

wicht hat, sucht Ostwald nach anderen irreversiblen Adsorptionen. Als Beispiel glaubt er, die Adsorption von Krystallviolett an Kohle anführen zu können. Hinrichsen³⁹⁾ wies nun darauf hin, daß nach Freundlich und Losev⁴⁰⁾, auf die sich auch Ostwald stützt, die Kohle aus dem Salz, das doch das Krystallviolett darstellt, nur die — in Wasser unlösliche — Base aufnimmt, die nun natürlich nicht durch Wasser ausgewaschen werden kann; wohl aber gelingt das Auswaschen durch Säuren, sowie organische Lösungsmittel; der Vorgang ist also reversibel. Es bleibt unverständlich, wie Ostwald sich auf diese „Irreversibilität“ berufen und dabei übersehen konnte, daß sie nur scheinbar und in ihren Ursachen völlig erklärt ist.

In dem zweiten Fall handelt es sich um den Übergang des Vulkanisationsschwefels in chemische Derivate des Kautschuks, die Nitrosite und Bromide. Diese Tatsache ist in Ostwalds Arbeit mit keinem Wort erwähnt; bei ihrer Wichtigkeit muß es merkwürdig berühren, wenn er in einer Anmerkung sagt: „Auf die sogenannte „Jodierung und Bromierung“ des Kautschuks sei an dieser Stelle nicht eingegangen“; denn ein Grund hierzu ist nicht ersichtlich. — Daß der Schwefel bei der Nitrosierung von vulkanisiertem Kautschuk in die erhaltenen Nitrosite übergeht, hatte Alexander³¹⁾ schon 1905 nachgewiesen; für die Bromide haben Budde³²⁾ und Axelrod³³⁾ 1907 den entsprechenden Beweis erbracht. Noch 1909 hat Hübener³⁴⁾ seine analytische Methode darauf aufgebaut, daß der Vulkanisationsschwefel in gleicher Weise wie das Brom an die Doppelbindungen des Kautschukmoleküls addiert ist. — Im Anschluß an Ostwalds Arbeit hat auf diese Tatsachen zuerst Alexander³⁵⁾ erneut aufmerksam gemacht; unabhängig von ihm erwähnte sie Caspari³⁶⁾, und ferner wiesen auch Hinrichsen³⁷⁾ sowie Spence und Scott³⁸⁾ darauf hin. Ostwald hat sich indessen nicht über diesen Gegenstand geäußert. Hier liegt nun eine Erscheinung vor, die viel deutlicher für die chemische Erklärung der Bindung des Schwefels spricht als irgend eins der anderen Argumente. Wenn man selbst zugeben will, daß alle übrigen Beobachtungen noch die Wahl zwischen der Deutung als Adsorptions- oder als chemischer Bindung frei lassen, — der (mehr oder weniger) quantitative Übergang des Schwefels in die Derivate muß zugunsten der Auffassung entscheiden, die in der Bindung des Schwefels bei der Vulkanisation einen chemischen Vorgang erblickt.

Man darf nach den jüngsten Veröffentlichungen den Versuch Ostwalds, die Bindung des Schwefels bei der Vulkanisation als Adsorption zu erklären, als gescheitert betrachten. Für den „nicht gebundenen“ Schwefel nehmen indes sowohl

Hinrichsen³⁹⁾, als auch ganz besonders Spence und Scott⁴⁰⁾ wenigstens teilweise noch eine „Adsorption“ an. Hinrichsen schließt nur aus allgemeiner Wahrscheinlichkeit, Spence und Scott dagegen auf Grund besonderer Extraktionsversuche, daß Adsorption des „freien“ Schwefels stattfindet und wohl als Vorstufe der chemischen Bindung zu betrachten ist. An anderer Stelle⁴¹⁾ werde ich zeigen, daß die Schlüsse, die Spence und Scott aus ihren Versuchen ziehen, mir nicht berechtigt zu sein scheinen. Abgesehen davon, wäre es aber sehr interessant zu erfahren, was die genannten Forscher unter Adsorption verstehen. Ich habe durch die Lektüre von Wolfgang Ostwalds „Grundriß der Kolloidchemie“⁴²⁾, van Bemmelen „Die Adsorption“⁴³⁾, H. Freundlichs „Capillarchemie“⁴⁴⁾, L. Michaelis „Dynamik der Oberflächen“⁴⁵⁾, A. Müllers „Allgemeine Chemie der Kolloide“⁴⁶⁾, sowie einer Reihe anderer, in Zeitschriften erschienenen Arbeiten (von S. Arrhenius, W. M. Bayliss, S. Lagergreen, P. Maffia, T. B. Robertson u. a.) die Überzeugung gewonnen, daß der Begriff der Adsorption nichts weniger als feststeht. — Den ausführlichen Beweis hierfür hoffe ich bald erbringen zu können. — Wenn also der Begriff „Adsorption“ auf einen neuen Komplex von Erscheinungen, wie die der Vulkanisation, ausgedehnt wird, so erfahren nicht diese eine Erklärung, sondern jener eine Erweiterung, wie sie im Interesse wissenschaftlicher Klarheit und Schärfe vermieden werden sollte. Wenn ich darum einen Vorschlag machen darf, so geht er dahin, den Begriff der Adsorption mindestens bis auf weiteres ganz aus der Betrachtung der Vulkanisation auszuschalten. Ich bin überzeugt, daß bei sorgfältiger Beobachtung und vorsichtiger theoretischer Bewertung der Erscheinungen die zweifellos feststehenden chemischen und physikalischen Begriffe ausreichen werden, die Vorgänge bei der Vulkanisation wissenschaftlich zu erklären.

[A. 81.]

Versuche zur technischen Anwendung der Urease aus Robiniensamen¹⁾.

Von Dr. GÉZA ZEMPLÉN

(Aus dem chemischen Institut der Hochschule für Forstwesen zu Selmecbánya.)

(Eingeg. 8/5 1912.)

Da der menschliche Harn in Form von Harnstoff den allergrößen Teil des Organismus verlassenden Stickstoffes enthält, so ist es entschieden lohnend, denselben zur Darstellung von Ammoniak-

³⁹⁾ Z. f. Kolloide 8, 245 (1911).

⁴⁰⁾ Z. f. Kolloide 8, 304; 9, 300 (1911).

⁴¹⁾ S. die folgende Abhandlung.

⁴²⁾ I. Aufl. Dresden 1909.

⁴³⁾ Dresden 1910.

⁴⁴⁾ Leipzig 1909.

⁴⁵⁾ Dresden 1909.

⁴⁶⁾ Leipzig 1907.

¹⁾ Auszug der in ungarischer Sprache erschienenen Abhandlung: Vegyészeti Lapok 1912, Heft 7.

³¹⁾ Ber. 37, 181.

³²⁾ Gummi-Ztg. 21, 1205 (1907).

³³⁾ Gummi-Ztg. 21, 1229.

³⁴⁾ Chem.-Ztg. 33, 144, 155 u. später (1910).

³⁵⁾ Chem.-Ztg. 34, 789 (Juli 1910).

³⁶⁾ A. a. O.

³⁷⁾ Kunststoffe I. c.; Z. f. Kolloide 8, 245 (1911).

³⁸⁾ Z. f. Kolloide 8, 304 (1911).

präparaten, besonders von Ammoniumsulfatdünger, zu benutzen. Um dies leicht zu ermöglichen, muß der Harnstoff zunächst in Ammoniumcarbonat übergeführt werden. Dies geschieht tatsächlich durch die Tätigkeit der in Bakterien häufig verbreiteten Urease; der Vorgang wird aber durch andere Gärungen gestört, so daß nur ein Teil des Carbamids unter gewöhnlichen Bedingungen in Ammoniumcarbonat umgewandelt wird.

T. Takeuchi²⁾ fand in der Sojabohne (*Glycine hispida*) große Mengen Urease. — Auf Grund dieser Beobachtung wurde in Yokohama eine kleine Fabrik gegründet, wo der täglich aus den Häusern gesammelte Harn mit 1 kg Sojabohnenpulver pro Kubikmeter 20 Stunden stehen gelassen, und aus der Flüssigkeit das Ammoniak durch Destillation abgetrieben wird. Die kleine Fabrik soll täglich 200 M verdienen.

Bei Gelegenheit meiner Enzymstudien fand ich, daß die Samen der in Ungarn außerordentlich ver-

breiteten *Robinia Pseudacacia* ebenfalls so große Ureasemengen enthalten, daß sie die Grundlage einer technischen Verwertung bilden können.

Zunächst untersuchte ich das Verhalten der Robiniaurease gegen reine Harnstofflösungen verschiedener Konzentration, erhielt aber dabei nicht sehr verlockende Resultate. Ich ging dann über zu den Versuchen mit Harn und war sehr überrascht, daß diese Flüssigkeit der Robiniensamenurease ein viel günstigeres Milieu darstellt, als die reine Harnstofflösung. — Zunächst stellte ich Proben zu 400 ccm Harn mit 1 g Robiniensamenpulver an und bestimmte täglich in einem der Proben nach dem Versetzen mit Kalkmilch die abdestillierbaren Ammoniakmengen. Das Maximum war schon nach 3 Tagen erreicht, wie es aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist.

Die aus 400 ccm Harn gebildeten Ammoniakmengen in normal ccm bzw. g:

2 Tage		3 Tage		4 Tage		5 Tage		6 Tage		7 Tage	
ccm	g										
153,6	2,611	225,6	3,835	224,0	3,808	226,0	3,856	223,2	3,794	231,6	3,937

Das Enzym übte in dem ungefähr 2% Carbamid enthaltenden Harn schon nach drei Tagen eine Wirkung aus, die in einer reinen 2%igen Carbamidlösung erst nach 7 Tagen erreicht wird. Ein Kontrollversuch mit Harn ohne Samenpulver ergab nach 6 Tagen nur 0,517 g Ammoniak. Zuweilen werden die ohne Samenpulver angesetzten Harnproben sauer; in diesem Falle ist die Menge des mit Kalkmilch abdestillierten Ammoniaks noch geringer.

Nach dem günstigen Verlauf der Vorversuche nahm ich die Umwandlung von 6,5 l Harn vor, indem ich auf jeden Liter Flüssigkeit 1 g Robiniensamenpulver benutzte. Nach Verlauf von 1,5 Tagen zog ich täglich eine Probe von 50 ccm aus der Flüssigkeit und ermittelte die daraus sich bildende Ammoniakmenge. Um den Ammoniakgehalt der gesamten Flüssigkeit zu kennen, rechnete ich die Werte auf 6300 ccm um.

	Nach Verlauf von											
	1,5 Tagen		2,5 Tagen		8,5 Tagen		4,5 Tagen		5,5 Tagen		6,5 Tagen	
	ccm	g	ccm	g	ccm	g	ccm	g	ccm	g	ccm	g
Ammoniakgehalt in 50 ccm der Lösung	5,30	0,090	9,00	0,153	13,50	0,229	19,52	0,332	25,50	0,433	28,80	0,490
Ammoniakgehalt in 6300 ccm	668	11,35	1034	17,58	1701	28,92	2459	41,81	3213	54,62	3629	61,69

Da die Versuche mit reinen Harnstofflösungen gezeigt haben, daß die Enzymwirkung nach dem Erreichen einer gewissen Ammoniakcarbonatkonzentration beschleunigt wird, versuchte ich, die Harnumwandlung so auszuführen, daß ich die Flüssigkeitsmengen in täglichen Portionen auf die gesamte Samenpulvermenge füllte, wodurch ich erreicht habe, daß die Flüssigkeit vor dem Zusatz der nächsten Harnportion schon so viel Ammoniumcarbonat enthielt, daß die Umwandlung viel rascher als bei den vorigen Versuchen erfolgte.

Auf 8 g Samenpulver schüttete ich in Portionen Harn, so daß die Menge von 6 l nach 2,5 Tagen erreicht war. Nach Zusatz der letzten Portion ermittelte ich den Ammoniakgehalt der Flüssigkeit. Er betrug 44,57 g. Nach 24 Stunden erreichte schon die Ammoniakbildung ihr Maximum: 59,67 g, das nach weiteren 24 Stunden nur auf 60,28 g gesteigert

wurde. Durch letztere Methode war es demnach möglich, die Umwandlungsdauer derselben Harnmenge ungefähr auf die Hälfte herabzudrücken. Das Verfahren bietet noch den Vorteil, daß dadurch die schädlichen Wirkungen einer eintretenden sauren Gärung des Harnes vermieden wird.

Ein Versuch mit 16 l Harn nach derselben Methode ausgeführt, ergab nach 7 Tagen 153,41 g Ammoniak.

Endlich versuchte ich, die Menge des angewandten Samenpulvers auf die Hälfte herabzudrücken, und zwar mit sehr gutem Erfolge.

3 g Robiniensamenpulver wurden portionsweise zunächst mit 3 l Harn versetzt. Nach 5 Tagen setzte ich auf einmal noch 3 l Harn zu. Am folgenden Tage erreichte die Ammoniakbildung ihr Maximum, das ist 68,48 g Ammoniak. — Demnach kann die Samenpulvermenge ohne Bedenken von 1 g auf 0,5 g pro Liter Harn herabgesetzt werden. — Es läßt sich vermuten, daß man bei den Versuchen in großem Maßstabe mit noch weniger Samenpulver auskommen wird.

²⁾ Journal, College of Agricultur Tokyo 1, 1—17 (1907); Chem.-Ztg. 33, 408 (1911).

Jetzt unternahm ich die tatsächliche Darstellung des Ammoniumsulfates aus den vorbehandelten Harnlösungen. Zu dem Zwecke vereinigte ich 30 l der früher erwähnten Versuchsflüssigkeiten, und nachdem ich sie mit 2 l Kalkmilch (150 g CaO im Liter) vermischt, unterwarf ich sie der Destillation. Das Schäumen der Flüssigkeit, das bei kleinen Proben sehr unangenehm ist, zeigte sich bei dieser großen Menge wegen des langsamem Erhitzens gar nicht. Das Destillat von etwa 8 l fing ich in verdünnter Schwefelsäure auf. Obschon das Destillat noch ammoniakhaltig war, lohnte sich eine länger dauernde Destillation nicht. Das mit Schwefelsäure genau neutralisierte Destillat wurde jetzt eingeeignet, die ausgeschiedenen Ammoniumsulfatkristalle von Zeit zu Zeit abgesaugt und bei 100° getrocknet. Ich erhielt 1046 g eines reinen (I) und 34 g eines schlechteren Präparates (II). Beide wurden auf Ammoniakgehalt untersucht.

4,1080 g des Präparat I gaben 61,30 ccm n. Ammoniak = 1,044 g Ammoniak. — Das Präparat enthält demnach 98,58% Ammoniumsulfat oder 25,41% Ammoniak bzw. 20,91% Stickstoff, statt 25,77% Ammoniak bzw. 21,20% Stickstoff der Theorie.

Das Präparat II enthielt nur 73,23% Ammoniumsulfat.

Nach den Ergebnissen der früheren quantitativen Versuche enthielten die 30 l Harnlösung 291,53 g Ammoniak. Wenn diese Menge ganz in Ammoniumsulfat übergeführt wird, erhält man 1131 g. Ich gewann im ganzen 1055,90 g oder 93,45% der Theorie. Man kann demnach pro Kubikmeter Harn auf eine Ausbeute von 35 kg Ammoniumsulfat sicher hoffen.

Der Destillationsrückstand hinterläßt einen Niederschlag. Die darüber stehende Flüssigkeit wurde abgehoben und der Niederschlag bei 100° getrocknet.

1,2875 g des Präparates gaben 0,2190 g $Mg_3P_2O_7$, oder 0,1397 g P_2O_5 . Die Substanz enthält demnach 13,68% Phosphorpentoxyd. — Der Phosphorgehalt ist hoch genug für die Verwertung des Präparates als phosphorhaltiges Düngemittel. Ein Kubikmeter Harn liefert 1459 g Phosphorpentoxyd.

Bedenkt man, daß das Gaswasser rund 0,5% Ammoniak enthält, so ist leicht zu ersehen, daß die Verarbeitung des mit Robiniensamen vorbehandelten Harnes wegen eines Ammoniakgehalts von rund 1% noch viel lohnender ist, und das Verfahren könnte leicht eine Grundlage für den Betrieb kleinerer Fabriken werden. Noch ein Vorteil des aus Harn dargestellten Ammoniumsulfates ist, daß es nicht einmal Spuren von Thiocyanat enthält. Das aus Gaswasser dargestellte Ammoniumsulfat enthält dagegen zuweilen Thiocyanat, das auf das Wachstum z. B. der Gerste schädlich wirkt.

Nach meiner Ansicht wäre die fabrikmäßige Darstellung von Ammoniumsulfat aus Harn am leichtesten in der Nähe von größeren Städten oder Dörfern zu bewerkstelligen. Schon 20—25 000 Einwohner können leicht jährlich etwa 6—8000 Kubikmeter Harn sammeln. Diese Menge steht weit unter den tatsächlich ausgeschiedenen Harnmengen und erlaubt doch die Darstellung von 200—280 Tonnen Ammoniumsulfat. Die für den Betrieb nötigen Rohmaterialien: Kalk, Kohle, Schwefelsäure und

Robiniensamen sind leicht zu beziehen. Außerdem erfordert die Fabrik keine kostspielige Einrichtungen und kein großes Personal. Der Preis der Robiniensamen ist in Ungarn pro Kilogramm etwa 25 Pf³⁾, und die Samen stehen in großen Mengen zur Verfügung.

Ich glaube auf Grund dieser Versuche den Schluß ziehen zu dürfen, daß die Darstellung von Ammoniumsulfatdünger aus Harn mit Hilfe der Robiniensamen ökonomisch ist und auf eine technische Anwendung Anspruch machen kann. Als Nebenprodukt wird außerdem noch ein phosphathaltiger Dünger gewonnen. [A. 99.]

Schutzvorrichtung zum Abdampfen leicht entzündlicher Flüssigkeiten.

(D. R. G. M. 477 440.)

Von Dr. LÜTTGEN, Berlin-Halensee.

(Eingeg. 14/6. 1912.)

Umfangreiche Arbeiten mit größeren Mengen leicht entzündlicher Lösungsmittel veranlaßten mich, die bisher im Handel befindlichen Schutzvorrichtungen, beispielsweise die Baumannsche und auch die, welche als kleines Drahtkörbchen über das Brennerrohr eines üblichen Bunsenbrenners gestülpt wird, zu verlassen und eine einfache Anordnung zu benutzen, die einen lediglich mit einem Schutzkorb versehenen Dreifuß darstellt, in den durch eine vorge sehene Öffnung der Gas schlauch für einen Brenner beliebiger Art eingeführt wird.

Die neue Anordnung hat vor den erwähnten den Vorzug, daß beim Verarbeiten größerer Mengen Flüssigkeiten auch Dreibrenner ohne weiteres benutzt werden können, und daß Gefäße und Schale von mehreren Kilogramm sich darauf stellen lassen; dabei ist der Apparat wesentlich einfacher und billiger als der Baumannsche. Selbstredend ist der Dreifuß ebenso für ganz kleine Schalen, Becher oder Kolben geeignet, da er in diesem Falle mit einem Drahtnetz oder einer Asbestplatte abgedeckt wird, worauf dann die kleinen Gefäße gestellt werden. Auch dient er mir bei Extraktionen mit dem Soxhlet an Stelle eines Wasserbades.

Da außerdem dieser neue Dreifuß sich als ein gewöhnlicher benutzen läßt, so ist er stets zur Hand, wenn mit brennbaren Flüssigkeiten gearbeitet wird.

Ich habe über sechs Monate mit einer solchen Vorrichtung arbeiten lassen und verdanke derselben keinen Verlust an Material und Zeit, so daß ich die Fachgenossen gern darauf aufmerksam mache.

Die Anfertigung dieser Körbe hat die Firma Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin N.-W bereitwilligst übernommen.

³⁾ Erdészeti Kisérletek, 4, 108—111 (1902).

