebenprodukte der Spiritusbrennereien auf nassem Wege“.

Redner geht von der Verwendung der Kieselfluorwasserstoffsäure aus, die jetzt nach neuer Methode in großen Menge zu für die Industrie annehmbarem Preise hergestellt werden kann. Die Kieselfluorwasserstoffsäure benutzt er zur Extraktion des Kaliums. *R i v i è r e* schlägt ferner vor, an Stelle der Melasse die vergorenen Flüssigkeiten selbst, bevor dieselben destilliert werden, dieser Behandlung zu unterwerfen.

E. B a r b e t - Paris spricht hierauf: „Über die Gewinnung von Glycerin aus den Trestern der Spiritusbrennereien.“

Nach der Destillation werden die Trester eingedampft. Man läßt hierauf die Pottasche resp. das Kaliumtartrat (wenn es sich um Weintrester handelt) auskristallisieren und konzentriert so weit als möglich. Der auf diese Weise erhaltene Sirup wird mit ungebranntem Kalk in Pulverform ver-

misch, wodurch man ein granuliertes Gemenge erhält. Dieses wird so gut als möglich mit denaturiertem Alkohol ausgelaugt. Der glycerinhaltige Alkohol wird abdestilliert und fast vollständig wieder gewonnen; das Glycerin sammelt sich am Boden des Apparates. Es wird hierauf gereinigt und konzentriert. Das „Gärungsglycerin“ ist etwas süßer, wie das durch Verseifung der Fette gewonnene Produkt.

5. Sitzung.

Präsident Z e c h i n i .

Ph. M a l v e z i n - Bordeaux: „Die Technik der Pasteurisation der Weine“.

Verf. erwähnt, daß die Pasteurisation des Weines einwandfreie Resultate liefert, wenn man die in Flaschen abgefüllten Weine pasteurisiert, wie es *P a s t e u r* angegeben hat. Der Vortragende bespricht hierauf eine neuartige Anordnung, die er anwendet, um beim Pasteurisieren günstige Resultate zu erzielen. Ferner bespricht der Verf. den Einfluß der verschiedenen Metalle auf den Wein. An diesen Vortrag schließt sich eine längere Diskussion, worauf *M a l v e z i n* noch einen Vortrag über die künstliche Alterung des Weines hält. Der Verf. erinnert zunächst daran, daß die künstliche Alterung der Weine von Jahr zu Jahr an Bedeutung gewinnt. Sein Vater, *Ph. M a l v e z i n*, habe bereits vor langen Jahren gemeinsam mit *V i l l o n* versucht, mit Hilfe von Ozon, sauerstoffhaltigem Wasser und reinem Sauerstoff, ein Verfahren zur künstlichen Alterung der Weine zu finden. Verf. bespricht hierauf die verschiedenen bisher angewendeten Verfahren und zeigt, daß man heute im Großen dieselben Resultate erzielen kann, wie früher im Kleinen. Außerdem beschreibt er verschiedene Apparate, die insbesondere den Bukettverlust verhindern sollen.

M e s t r e - Bordeaux spricht über: „Studien, betreffend die Pasteurisierung alter und neuer Weine“.

Verf. hat Versuche mit mehr als 2000 Weinsorten durchgeführt, wobei er auch in der Lage war, die Weine einzelner belgischer Weingärten Dezenien hindurch analytisch zu beobachten. Auf den eigentlichen Gegenstand seines Vortrages übergehend, bemerkt der Verf., daß die Pasteurisierung zumeist bei kranken Weinen angewendet wird, weshalb sich die diesbezüglichen Erfahrungen zumeist auf solche beziehen. Früher habe sich der Konsument dem produzierten Weine angepaßt, d. h. er habe den Wein getrunken, der produziert war. Heute müsse sich der Produzent der Geschmacksrichtung der Konsumenten anpassen, und es sei Aufgabe der modernen Kellerwirtschaft, Wege zu finden, um dies dem Produzenten zu erleichtern. Verf. fritt sehr warm für die Pasteurisierung der Weine ein und widerlegt alle gegen die Zweckmäßigkeits des Pasteurisierens erhobenen Einwände.

A v e l l i n o - Paris spricht: „Über die Modifikationen, welchen die gerbsauren Substanzen und die organischen Salze und Säuren während des Alterns des Weines unterworfen sind.“

T r i l l a t - Paris spricht: „Über die Alterung der Spirituosen und Weine.“

Verf. bemerkt, daß die Aldehyde beim Altern des Weines eine normale Funktion ausüben. Die

Aldehyde können jedoch auch von Krankheiten des Weines herrühren.

F o r t i - Asti teilt mit: „*Daß man bei der alkoholischen Gärung der Weine zwei Phasen unterscheiden müsse: eine stürmische Gärung und eine darauf folgende langsame*“.

Nach der Beobachtung des Verf. ist die erste stürmische Gärung eigentlich keine alkoholische, sondern nur die Vorbereitung zu einer solchen. In diesem Vorbereitungsstadium werden die allzu leicht veränderlichen Stoffe ausgeschieden, vor allem die gefährlichsten Mikroorganismen, von welchen er besonders die Schimmelpilze, Mikroderma und viele Bakterienarten hervorhebt. Die zweite Periode stellt die wirkliche alkoholische Gärung dar. Der Verf. hält sich für berechtigt, aus seinen vielfachen Erfahrungen, von denen er einige Beispiele zitiert, zu schließen, daß in diese Phase der Gärung die Tätigkeit von Bakterien hineinspielt, deren Wirkung noch systematisch zu studieren wäre, und unter denen sich gewisse Rassen befinden, die denjenigen, welche bei der fauligen Gärung vorkommen, verwandt sind. Wenn man nun die Weine von dieser zweiten Phase pasteurisieren würde, so könnte man dadurch Organismen zerstören, welche die eigentliche Reifung des Weines hervorrufen. Es müßte denn bewiesen werden, daß der eigentliche Reifungsprozeß durch die Enzyme von Mikroben bewirkt war, die bei der Pasteurisierung nicht zerstört werden. Verf. hält das Pasteurisieren für Großbetriebe sehr zweckmäßig, für Kleinbetriebe empfiehlt er das Filtrieren, da das Pasteurisieren eine Manipulation sei, welche Installationen und Fachkenntnisse erfordere, die beim Kleinbetrieb selten vorhanden sind.

Der Vortrag F o r t i s gab Anlaß zu einer lebhaften Debatte, wobei sich Prof. M e s t r e - B o r d e a u x energisch für die Pasteurisation einsetzte. Zum Schluß der Sitzung sprach sich M e s t r e für die Bildung einer permanenten internationalen önologischen Kommission aus, welche die Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Weinchemie zusammenfassen und dem nächsten Kongreß Bericht erstatten sollte. Der Vorschlag M e s t r e s wurde von der Versammlung mit lebhaftem Beifall angenommen und dürfte darüber in der nächsten Sitzung Beschuß gefaßt werden.

C h. Billon, Assistent an der Weinuntersuchungsstation der Bourgogne zu Beaune (Côte-d'Or): „*Die Bestimmung des Glycerins*“.

Das Glycerin ist einer von den Körpern, die sich im Wein am schwersten genau bestimmen lassen, sei es, weil die Abscheidung aus dem Wein unvollständig ist, sei es auf der anderen Seite, weil es Zucker oder Salze mit niederreißt. Der Redner hat die Fehlerquellen der bekanntesten Methoden studiert und hat daraufhin versucht, diese Schwierigkeiten zu umgehen mit Hilfe eines Verfahrens, das sich auf die von P a s t e u r und T r i l l a t stützt, und das trotzdem nicht mehr Zeit in Anspruch nimmt.

Dies erreicht er dadurch, daß er den Wein zuerst mit Kalkmilch neutralisiert, dann mit starkem Alkohol auszieht und die Lösung in reinem Essigäther reinigt; die Wägung wird ausgeführt mit

einem Teile, der bei 60—70° eingedampft worden ist. Bei gezuckerten Weinen muß dieser Behandlung eine Fällung des Zuckers mit gelöschtem Kalk und eine erste Ausziehung mit warmem Alkohol vorausgehen.

D r. E d m u n d B u f f a : „*Einwirkung des Tachiol (Silberfluorid) auf die Fermente des Weins*“. (Mitteilung aus dem Laboratorium von Prof. L o m o n a e o.)

Das Tachiol (Silberfluorid) ist schon der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, aus denen sich seine wertvollen antiseptischen Eigenschaften ergeben, nämlich seine kräftige Einwirkung auf die Keime und seine vollkommene Unschädlichkeit für den Organismus. Der Gedanke, dasselbe als Vorbeugungs- und Heilmittel für Weine anzuwenden, stammt von Prof. L o m o n a e o. Ich wurde mit dem Studium dieser Frage betraut und machte einige Versuche, die den Gegenstand der vorliegenden Mitteilung bilden.

Die mit Essigsäurebazillen in saurer Flüssigkeit erhaltenen Resultate waren negativ. Zehnmal stärkere Dosen, als zur Sterilisation des Wassers genügen, konnten nur die Entwicklung der Kulturen verlangsamen, ohne die Sprossung zu verhindern. Dieselben Versuche mit *Bacillus aceti*, in Wein kultiviert, ergaben gute Resultate. Bei einer Dosis von $1/50000$ stirbt der Bazillus schnell ab und verschwindet aus der Kultur. Der Wein bleibt unter den schlechtesten Bedingungen normal, wir bemerkten nur eine starke Sprossung von *Mycoderma vini*. Bei allen meinen Versuchen mit Weinen von einem mittleren Alkoholgehalt (ca. 9%) erhielt ich folgendes Resultat.

Bei einer Dosis, die einer Verdünnung von $1/250000$ entspricht, wird der Wein in offenen Gefäßen und bei einer großen Berührungsfläche mit der atmosphärischen Luft nicht sauer, und durch die Einwirkung des Sauerstoffs gewinnt er schnell an Farbe und Geschmack. Bei einer Dosis von $1/50000$ hört jede Gärungsscheinung im Weinmost auf. Wenn wir bedenken, daß dieselbe Menge von $1/50000$ keinen Einfluß auf die Weinfermente im Wein selbst hat, wohl aber den *Bacillus aceti* darin tötet, in saurer Flüssigkeit jedoch nur seine Entwicklung hemmt, so finden wir in dem Silberfluorid die merkwürdige Eigenschaft, daß es zwar energisch auf die Keime einwirkt und doch auf dieselben Keime fast ohne Einfluß bleibt, wenn sie als Ferment in ihrem Klima wirksam sind.

Ich erkläre, daß diese Mitteilung nur auf Laboratoriumsversuchen beruht, und daß ich noch keine Gelegenheit hatte, die Versuche auf die Großindustrie zu übertragen und dort ihre Resultate festzustellen.

M a t t h i e u : „*Allgemeiner Bericht über die französische Weinbereitung*“.

Der Bericht zeigt, daß die in Frankreich üblichen Verfahren der Weinbereitung auf einer Erfahrung von mehr als 20 Jahrhunderten beruhen, indem man immer die als besser erkannte Methode benutzte. Seit Karl dem Großen und während des ganzen Mittelalters bildeten besonders die Mönche einen wesentlichen Faktor für die Vervollkommenungen, die sich nach allen Seiten fortgepflanzt und den guten Ruf unserer Weine begründet haben; und

noch neuerdings ist es ein Mönch in der Champagne gewesen, von dem die Herstellung der heute so wichtigen Schaumweine stammt.

Die Entdeckung Pasteurs über das Wesen der Gärung hat gestattet, die Cäkufe viel sicherer zu leiten, besonders in den neuen weinbauenden Ländern, die sich nicht auf Überlieferungen stützen können. Die Sterilisation wurde als Konservierungsmittel für Weine bekannt und brachte Licht in die empirischen Methoden der Weinkeller.

Mit dem allgemeinen Fortschritt in der Mechanik wurde auch die Apparatur verbessert, besonders unterstützt durch die großen Weinzentren nach der Reblausnot.

Die wissenschaftlichen Tatsachen, die die Haupterscheinungen der Bereitung und Konservierung der Weine betreffen, haben bald eine önologische Wissenschaft begründet. Untersuchungs- und Versuchslabore, eine Lehranstalt für diese Wissenschaft wurde geschaffen, und heute, wo die Sparsamkeit, die eine preiswerte Gewinnung der gewöhnlichen Weinsorten verlangt, die Meinung im voraus für sich hat, verfolgen klar sehende Leute mit großem Interesse, welche beachtenswerte Rolle die Wissenschaft zu spielen berufen ist bei der besseren Ausnutzung der Traube, des Ausgangskörpers für den Wein.

Sektion VII.

Agrikulturchemie.

Prof. Fruwirth-Hohenheim: „Zur Züchtung von Weizen auf höheren Proteingehalt“.

Nach Verf. kann man auch ohne Analyse die Weizenerner auf Grund ihrer helleren oder dunkleren Färbung auslesen und so höheren Proteingehalt erzielen. Durch Züchtung könnte man dann derartige wertvollere Weizenerarten weiter erhalten.

Giglioli: „Über italienischen Kampfer“.

Kampfer wird bekanntlich jetzt hauptsächlich in Japan gewonnen. Seitdem die japanische Regierung ein Monopol auf den Kampfer gelegt, ist sein Preis, besonders durch die Unruhen der letzten Jahre, auf etwa 500 Lire pro Kilo gestiegen. In Japan werden nur die Wurzeln zur Kampfergewinnung herangezogen. Nach Redner enthalten nun auch die Blätter des Kampferbaumes, worunter allerdings verschiedene Varietäten zu verstehen sind, im Mittel etwa 1% Kampfer. Redner gibt eine einfache Methode zur Bestimmung des Kampfers an und weist darauf hin, daß in fast allen Gegenden Italiens, ausgenommen in der Nähe der Alpen, der Kampferbaum gedeiht. Es wäre daher zu wünschen, daß seine Kultur in Italien gefördert würde, zumal der Kampferbaum wenig Anforderungen an den Boden stellt, gute Erträge liefert und da auch das Holz des Kampferbaumes, das etwa 0,1% Kampfer geringer Qualität enthält, sich zur Möbelfabrikation eignet.

Saverio-Jovino: „Über die Mineralernährung der Weinreben und ihren Widerstand gegen die Phylloxeronose und Chlorose“.

Nach Redner hängt der Widerstand der Reben gegen Phylloxeronose und Chlorose mit ihrer Mineralernährung zusammen. Denn nach Fœx und Millarde beruht die Widerstandsfähigkeit der amerikanischen Reben gegen die Phylloxera auf der

besseren Verholzung der Wurzeln im Vergleich zu den einheimischen Reben. Nach Molisch hängt aber die Verholzung ab von der Anhäufung des sogenannten maskierten Eisens. Ferner tragen Mangansalze zur Verstärkung der mechanischen Gewebe bei. Die amerikanischen, den Kalk vermeidend Reben absorbieren, da die Acidität ihrer Wurzeln durch den Kalk nicht beeinträchtigt wird, eine größere Menge von Mineralnährstoffen, wie Fe, Mn und P aus dem Boden. Durch diese an Fe, Mn und P relativ reiche Ernährung und Gewöhnung, vermögen die amerikanischen Reben der Phylloxera besser zu widerstehen. Ein weiteres Mittel im Kampfe ist die größere Acidität der Wurzel.

Prianischnikow: „Über die Bedingungen, welche die Wirkung von Rohphosphaten beeinflussen“.

Die Wirkung von Phosphaten wird bestimmt vor allem 1. durch die Eigenschaften des Phosphats selbst, 2. durch die Eigenschaften der Pflanze, 3. durch die Eigenschaften des Bodens und 4. durch die Eigenschaften der begleitenden Düngemittel. Das Verhalten der drei ersten Faktoren läßt sich in einem Schema wiedergeben, das in den Berichten des Berliner Kongresses 3, 753 (1903) aufgestellt worden ist. Was nun die Rolle der Faktoren der 4. Gruppe betrifft, d. h. die Wirkung der Nebendüngungen, so kommt eine starke Wirkung den Ammoniumsalzen zu, wenn solche als Stickstoffquellen den Pflanzen dargeboten werden. Als physiologisch saure Salze können sie mit Hilfe der Pflanze auch das Rohphosphat aufschließen. Eine solche Wirkung besitzt aber auch salpetersaures Ammonium. Dieselben Resultate bekommt man in sterilisierten Kulturen, wo bakterielle Tätigkeit ausgeschlossen ist; es ist also keine Folge des Nitrifikationsprozesses. Wenn man bloß das Rohphosphat mit Ammoniumsalzen digeriert, bekommt man nur sehr kleine Mengen P_2O_5 in der Lösung; man muß denken, daß die Pflanze selbst durch den Prozeß der Stickstoffaufnahme (Aufnahme der Base) einen Teil der Säure freilegt, und diese Säure bringt die Phosphorsäure des Rohphosphates zur Lösung. Dadurch, daß man diese Tatsachen übersah, bekam man z. B. für Knochenmehl zu hohe Resultate. So hat Kühn 1896 bei seinen Versuchen mit Knochenmehl $(NH_4)_2SO_4$ eingeführt. Die Resultate waren den mit Superphosphat erhaltenen gleich. Man darf die Phosphate nur bei gleicher Stickstoffquelle vergleichen. Andere Nebendüngungen haben eine deprimierende Wirkung auf Phosphorsäureaufnahme; so ist für Ausnutzung des Rohphosphates und Knochenmehles kohlensaurer Kalk schon in kleinen Gaben schädlich, während Thomasschlacke sowie auch KH_2PO_4 ziemlich große Zusätze von $CaCO_3$ ohne Verminderung der Ernterträge erfahren können. Auch Eisenoxydhydrat wirkt auf Knochenmehl höchst ungünstig. — Jedenfalls ist auf die vier oben erwähnten Faktoren und ihre verschiedenen Wirkungen die Mannigfaltigkeit der in der Praxis beobachteten Resultate zurückzuführen.

Prof. Giuseppe Facetti: „Bodenanalyse und Landwirtschaftskarten in Italien“.

Der Vortragende setzt die Wichtigkeit der Ackerbodenanalysen und landwirtschaftlichen Kar-

ten für Italien auseinander. Er schlägt folgende Resolutionen vor:

Der Kongreß erkennt die ganze Bedeutung der Herstellung von Bodenkarten an, nicht nur in bezug auf die Entwicklung des Ackerbaues, sondern auch zur Vervollständigung und Vertiefung des geologischen Unterrichts in den landwirtschaftlichen Schulen.

Zieht man in Betracht, daß die private Initiative, so lobenswert sie an sich ist, doch der Einheitlichkeit des Arbeitsplanes und der hinreichenden Geldmittel ermangelt, zieht man ferner in Betracht, daß das geologische Institut andere wichtige Aufgaben zu erfüllen hat und daher für die Landwirtschaft nur in bestimmten Richtungen tätig sein kann, so muß man verlangen, daß die Regierung unverzüglich für die Herstellung einer Bodenkarte bei dem Landwirtschaftsministerium eine besondere Abteilung einrichtet, und daß zur Durchführung der Aufgabe sämtliche landwirtschaftliche Untersuchungsstationen herangezogen werden. Diese Stationen und die chemisch-landwirtschaftlichen Laboratorien mögen als vorbereitende Arbeit alle schon ausgeführten Untersuchungen über Bodenarten und ihren Einfluß auf den Ackerbau sammeln. Die Inhaber der Lehrstühle für Geologie an den Landwirtschaftsschulen, die sich bisher wesentlich nur theoretisch betätigt haben, mögen in Zukunft in Wahrheit Professoren der landwirtschaftlichen Geologie werden.

G. Gorini: „Bakteriologische Untersuchungen in Rücksicht auf die Fabrikation des Parmesankäses“.

Im Verfolg früherer Laboratoriumsuntersuchungen über die Verteilung und die Natur der Bakterien im Parmesan- oder trockenen Käsen wurde die Anwendung spezieller Gärungsmittel untersucht, die zur Fabrikation genannten Käses ausgewählt wurden. Die Prüfungen begannen im Jahre 1903 und werden noch jetzt fortgesetzt. Dabei wurde berücksichtigt, daß die im Laboratorium ausgeführten Untersuchungen nicht ohne weiteres zu nutzbringenden Resultaten für die Praxis führen. Wenn man auch noch nicht das letzte Wort über die untersuchten Käse sagen kann, so darf man doch behaupten, daß bei Anwendung von ausgewählten Gärungsmitteln sich eine Besserung in der Zubereitung des Parmesankäses herausstellt. Das von mir angewandte Verfahren beruht auf folgenden zwei Grundsätzen: 1. Hygienische Behandlung der Milch. 2. Verwendung ganz bestimmter Bakterienkulturen, auch in der zur Käsebereitung bestimmten Milch. Die Gärungsmittel werden in der Königlich höheren Landwirtschaftsschule in Mailand zubereitet; die Prüfungen werden in verschiedenen Meiereien ausgeführt. Zu diesem Zweck hat sich mit Unterstützung der Regierung und verschiedener öffentlicher Körperschaften, eine landwirtschaftliche Vereinigung gebildet unter dem Präsidium des Senators Giulio De-Vigoni.

Derselbe: „Über die physiologische Gruppe der säurebildenden Bakterien“.

Unter säurebildenden Bakterien verstehe ich eine Gruppe von Schizomyzeten, die ich im Jahre 1903 entdeckte — zuerst den *B. prodigiosus* —, und die fähig sind, die Milch mit schwach saurer Reaktion zu koagulieren, und zwar bei einem ge-

ringeren Säuregrad, als an sich zur Koagulation nötig wäre. Dies kommt daher, daß die genannten Bakterien in der Milch außer der Säure ein koagulierendes Enzym produzieren, das in mancher Beziehung dem Kälberlab nahestehst, in anderer Hinsicht jedoch von ihm verschieden ist. Außerdem sind die Bakterien imstande, das Koagulum noch zu peptonisieren, immer in saurer Reaktion. Die Bakterien könnte man als Gärungsmittel des Milchaftes und des Kaseins bezeichnen, da sie, wie nachgewiesen, beiden Stoffen anhängen. Sie könnten auch den Namen saure peptonisierende Bakterien tragen. Sie haben eine große Wichtigkeit, sowohl für die Hygiene, als auch für die Milchindustrie.

Rodella: „Die Wichtigkeit der Anaeroben mit besonderer Berücksichtigung auf die Käseindustrie“.

Nachdem der Referent gezeigt hat, daß die Verbreitung der Anaeroben in Wirklichkeit eine weit größere ist, als man bisher annahm, und welcher Technik man sich bei einer genauen Untersuchung auf Anaeroben bedienen muß, zählt er die verschiedenen Klassen auf, welche er in der Milch und ihren Produkten gefunden hat.

Diese können bestehen in:

1. Anaeroben, welche vorwiegend dem Milchzucker anhaften.
2. Anaeroben, welche gleichzeitig dem Kasein und Milchzucker anhaften.
3. Anaeroben, welche dem Kasein anhaften und den Milchsaft unberührt lassen.

Der Referent zeigt von ihm entwickelte Photographien neuerer Arten, die zum Teil schon beschrieben, zum Teil nächstens in Fachzeitschriften veröffentlicht werden.

Auf Grund seiner bakteriologischen Funde in festen Käsen, schlägt Referent folgende Klassifikation vor

Parmesankäse	}	in streng anaerobischer Gärung.
Caciocavallo		
(Schafskäse)		
Provalone		
Spalen		
Asiago		
Emmenthaler	}	in gemischter Gärung
Gruyère		
Fontina		
Edamer		

Der Referent schließt mit dem Vorschlage einer rationalen Bearbeitung der Käse fester Beschaffenheit. Es ist in der Tat bezeichnend für die vom Referenten ausgeführten Untersuchungen, daß die (substanzelle) Umgestaltung sich in den von ihm benannten Käsen in streng anaerobischer Gärung entwickelt, welche von der Klasse von Bakterien, herrührt, die er im Centralbl. f. Bakteriologie 16, (1906)¹) beschrieben hat. Um also den Reifeprozeß der erwähnten Käse zu beschleunigen, um einen unveränderlichen Typus zu haben, und um absolut die Gefahr zu vermeiden, Ausschuß zu erhalten, schlägt der Referent vor:

¹⁾ Vgl. Chem. Centralblatt 1906, I. 1180.

1. Daß man eine Zucht von genannten Anaeroben anlege, indem man sie auf den höchsten Reifegrad mit den angedeuteten Beschaffenheiten bringe.

2. Daß man die Milch auf 100° sterilisiere oder besser, daß man dem Koagulum eine Form gibt, wie man es am passendsten für den lokalen Handel (runde oder längliche Form) hält.

3. Daß man genannte Käseformen in Gefäße lege, worin sich die Zucht, wie unter 1., befindet.

So kommen die Käse wie in eine Salzlake, in welcher sie sich mit der eigenartigen, reifezeugenden Flüssigkeit aufsaugen, so daß ihnen auch der besondere Geschmack und das besondere Aroma zuteil wird. — Auf diese Weise erhält man in kurzer Zeit vorzügliche, reife Käse, und den Prozeß kann man seiner Einfachheit halber als wirklich praktisch bezeichnen, da er eine wirkliche und erfolgreiche Vereinfachung in der Käseindustrie bildet.

Sektion VIII A. und VIII B.

Hygiene

und medizinische Chemie, pharmazeutische Chemie.

3. Sitzung.

Dr. Edmund Buffa: „Untersuchungen über das Blutserum“. (Mitteilung aus dem Laboratorium von Prof. Paternò, Rom.)

Gelegentlich einer Reihe kryoskopischer Bestimmungen des Blutserums und seiner wässrigen Lösungen stieg mir der erste Zweifel an dem wahren Lösungszustand der im Serum enthaltenen Salze auf. Dies bildete die Veranlassung zu meinen nunmehr 4jährigen Versuchen über den Zustand, in welchem sich die verschiedenen Stoffe in dieser Flüssigkeit befinden.

Die außerordentliche Veränderlichkeit des Serums gestattet nicht die Anwendung der gebräuchlichen Isoliermethoden, ohne seine Natur und Beschaffenheit zu ändern. Schließlich führte mich das bloße Ausfrieren zum Ziele. Wenn nämlich das Serum eine wahre Lösung oder eine gewöhnliche kolloidale Lösung war, so mußte ich durch dieses Mittel eine bestimmte Menge Wasser oder vielmehr einen festen Bestandteil erhalten, der viel wasserhaltiger war, als das normale Serum.

Bei der Trennung des Serums vom Blutkuchen wende ich die für eine peinliche aseptische Behandlung notwendigen Vorsichtsmaßregeln an. Hierauf lasse ich einen Teil des Serums partiell ausfrieren, indem ich die Temperatur wenige Grade unter dem Gefrierpunkt des Wassers halte (ca. —5°). Nachdem so etwa die Hälfte des Serums gefroren ist, gieße ich den flüssigen Rest ab und erhalte eine feste, kristallinische, scheinbar homogene Masse.

Am Anfang meiner Untersuchungen habe ich die spezifischen Gewichte des ursprünglichen und des ausgefrorenen Teils bestimmt, und zwar verwendete ich zuerst Arterien-, dann Venenblut. Die folgenden Tabellen enthalten meine wichtigsten Resultate. Ihnen folgen einige Bestimmungen kolloidalen Lösungen nach der gleichen, eben auseinandergesetzten Methode.

Spezifische Gewichte des normalen und des gefrorenen Serums aus Arterienblut.

	Normales Serum	Gefrorenes Serum
Hund	1,0267	1,0267
Hund	1,0252	1,0252
Stier	1,0297	1,0289
Stier	1,0318	1,0318
Kalb	1,0218	1,0214
Kuh	1,0325	1,0325
Kuh	1,0266	1,0266
Ochse	1,0248	1,0247
Ochse	1,0245	1,0240

Spezifische Gewichte des normalen und des gefrorenen Serums aus Venenblut.

	Normales Serum	Gefrorenes Serum
Pferd	1,0224	1,0195
Pferd	1,0268	1,0242
Kuh	1,0261	1,0227
Ochse	1,0314	1,0277
Ochse	1,0273	1,0252

Spezifische Gewichte normaler und gefrorener Gummilösungen.

	Normale Gummilösung	Gefrorene Gummilösung
1,10% Gummi . . .	1,0017	1,0003
5% Gummi und 0,9%ige NaCl-Lösung (sirupartige Konstanz)	1,0313	1,0268

Spezifische Gewichte der normalen und der gefrorenen Lösung von Blutalbumin in 0,9%iger NaCl-Lösung.

	Normale Lösung	Gefrorene Lösung
5% Albumin	1,0210	1,0186

Vom Beginn meiner Versuche an stand ich folgenden wichtigen Resultaten gegenüber:

1. Das Blutserum verhält sich im allgemeinen nicht wie eine gewöhnliche kolloidale Lösung.

2. Das Arterienblut hat dem Venenblut gegenüber ein verschiedenes Verhalten; letztere Tatsache ist von grundlegender Bedeutung.

Auf diese ersteren Versuche ließ ich weitere folgen, welche mir beweisen sollten, daß mit der Verschiedenheit der Dichte auch eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung des Serums Hand in Hand geht, und daß ferner diese Differenzen konstant zwischen dem Arterien- und dem Venenserum auftreten.

Ochsenblut	Spez. Gew.	Fester Rückstand %	Asche %	Chlor %
Arterienblut normal	1,0245	8,5228	0,9317	0,3694
Arterienblut gefroren	1,0240	8,4829	0,9236	0,3620
Venenblut normal ..	1,0273	8,7728	0,9116	0,3628
Venenblut gefroren .	1,0252	8,5905	0,8582	0,3385

Ochsenblut	Protein-Substanz %	Fester Rückstand %	Asche %	Chlor %
Arterienblut normal	8,6382	9,8165	0,8787	0,3200
Arterienblut gefroren	8,6094	9,7365	0,8508	0,3177
Arterienblut normal	7,4440	8,9575	0,9209	0,3520
Arterienblut gefroren	7,4429	8,8732	0,8931	0,3494
Venenblut normal ..	6,7997	8,2565	0,8946	0,3376
Venenblut gefroren .	6,4998	7,9378	0,8207	0,3113

Wir haben hiernach zwei Flüssigkeiten von ähnlicher Zusammensetzung vor uns, die sich so wenig voneinander unterscheiden, daß fast alle Autoren einfach von Blutserum sprechen und zwischen dessen arteriellem und venösem Ursprung keinen Unterschied machen. — Wir können demnach die Eigenschaften, welche wir am Arterienserum entdeckten, nicht der Natur seiner Bestandteile an sich zuschreiben, sondern wir müssen die Ursache in der Art und Weise suchen, wie diese Bestandteile miteinander verbunden sind.

Folgender Versuch zeigt direkt, daß das Serum aus Arterienblut keine wahre Lösung sein kann: Zu 100 ccm des Arterienserums fügen wir 25 ccm Wasser tropfenweise zu, indem wir langsam und beständig rühren. Die ursprüngliche Flüssigkeit ändert sich scheinbar nicht. Betrachten wir nun die nach der gewöhnlichen Methode erhaltenen Analysenresultate:

Ochsenblutserum	Protein-Substanz %	Fester Rückstand %	Asche %	Chlor %
Arterienserum norm.	7,4440	8,9575	0,9209	0,3520
Arterienserum gefr.	7,4429	8,8732	0,8931	0,3494
Arterienserum und 25% H ₂ O normal	5,7703	6,5476	0,6874	0,2671
Dasselbe gefroren ..	5,4429	6,0663	0,5901	0,2286

Das Zufügen von Wasser zu Serum hat seine Eigenschaften vollständig geändert und hat ihm, sogar in übertriebenem Maße, die Eigenschaften des Venenblutserums erteilt. Es ist zu beachten, daß die Verdünnung auf wahre Lösungen gerade den entgegengesetzten Einfluß hat. Man kann einwenden, daß die Veränderung infolge der Verdünnung des Serums von einer Verminderung der Viskosität herrührt. Wir fügen deshalb zu 100 ccm Arterienserum 0,5 g kristallisiertes Kochsalz (welches nach den Versuchen von P a n o die Viskosität des Serums nicht ändert) und verfahren wie in den vorhergehenden Fällen.

Ochsenblutserum	Fester Rückstand %	Asche %	Chlor %
Arterienserum normal ..	8,9575	0,9209	0,3520
Arterienserum gefroren ..	8,8732	0,8931	0,3494
Arterienserum und 0,5 g % NaCl normal .. .	9,5295	1,6252	0,7798
Dasselbe gefroren .. .	9,3827	1,5668	0,7589

Wir können also in der Viskosität nicht die Ursache der beobachteten Erscheinungen suchen. An Stelle weiterer zahlreicher Versuche gebe ich nur noch folgende Schlußfolgerungen :

1. Das Blutserum kann nicht als eine gewöhnliche kolloidale Lösung und noch weniger als eine wahre Lösung angesehen werden.

2. Das Arterienserum unterscheidet sich in seiner feineren Konstitution vom Venenserum, welches sich in seinem Eigenschaften den gewöhnlichen kolloidalen Lösungen nähert.

3. Wir können das Arterienbluts serum als eine Flüssigkeit betrachten, die nur aus den kolloidalen Teilchen ohne Suspensionsflüssigkeit zusammengesetzt ist, so daß alle am Aufbau beteiligten Bestandteile mit einander verbunden sind, daß also keiner, außer den Fettstoffen frei ist.

4. In dem Venenserum finden wir eine gewisse Menge freier Bestandteile.

5. Diese neue Betrachtungsweise der feineren Beschaffenheit des Serums ändert einige Theorien der Physiologie von Grund auf, so die Absorptions- und Eliminationstheorie, die Eiweißtheorie usw.

Eine weitere Reihe schon begonnener Versuche wird mich in den Stand setzen, zu den eben angeführten Resultaten neue Beiträge zu liefern.

Meillère-Paris: „Inosurie. Erforschung und Charakterisation des Inosites.“ (Mitgeteilt in der Sitzung von Bourquelot).

Die Methode, die gewöhnlich bei der Isolierung des Inosites verwendet wird, d. h. die fraktionierte Fällung der Flüssigkeit mit Bleiacetat oder ammoniakalchem, basischem Bleiacetat, führt selten zu guten Resultaten, wenn man zusammengesetzte Flüssigkeiten, wie es der Harn ist, oder Extraktionen vegetabilischer oder animalischer Gewebe anwendet. Es ist ratsam, die fraktionierte Fällung sehr weit zu treiben, damit nicht das Produkt mit den ersten Abläuterungen weggespült werde oder in den letzten Mutterlaugen bleibe. Daher ist es gut, wenn die Flüssigkeit bei Gegenwart eines Überschusses von Essigsäure und dann erst in neutralem Zustande mit essigsaurem Blei behandelt wird. Nachdem man dies Reagens genügend lange hat einwirken lassen, nehme man basisches Bleiacetat und darauf ammoniakalisches, basisches Bleiacetat. Nur die so ausgeführte Fällung, in gewissen Fällen unter Erwärmung, gestattet, den Inosit zu trennen von anderen Zuckern, Glucosiden und Pflanzen säuren, die sich gewöhnlich neben ihm in den untersuchten Flüssigkeiten vorfinden.

Wenn man den Inosit isoliert hat, kann man ihn charakterisieren dadurch, daß man nach ein-

ander Quecksilbernitrat und Strontiumacetat auf die Probe einwirken läßt, wie es der Redner angiebt.

Faßt man diese verschiedenen Bemerkungen zusammen, so kann man feststellen, daß der Inosit sehr verbreitet ist in beiden organischen Reichen, und daß er wahrscheinlich eine sehr wichtige Rolle im Stoffwechsel spielt.

Derselbe: „*Bericht über Harnreaktionen.*“ (Mitgeteilt in der Sitzung von Bourquelot).

Das Studium der Harnausscheidungen kann nur dann auf vernünftige Art betrieben werden, wenn der Aufzählung der gewonnenen Analysenresultate eine genaue Beschreibung vorausgeht des Alters, des Geschlechtes, der Statur, des Gewichtes, des Muskelbaues, der Leibesbeschaffenheit, des Fettgewebes, die alle für einen Menschen charakteristisch sind — wie es Prof. Bouchard gezeigt hat —, um den normalen Wert der Ausscheidungen eines nach bestimmter Diät lebenden Individuums beeinflussen zu können. Der Aufschluß, den man erhält über Diät und über Heilmittel ebenso wie der allgemeinen Lebensweise des Patienten, vervollständigen das, was zur vorläufigen Beschreibung nötig ist. Mit Hilfe dieser Angaben kann der Arzt wertvolle Schlüsse ziehen aus der Analyse des Harnes, während er ohne sie seine Untersuchung auf die Feststellung der qualitativen Ergebnisse beschränken muß.

Der Redner schlägt vor, Harnreaktionen zu bestimmen (mit Permanganat, Brom, Jod, Säureprüfung usw.), Reaktionen, die denen analog sind, die die Analytiker bei der Analyse unmittelbar zusammengesetzter Grundstoffe (Fette und Öle) erhalten, ohne dabei nach einer speziellen Bestimmungsmethode irgend eines Elementes zu suchen, eine stets hypothetische und sehr bestreitbare Bestimmung. Er rät die Annahme einer Ureohypobromreaktion, bei der man den Harnstoff aus dem verbrauchten Natriumhypobromid berechnet. Diese Methode ist leicht ausführbar und man kann auf sie alle anderen Bestimmungen beziehen, vorausgesetzt, daß man sich bei Berichten über Harn nach ein und derselben Norm richtet.

Der Vortragende bittet den Kongreß zu entscheiden, ob man übereinkommen soll, alle Ausscheidungen auf 100 Gewichtsteile Harnstoff zu beziehen, oder ob man besser eine andere Grundlage annehmen soll, beispielsweise den Gesamtstickstoff oder den Trockenrückstand.

Bourquelot - Paris: „*Die Verwendung der Enzyme bei Laboratoriumsuntersuchungen.*“

Im Gummi arabicum und im Saft von Russula delica, einer in der Nähe von Paris im August bis Oktober häufig vorkommenden Champignonart, finden sich oxydierende Fermente, die in geeigneter Weise dargestellt und konserviert als Reagens auf mancherlei Substanzen dienen können. So erhält man bei seiner Verwendung die charakteristischen Farbenreaktionen des Phenols, die drei Kresole, des α - und β -Naphthols. Morphinchlorhydrat geht unter seiner Einwirkung in Oxymorphin über, und verschiedene Leukobasen werden zu den entsprechenden Farbstoffen oxydiert. Die beiden Enzyme unterscheiden sich charakteristisch durch ihre Einwirkung auf Tyrosin und andere Fermente. Nur unter der Einwirkung des Champignonferments wer-

den tyrosinhaltige Substanzen schwarz. Diese Beobachtung führte Bourquelot dazu, in Früchten, die sich bei der Reifung schwärzen, nach Tyrosin zu forschen. Es gelang ihm, dasselbe in den Sauernbohnen aufzufinden. Dasselbe Reagens erlaubt auch eine Unterscheidung der in dem Handel vorkommenden Peptone, insofern sie mittels Pepsin oder durch Hydrolyse dargestellt sind.

Prof. Pasquale-Malerba: „*Über den Stoffwechsel des Phosphors im Gehirn.*“ (Mitteilung aus dem physiologischen Institut der Universität Neapel.)

Verf. hofft, das Problem dadurch aufzuklären zu können, daß er die lösliche Phosphorsubstanz des Arterien- und Venenblutes mit Alkohol und Äther extrahiert, obwohl er sich der Fehler bewußt ist, die dieser Methode noch anhafteten.

Das angewandte chemische Verfahren besteht kurz in folgendem: Das Blut wird in Erlenmeyerkolben gesammelt, mit 85%igem Alkohol geschüttelt und filtriert. Der Rückstand wird in 85%igem Alkohol aufgenommen und auf 45° erhitzt. Weiterhin wird er mit Sand versetzt, mit Alkohol und Äther und schließlich mit Äther allein behandelt. Die vereinigten alkoholisch-ätherischen Lösungen werden eingedampft, calciniert, und im Rückstand wird der Phosphor nach der gewöhnlichen Methode mit phosphorsaurem Magnesium bestimmt.

Der Tierversuch wurde folgendermaßen ausgeführt. Von einem durch grausame und schmerzhafte Reizmittel gequälten Hunde wurde am Hals das dem Gehirn zuströmende Arterienblut, sowie das zurückkehrende Venenblut gesammelt und auf die angegebene Weise untersucht.

Das Resultat der Untersuchung bestand darin, daß im Venenblut und im Arterienblut wider Erwarten gleiche Mengen Phosphor gefunden wurden. (Im Durchschnitt 0,5045% bei einem Minimalgehalt von 0,4900% und einem Maximalgehalt 0,5191% bei 8 Experimenten, berechnet auf $P_2O_7Mg_2$). Da nach den gewöhnlichen Voraussetzungen mit dem starken Nervenreiz eine Zerstörung der phosphorhaltigen Moleküle stattfindet, war ein größerer Phosphorgehalt im Venenblut zu erwarten. Die unerwartete Tatsache wird damit erklärt, daß das zuströmende Arterienblut das gestörte Gleichgewicht sehr schnell wieder herstellt, oder daß vielleicht überhaupt keine nennenswerte Zerstörung der phosphorhaltigen Moleküle auf eine starke schmerzhafte Reizung folgt.

Es ist dabei noch zu bedenken, daß das Gehirn auch bei Hunger und erschöpfenden Krankheiten — im Vergleich zu anderen Organen — seine Tätigkeit bis zuletzt in sehr ausgesprochener Weise beibehält. Ebenso ist es klar, daß der Gehalt des Blutes an alkohol- und ätherlöslichen Substanzen und somit auch an Phosphor, der an die Fettstoffe gebunden ist, größer ist, als gewöhnlich angenommen wird.

4. Sitzung.

Präsident Prof. Morpurgo - Triest.

Albertoni - Bologna spricht: „*Über die therapeutische Wirksamkeit einiger Cersalze.*“

Vortragender hat unter den Cersalzen Körper von konstanter Zusammensetzung gefunden, deren

Wirkung der des Calcium- und Magnesiumsuperoxyds ähnlich ist. Sie entwickeln in Gegenwart von organischen Substanzen Sauerstoff und wirken zerstörend auf Bakterien. Die Versuche, die bis jetzt in der Wundbehandlung mit den Substanzen gemacht worden sind, haben gute Resultate ergeben.

P e s c i - Parma teilt eine analytische Untersuchung: „Über den Schlamm der Thermen von Bormio“ mit.

Er enthält viel Schwefel, Spuren von Selen und verschiedene Mineralsalze und organische Substanzen, darunter Zellulose, Proteine und Pentosen.

S o a v e - Turin referiert: „Über den Stickstoff der Hexonbasen in den Muskeln“.

Nach seinen Untersuchungen ist ein Teil des Gesamtstickstoffs in den Muskeln in Gestalt von Hexonbasen, die nicht an das Eiweißmolekül gebunden sind, vorhanden.

Eine Abhandlung von Beccari - Bologna, von A l b e r t o n i referiert, hat: „Die Bestimmung des Ammoniaks in tierischen Flüssigkeiten“ zum Gegenstand.

Der Verf. empfiehlt darin, das Blut bei der Bestimmung tropfenweise in den Destillationskolben gelangen zu lassen, und nicht mit der gesamten Menge zu operieren.

T o g n o l i - Modena berichtet: „Über eine Gruppe von arsenhaltigen Eisenquellen“.

Diese finden sich in einigen Goldminen des Valle Anzasca und können therapeutisch verwendet werden, da sie beträchtliche Mengen von Eisen, Mangan und Arsen enthalten.

L a n g e r b e r g teilt im Namen von H. R o t h s c h i l d - Paris eine Reihe von Versuchen mit „Formolmilch“ mit, die nachzuweisen suchen, daß die mit Formaldehyd versetzte Milch Verdauungsbeschwerden verursacht.

5. Sitzung.

Präsident Prof. R i e g l e r - Jassy.

P a t e i n - Paris: „Bestimmung der Laktose in der Milch“.

Der Vortragende gibt eine Gleichung an, mit deren Hilfe sich die Irrtümer vermeiden lassen bei der Bestimmung der Laktose, die durch die Gegenwart von Fetten und Eiweißen entstehen.

D e r s e l b e gibt einen „Beitrag zum Studium der Eiweißkörper des Urins und des Blutsersums“.

Der Vortragende beschreibt eine Methode, mit Hilfe von Essigsäure die Globuline in zwei Teile, einen durch das Reagens fällbaren und einen löslichen, zu zerlegen und die beiden Fraktionen zu bestimmen. Außerdem hat der Vortragende die Einwirkung verschiedener Temperaturen auf das Bluts serum studiert und dadurch verschiedene Eiweißkörper isolieren können.

P o r c h e r - Lyon: „Über den Nachweis kleiner Quantitäten Glukose im Urin“.

Der Vortragende empfiehlt, bei dem Nachweis der Glukose zuerst den Harnstoff zu entfernen, da dieser das Phenylglukosazon in Lösung hält. Auch muß man einen Überschuß von Phenylhydrazin vermeiden.

V i v i e n - St. Quentin: „Die Rolle des Zukkers und der Phosphorsäure bei der Ernährung von Diabetikern und bei Albuminurie.“

Der Vortragende, der nicht Mediziner ist, hat gefunden, daß in einigen Fällen von Albuminurie, die in seiner Familie und in seinem Bekanntenkreis vorkamen, das Eiweiß nach einiger Zeit aus dem Urin verschwand, wenn die Kranken Natriumphosphat ihrer Nahrung zusetzten. Ähnliche Beobachtungen machte er bei Diabetikern, denen er im strikten Gegensatz zu der sonstigen Behandlung der Diabetes reichliche Mengen Zucker zu essen gab.

G o s i o - Rom: „Biochemische Erkennungsmittel für das Vorhandensein von Mikroben.“

Redner empfiehlt das tellurige saure Kalium, um viele therapeutische Produkte auf ihre Sterilität zu prüfen. Eine Spur des Reagens, der bakterienhaltigen Flüssigkeit zugesetzt, erzeugt einen schwarzen Niederschlag. Die Methode ist besonders brauchbar zur Untersuchung der Sera.

P o l l a c c i - Pavia: „Kurze Mitteilung über die Alkalität des Intestinalsaftes“, in dem er kohlensaures Ammonium fand.

A r e n a - Neapel: „Über den gegenwärtigen Wert der Diazoreaktion“.

Redner ist der Ansicht, daß die Diazoreaktion ein gutes Diagnostikum bei Tuberkulose und bei einfacher und tuberkulöser Meningitis ist.

G a s p a r i n i - Rom: „Über eine neue Methode, organische Substanzen bei toxikologischen Analysen zu zerstören“.

Redner erläutert an Hand eines von ihm konstruierten Apparates sein Verfahren, mit Hilfe von Salpetersäure und des elektrischen Stromes organische Substanzen zu zerstören.

6. Sitzung.

Präsident Prof. P o l l a c c i - Pavia.

E. R i e g l e r - Jassy: „Die Refraktometrie des Harns im Dienste der Medizin“.

Die Refraktometrie des Harns hat als Aufgabe das Studium der gelösten Körper im Harne auf refraktometrischem Wege. Es ist festgestellt, daß, wenn die Menge eines Körpers zu verschiedenen Volumina durch Wasser gelöst wird, so bleibt die Partialrefraktion des Wassers unveränderlich, und die Änderung der Refraktion wird nur durch den gelösten Körper bedingt. Indem der Brechungs-exponent einer Lösung sich mit der Temperatur ändert, ist es für unsere Zwecke am einfachsten in der Art zu verfahren, daß man bei der Versuchstemperatur zuerst den Brechungsindex der betreffenden Lösung, resp. des Harns, und gleich darauf, bei derselben Temperatur, den Brechungsindex des destillierten Wassers bestimmt. Für klinische Zwecke ist das von der Firma Zeiß konstruierte Eintauchrefraktometer das geeignetste; es besteht dasselbe aus einem Prisma mit einem brechenden Winkel von 63° ; das Prisma ist mit einem Fernrohr verbunden, welches mit einer Skala und Mikrometerschraube versehen ist; schließlich ein Kompen-sator, der mittels eines Ringes um die Achse des Fernrohres gedreht werden kann. Die Messungsmethode gründet sich auf die Beobachtung der Totalreflexion in dem Fernrohre. Um den Brechungsindex zu bestimmen, wird der Harn in ein kleines

Becherglas gebracht und das Prisma des senkrecht gehaltenen Refraktometers darin eingetaucht. Die Grenzlinie, die den oberen helleren Teil des Gesichtsfeldes von dem unteren dunklen Teile trennt, ist gewöhnlich ein farbiger Saum, der zu einer scharfen Ablesung nicht geeignet ist. Man dreht nun den Kompensator an dem geriefelten Ringe, welcher am Körper des Fernrohres angebracht ist, bis der farbige Saum als eine scharfe, farblose Trennungslinie zwischen hell und dunkel erscheint. Die Lage dieser scharfen Grenze wird an der Skala direkt abgelesen und notiert. Zur Ermittlung der Zehntelskalenteile verschiebt man die Skala mittels der am Okulare angebrachten Mikrometerschraube, gegen die Grenzlinie, bis der soeben notierte Skalen teil sich mit der Grenzlinie deckt. Der Index der Mikrometertrommel zeigt die Zehntelskalenteile an, die zu den Ganzen hinzuzufügen sind. Auf die absolut genaue Justierung des Refraktometers kommt es für unsere Zwecke nicht an, indem wir uns der Differenz der Refraktometeranzeigen nicht bedienen werden. Jedem Instrument wird eine Tabelle beigegeben, mittels welcher die Angaben der Okularskala in die betreffenden Brechungsindizes umgerechnet werden. Um aber jede Umrechnung zu vermeiden, habe ich an Stelle der Brechungsindizes die Skalenteile des Eintauchrefraktometers direkt verwertet. Die Skalenteile der Lösung, resp. des Harns, werden wir immer mit N, diejenige des destillierten Wassers bei derselben Temperatur mit n bezeichnen und (N-n) die Refraktometerdifferenz nennen.

I. Die Refraktometerdifferenz (N-n) ist proportional dem Gewichte der im Harn gelösten Körper. — In der Tat ist die Summe der gelösten Körper in 1 ccm Harn = (N-n) × 0,0024; ist das Volumen des 24stündigen Harns = V, so ist die Menge der gelösten Körper = (N-n) × 0,0024 × V.

II. Das spezifische Gewicht des Harns kann aus der Refraktometerdifferenz berechnet werden; in der Tat findet man, daß das spezifische Gewicht;

$$S = \frac{(N-n)}{1000} + 1 .$$

$$N = 28,6$$

Z. B. $\frac{n=15,2}{(N-n)=13,4}$ spez. Gew. = 1,0134 .

III. Aus der Refraktometerdifferenz (N-n) läßt sich der Gefrierpunkt (Δ) eines normalen Harns berechnen. Aus einer großen Zahl von Bestimmungen folgt, daß $\Delta = (N-n) \times 0,075$.

IV. Das mittlere Molekulargewicht der im Harn gelösten Körper (M) findet man nach der Gleichung:

$$M = \frac{P \times K}{A} ,$$

in welcher P die Menge des in 100 ccm Wasser gelösten Körpers und A der experimentell ermittelte Gefrierpunkt der Lösung bedeutet; K ist die so-

genannte molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers und = -18,5.

Nun kann man aber die Menge P der in 100 ccm Harn gelösten Körper nach der Formel:

$$P = (N-n) \times 0,24 \text{ berechnen.}$$

$$\text{Demnach: } M = \frac{(N-n) \times 0,24 \times 18,5}{A}$$

$$\text{oder: } M = \frac{(N-n) \times 4,44}{A} .$$

Man findet demnach das mittlere Molekulargewicht der im Harn gelösten Körper, indem man die Refraktometerdifferenz (N-n) mit dem konstanten Faktor 4,44 multipliziert und das Produkt durch A dividiert. — Aus vielen Versuchen folgt, daß das mittlere Molekulargewicht der im Harn gelösten Körper = 60 beträgt, falls derselbe keinen Zucker oder kein Albumin enthält.

V. Nun aber haben wir für normale Härne gefunden, daß man den Gefrierpunkt derselben aus der Refraktometerdifferenz berechnen kann: $A' = (N-n) \times 0,075$. Dieser aus der Refraktometerdifferenz berechnete Gefrierpunkt (welchen wir immer mit A' bezeichnen werden) stimmt bei normalen Härnen mit dem experimentell ermittelten Gefrierpunkt (A) so ziemlich überein. — Enthält aber der Harn Traubenzucker, so stimmen die beiden Gefrierpunkte A' und A nicht mehr überein. In der Tat finden wir für eine 1%ige Traubenzuckerlösung (N-n) = 3,7 Skalenteile, folglich $A' = 3,7 \times 0,075 = 0,277$. Experimentell ist aber die Gefrierpunktserniedrigung für 1%ige Traubenzuckerlösung:

$$A = \frac{18,5}{1,80} = 0,103 .$$

Demnach $0,277 - 0,103 = 0,174$ die Differenz der beiden Werte A' und A für eine 1%ige Zuckerlösung.

Man kann demnach den Zuckergehalt eines Harns bestimmen, indem man zuerst den Wert von A' aus der Refraktometerdifferenz berechnet, als dann experimentell (mit Beckmanns Gefrierapparat) den Wert A ermittelt und die Differenz A' - A durch 0,174 dividiert, so daß:

$$\frac{A' - A}{0,174} = \% \text{ Zucker} .$$

Z. B. Ein Zuckerharn ergab für (N-n) = 39,7; demnach $A' = 39,7 \times 0,075 = -2,98$. Experimentell ergab derselbe Harn:

$$A = -1,50 .$$

$$\frac{A' - A}{0,174} = \frac{-2,98 - (-1,50)}{0,174} = 8,5\% \text{ Zucker} .$$

VI. Man kann approximativ den Zuckergehalt eines Harns indirekt aus der Refraktometerdifferenz in der Art bestimmen, daß man von dem Werte $(N-n) \times 0,24$ das doppelte Gewicht Harnstoff abzieht, welches in 100 ccm enthalten ist. In der Tat ist das Produkt $(N-n) \times 0,24$ die Summe aller in 100 ccm Harn gelösten Körper; andererseits weiß man, daß die Summe der Körper, welche in einem bestimmten Volumen Harn gelöst sind, ungefähr

doppelt so groß ist, als die Menge Harnstoff, welche in demselben Volumen Harn enthalten ist. Die Differenz der beiden Werte muß demnach dem eventuell vorhandenen Zucker entsprechen.

$$\begin{aligned} N &= 47,8 \\ n &= 14,5 \\ (N-n) &= 33,3; \quad 33,3 \times 0,24 = 7,99. \end{aligned}$$

Harnstoff in 100 ccm = 1,02;

$$\text{demnach } 1,02 \times 2 = 2,04$$

Zucker = 5,95.

Wiernik - Halle: „Ist ein Ersatz der Bleiweißfarben durch geeignete ungiftige und unschädliche Farben erstrebenswert und möglich?“

Redner erläutert an Hand von statistischem Material die Gefahren der Bleiweißfarben und schlägt vor, eine Kommission zur Untersuchung der von ihm aufgeworfenen Frage einzusetzen.

Adam-Gand: „Vergleichende Studie über die Vorgänge bei der Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd mit Hilfe von Jodsäure“.

Der Vortragende weist auf die Notwendigkeit hin, bei der Kohlenoxydbestimmung bei 150° zu arbeiten. Er hält es sehr richtig, daß die Gerichtschemiker in ihren Berichten die Temperatur angeben, bei der sie gearbeitet haben.

Panzar-Wien: „Über den forensischen Nachweis neuer Arzneimittel“.

Referent schlägt vor, nach einer Reihe von neuen Arzneimitteln, wie Aspirin, Antipyrin, Trional Veronal, in demselben Anteil der Leichenteile zu forschen, in dem man nach den Alkaloiden gesucht hat. Seine Methode zur Aufsuchung der Alkalioide ist die von Stas-Otto. Zum Beleg teilt Referent einige Fälle seiner Praxis mit, in der sich seine Methode bewährt hat.

Luzzato-Sassari: „Ernährungsversuche mit halogenierten Fetten“.

Die Untersuchungen über den Stoffwechsel bei Tieren, die mit bromierten Fetten ernährt wurden, haben ergeben, daß bei den Tieren eine beträchtliche Fettanreicherung stattfindet.

derselbe: „Der hindernde Einfluß von Kolloiden auf die Bildung von amorphen Niederschlägen“.

Die Bedeutung der Untersuchung vom wissenschaftlichen und praktischen Gesichtspunkte liegt darin, daß durch sie erläutert wird, wie im menschlichen Organismus Substanzen zirkulieren können, welche in wässriger Lösung ausfallen. Die Untersuchungen erstreckten sich auf Salze des Eisens, Silbers, Quecksilbers, Kalks und Baryums.

Sektion VIII C.

gemeinsame Sitzung mit S. VI B, (Gärungsgewerbe.)

Nahrungsmittelchemie.

Vorsitzender: Prof. Pucci - Neapel.

Prof. E. Beckmann - Leipzig: „Physikalisch-chemisches aus der Nahrungsmitteluntersuchung“.

Der Verf. hat mit Danckwirtt eine neue Methode zur Beurteilung von Gewürzen und verwandten Stoffen ausgearbeitet. Die Methode beruht darauf, daß das Untersuchungsobjekt mit einem passenden Lösungsmittel extrahiert wird. Durch

die Bestimmung der Siedepunktserhöhung resp. Gefrierpunktserniedrigung kann man auf die Menge der in Lösung gegangenen Substanz schließen.

Speziell zur Untersuchung der Gewürze hat sich die Gefriermethode und als Lösungsmittel das Äthylenbromid am besten bewährt. 5 g Gewürz mit 30 g Äthylenbromid zusammengebracht, ergaben folgende Erniedrigungen:

Gewürz	Erniedrigung
Anis	0,8
Macis (Banda)	2,46
Nelken (trocken)	2,18
Nelken (feucht)	2,24
Pfeffer (weiß)	0,87
Senf (schwarz)	0,58

Feuchte Gewürze zeigten eine größere Erniedrigung als vollkommen trockene (bei Nelken 0,06° Unterschied), woraus hervorgeht, daß der Wassergehalt einen zwar kleinen, aber immerhin zu berücksichtigenden Einfluß hat. Wenn man den Gehalt an flüchtigen Bestandteilen allein beurteilen will (ätherische Öle), verjagt man diese durch Erwärmung und wiederholt die Bestimmung. Die Differenz der erhaltenen Erniedrigungen entspricht dann der Menge der flüchtigen Stoffe.

Als weiteres Untersuchungsobjekt eignen sich die aromatischen Wässer. Bei diesen ist aber zu berücksichtigen, daß ein Alkoholgehalt durch Schütteln der Äthylenbromidlösung mit Wasser entfernt werden muß, und von den erhaltenen Erniedrigungen die Maximalerniedrigung abzuziehen ist, die Wasser in Äthylenbromid hervorbringt.

Das Fett der Milch ließ sich (nach Versuchen mit Luccius) ebenfalls am besten mit Äthylenbromid extrahieren, nachdem die Eiweißsubstanzen in bekannter Weise durch konz. HCl oder konz. H_2SO_4 zerstört worden waren. Unter Annahme des mittleren Molekulargewichts 760,3 konnte das Milchfett so in befriedigender Übereinstimmung mit anderen Methoden bestimmt werden. (Eine Konkurrenz mit den einfachen, jetzt üblichen Milchfettbestimmungsmethoden beabsichtigt der Verf. hierbei nicht. Dagegen dürfte sich das Verfahren zur Bestimmung von Fett in Käse, Gebäck usw. empfehlen.)

Schließlich werden noch Versuche mit Kakao erwähnt, der mit Benzol extrahiert wurde. Die Gefrierpunktserniedrigungen sind den angewandten Mengen proportional, und nachdem der Depressionswert des reinen Kakaoöles festgestellt ist, gelingt es, gut stimmende Fettanalysen des Kakao auszuführen.

Passerini-Scandici teilt auszugweise den Inhalt der von ihm vorgelegten beiden Referate mit: „Über die Ursachen der Aldehydbildung im Wein und über die davon in toskanischen Weinen vorkommende Menge“ und: „Über einige Weine, die einen hohen Alkoholgehalt besitzen“.

Funer - Livorno hat zusammen mit Roselli interessante Untersuchungen: „Über die organischen Verbindungen des Phosphors im Wein“ angestellt.

Es handelt sich hierbei hauptsächlich darum, das in letzter Zeit vielbesprochene Lecithin zu isolieren. Die Referenten haben die verschiedensten Methoden angewendet, konnten jedoch Lecithin nur

in der Traube, nicht aber im Wein nachweisen. Es mag dies auch daran liegen, daß die bisher bekannten analytischen Methoden nicht ausreichen. Die Referenten scheinen jedoch der Ansicht zuzuneigen, daß das Lecithin sich im Wein zu einer anderen Phosphorverbindung umbilde.

B o s c o - Rom hat im Auftrage der italienischen Regierung eingehende Studien: „Über die Zusammensetzung der griechischen und türkischen Weine“ zu machen gehabt.

Es kam darauf an, gewisse anorganische Stoffe zu isolieren. Zu diesem Zwecke konstruierten die Referenten einen Apparat, den B o s c o vorlegt, mit dem die organischen Stoffe durch die Einwirkung des elektrischen Stromes zerstört werden können.

C a r l e t t i - Specia spricht: „Über die Bestimmung der Mineralsäuren in Gegenwart von Essigsäure“.

L. M a t h i e u , Direktor der Untersuchungsstation für Burgunderweine zu Beaune (Côte-d'Or) : 1. „Vergleichende Studie der Bestimmungen der schwefligen Säure in den Weinen“.

Die Genauigkeit der Methoden zur Bestimmung der schwefligen Säure in den Weinen ist von immer wachsender Wichtigkeit zu einer Zeit, wo durch die Gesetzgebungen der Gesamtgehalt und der Gehalt an freier schwefliger Säure begrenzt ist.

Referent hat die am meisten angewandten Verfahren auf ihre Genauigkeit hin untersucht und mit den exakten Methoden verglichen. Die Arbeit lehrt, daß gewisse Methoden Fehler verursachen, auf Grund deren man einen Wein als vorschriftswidrig bezeichnen könnte, während er noch sehr wohl erlaubt ist. Der Verf. empfiehlt den Sachverständigen die Methode von H a a s für die Gesamtmenge an SO₂ und die modifizierte für das freie SO₂. — Die Fachchemiker werden diese kritische Arbeit mit viel Interesse lesen.

2. „Über das Verhältnis zwischen Alkohol und Glycerin“.

Das Verhältnis zwischen Alkohol und Glycerin ist oft genug benutzt worden, um die Resultate der Weinanalysen zu deuten bezüglich gewisser Eigenchaften, besonders für das Alkoholisieren und Scheelisieren; es ist demnach wichtig, die Veränderungen zu kennen, die dieses Verhältnis unter dem Einfluß natürlicher Gründe erfahren kann.

P a s t e u r vermutete anfangs, daß das Glycerin gleichzeitig mit dem Alkohol, der Kohlensäure und den anderen Bestandteilen bei der Spaltung des Zuckermoleküls entstehe; daraus leitete man eine gewisse Beständigkeit des Verhältnisses zwischen Alkohol und Glycerin ab. Nun haben aber die Glycerinanalysen zahlreicher Weine gezeigt, daß das Verhältnis veränderlich ist und innerhalb gewisser Grenzen beträchtlich schwankt.

Verf. fügt hinzu, daß man auch noch gewisse Krankheiten berücksichtigen müsse. Besonders bezeichnet er gewisse Bakterien als solche, die den Glyceringehalt der fertigen Weine beträchtlich vermindern. Er schließt noch an, daß die Berücksichtigung des Verhältnisses zwischen Alkohol und Glycerin nur dann Wert hat, wenn man es vergleicht mit dem von Originalweinen desselben Bodens und Jahres, die unter denselben Bedingungen hergestellt und konserviert worden sind;

die Analysen der Originalweine müßten nach genaueren, oder wenigstens annähernd genaueren, Methoden ausgeführt worden sein.

M a s t b a u m - Lissabon legt zwei Arbeiten von F e r r a r e d e S i l v a vor.

M e n u n i - Asti spricht: „Über die in piemontesischen Weinen in organischen Verbindungen vorkommenden Phosphormengen.“

Er berührt hierbei auch die Frage des Salpetersäurenachweises.

V e t e r e - Neapel verlangt in seinem Referat: „Über die Interpretation Analysenmethode bei der Beurteilung der Echtheit des Weines“ die Prohibition der gegipsten Weine.

Die Sektion konnte sich mit Rücksicht auf die voraussichtliche Undurchführbarkeit des Verbotes in den südlichen Weinbaugebieten nicht zur Annahme der strengen Maßregel entschließen.

Es wird noch eine Reihe von Resolutionen beantragt, darunter eine von P a s t t i auf P i u t t i s warme Befürwortung angenommen wird. Es wird darin verlangt, daß international einheitliche Grundsätze für die chemische Beurteilung der Nahrungs- und Genußmittel festgesetzt werden mögen.

P i u t t i und Z e c c h i n i danken den Mitgliedern für die eifrige Arbeit. M a s t b a u m dankt dem Präsidenten im Namen der Sektion.

D r. G. M e i l l è r e , Leiter der chemischen Arbeiten an der „Académie de médecine“, Oberapotheke am „Hospital Necker“ in Paris.

1. „Über die Analyse der Milch“.

Die Milch kann betrachtet werden als Emulsion eines Fettes, der B u t t e r , in einer Art M i l c h - p l a s m a , das denselben osmotischen Druck zeigt, wie das Blutplasma des die Milch produzierenden Tieres. Von diesen zwei Bestandteilen, der Butter und dem Laktoplasma, hat nur der zweite eine gewisse Beständigkeit. Diese beruht vielmehr auf physikalischen als auf chemischen Eigenschaften. Es scheint in der Tat, als ob unter dem Einfluß eines physiologischen Gesetzes die Veränderungen in der Beständigkeit gewisser Bestandteile auch ausgleichende Veränderung anderer Bestandteile nach sich ziehen in einem Sinne, der die verhältnismäßige Beständigkeit der physikalischen Eigenschaften sichert.

Während das Milchplasma merklich unverändert bleibt, schwankt die Butter in ziemlich beträchtlichen Grenzen. Man hat also mit Unrecht die Gewichtsbestimmung der Butter als Zeichen der Reinheit einer Milch allgemein angenommen. Die Verwendung dieser Eigenschaft für analytische Zwecke — der veränderlichsten von allen — erklärt sich einzig und allein aus der Leichtigkeit der Bestimmung und aus dem ökonomischen Wert des bestimmten Produktes, der viel größer ist als der der anderen Bestandteile. Man kann also sagen, daß die Analyse logischerweise in zwei Operationen zerfällt, die Gewichtsbestimmung der Butter und die Untersuchung des Milchplasmas.

Was die Gewichtsbestimmung der Milch betrifft, so verlangt der Redner die äußerste Bequemlichkeit und Genauigkeit, wie bei dem V e r f a h r e n v o n A d a m , das in den Hospitälern von Paris angewandt wird, ein Verfahren, das gerade den Vorteil

hat, die Milch in seine zwei Bestandteile (Butter- und Milchplasma) zu scheiden. Das Verfahren hat einige Veränderungen erfahren, die nur die Genauigkeit erhöhen.

Für die Untersuchung des Milchplasmas, isoliert nach dem Verfahren von Adam oder durch Zentrifugation erhalten, schlägt der Verf. vor, eine Anzahl physikalischer Reaktionen auszuführen und den von Butter befreiten Trockenrückstand zu bestimmen, d. h. den Bestandteil, der analytisch der am wenigsten veränderliche ist von allen, die sich in der Milch bestimmen lassen.

Prof. Giuseppe Fascati: „*Die Milchkontrolle und die hygienischen Polizeivorschriften in Italien*“.

Der Vortrag behandelt den mangelhaften Zustand der Milchkontrolle in den großen italienischen Städten. Zur Vermeidung der zahlreichen Unzuträglichkeiten, welche aus der fehlerhaften Kontrolle sich ergeben, schlägt er folgende Leitsätze vor:

Zur besseren Überwachung des Milchhandels, sowohl in Rücksicht auf die öffentliche Gesundheit als zur Entdeckung von betrügerischen Manipulationen, müssen die italienischen, gesundheitspolizeilichen Bestimmungen in Übereinstimmung gebracht werden, was Analysenmethoden und die Reinheitskriterien der Milch angeht.

Zur Vermeidung folgenschwerer Widersprüche muß eine große Anzahl Milchuntersuchungen ausgeführt werden, um so die unteren Gehaltsgrenzen für einheimische Milch als Grundlage für die Beurteilung festzustellen.

An Stelle des unbestimmten Ausdruckes „entrahmte Milch“ soll der Ausdruck „halbentrahmte Milch“ eingeführt und als Charakteristikum für die Beurteilung die Hälfte des Fettes der reinen Milch angesetzt werden.

Diese Art Milch ist zu unterscheiden von zentrifugierter Milch, und die Beurteilung ist herzuleiten aus der Untersuchung des fettsamen Rückstandes und des Gefrierpunkts und nicht aus der Fettverhältniszahl.

Dr. Valentino Bertozzi: „*Anwendung der Kryoskopie auf die Untersuchung der Milch*“.

Der Vortragende zeigt die Anwendbarkeit der Kryoskopie zum Nachweis der Verfälschung von Milch. Bei der Bestimmung des Gefrierpunkts von 124 Proben, teils reiner, teils mit Wasser verfälschter Milch, die dem Laboratorium zur Untersuchung übergeben waren oder an Molkerei und Stall entnommen wurden, zeigte es sich, daß der Gefrierpunkt reiner Milch zwischen $-0,54^\circ$ und $-0,58^\circ$ liegt. Diese Unterschiede treten sowohl bei Milchsorten verschiedener Provenienz, als auch bei verschiedenen Individuen auf. Zieht man die Grenzen bei der Untersuchung enger, so bekommt man Resultate, die zwischen $-0,45^\circ$ und $-0,57^\circ$ liegen. Bei verfälschter Milch (die Verfälschung war zum Teil direkt zugestanden) variiert der Gefrierpunkt zwischen $-0,265^\circ$ und $-0,535^\circ$. Bei verschiedenen Analysen, bei denen die Bestimmung des spez. Gewichts und des Fettgehalts kein sicheres Resultat ergab, ermöglichte die Gefrierpunktsbestimmung die Abgabe eines bestimmten Urteils.

Die Gefrierpunktsbestimmung empfiehlt sich also für alle die Fälle, in denen gebräuchliche Methoden versagen.

Gemeinsame Sitzung mit Sektion IV A (Industrie der organischen Produkte).

Barbet - Paris faßt seine drei Themen 1. „*Vereinheitlichung der Bestimmungsmethode der wichtigsten Verunreinigungen der Spirituosen und Weindestillate*“, 2. „*Die Bestimmung der Aldehyde in den Spirituosen mit Hilfe von Hydrochinon*“ und 3. „*Über Kalorimetrie des Weines*“ zusammen und bespricht die wichtigsten Methoden der Weinanalyse. Seine Ausführungen gaben den Anlaß zu einer sehr regen Debatte.

Barbet sagt u. a., daß es nicht auf die prozentuale Menge der Verunreinigungen so sehr ankomme wie auf deren Art.

Mastbaum - Lissabon legt ein gedrucktes Referat: „*Über die Beurteilung der Branntweine*“ vor und beantragt unter Bezugnahme auf die Beschlüsse des letzten Berliner Kongresses, die dahinginge, daß die Festlegung einer Grenze für die Verunreinigungen kaum möglich sei, man solle überhaupt von jeder Vorschrift in Sache der Verunreinigungen abssehen. Dieser Antrag wurde jedoch abgelehnt und auf Antrag A n d r é s eine Resolution angenommen, daß man wohl nicht auf eine Beschränkung der Verunreinigungskoeffizienten verzichten könne, daß jedoch die Experten bei Beurteilung der Spirituosen nach diesem Gesichtspunkte sich nur auf ganz verlässliche und sichere Methoden stützen sollten.

Zecchini spricht hierauf: „*Über den Gebrauch des Ebulioskopes*“ und macht auf die Fehler dieses Apparates aufmerksam. Insbesondere gebe derselbe bei Süßweinen sehr ungenaue Resultate.

Mathieu - Beaune weist darauf hin, daß eigentlich nur die Destillationsmethode für die Bestimmung des Alkoholgehaltes der Weine maßgebend sei.

Er verliest hierauf eine Arbeit von Billon - Beaune: „*Über eine neue Methode zur Bestimmung der Glycerins im Wein*“, die auf der Ausschüttung des Glycerins mit Essigäther beruht.

Zecchini berichtet hierauf: „*Über die Verwendung der Polarisationsapparate bei der Beurteilung der Weine*“.

Monti - Turin bespricht einen von ihm erfundenen neuen Apparat: „*Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in konzentrierten Weinen*“.

Varrennes übersendet eine Arbeit über einen von ihm erfundenen Apparat, der zur Vergleichung der Weinmuster mit der gelieferten Ware dient.

Dr. Giovanni Romeo: „*Über die quantitative Bestimmung des Citrals*“.

Verf. gibt zunächst eine Übersicht über die bisher zur Bestimmung des Citrals vorgeschlagenen Methoden:

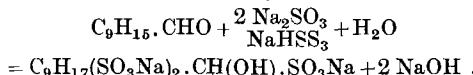
1. Die von Tiemann¹⁾ angegebenen gewichtsanalytischen Methoden, besonders für reichhaltige Essensen anwendbar.

¹⁾ Berl. Berichte 31, 3324 (1898).

2. Die titrimetrischen Methoden von Gar nett²⁾, Walther³⁾, Stadler⁴⁾, Berté⁵⁾.

3. Die Ausschüttlungsmethoden von Schimmele⁶⁾, Soldaini und Berté⁷⁾, Kremers und Brandel⁸⁾, Burgeß⁹⁾, Parry¹⁰⁾.

Die unter 1. und 3. genannten Methoden sind besonders zur Bestimmung des Citrals in ätherischen Ölen und speziell im Zitronenextrakt empfohlen worden. Ihnen fügt der Verf. eine weitere titrimetrische Methode bei, über die er bereits im Chemist and Druggist eine kurze Notiz veröffentlicht hat. Wenn reines Citral, auch in der Kälte, mit einer titrierten Lösung von Natriumsulfit, die eine bestimmte Menge Natriumbisulfit enthält, geschüttelt wird, und man hierauf die Säure mit Rosolsäure als Indikator zurücktitriert, so entspricht 3 Äquivalente verschwundener Säure 1 g Molekül Citral, gemäß der Gleichung :



Die Sulfitlösung wird folgendermaßen bereitet : 400 g kristallisiertes Natriumsulfit werden in einem Liter Wasser gelöst und mit ca. 160 ccm gesättigter Kaliumbisulfitlösung versetzt, einige Stunden unter öfterem Umrühren gekocht und erkalten gelassen. Eine derartig zubereitete Lösung verliert auf dem Wasserbade keine beachtenswerten Mengen von schwefliger Säure mehr. Nachdem man den Säuretiter mit $\frac{1}{2}$ -n. KOH-Lösung bestimmt hat, kann man das Citral in ätherischen Ölen bestimmen. Zu dem Zweck bringt man in einen widerstandsfähigen 300 ccm-Glaskolben etwa 5 g des Zitronenextraktes, neutralisiert mit einigen Tropfen KOH-Lösung (unter Anwendung von Rosolsäure als Indikator), fügt dann 25 ccm der Sulfitlösung zu, siedet rasch auf, verkorkt den Kolben, erwärmt noch 45 Minuten unter häufigem Umschwenken auf dem siedenden Wasserbade und titriert nach dem Erkalten mit $\frac{1}{2}$ -n. KOH-Lösung zurück. Die Methode wurde mit Xylollösungen von bekanntem Citralgehalt kontrolliert und als zuverlässig erkannt. Z. B. wurden statt 6,80 g Citral gefunden : 6,69 g, 6,73 g, 6,66 g. Einige praktische Analysen lieferten folgende Resultate :

4 Proben reinen Zitronenextraktes von verschiedener Provenienz, die im vorigen Jahre genommen und analysiert waren enthielten : 4,25, 5,23, 4,13, und 4,43%.

3 Proben reinen Zitronenextraktes von verschiedener Provenienz, die in diesem Jahre genommen und analysiert wurden, enthielten : 4,67, 4,66, 4,94%.

Der Verf. nimmt auf Grund seiner Untersuchungen einen Prozentgehalt von 4—5,5% an. Er weist darauf hin, daß er sich hierin mit anderen Forschern zum Teil in Widerspruch befindet, in-

dem Parry annimmt, daß der Zitronenextrakt nicht mehr als 3% Citral enthält, während nach Berté, sowie nach Gulli und Stavengagen, ein guter Extrakt mindestens 6,5% enthalten muß. Der Verf. geht noch kurz auf die verschiedenen Fehlerquellen ein und bittet die anwesenden Kongreßmitglieder, sich über die vorgelegte Methode zu äußern und etwaige eigene Erfahrungen auf dem Gebiet vorzubringen.

Sektion X.

Elektrochemie, physikalische Chemie.

3. Sitzung.

Vorsitzender Prof. Nernst.

Prof. A b e g g: „Über die festen Polyjodide der Alkalien“.

Die Existenzbedingungen der verschiedenen Polyjodide des Cs, Rb, K, NH₄, Na, Tl wurden erforscht, indem die Löslichkeit des abdissoziierenden Jods in Benzol nach der Methode von Ströhlm gemessen wurde. Je höher das Atomgewicht des Metalls, um so stabiler und jodreicher (bis CsJ₉) sind die Polyjodide. Die Existenz hängt von der Temperatur ab, und das Gleichgewicht stellt sich in erstarrender Schmelze nur allmählich her. Die Verbindung TlJ₃ ist tautomer, indem sie gleichzeitig ein Thallopolyjodid wie ein Thallitrijodid repräsentiert. Es wurden als Individuen charakterisiert NH₄J₃, KJ₇, RbJ₃, RbJ₇, CsJ₃, CsJ₅, CsJ₉, TlJ₃. Alle Resultate beziehen sich auf 25°.

Diskussion : M y l i u s spricht über verwandte Erscheinungen bei der Jodohlsäure. Grobmann und Miolati diskutieren Beziehungen zur Werner'schen Theorie. A b e g g bemerkte noch, daß festes TlJ₃ nicht als Thallisalz, sondern als Thallosalz des Jodkomplexes aufzufassen sei. Nernst und A b e g g diskutieren die Möglichkeit, höhere Komplexe zu erhalten, wenn man die Joddrucke erhöht.

P e l l i n i: „Über Isomorphismus zwischen Selen und Tellur“. (Mitgeteilt in der Sitzung von Prof. L e v i.)

Ing. M a z z a: „Über Gasgemische und die Möglichkeit ihrer Trennung durch Zentrifugieren“.

Untersucht wurden atmosphärische Luft und Gemenge von H₂, CH₄, CO₂ usw. Die Trennung wurde sehr weit geführt. — In der Diskussion teilt Prof. B o d e n s t e i n mit, daß die ersten derartigen Versuche von B r e d i g mit H₂ und HJ ausgeführt seien.

G. D e n i g è s: „Über Anwendung der Magnesiumflamme als Fluoreszenzerreger“.

Die Magnesiumflamme ist geeignet, um die Fluoreszenz Tag und Nacht zu beobachten. Der Vortragende demonstriert den Effekt am Chinin.

D e r s e l b e: „Einfluß der Halogensalze und Nitride auf die Fluoreszenz des Chinins“.

Der Einfluß der Fluorionen auf die Fluoreszenz ist ein ganz anderer, als derjenige der Ionen Cl', Br', J'. Gleiche Mengen von Cl', Br', J' gehören dazu, um die Fluoreszenz zum Verschwinden zu bringen, oder bis zu einem bestimmten Grade abzuschwächen. Das Gewicht der genannten Ionen, welches zur Herbeiführung einer bestimmten Änderung der Fluores-

²⁾ Chemist and Drugist **48**, 599 (1896).

³⁾ Pharm. Centralhalle **40**, 621.

⁴⁾ Am. Journ. Pharm. **76**, 84.

⁵⁾ Chem.-Ztg. **29**, 805 (1905).

⁶⁾ Bull. semest. Avril 1899, 65.

⁷⁾ Bull. chim. farm. **38**, 537.

⁸⁾ Pharm. Review **22**, 15 u. 72.

⁹⁾ The Analyst **20**, 78.

¹⁰⁾ Chemist and Drugist **56**, 376 und **63**, 802.

zenz nötig ist, ist nicht proportional der Konzentration der Lösung an Chininsulfat, sondern nimmt langsamer ab, als letztere.

H. Lebeau: „Über die Dissoziationstemperaturen der Alkalicarbonate“.

Es wurden die Carbonate auf 600—800° erhitzt. Die entstandenen Oxyde griffen bei Ausschluß von Sauerstoff Platin nicht an und verflüchtigten sich. Die Dissoziationsdrucke wurden gemessen.

Prof. Abegg bemerkte hierzu, daß man für die Zersetzung der Carbonate dieselbe Reihenfolge bekommt, wie für die Zersetzung der Polyjodide und Hydrate.

4. Sitzung.

Der Vorsitzende, Prof. H. Goldschmidt, erteilt das Wort Herrn

M. Bodenstein: „Reaktionsgeschwindigkeit und freie Energie“. (Nach Versuchen von Herrn Lind.)

Wenn überhaupt, so ist bei analogen Reaktionen, die katalytisch nicht beeinflußt sind, die Auffindung einer Beziehung zwischen freier Energie (treibender Kraft) und der Geschwindigkeit zu erwarten. Die Serie $H_2 + J_2$, $+ Br_2$, $+ Cl_2$, $+ F_2$ gibt qualitativ deutlich einen Parallelismus beider Größen. Messungen der Gleichgewichte liegen für die ersten drei vor, der Geschwindigkeit für die erste. Redner berichtet über Messungen der Geschwindigkeit von $H_2 + Br_2$, deren Ergebnis war, daß die Reaktion nicht nach dem einfachen Schema $H_2 + Br_2 = 2HBr$ verläuft, sondern nach einem erheblich komplizierteren, mit Autokatalyse durch den entstehenden HBr, und deswegen für den obigen Vergleich nicht verwendbar ist.

Diskussion: Abegg versucht, Abnormitätserscheinungen der Reaktion mit Annahme von gewissen Zwischenprozessen zu erklären. Bodenstein kann dem nicht zustimmen. Nernst bezweifelt die Sicherheit des Schlusses, daß, wenn Sauerstoff mit dem Exponenten $1/2$ auftritt, er als Atom reagiert.

Velej fragt nach dem Einfluß des Lichtes. Bodenstein hat einen solchen nicht bemerkt. H. Goldschmidt meint, daß vielleicht mehrere Reaktionen zugleich verlaufen.

Es spricht ferner

Bodenstein-Leipzig: „Über fermentative Bildung und Verseifung von Estern“. (Nach Versuchen von Herrn Dietz)

Umkehrbare Fermentreaktionen sind mitgeteilt worden von Croft Hill, von verschiedenen anderen und zuletzt von Pottevin, der die Bildung von Mono- und Triolein mittels eines Fermentes aus der Pankreasdrüse des Schweins aufs exakteste nachwies. Diese Reaktion wurde, unter Ersatz des Fettes durch Amylacetat erhalten. In Amylalkohol, der etwa 6,5% Wasser löst, erfolgt die Bildung und Verseifung des Esters nach den Gesetzen, die für die heterogene Reaktion (erste Phase) Amylalkohol, zweite Ferment) zu erwarten sind, mit einigen Modifikationen, deren Aufklärung im wesentlichen gelungen ist.

Diskussion: H. Goldschmidt macht eine Bemerkung über die Konzentrationsfunktion des Fermentes.

Es spricht ferner

H. Goldschmidt: „Über reaktionskinetische Bestimmungen kleiner Wassermengen in Alkohol“.

Er hat die Esterbildung in alkoholischer Lösung studiert. Die Geschwindigkeitskonstante hängt stark vom Wassergehalt ab. Der Alkohol wurde nach C. L. Winkler mit Calcium getrocknet. Aus den Konstanten läßt sich der Wassergehalt weit genauer ermitteln, als nach dem spez. Gewichte. Redner diskutiert die Annahme, daß Alkohol und Salzsäure (der Katalysator) eine Zwischenverbindung geben. Er leitet die entsprechenden Gleichungen ab und findet die Annahme bestätigt. Mit Calcium wird der Alkohol trockner als mit Natrium erhalten.

Diskussion: Kistakowsky fragt nach Art der Berechnung. Goldschmidt zeigt, daß die Gegenreaktion vernachlässigt werden kann.

Abegg fragt nach der Löslichkeit der Salzsäure in Alkohol. Eine Verbindung beider müßte die Löslichkeit erhöhen. Nernst macht eine Bemerkung ähnlichen Inhalts. Abegg verweist auf die Untersuchung der Friedel'schen Verbindung.

Es spricht dann:

C. Sabatier: „Über die Katalyse durch die gewöhnlichen Metalle“.

Es wurde die Hydrogenisation organischer Stoffe durch Kupfer und andere Metalle untersucht. Das Verfahren liefert in vielen Fällen sehr befriedigende Resultate; sowohl bei Addition an offene Ketten, wie an Ringe der aromatischen Stoffe und Terpene. Es können sehr weitgehende Reduktionen ausgeführt werden, z. B. gehen Stickoxyde in Ammoniak über. Außer Hydrogenisation lassen sich auch andere Prozesse durchführen, z. B. Spaltungen. Technisch wichtig ist die nach diesem Prinzip ausführbare Deshydrogenierung der Alkohole.

Diskussion: Ostwald stimmt der vom Redner betonten Analogie der Wirkung von Fermenten und fein verteilten Metallen zu.

5. Sitzung.

Vorsitzender Prof. Doelter.

V. H. Velej: „Über gewisse Fälle von Hydrolyse“.

Die Farbintensität von Indikatoren (z. B. Methylorange), kolorimetrisch untersucht, war proportional der Acidität der zugesetzten beliebigen Säure, wenn auf diese Ostwalds Gesetz zutraf, es resultierte eine Parabel, wenn dieses Gesetz nicht erfüllt war.

Es spricht hierauf:

G. Carrara: „Über Elektrochemie nicht wässriger Lösungen“.

Er diskutiert die verschiedenen Ansichten über die Abhängigkeit der dissoziierenden Kraft von den Eigenschaften des Lösungsmittels, wesentlich die von Thomson und Nernst, Kahleberg, Dutot, Brühl, Camician, Werner vertretenen. Hierauf spricht er über Versuche betr. Überführungszahlen in Methylalkohol und über die Möglichkeit, Widersprüche zwischen den Methoden der Leitfähigkeit und der osmotischen Theorie durch Annahme komplexer Ionen

zu erklären. Er spricht ferner über andere Methoden zur Bestimmung von Dissoziationszuständen, z. B. Verseifungsgeschwindigkeit.

Diskussion: Bruni spricht über die sogenannte Hydratheorie. Carrara, Doepler und Goldschmidt beteiligen sich an dieser Besprechung.

Es spricht hierauf:

E. Palladino: „Über Molargewicht und Kapillareffekte“.

Er hat eine Abhängigkeit der kapillaren Steighöhe von der Länge der Kapillaren gefunden. Ferner bespricht er die Beziehung gewisser Kapillareffekte zur Gravitation.

6. Sitzung.

Der Vorsitzende Kurloff nimmt das Wort: „Über den Übergang von kristallinischen zu kolloidalen Körpern“.

Er entwickelt ein Schema für die Beziehungen von „Urstoff“ — einfachen Körperverbindungen — Additionsverbindungen — Hydrogel — Plasma — und demonstriert Einwirkungen von NH_4OH auf Zinksalze. Bei passenden Konzentrationen erhält man feste Hydrogele.

Diskussion: Effront hält einen Vortrag über Revivifikation von Fermenten. Bruni spricht über Beziehungen des Hydrogels zu wasserhaltigen Mineralien, z. B. Zeolithen. Ostwald diskutiert in bezug auf Kurloffs Schema die Begriffe von Individuum, Gemisch und Adsorptionsgebilde. Doepler spricht über Zeolithe.

Hierauf spricht A. Piutti über: „Einfluß von Temperatur und Konzentration auf das Drehvermögen wässriger Lösungen einiger Monoalkohol-derivate der Aspartinsäure“.

Er kommt zu dem Schlusse, daß das Drehvermögen eine Eigenschaft der Molokel und nicht des Atoms sei.

Diskussion: Großmann verweist auf andere Fälle von Drehungsänderung mit Temperaturänderung. Ostwald spricht über die Bedeutung der Lichtfarbe bei Rotationserscheinungen und fragt, ob temporale Nachwirkungen beobachtet worden sind. H. Goldschmidt hat vor 15 Jahren an organischen Nichtelektrolyten Temperaturabhängigkeit der Drehung beobachtet. Nernst verweist auf Guyes Satz vom Symmetrieprodukt. Piutti meint, daß der Satz von Guye für homologe Reihen gut zutreffen, beim Übergange von einer Reihe zur anderen aber versagen kann.

Es spricht hierauf G. Levi: „Über elektrolytische Oxydationen bei Gegenwart von Fluorionen“ und sodann

Der selbe: „Über elektrolytische Oxydation“ von H_3BO_3 zu $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_7$.

Dann spricht A. Coppadoro über: „Elektrolyse mit Wechselstrom“.

Man kann den Wechselstrom wie Gleichstrom verwenden, wenn man die Leitung verzweigt und in jeden Teil einen Flüssigkeitsinterruptor mit Elektroden aus Pt und andererseits Al legt. Das Al verhindert in bekannter Weise den Stromdurchtritt. Redner macht Mitteilungen über Resultate der Metallscheidung.

7. Sitzung.

Der Vorsitzende Prof. Aegger erteilt das Wort Herrn

R. Nasini: „Physikochemische Untersuchungen über das Quellwasser von Anticoli“.

Es findet dann statt die Diskussion über das Thema der Dissoziation geschmolzener Salze. Das Referat hält C. Doepler. Stoffe, die geschmolzen Dissoziation oder gewisse Umwandlungen zeigen, haben keinen scharfen Schmelzpunkt. Aegger legt einige Mitteilungen von R. Lorenz vor, in denen Schlüsse über die elektrolytische Dissoziation gezogen werden. Der Dissoziationsgrad soll danach im festen und flüssigen Zustande nahezu dasselbe sein. Aegger selbst meint, daß bei sehr schneller Erhitzung der wahre Schmelzpunkt erhalten werden könne, ohne daß die Dissoziation in die Komponenten eintreten könnte, die bei langsamer Erhitzung erfolgt. Doepler stimmt dem zu. Drucker bemerkt, daß in diesem Falle eine Reaktionsgeschwindigkeit im festen Zustand beobachtet werden könne.

Hierauf spricht H. Großmann über: „Drehungssteigerung und Drehungsumkehrung“.

Es wurden Molybdänweinsäure und Molybdänäpfelsäurekomplexe studiert. Im zweiten Falle ergeben sich komplizierte Kurven mit Maximis und Minimis der Drehung. Ähnliche Erscheinungen wurden am Brechstein beobachtet.

Diskussion: Bruni schlägt vor, Löslichkeits erhöhungen zu studieren, um die Beträge der Komplexbildungen zu ermitteln.

O. Scarpa spricht über die Frage: „Ist das Gesetz von Beer anwendbar auf kolloidale Lösungen?“

Nach seinen Versuchen ist das nicht der Fall.

Referate.

II. 3. Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie (Minelfarben).

M. Scholtz. Die elektrolytische Dissociation der Quecksilbersalze. (Apothekerztg. 20, 856. 21/10. 1905. Greifswald.)

Verf. erwähnt unter anderem, daß eine von Liebig angegebene Methode zur Bestimmung der Chloride im Harn auf der ganz verschiedenen Dis-

sociation des Quecksilbernitrates und -chlorides beruht. Das Chlorid ist bedeutend weniger dissoziiert als die Quecksilbersalze sauerstoffhaltiger Säuren. Somit gibt Merkurinitrat mit Harnstoff einen weißen Niederschlag, Merkurichlorid aber nicht. Läßt man also in eine Harnstoff und Chloratatrium haltige Lösung, so auch in Harn, eine Merkurinitratlösung bekannten Gehaltes fließen, so gibt der Verbrauch an Merkurinitrat bis zur Entstehung eines bleibenden Niederschlages den Chlor-