

Einbringen in hypertönisches Seewasser auf das 10-fache steigern läßt. Ebenso wird der Sauerstoffverbrauch durch die Befruchtung auf das 6-7fache erhöht.

Aus den Untersuchungen über die Chemie der Eiweißkörper ist hervorzuheben, daß auch das Roggengliadin (Osborne und Clapp<sup>41</sup>) bei der Hydrolyse kein Lysin und sehr wenig Arginin und Histidin ebenso wie das Zein und das Weizengliadin liefert. Der prozentische Gehalt an den übrigen Spaltungsprodukten ist beim Roggen- und Weizengliadin sehr ähnlich. Nach Osborne und Hey<sup>42</sup> werden für Asparaginsäure und Lysin beim Legumin der Wicke und Erbse wesentlich abweichende Werte gefunden, so daß eine Identität bei der Leguminose nicht wahrscheinlich ist. Das Vicilin der Erbse lieferte im Gegensatz zum Legumin der Erbse kein Glykokoll.

Skrapp, Lampe und Neustadt<sup>43</sup>) haben unter den Produkten der Hydrolyse des Caseins eine Substanz von der Zusammensetzung des Leucylvalylanhydrides erhalten.

Siegfried und Pilz<sup>44</sup>) stellten durch allmähliche Hydrolyse des Glutins ein Glutokyrin β dar, das bei der Totalhydrolyse kein Glykokoll, aber Lysin, Arginin und Glutaminsäure liefert. Das Sulfat desselben wurde beim häufigen Umfällen von konstanter Zusammensetzung erhalten; dieselbe Zusammensetzung besaß auch das aus umkristallisiertem Phosphorwolframat gewonnene Sulfat.

Reh<sup>45</sup>) fällt aus dem Gemische der Verdauungsprodukte von Casein durch Pepsin und Salzsäure eine Uranylverbindung, die, auf die uranyl-freie Substanz berechnet, 6,9% Phosphor, also ca. 8 mal soviel als das Casein besitzt. Sie enthält den Phosphor in organischer Bindung, derselbe wird durch Barythydrat als Bariumphosphat abgespalten.

Siegfried und Neumann<sup>46</sup>), welche die genaue Methode zur Bestimmung des Quotienten  $\text{CO}_2/\text{N}$  der Carbaminoreaktion beschreiben, finden, daß die nach Pick dargestellte und sorgfältigst gereinigte Glykoalbumose (aus Wittepepton) keine Carbaminoreaktion liefert. Da alle bisher untersuchten Albumosen, Peptone, Kyrine die Carbaminoreaktion lieferten, spricht dieser Befund für eine außergewöhnliche Konstitution der Glykoalbumose d. h. der Glykoalbumosefraktion.

Nach Versuchen von Steude<sup>47</sup>) bleibt, wenn aus freier Nukleinsäure die Alloxurbasen als Nitrate abgespalten werden, fast die gesamte Phosphorsäure organisch gebunden, so daß es wahrscheinlich ist, daß die Phosphorsäure an ein Kohlenhydrat gebunden ist.

Auf die Förderung, welche die physiologische Chemie durch Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie, so durch die Arbeiten von Fischer und seinen Schülern über neue Peptidsynthesen und andere Arbeiten über Aminosäuren, Kohlenhydrate usw. erfahren hat, kann hier nur hingewiesen werden.

<sup>41</sup>) The Am. Journ. of Physiol. **20**, 494.

<sup>42</sup>) The Am. Journ. of Physiol. **22**, 423, u. J. of Biol. Chem. **5**, 187.

<sup>43</sup>) Monatsh. f. Chem. **29**, 791.

<sup>44</sup>) Z. physiol. Chem. **58**, 215.

<sup>45</sup>) Hofmeisters Beiträge **11**, 1.

<sup>46</sup>) Z. physiol. Chem. **54**, 423.

<sup>47</sup>) Z. physiol. Chem. **55**, 407.

## Aus der Laboratoriumspraxis der Anwendung der Parrschen Methode bei der Analyse russischer Anthrazite.

Von W. Zarda.

Aus dem Russischen übersetzt von M. Sack.

(Eingegangen am 29./5. 1909.)

Der Methode des Prof. Parr zur Bestimmung des Heizwertes der Kohle mit Hilfe von Natrium-superoxyd ist seitens der Chemiker, deren Untersuchungen den Lesern dieser Zeitschrift bekannt sind, bereits genügend Aufmerksamkeit geschenkt worden. Aber trotz der Vielseitigkeit und des Umfangs dieser Untersuchungen muß konstatiert werden, daß die Ergebnisse verschiedener Experimentatoren nicht übereinstimmen. Diese schlechte Übereinstimmung zeigt sich sowohl in der Feststellung verschiedener Faktoren, als auch in den Ansichten über die Anwendbarkeit dieser Methode für die eine oder die andere Kohlensorte, die Genauigkeit der Methode, und schließlich über die Bequemlichkeit des Arbeitens mit dem Parrschen Apparate. Besonders scharf treten die Widersprüche in der Frage auf, ob in der Patrone des Parrschen Calorimeters eine vollständige Verbrennung der untersuchten Probe stattfindet oder nicht. Die Herren Lunge und Großmann<sup>1)</sup> erklären, daß, wenn man ein möglichst inniges Gemenge von Kohle und Weinsäure in Gestalt feinsten Pulvers und Natriumsuperoxyd mit hohem Sauerstoffgehalt nimmt, fast stets sogar Anthrazite ohne Zusatz von Kaliumpersulfat vollständig im Parrschen Apparate verbrennen. Constam und Rouget<sup>2)</sup> dagegen behaupten, daß, trotzdem sie eine große Anzahl von Verbrennungen im Parrschen Apparate nach dem von Lunge empfohlenen Verfahren ausgeführt haben, es ihnen kein einziges Mal gelungen ist, eine vollständige Verbrennung der angewandten Substanz, sogar unter Zusatz von Kaliumpersulfat, zu erzielen. Diese Forscher führen in Tabelle II die Mengen der unverbrannten Kohle an, welche zwischen 2,2 und 8,2 mg schwankten, was einen Fehler von 17,8—66,4 Cal. ergibt. Indem sie eine größere Menge (11—12 g)  $\text{Na}_2\text{O}_2$  und gleichzeitig Kaliumpersulfat zusetzen, gelang es ihnen, die Menge der unverbrannten Kohle zu erniedrigen; sie schwankte in diesem Falle zwischen 0,6 und 4,5 mg, was eine Ungenauigkeit von 4,9 bis 36,4 Cal. ausmacht.

Ich benutzte den Parrschen Apparat zur Untersuchung russischer Anthrazite des südlichen Gebietes. Diese Anthrazite zeichnen sich durch eine sehr harte Struktur, minimalen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, schwere Entzündbarkeit und großen Gehalt an Calorien aus. Ich führe an die Analyse einer Probe eines solchen Anthrazits aus der Wassoff-Grube von Paramonoff:

Asche . . . . .	1,86%
Schwefel . . . . .	1,22%
Kohlenstoff . . . . .	92,34%
Wasserstoff . . . . .	2,97%

<sup>1)</sup> Diese Z. **16**, 1075 (1903).

<sup>2)</sup> Diese Z. **19**, 1796 (1906).

Sauerstoff . . . . 0,84%  
 Stickstoff . . . . 0,76%  
 (bezogen auf wasserfreie Kohle).

## Zusammensetzung der organischen Substanz:

Kohlenstoff . . . .	95,27%
Wasserstoff . . . .	3,07%
Stickstoff . . . .	0,78%
Sauerstoff . . . .	0,88%

Theoretischer Heizwert der organischen Substanz, berechnet nach der M a h l e r schen Formel: 8764.33 Cal.

Die Verbrennungsversuche im Parrischen Calorimeter wurden unter Einhaltung aller von H. Großmann<sup>3)</sup> angegebenen Bedingungen ausgeführt. Als Faktor wurde 1540 angenommen. Das zu Versuchen verwendete Natriumsperoxyd stammte von Kahlbaum; die Vorbestimmung der durch Verbrennung dieses Superoxyds mit Weinsäure verursachten Temperaturerhöhung ergab:

$$\left. \begin{array}{ll} 1. \text{ Versuch } 0,895^\circ \\ 2. \text{ , } & 0,890^\circ \\ 3. \text{ , } & 0,885^\circ \end{array} \right\} \text{Mittel } 0,89^\circ.$$

Trotzdem ich einige zehn Bestimmungen im P a r r -  
schen Calorimeter durchgeführt habe, konnte ich  
in keinem Falle eine vollständige Verbrennung kon-  
statieren. Um die durch die unvollständige Ver-  
brennung bedingte Ungenauigkeit des Verfahrens  
festzustellen, bestimmte ich die Menge des unver-  
brannten Anthrazits nach der Methode von C o n -  
s t a m und R o u g e o t . Daneben wurde auch der  
Schwefel nach dem Verfahren von K o n e k be-  
stimmt, zum Vergleich mit der E s c h k a schen  
Schwefelbestimmungsmethode.

Die Ergebnisse sind in nebenstehender Tabelle zusammengestellt.

Aus der Tabelle ersieht man, daß die Differenzen zweier Parallelbestimmungen der calorimetrischen Größe im Parrischen Calorimeter zwischen 2,0 und 97,4 Cal. schwanken. Die Menge des unverbrannten Anthrazits aber schwankt zwischen 8,8 (Nr. 5) und 31,8 mg (Nr. 4), was einen Fehler von 71,3—257,6 Cal., im Mittel von 6 Bestimmungen 175,77 Cal. ausmacht; in Prozenten beträgt der Fehler 1,12—3,04, im Mittel 2,29%. Demgemäß sind die Mengen der unverbrannten Kohle und die daraus sich ergebenden Fehler in den Bestimmungen der calorimetrischen Größe bei den russischen Anthraziten des erwähnten Gebietes erheblich größer, als die von Constam bei der Untersuchung der westeuropäischen Kohlen beobachteten. Aus diesem Grunde muß bei Anwendung des Parrischen Apparates seiner Unvollkommenheit in bezug auf vollständige Verbrennung Rechnung getragen werden, und wenn auch bei der Untersuchung gewisser Kohlen dieser Fehler, weil unerheblich, vernachlässigt werden kann, so muß man ihn bei der Untersuchung anderer, wie z. B. in unserem Falle, ernstlich in Erwägung ziehen und auf die unverbrannte Kohle eine Korrektur machen. Was die Parallelbestimmung des Schwefels im Parrischen Apparat nach der von Konek<sup>4)</sup> vorge-

<sup>3)</sup> Beitrag zur Kenntnis des Verfahrens von Parr zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Brennstoffen. Inaug.-Diss. Zürich 1905.

4) Diese Z. 16, 519 (1903).

Nr.	Herkommen der Kohle	Bestandteile													
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
1	Anthrazit aus dem Schacht Nr. 3 der Wassoffschen Grube von Paramonoff . . . . .	3,96	7,02	0,63	0,71	0,08	7392,0	7382,8	9,2	7387,4	22,6	183,0	7570,4	2,28	8197,5
2	Anthrazit aus einem neuen Schacht derselben Grube . . . . .	3,79	24,84	1,23	1,28	0,05	5941,6	5965,6	24,0	5953,6	20,0	162,0	6115,6	2,65	8272,2
3	Anthrazitbrikett aus derselben Grube . . . . .	11,25	6,06	1,71	1,86	0,15	7918,2	7820,8	97,4	7869,5	24,8	200,8	8070,3	2,49	8641,8
4	Anthrazit aus dem Schacht Nr. 1 derselben Grube . . . . .	0,79	2,30	1,81	1,92	0,11	8192,8	8210,1	17,3	8201,4	31,8	257,6	8459,1	3,04	8821,7
5	Anthrazitklein aus derselben Grube . . . . .	2,23	22,57	1,84	1,94	0,10	6292,2	6228,6	63,6	6260,3	8,8	71,3	6331,6	1,12	8200,4
6	Anthrazit aus einem neuen Schacht der Grube der Asow-Gesellschaft . . . . .	1,28	4,95	3,16	3,31	0,15	8118,6	8116,6	2,0	8117,6	22,2	179,8	8207,4	2,17	9029,5
	Mittel					0,107							21,70	175,77	2,29

schlagenen Methode betrifft, so ergibt diese Bestimmung im Falle der unvollständigen Kohleverbrennung, wie es bei unseren Versuchen mit Anthraziten der Fall war, stets geringere Werte, als die Bestimmung nach E s c h k a ; die Differenzen sind aber, wie aus Spalte V der Tabelle ersichtlich, derart unbedeutend, daß sie vernachlässigt werden können. Zum Schluß möchte ich hinzufügen, daß bei meinen Arbeiten mit dem P a r r schen Apparate Explosionen nie beobachtet wurden.

## Des wahren Sicherheitszündholzes Eigenheiten.

Von L. O. P. MEYER.

(Eingeg. d. 20./4. 1909.)

Zündhölzer, welche durch das kleinste Kind zu entzünden sind, bieten keine Sicherheit — es gibt aber ein wahres Sicherheitszündholz, welches vor 34 Jahren patentiert worden ist, und dessen Bestandteile und Eigenschaften sollen durch folgendes erörtert werden:

Unzählige viele Menschenleben und Besitztümer von gar vielen Milliarden Wert sind durch die im Markte befindlichen gefährlichen Zündhölzer vernichtet, die jedermanns Leben und Besitztum bedrohen.

### Das von kompetenten Fachleuten anerkannte wahre Sicherheitszündholz.

Zur Zeit der Philadelphia-Weltausstellung im Jahre 1876 waren daselbst die besten schwedischen, englischen und amerikanischen Sicherheitszündhölzer ausgestellt. Die amerikanischen unter dem Namen „Fusees“ waren von der Fusee Co. in Erie ausgestellt.

Die Fusees waren eine Modifikation von L. Otto P. Meyer's Normalsicherheitszündholz. Die Einführung dieses Normalzündholzes hatte die Fusee Co. übernommen, sobald dafür Absatz zu erwarten sei — und durch dies Versprechen war L. Otto P. Meyer auch Aktionär deren Gesellschaft geworden.

Vor Prämierung der in Philadelphia ausgestellten Gegenstände ward L. Otto P. Meyer in Newton, Conn., von der Fusee Co. ersucht, nach Philadelphia zu kommen, von seinen Normalzündhölzern mitzubringen und darüber der Ausstellungskommission, die aus 4 Professoren der Chemie bestand, eine Auskunft zu geben. Die 4 Professoren waren:

Hofrat Prof. v o n W a g n e r aus Deutschland, ein Professor der Philadelphia-Universität, ein Professor der Neu-York-Universität, ein Professor aus England war Vorsitzender in der Kommission, und die zwischen diesem und Meyer stattgefundene Unterredung sei hier ins Deutsche übersetzt wiedergegeben.

Der Vorsitzende, indem er eine Schachtel mit Fusees hoch hielt, fragte Meyer:

„Sie wollen behaupten, zur Fabrikation dieser Zündhölzer keinen Phosphor zu verwenden?“

Meyer erwiderte: „Das behauptete ich nicht, die Fusees haben Phosphor in den Reibflächen ihrer Schachtel. Aber mein Normalsicherheitszündholz, wovon ich Ihnen Proben zur Prüfung mitgebracht habe, hat zum Entzünden eine Hartgummiplatte, welche aus der gewöhnlichen Hartgummikomposition aus Kautschuk und Schwefel besteht und nur noch eine große Portion fein gepulvertes Schwefelantimon enthält. Diese Platten sind wie Hartgummi bei hoher Hitze vulkanisiert und gänzlich unschädlich und ungefährlich, eine solche Platte kann viele Jahre Dienste leisten und jederzeit durch Waschen gereinigt werden.“

Die Zündmasse an meinen Hölzchen ist aus chemisch reinen Ingredienzien hergestellt, nämlich aus:

Kaliumchlorat,  
Gelatine, vorzugsweise mittels Essigsäure flüssig gemacht,  
Bimsstein, fein pulverisiert;  
und zur Färbung beliebigen unschädlichen Farbstoff, vorzugsweise: 1,5% Liq. essigsaurer Sesquioxideisen.

An ganz reine Hölzchen wird die Zündmasse durch Eintauchen angebracht, dann in sehr hoher Hitze getrocknet, und danach werden die Kopfenden in stark erhitztes Paraffinwachs von hohem Schmelzpunkt eingetaucht, um das Entflammen des Hölzchens zu bewirken und zugleich gegen feuchte Luft einen Schutz zu gewähren. (Will man wasserdichten Schutz geben, so taucht man die Köpfe noch in äußerst dünne Guttaperchalösung). — (Man kann auch, um das Fortglimmen des ausgeblasenen Zündholzes zu verhindern, die reinen Hölzchen anfangs in bekannter Weise präparieren).

Die Normalzündhölzer widerstehen, ohne zu entflammen, einer Hitze, welche die Hölzchen samt Zündmasse kohlschwarz färbt.

Nach Abbrennen der Zündmasse verbleibt nur eine ganz unschädliche Asche.

Die Herren Professoren wollten anfangs Meyer keinen Glauben schenken, daß er aus genannten, sehr einfachen Ingredienzien sein Normalzündholz hergestellt habe, doch fanden sie seine Mitteilung hoch interessant und ließen sich von ihm Proben seiner Zündhölzer und Ingredienzien zur Prüfung geben, und infolge der Prüfung lautete deren Urteil:

“It is the only true Safety-Match in the exhibition.”

(Es ist das einzige wahre Sicherheitszündholz in der Ausstellung.)

Aber so wenig wie das beste Sozialsystem auf Erden einzuführen ist, da es nur für Engel paßt, ebensowenig ließ sich bisher Meyer's Normalsündholz einführen, weil es keiner übertriebenen Bequemlichkeit entspricht, sondern einen kräftigeren Strich erfordert. — Vor 80 Jahren kannte Europa kein besseres Zündholz, als das mit Schwefel getünchte, zu dessen Entflammen man erst mittels Stahl und Feuerstein Funken auf verkohlte Leinwand oder Feuerschwamm erzeugen mußte, um die Schwefelhölzer daran zu entzünden.

Vorstehender Artikel ist von L. Otto P. Meyer, Americ. Consul a. D., selbst geschrieben; er zieht vor, von sich als von dritter Person zu schreiben.