

wurden weitere Versuche mit steigenden Mengen an Wasserstoffsuperoxyd und veränderten Schwefelsäuremengen angestellt, um den Aufschließungsprozeß noch mehr zu beschleunigen. Diese Versuche hatten das günstige Ergebnis, daß bei Anwendung eines zweckentsprechenden Mengenverhältnisses zwischen aufzuschließender Substanz, Wasserstoffsuperoxyd und konzentrierter Schwefelsäure die Zeit, die der Kjeldahlsche Aufschließungsprozeß nach den beiden bereits weiter oben angegebenen Verfahren (Phosphorsäure-, Schwefelsäure-, Quecksilber-, und das Gunningsche Verfahren) beansprucht, um etwa 75% abgekürzt werden konnte, und zwar verfährt man dabei folgendermaßen:

1 g lufttrockene == etwa 5 g frische pflanzliche oder tierische Substanz übergießt man im Aufschließungskolben mit 25 ccm 30%igem Wasserstoffsuperoxyd, schüttelt zwecks gleichmäßiger Durchmischung und läßt dann 40 ccm konzentrierte Schwefelsäure in dünnem Strahle mit zeitweiser kurzer Unterbrechung — wegen der hierdurch heftig verlaufenden Oxydationswirkung — zulaufen.

Die Anwendung dieses Mengenverhältnisses zwischen aufzuschließender Substanz, Wasserstoffsuperoxyd und konzentrierter Schwefelsäure führt, ohne daß man das Flüssigkeitsgemisch erhitzt, in etwa 1—2 Minuten zu einer völlig wasserklaren Lösung, welche aber noch nicht das sichere Kriterium für das Ende des Aufschließungsprozesses ist, das heißt, daß aller Kohlenstoff oxydiert und sich aller Stickstoff an die Schwefelsäure gebunden hat. Von der in der aufzuschließenden Substanz anwesenden Stickstoffmenge bindet sich an die Schwefelsäure unter den angegebenen Bedingungen (1 g Substanz, 25 ccm  $H_2O_2$  und 40 ccm  $H_2SO_4$ ) nur etwa 80%. Die letzten Reste des Kohlenstoffs unterliegen der vollständigen Oxydation, und die letzten Anteile des Stickstoffs binden sich an die Säure erst dann, wenn die erhaltene wasserklare Flüssigkeit zwecks Temperatursteigerung mit 15 g Kaliumsulfat versetzt und noch etwa 10—15 Minuten zum Kochen erhitzt wird. Durch die Erhitzung tritt dann sehr bald eine Braun-, Braungelb- oder gar nur eine Gelbfärbung ein, die aber schon nach etwa 10 Minuten langem Kochen mit dem Ergebnis verschwindet, daß der Aufschließungsprozeß bis zur Maximalstickstoffausbeute zu Ende geführt ist.

Bei der Ausführung der Stickstoffbestimmungen und vornehmlich für die Praxis der Düng- und Futtermittelkontrolle ist es zur Vermeidung von zwei Aufschließungen aus jeder Probe und des damit verbundenen hohen Materialaufwandes zweckmäßiger, nicht eine kleine Substanz einwaage von 1—2 g zu verwenden, sondern eine solche von 5 g, dafür in aliquoten Teilen der erhaltenen Lösungen zwei Destillationen auszuführen. Bei der Aufschließung von 5 g Substanz verfährt man, ganz ähnlich wie oben angegeben, unter Anlehnung an das Gunningsche Verfahren wie folgt:

5 g Substanz und 1 Tropfen Quecksilber werden in einem 500 ccm fassenden, mit Marke versehenen Rundkolben aus Jenenser Glas mit 25 ccm 30%igem Wasserstoffsuperoxyd übergossen, gut durchgeschüttelt und dann 40 ccm konzentrierte Schwefelsäure (1,84) in dünnem Strahle — mit kurzer zeitweiser Unterbrechung, je nach der Heftigkeit des Oxydationsprozesses — zugesetzt.

Nachdem die mitunter oft stürmisch verlaufende Oxydation unter Bildung namentlich reichlicher Mengen an Kohlendioxyd und anderen gasförmigen Oxydationsprodukten zu Ende ist, erhitzt man die erhaltene dunkelbraune Flüssigkeit zunächst 15 Minuten bei voller Flammenhöhe, gibt 15—20 g Kaliumsulfat zu und kocht so lange, bis die Flüssigkeit völlig klar geworden ist. In der Regel ist dies nach 25—30 Minuten langer Gesamtkochdauer erreicht, um aber ganz sicher zu sein, daß man die Maximalstickstoffausbeute erhält, dehnt man die Gesamtkochdauer auf etwa 45 Minuten aus. Nach hinreichender Abkühlung verdünnt man die aufgeschlossene Flüssigkeit mit Wasser, füllt bis zur Marke auf und nimmt 100 oder 200 ccm entsprechend 1 oder 2 g der Substanz zur Ammoniakdestillation.

Die braune Auflösung der aufzuschließenden Substanz in dem Schwefelsäure-Wasserstoffsuperoxydgemisch siedet bei 220°C; der Zusatz von 15 g Kaliumsulfat bewirkt eine Temperatursteigerung auf 230—235°C. Eine gleiche Menge wasserfreies Natriumsulfat, das man aus dem kristallwasserhaltigen durch Trocknen herstellt, vermag dieselbe Siedepunkterhöhung der Flüssigkeit zu bewirken, jedoch ist die Wirkung des Natriumsulfates bezüglich der Beschleunigung des Aufschließungsprozesses eine schwächere als die des Kaliumsulfates, was wohl in der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit der Kalium- und Natriumionen begründet liegen dürfte.

Wie das Gunningsche Aufschließungsverfahren, läßt sich auch das Phosphorsäure-Schwefelsäure-Quecksilber-Verfahren mit Wasserstoffsuperoxyd kombinieren, indem man statt der Schwefelsäure eine solche, welche im Liter 200 g Phosphorperoxyd enthält, verwendet.

Unter den in der pflanzlichen Substanz vorkommenden organischen Verbindungen fallen nach den gemachten Wahrnehmungen die Kohlehydrate der Oxydation am raschesten anheim. Mehr oder weniger schon von Natur aus oxydierte pflanzliche Substanzen, wie wir sie im Torfe vor uns haben, lassen sich unter Zuhilfenahme von Wasserstoffsuperoxyd schon in 15—20 Minuten vollständig, d. h. bis zur Maximalstickstoffausbeute, aufschließen. Weit schwieriger scheinen die Fette dem Oxydationszerfall zu unterliegen, was daraus gefolgert werden konnte, daß sich die entfettete pflanzliche oder tierische Substanz unter den gleichen Bedingungen um 15 Minuten früher als die gleiche nicht entfettete Substanz aufschließt.

Ein bemerkenswerter Unterschied in der Zeit, den der Aufschließungsprozeß beansprucht, zeigt sich zwischen der gleichen Menge Trockensubstanz von grüner und trockener Pflanzensubstanz, indem die Trockensubstanz der grünen Pflanzenmasse um 30% weniger Zeit zur Aufschließung gebraucht als die Trockensubstanz der im Trockenschranke bei 90°C getrockneten Pflanzenmasse. Dieser Unterschied dürfte zu der Vermutung berechtigen, daß die Trocknung des Grases außer Substanzverlusten, wie Fleischmann<sup>1)</sup> in einer gründlichen Arbeit gezeigt hat, auch chemische Umsetzung oder Neubildung von Stoffen, die der Wirkung naszierenden Sauerstoffes einen gewissen Widerstand entgegensetzen, zur Folge hat.

Für die Aufschließung der Milch unter Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd empfiehlt sich folgendes Verfahren; 50 g Milch werden mit 1 g Quecksilber im Aufschließungskolben versetzt und mit 25 ccm 30%igem Wasserstoffsuperoxyd durchmischt. Während des Zusatzes der 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure in dünnem Strahle bei zeitweiser kurzer Unterbrechung empfiehlt es sich wegen der heftigen Oxydationswirkung den Kolben in kaltes Wasser zu stellen. Nachdem der Kolben etwa 5 Minuten im Wasser gestanden und während dieser Zeit die Schwefelsäure zugesetzt ist, wird 15 Minuten zum Kochen erhitzt, der Kolben wenige Minuten von der Kochstelle weggenommen, nochmals Wasserstoffsuperoxyd in der Menge von 5 ccm zugegeben, 15—20 g Kaliumsulfat zugesetzt und dann das Kochen bis zum völligen Farbloswerden der Flüssigkeit fortgesetzt; unter Einrechnung der vorangegangenen 15 Minuten langen Kochdauer pflegt das meistens nach 45, sicher aber nach 60 Minuten einzutreten.

Diese Aufschließung der Milch bietet gegenüber der Anwendung der bisherigen Verfahren den Vorteil, daß es infolge der intensiven Oxydationswirkung nicht zur Bildung schwer flüchtiger Fettsäuren kommt, die sich bei der nachfolgenden Ammoniakdestillation durch Seifen- und damit Schaumbildung sehr unbequem zeigen würden.

Nachdem auch bei der Milch durch ein 45 Minuten langes Kochen — sehr fettreiche Milch beansprucht höchstens 60 Minuten Kochzeit — der Maximalstickstoffwert sicher erreicht wird, so ist die Aufschließung unter Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd vor allem dort geeignet, wo täglich ganze Reihen von Milchproben, wie sie z. B. bei ernährungsphysiologischen Arbeiten oder Fütterungsversuchen anfallen, aufgearbeitet werden sollen.

Durch die stark oxydierende Wirkung des Schwefelsäure-Wasserstoffsuperoxyd-Gemisches auf das gebildete schwefelsaure Ammoniak entstehen keine Stickstoffverluste, denn eine bestimmte Einwaage von chemisch reinem schwefelsauren Ammoniak zeigte trotz dreistündiger Behandlung mit Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd in dem für das Verfahren empfohlenen Mengenverhältnis in der Siedehitze nicht die geringste Abnahme im Stickstoffgehalte.

Die Aufschließung der Futter- und organischen Düngemittel nach dem geschilderten Verfahren mit Wasserstoffsuperoxyd führt, wie eine große Zahl vergleichender Bestimmungen ergeben hat, nicht nur ebenso sicher wie nach einer der beiden Verbandsmethoden, sondern vor allem schneller zum Ziele. Dieser Vorteil der beschleunigten Aufschließung wie auch der andere wesentlich ins Gewicht fallende Vorteil, daß das lästige, den Analysengang sehr hemmende Schäumen verhindert wird, machen das Wasserstoffsuperoxydverfahren für Serienuntersuchungen an den Kontrollstationen wie an Instituten mit wissenschaftlicher oder pflanzenzüchterischer Tätigkeit geeignet.

Wenngleich der Wert der Verbesserung an einer Analysenmethode nicht nach deren Wirtschaftlichkeit bemessen werden soll, so darf als weiterer Vorteil der neuen Aufschließungsmethode registriert werden, daß das Aufschließungsverfahren mit Wasserstoffsuperoxyd bei einem Preis von M 21,— pro kg 30% Wasserstoffsuperoxyd und einem solchen von M 1,45 pro cbm Steinkohlengas (der stündliche Verbrauch eines Laboratoriumsgasbrenners der gangbaren Größe bei voller Hahnöffnung und mittlerem Gasdruck 55 mm beträgt 180 l) billiger zu stehen kommt. Berücksichtigt man auch noch den geringeren Schwefelsäure- und damit geringeren Laugenverbrauch, den das Wasserstoffsuperoxydverfahren zu seinen Gunsten aufzuweisen hat, dann ergibt sich, daß die mit Wasserstoffsuperoxyd beschleunigte Aufschließung der pflanzlichen und tierischen Stoffe nur etwa halb so teuer zu stehen kommt, als wenn die Aufschließung nach einem der bisher üblichen Verfahren getätigt wird. [A. 257.]

## Rundschau.

Auf dem diesjährigen Kongreß des Internationalen Arbeitsamtes des Völkerbundes, der vom 25. Oktober bis 19. November in Genf tagte und dem, abgesehen von vielen kleineren Ländern, alle größeren Staaten, mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika, angehören, wurde das auf der Tagesordnung stehende **Bleiweißanstrichverbot** zunächst einer Kommission überwiesen, die aus je 8 Regierungsvertretern, Arbeitgebern und Arbeitnehmern bestand, von denen die meisten Sachverständige waren. Zur Erledigung der medizinisch-hygienischen Fragen wurde aus Ärzten und Hygienikern der Bleiweißkommission eine aus 8 Mitgliedern bestehende Unterkommission gebildet, der aus Deutschland die Herren Geh.-Rat Prof. Dr. Lehmann,

<sup>1)</sup> Landw. Versuchsstationen 25, S. 237.

Prof. Dr. Curschmann und Dr. Frey angehörten. Sie nahmen nach langen und eingehenden Erörterungen einstimmig die folgende Resolution an:

Die medizinische Wissenschaft ist seit langer Zeit imstande, typische und schwere Fälle von Bleivergiftung mit Sicherheit zu erkennen. Die modernen diagnostischen Methoden verleihen dem hierfür besonders vorgebildeten Arzte die Möglichkeit, Bleivergiftungen auch in den zweifelhaftesten Fällen nachzuweisen, die Fälle auszuschließen, wo fälschlich Bleivergiftung angenommen wird, und früher als bisher Bleiaufnahme im Körper und Bleivergiftung zu erkennen.

Bei der Beantwortung der Frage, welchen Grad die Bleiweißvergiftungsgefahr im Anstreichergewerbe gemäß der Statistik erreiche, äußerte sich die medizinische Unterkommission dahin, daß die statistischen Angaben unrichtig sind, indem durch Bleivergiftung hervorgerufene Todesfälle in anderen Krankheitsrubriken aufgenommen und in zweiter Linie durch andere Ursachen bedingte Sterbefälle der Bleikrankheit zugeschrieben sind. Was die Krankheitsfälle anbetrifft, so sind die statistischen Angaben mangelhaft infolge Fehlern bei der Anmeldung und Nachprüfung und infolge anderer Irrtümer. Die obligatorische Meldepflicht verdächtiger Bleivergiftungsfälle seitens des Arztes und die Nachprüfung derselben durch unabhängige, vom Staate ernannte Ärzte wird eine brauchbare Statistik ergeben. Nach Ansicht der medizinischen Unterkommission bildet der Staub, der durch Mund und Nase eindringt, die Hauptgefahr. Der direkte Eintritt von Blei durch die Haut ist praktisch ohne Bedeutung. Die medizinische Unterkommission lenkte die Aufmerksamkeit auf die Gefährlichkeit der Anstrichverfahren mittels Zerstäubung.

In der Bleiweißkommission wurde der Antrag auf Schaffung eines allgemeinen Bleiweißverbotes mit 14 gegen 9 Stimmen und der Vorschlag zur Einführung eines Bleiweißinnenanstrichverbotes mit 12 gegen 11 Stimmen abgelehnt. Von der Kommissionsmehrheit und seitens der Minderheit wurde an die Vollversammlung je ein Bericht erstattet, wovon der erstere den Erlaß von Verordnungen im Malergewerbe vorschlug, zwecks Beseitigung der Ursache der Vergiftungen, d. i. Staub und Verunreinigung, sowie die ärztliche Melde- und Nachprüfungspflicht und die obligatorische Einführung genauer Statistiken der Bleivergiftungsfälle für alle Länder. Der Bericht der Minderheit verlangte hingegen ein völliges Bleiweißanstrichverbot, zum mindesten aber das Bleiweißinnenanstrichverbot, außerdem lag seitens der französischen Regierung ein ausgearbeiteter Vertragsentwurf, betreffend ein vollständiges Verbot des Bleiweißes im Anstreichergewerbe vor.

Da aus den Beratungen in der Vollversammlung hervorging, daß eine Zweidrittelmehrheit, die für den Abschluß eines internationalen Übereinkommens erforderlich ist, weder für das vollständige Bleiweißverbot, noch für die Vorschriften bezüglich des Bleiweißgebrauchs allein, sich erzielen ließe und die Gefahr vorlag, daß die Konferenz ohne endgültige Ergebnisse über diese Fragen auseinandergehen würde, so einigte man sich schließlich auf das folgende Kompromiß, das mit 90 Stimmen bei einer Stimmenthaltung angenommen wurde:

Die Verwendung von Bleiweiß, Bleisulfat und aller derjenigen Farberzeugnisse, die diese Farben in einer Menge von mehr als 2% metallisches Blei enthalten, wird für Innenanstriche in Gebäuden, mit Ausnahme von Eisenbahnbauten und industriellen Anlagen, Kunst- und Dekorationsmalerei, verboten. Dieses Verbot tritt nach Ablauf von 6 Jahren in Kraft. Ferner wurde der Beschluß gefaßt, daß sanitäre Vorschriften bezüglich der Verwendung von Bleiweiß im Malergewerbe erlassen werden, die im allgemeinen den in Deutschland bereits seit dem Jahre 1905 gesetzlich eingeführten Verfügungen gleichen. Neu ist in diesen Verordnungen die sogenannte Nachprüfungspflicht, wonach jeder gemeldete Fall von Bleivergiftung durch einen von der Regierung ernannten und mit den modernen diagnostischen Methoden vertrauten Arzt nachgeprüft werden muß. R.

## Personal- und Hochschulsachrichten.

Am 3. 12. wurde mit gleichen bekannten Zielen wie bereits an anderen deutschen Hochschulen in Freiberg die „Gesellschaft der Freunde der Bergakademie Freiberg“ gegründet. Vorsitzender der Gesellschaft ist Dr.-Ing. K. Sorge, Vorsitzender des Reichsverbandes der deutschen Industrie; die vorläufige Geschäftsstelle hat das Rektorat der Bergakademie übernommen. Die Gesellschaft bittet alle „alten Freiburger“ und Freunde der Bergakademie um ihren Beitritt.

Es wurde verliehen: Prof. N. Bohr und Sir J. Larmor die Copley-Medaille für ihre Untersuchungen auf dem Gebiete der Mathematik und theoretischen Physik. Prof. P. A. Guye die Davy-Medaille für seine Arbeiten über physikalische Chemie von der Royal Society, London.

Es wurden ernannt: Dr. Madelung, Privatdozent an der Universität Freiburg, zum a. o. Prof. für organische Chemie; Privatdozent Prof. Dr. med. et phil. O. Rießer, Frankfurt, zum o. Prof. der Pharmakologie an der Universität Greifswald als Nachfolger des Geh. Med.-Rats H. Schulz; E. C. Williams zum Untersuchungschemiker des Joint Benzole Research Committee der Universität Leeds und der National Benzole Association.

Gestorben ist: Dr. A. R. Mauzelius, Chemiker am Schwedischen Geologischen Untersuchungsamt, vor kurzem in Stockholm. 57 Jahre alt.

## Verein deutscher Chemiker.

### Aus den Bezirksvereinen.

**Hessischer Bezirksverein.** Sitzung am 8. November 1921 im Hackerbräu, Kassel. Vors. Dr. Brauer eröffnet um 8 $\frac{1}{2}$  Uhr die Sitzung und teilt mit, daß Herr Dr. Klippert, Kassel, dem Hessischen Bezirksverein beigetreten ist. Zur Besprechung gelangt dann das Rundschreiben des Hauptvereins vom 24. 10. 1921. Die Aussprache kann in folgendem zusammengefaßt werden: Der Hessische Bezirksverein ist durchaus der Ansicht, daß möglichst viel Chemikerstellen geschaffen werden und diesen vor allen Dingen eine angemessene Bezahlung zuteil wird. Auch eine wissenschaftliche Durchdringung ist durchaus anzustreben. Andererseits kann sich der Hessische Bezirksverein der Ansicht des Hauptvereins insofern nicht anschließen, als in dem Schreiben des Hauptvereins angegeben ist, daß auch kleine Betriebe oder solche, die nur selten chemischer Mithilfe bedürfen, einen akademisch gebildeten Chemiker einstellen. Dadurch würde kein Nutzen für den Chemikerstand entstehen, sondern höchstens Schaden, indem diese Betriebe nicht imstande sind, den Chemikern eine gute Bezahlung zu geben, oder sie würden, wie dies schon sehr oft vorgekommen ist, einen Chemiker einstellen, und nachdem sie ihn gehörig ausgenutzt haben, ihren Betrieb haben umstellen lassen usw., ihn wieder entlassen unter dem Vorwande, daß sie dauernde Beschäftigung für ihn nicht hätten; außerdem werden sie bei irgendeinem wirtschaftlichen Umschwung auch nicht in der Lage sein, das Gehalt weiterzuzahlen, und die Geschädigten wären die betreffenden Chemiker, die derartige Stellen angenommen haben, indem sie vielleicht infolge höherer Gehaltsbieten die anderen, sonst günstigeren Stellen ausgeschlagen haben. Dazu kommt, daß ein Bestreben, auch kleine Spezialbetriebe mit Chemikern zu versorgen, der Ruin sämtlicher öffentlicher Laboratorien wäre oder den Untergang der selbstständigen öffentlichen Chemiker bedeuten würde. Diese Laboratorien beschäftigen sich ja gerade damit, in der Hauptsache für Betriebe Untersuchungen zu führen, für die sich ein eigener Chemiker nicht lohnt; denn von den Schiedsanalysen und Gutachten allein können die Laboratorien der selbstständigen Chemiker auf die Dauer nicht bestehen. — So beherzigenswert das Bestreben des Hauptvereins in dieser Beziehung ist, so kann ihm aber unter den obengenannten Gesichtspunkten nicht in allen Punkten beigestimmt werden. Will man den Andrang zum Chemikerstudium vermindern, so muß man unbedingt damit anfangen, entsprechende Warnungen zu erlassen und vor allem darauf hinweisen, daß nur derjenige Aussicht im Berufe des Chemikers hat, der besondere Begabung dafür hat. Ein nicht besonders tüchtiger Arzt oder Rechtsanwalt kann z. B. in kleinen Städten immer noch ein gutes Einkommen finden. Ein Chemiker jedoch muß schon etwas Besonderes leisten, um bei der Fülle des Andranges Aussicht auf ein gutes Einkommen zu haben. Der Hessische Bezirksverein rät, diese Ansicht in der Presse zu verbreiten. Schluß gegen 11 Uhr. Der Schriftführer: Lösner.

**Bezirksverein Oberhessen.** Sitzung am 15. 11. Vom Vorstand anwesend: Prof. Dr. Brand, Dr. Trapp, Dr. Löhr, Dr. Widemann, Wamser. Etwa 60 Mitglieder.

1. Prof. Dr. Schaum: „Über kolloides Silber“. Die Kolloidchemie des Silbers ist unter anderem von großer Bedeutung für die Aufklärung wichtiger photographischer Fragen, z. B. für die Deutung des primären und des sekundären („physikalischen“) Entwicklungsvorgangs, der Farbsachen ungetonter Schichten, der Natur und des Verhaltens der sogenannten „Photohaloide“ usw. Der Vortragende hat in Gemeinschaft mit den Herren H. Lang und Th. Marx Verfahren zur sicheren Herstellung von Silbersolen in den verschiedensten Dispersitätsgraden ausgearbeitet, deren Farben auf die Übereinstimmung mit der Theorie geprüft, insonderheit auch die Bildungsbedingungen und die Natur der „anormalen“ grünen Sole untersucht. Eingehend wurde die Änderung des Dispersitätsgrades unter gleichzeitiger Einwirkung von Elektrolyten und Schütz-kolloiden studiert. Es ist ferner gelungen, die mit Teilchenvergrößerung oder -verkleinerung (Verstärkung oder Abschwächung) einhergehende zu erwartende Änderung der Zerstreuungsfarbe der einzelnen Partikelchen ultramikroskopisch zu verfolgen und gleichzeitig die Änderung der Durchlaßfarbe makroskopisch sichtbar zu machen. Schließlich wurden der Einfluß des Brechungsindex des Dispersens auf die Zerstreuungsfarbe, die Einwirkung der Quellung auf die Durchlaßfarbe an Silbergelatine und viele andere kolloidchemische Fragen erörtert.

2. Bei der Besprechung der Mitteilung des Hauptvereins, betreffend Unterbringung von Chemikern oder Schaffung neuer Stellen, entspannt sich eine lebhafte Diskussion, an der sich in der Hauptsache die Herren Prof. Dr. Brand, Prof. Dr. Schaum, Dr. Trapp, Dr. Widemann, Dr. Wrede und Dr. Sievers beteiligen. Ein Ausschuß wird ernannt und auf Vorschlag des Herrn Prof. Dr. Schaum hierzu die Herren Prof. Dr. Brand (als Vorsitzender), Dr. Trapp und Dr. Widemann gewählt.

[V. 39.]