

sie zuerst (*diese Berichte* XXI, Ref. 361, 407) auf den Einfluss aufmerksam gemacht haben, welchen die Algen auf den Stickstoffgewinn der Ackerböden ausüben; sie weisen aber ferner darauf hin, dass nach ihren Untersuchungen zur Erzielung eines Stickstoffgewinns die Anwesenheit organischer Materie (Humus) im Boden unumgänglich notwendig ist. Hierzu bemerken Schlösing und Laurent (*ebend.* 1059 bis 1060), dass sie lediglich die Aufnahme freien Stickstoffs seitens des Bodens nachweisen wollten und dass sie dies Ziel erreicht haben. Vergl. hierzu die Entgegnung von G. und D. *ebend.* 114, 19.

Gabriel.

Ueber den Einfluss des im unbefanzten Boden enthaltenen Thons und organischen Stickstoffs auf die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs, auf die Bewahrung des Stickstoffs und die Salpeterbildung, von P. Pichard (*Compt. rend.* 114, 81—84). Die vorliegende Arbeit ist selbst ein Auszug und daher zur weiteren Kürzung nicht geeignet.

Gabriel.

Analytische Chemie.

Ueber Herstellung von Dauermilch, von Petri und Maassen (*Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamte* 7. Bd., 1. Heft). Die wirksamste von den Sterilisationsmethoden ist die sogenannte fractionirte Sterilisation (Tyndall): Abwechselndes Erhitzen und Abkühlen, vor dem Schliessen der Flaschen Austreiben der Luft durch kurzes Aufkochen. Dem hierdurch bewirkten Herabsetzen des Sauerstoffgehaltes ist es zuzuschreiben, dass manche Bacterien am Auskeimen verhindert werden. — Durch die Vorsterilisation, $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen auf 80—95°, werden die Milchgerinnungs-(säure-)bacterien (-fermente), sowie Tuberkel-, Milzbrand-, Cholera-, Typhus-, Diphtheritisbacillen abgetödtet.

Virchow.

Ueber Cognac, Rum und Arak, von E. Sell (*Arb. a. d. K. G.* 7. Bd. 1. Heft). An der ausführlichen Arbeit interessiren hauptsächlich die vielfach neuen Angaben über Herstellungsart von Rum und Arak, (Cognac ist in einer früheren Arbeit abgehandelt) sowie analytische Daten notorisch reiner Rum- und Araksorten (nach der Methode Sell-Pollenski). — Der werthvollste Rum, der Jamaica-Rum, verdankt seine Güte der Verwendung reiner Hefe (des Dundas), sowie dem Zusatz von Rohrsaft. Die Folge ist die Bildung reiner Aether.

Folgende Bestandtheile sind charakteristisch: Aldehyd, Furfurol, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Kaprinsäure, sowie die Ester dieser Säuren.

Es wurde gefunden bei der Analyse von 14 Sorten g in 100 ccm an:

Ameisensäure	Essigsäure	Buttersäure	Kaprinsäure
0.003 g	0.047 g	0.002 g	0.003 g
0.012 >	0.105 >	0.011 >	0.012 >

an Estern der

Ameisensäure	Essigsäure	Buttersäure	Kaprinsäure
0.008 g	0.179 g	0.005 g	0.006 g
0.023 >	0.612 >	0.0164 g	0.027 g

an Fuselöl:

0.045—0.141 Volumprocent.

In den Arak-Proben fand sich Fuselöl höchstens in Spuren — die freien Säuren stimmen sehr annähernd mit denen der Rum-Proben — dagegen ist der Gehalt an Estern wesentlich geringer.

100 ccm enthalten an Estern der

Ameisensäure	Essigsäure	Buttersäure	Kaprinsäure
0.002 g	0.067 g	0.002 g	0.006 g
0.013 >	0.276 >	0.009 >	0.013 >

Virchow.

Ueber den Verlust, welchen das Rindfleisch an Nährwerth durch das Pökeln erleidet, von Polenske (*Arb. a. d. K. G.* 7. Bd., 2. Heft). 3 Fleischproben verloren durch die Lake (die Auslaugung) an

	Stickstoff	Phosphorsäure
1.	7.77	34.72 pCt.
2.	10.08	54.46 >
3.	13.78	54.60 >

Virchow.

Fett - Extraction und Fett - Berechnung bei Milchanalysen. von Vieth (*Analyst XVI*, 187). Verfasser hat auf Grund eines ausgedehnten Analysenmaterials (18000 Analysen jährlich) die Fett-Extractionsmethoden Soxhlet-Adams geprüft, und das gefundene Fett mit dem berechneten verglichen; er findet Differenzen von 0.001—0.143 pCt. Bei der Verwendung von fettfreiem Papier (Adams) und der Berechnung des Fettes nach der Hübner'schen Formel ergibt sich als mittlere Differenz für Vollmilch +0.03 pCt. und für Magermilch +0.06 pCt.

Die Formeln von Fleischmann oder Hehner sollen Gültigkeit haben für den Fall, dass Mineralstoffe, Protein und Milchzucker im Verhältniss von 1 : 5 : 6 oder genauer 2 : 9 : 13 vorhanden sind.

Virchow.

Ueber Tabarie's Process zur indirecten Alkoholbestimmung, von Blunt (*Analyst* XVI, 188). Nach Allen soll der Alkohol nach der Methode von Tabarie etwas zu niedrig ausfallen. Aber nicht die Methode, sondern die Formel ist falsch. Die Formel muss nicht heissen: $\frac{s}{s_1}$ [s = spec. Gew. der ursprünglichen Flüssigkeit, s_1 = spec. Gew. der entgeisteten Flüssigkeit (Extract)], sondern $1 - (s_1 - s)$. Der Unterschied beider Formeln ist gering bei niedrigem Extractgehalt, dagegen bedeutend bei hohem. Hehner hat die Richtigkeit dieser Bemerkungen bestätigt. Virchow.

Fettbestimmung in Milch, von Stokes (*Analyst* XVI, 188, 228). Verfasser hat, angeregt durch Molinari (*diese Berichte* XXIV, 2204), an Stelle des von diesem angegebenen, schwer zu reinigenden Apparates zur Fettbestimmung in der Milch nach dem Salzsäure-Aether-Verfahren, mehrere sehr einfache Apparate erfunden. So einen Erlenmeyerkolben mit kugelförmig erweitertem Hals mit Glashahn (zum Ablassen der entfetteten Milch nebst Salzsäure), unterhalb der Kugel befindet sich ein kurzes Glasrohr, das während des Ausschüttelns des Fettes durch Kork verschlossen wird, nachher zum Abdestilliren des Aethers dient. In ca. 30 Minuten ist die Extraction, sowie die Trocknung des Fettes beendigt. Virchow.

Indirecte Alkoholbestimmung im Bier nach Tabarie's Process, von Harwey (*Analyst* XVII, 189, 1). Verfasser fand durch Alkoholbestimmungen die Formel $1 - (s_1 - s)$ bestätigt. Virchow.

Indirecte Alkoholbestimmung im Bier nach Tabarie's Process, von Allen (*Analyst* XVII, 189, 5). Verfasser findet ziemlich grosse Differenzen zwischen den verschiedenen Bestimmungs- und Berechnungsarten. Virchow.

Bestimmung von Jodoform, von Richmond (*Analyst* XVII, 189, 7). Jodoform mit alkoholischer Natronlauge erhitzt, giebt Jodnatrium, ameisensaures Natron und andere Substanzen. — In 100 Theilen Jodoform:

	Gefunden	Berechnet
NaHCO ₂	26.4 pCt.	26.6 pCt.
NaJ	69.3—70.4 pCt.	70.2 „
Ameisensäure . .	3.34 pCt.	2.92 „

Methode: die gewogene Substanz wird in Alkohol gelöst, ein Ueberschuss von alkoholischem Natron zugesetzt, dann etwa 10 Minuten auf Alkoholsiedetemperatur gehalten, darauf der Alkohol abdestillirt; der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Salpetersäure schwach sauer gemacht, mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, die Lösung mit Silberlösung titrirt. 1 ccm = 0.005418 g Jodoform. Die ganze Bestimmung ist in $\frac{1}{2}$ Tag auszuführen. Virchow.

Zur Hübl'schen Jodadditionsmethode, von W. Fahrion (*Chem.-Ztg.* XVI, 98). Nach Holde (*Chem.-Zig. Repert.* 1891, 15, 227) ist bei Bestimmung der Jodzahl ein sehr viel grösserer Jodüberschuss erforderlich als bisher für nothwendig befunden wurde. Angesichts der schnellen Abnahme des Wirkungswerthes der Jodlösung soll dieselbe für nicht trocknende Oele nicht mehr als 14, bei trocknenden Oelen nicht mehr als 8 Tage alt sein. — Verfasser schlägt, um letzteres zu vermeiden, vor, die Sublimat- und die Jodlösung getrennt aufzubewahren, er fand die Abnahme an wirksamem Jod innerhalb fünf Wochen in fertiger Jodlösung bei getrennter Aufbewahrung circa 50 pCt. und bei 12—15 pCt.

Die Vorschriften über die Jodzahlbestimmung würden demnach folgende sein: Es ist die siebenfache Menge des zur Absorption gelangenden Jods zuzusetzen, nach 2 Stunden ist die Absorption beendet. Neben den andern Bestimmungen ist immer ein blinder Versuch mit derselben Chloroformmenge anzusetzen.

Bei Olivenöl kommen auf 1 g Oel 3.36 g Jod (20 ccm frisch bereitete Lösung), bei Leinöl auf 1 g Oel 7.2 g Jod. Virchow.

Eine bequeme Methode zur Bestimmung von Fett in Milch, von Gottlieb, (*Landwirthsch. Versuchs-Stationen* 40, Heft 1). Der Verfasser geht von dem Prinzip aus, dass es einfacher und naturgemässer ist, das Fett der Milch direct aus der Flüssigkeit (Marchand, Salleron, Hoppe-Seyler, Soxhlet abzuscheiden, als erst einzutrocknen und den Trockenrückstand zu extrahiren.

Verfasser hat ein Verfahren von B. Röse modificirt und ihm eine sehr praktische und exacte Form gegeben. — In 40 cm hohen, in $\frac{1}{2}$ ccm genau getheilten Glaszylinder lässt man etwa 10 g Milch einfliessen, dazu 1 cc 10 procentiges Ammoniak (0.96 spec. Gewicht) und schüttelt, dazu 10 ccm Alkohol von 95° Tr., wieder schütteln, dazu 25 ccm Aether, dann mit gutem, mit Wasser benetztem Kork schliessen und wieder schütteln, zuletzt 25 ccm Petroläther (Sdp. bis 80°) hinzu und wieder schütteln; dann 6 Stunden stehen lassen. Das Volumen der ätherischen Schicht wird nach dem Klarwerden bestimmt, darauf dieselbe mittelst freien Glashebers in gewogenes Kölbchen abgehoben, Aether-Benzin verdunstet und das Fett gewogen. — An Genauigkeit scheint diese Methode alle andern zu übertreffen, besonders äussert sich dies bei Magermilch und bei saurer Milch. Bei Magermilch ergaben die Extractionsmethoden 0.04—0.09 pCt. Differenz gegen die vorliegende. — Es wird durchgehends mehr Fett gefunden, als nach den Extractionsmethoden.

Auch andere Stoffe können mit Vortheil so auf Fett untersucht werden, wie Käse (feucht), Seife, Blutserum.

Letzteres ergab nach:

der Extractionsmethode
0.05 pCt.

der Aetherbenzinmethode
0.317 pCt.

Vortheile der Methode sollen sein: Ausserordentliche Genauigkeit, Einfachheit (sichere Ausführbarkeit auch durch Nichtfachleute) Zeitersparniss (leicht 30 Analysen pro Tag), geringe Kosten.

Virchow.

Die chemische Constitution der Mineralwässer und die Vergleichung derselben, von Carl v. Than (*Separat-Abdruck aus Tschermack's Mineralog. und Petrograph. Mittheil. XXVIII*). Die Berechnung der Mineralwasseranalysen nach der Schwerlöslichkeit der Salze ist nicht berechtigt, da sie nicht bewiesen werden kann, also eine Convention der Chemiker. Vielmehr sind die einzelnen Bestandtheile theils als Elemente, theils als sogenannte »Reste« (Sulfatrest, Hydrocarbonatrest) anzugeben. — Verfasser führt durch eine Reihe theoretischer Betrachtungen von Pfeffer (1887), van t'Hoff (Boyle, Gay-Lussac, Avogadro) Raoult, Arrhenius, Ostwald aus, in welchem Zustande sich wahrscheinlich die verschiedenen zusammengesetzten Mineralwässer befinden. — Er sagt, dass in den nicht allzu concentrirten Mineralwässern voraussichtlich die Salze grösstentheils dissociirt seien; als nicht dissociirt seien anzunehmen Salze von Metallen mit wenig ausgesprochenem positiven Charakter und Salze der schwachen organischen Säuren. Aus dem »osmotischen Druck« und der »Gefrierpunktserniedrigung« kann man den Grad der Dissociation berechnen. — Die Bestandtheile der dissociirten Salze, die »Jonen«, die etwas anderes sein sollen, als die Elemente, sollen mit Electricität geladen und daher sehr reactiv sein. Die Bedeutung der Salze im Organismus sei zurückzuführen auf die mächtigen elektrischen Ladungen der Jonen. Die Mineralwässer werden nach ihrem chemischen Charakter eingetheilt in 9 Abtheilungen: 1. alkal. Säuerlinge, 2. erdige Säuerlinge, 3. Eisensäuerlinge, 4. salzhaltige Säuerlinge, 5. sulphathaltige Säuerlinge, 6. alkal. Bicarbonatwässer, 7. Bitterwässer, 8. Haloidwässer, 9. Thermalquellen.

Von 74 Mineralwasser-Analysen wird zum Schluss a) der chemische Charakter der Wässer, ausgedrückt in Aequivalent-Procenten der Bestandtheile, b) die absolute Zusammensetzung der Wässer in Grammen, enthalten in 1 Kilogramm Wasser, angegeben. Virchow.

Zur Phosphorsäurebestimmung nach der Molybdän-Methode, von O. Förster (*Chem. Ztg.* 1892, XVI, 109). Der Verfasser empfiehlt die ammoniakalische Lösung des phosphormolybdänsauren Ammoniums vor dem Zusatze der Chlormagnesiummischung gelinde zu erwärmen. Der Niederschlag wird dadurch krystallinisch und ist dann leichter auszuwaschen. Es ist nöthig, um kleine Mengen von phosphorsaurem

Ammon-Magnesium, welche bei der Fällung in der Wärme gelöst bleiben könnten, niederzuschlagen, die erkaltete Lösung vor dem Filtriren tüchtig umzurühren. Zum Auswaschen dient eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Ammon (50 g NH_4NO_3 mit 2.5 proc. Ammoniak-Wasser zu 1 L. aufgefüllt.)

Will.

Ueber die Oxydation von Alkohol mit Permanganat, von R. Benedikt und J. Neudörfer (*Chem. Ztg.* 1892, 16, 77). Benedikt und Zsigmondy haben gezeigt, dass der Alkohol bei gewissen Concentrationen und einem bestimmten Alkaligehalt der Lösung durch Permanganat in Oxalsäure übergeführt wird. Die Verfasser haben sich nun bemüht, die Bedingungen aufzufinden, unter welchen diese Ueberführung vollständig statt hat, um darauf eine Methode zur Bestimmung des Alkohols zu gründen. Es werden eine Reihe von Versuchen beschrieben, welche aber alle nicht zum Ziele führten. Die grösste Ausbeute an Oxalsäure, welche die Verfasser erzielten, waren 64 pCt. der theoretischen Menge.

Will.

Neue Beobachtungen über die Bestimmung des im Pflanzenboden enthaltenen Schwefels und seine Verbindungsformen, von Berthelot und André (*Compt. rend.* 112, 43—46.) Die Menge des sogenannten »organischen« (d. h. in organischen Verbindungen enthaltenen) Schwefels im Erdboden übertrifft zuweilen den als Sulfat vorhandenen Schwefel um ein Beträchtliches. Diese organischen Schwefelverbindungen werden fast völlig in Lösung gebracht durch Kochen mit verdünnter Kalilauge. Das Verhältniss zwischen organischem Schwefel und organischem Stickstoff ergab bei einer Erdsorte zu 100 : 8.7, bei einer zweiten zu 100 : 36.5.

Gabriel.

Analyse der Barytgruppe, von M. Fileti (*Gazz. chim.* XXI, 2, 365—378). Der Verfasser beschäftigt sich mit der Empfindlichkeit der Reactionen auf die Erdalkalimetalle und die Erkennbarkeit dieser Elemente neben einander. Baryum lässt sich mit Hülfe von Kieselfluorwasserstoffsäure und Alkohol noch nachweisen in einer Lösung, welche 0.025 pCt. Chlorbaryum enthält; enthält die Lösung aber gleichzeitig Strontium oder Calcium, so nimmt die Empfindlichkeit ab; bei Anwesenheit der 30-fachen Menge Strontiumchlorid bezw. der 40fachen Menge Calciumchlorid erhält man Fällungen noch aus Lösungen, welche 0.05 bezw. 0.1 pCt. Chlorbaryum enthalten. Ungleich empfindlicher ist die Reaction mit Kaliumchromat auf Baryum: damit kann man noch 0.004 pCt. Chlorbaryum in einer Lösung nachweisen; weder überschüssige Essigsäure noch Ammoniumsalze, noch die Anwesenheit grösserer Mengen von Strontium und Calcium vermögen die Schärfe der Reaction wesentlich zu beeinträchtigen, wenn man nur einen Ueberschuss von Kaliumchromat anwendet und die Lösungen so weit ver-

dünnt, dass sie nicht mehr als 0.5 pCt. Strontium enthalten. Anders verhält sich Strontiumchromat; mit diesem Reagenz wurden kleine Mengen von Baryum bei Anwesenheit von Essigsäure oder Ammoniumsalzen oder von viel Strontium nicht sicher angezeigt. Bezüglich des Nachweises von Strontium neben Calcium hat der Verfasser ebenso wie Russmann (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 29, 450) gefunden, dass das Verfahren von Sidersky sehr unbefriedigend ist. Er schlägt daher vor, dass man sich einer gesättigten Lösung von Ferrocyankali bediene; wenn von dieser Lösung ein gleiches Volumen hinzugesetzt ist, so fällt bei kurzem Sieden fast alles Calcium als Ferrocyamid nieder; noch vollständiger ist die Fällung bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen. Damit aber dann der Niederschlag sich klar abfiltriren lässt, muss man die Lösung vor der Fällung durch Ammoniak stark alkalisch machen. Auf diese Weise kann man Calcium niederschlagen, während selbst sehr kleine Mengen von Baryum und Strontium in Lösung bleiben. Aus der Lösung der drei Erdalkalimetalle wird man daher auf diese Weise zunächst das Calcium ausfällen und im Filtrat Strontium und Baryum aufsuchen. Anstatt, dass man dazu Kaliumchromat anwendet, fällt man nach dem Verfasser zweckmässiger die Sulfate dieser Metalle aus, kocht diese 5 — 10 Min. mit einer Lösung von Kaliumsulfat und Kaliumcarbonat und zieht den Niederschlag mit Salzsäure oder Essigsäure aus; im Filtrat prüft man auf Strontium. Schweitzer und Fresenius (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 29, 20) haben zwar gefunden, dass dabei stets mit dem Strontium sich auch etwas Baryum auflöst; dies thut aber reines Baryumsulfat nicht, und es kann also nichts in Lösung gehen, wenn kein Strontium anwesend ist.

Foerster.

Volumetrische Bestimmung von Quecksilber, von R. Namias (*Gazz. chim.* XXI, 2, 361—364). Zinnchlorür wirkt bekanntlich auf Quecksilberchlorid im Sinne der beiden Gleichungen; $2\text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_4$; $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_2 = \text{Hg}_2 + \text{SnCl}_4$. Von diesen beiden Reactionen findet die erste alsbald, die zweite erst nach einiger Zeit statt. Man kann also auf Grund der ersten Gleichung zu einer volumetrischen Bestimmung von Quecksilber gelangen, wenn dasselbe als Chlorid in Lösung vorhanden ist. Als Indikator dient dabei ein mit Natriummolybdatlösung getränktes, über eine Porcellanplatte gezogenes Papier; ein kleiner Ueberschuss an Zinnchlorür giebt sich bei Tüpfelreactionen durch eine himmelblaue Färbung nach wenigen Sekunden zu erkennen. Die Zinnchlorürlösung, über deren Aufbewahrung man diese Berichte XXIV, Ref. 677 vergleiche, stellt man am besten nach einer gewogenen Menge Quecksilberchlorid in salzsaurer Lösung ein. Eine Controlle solcher Bestimmung oder eine vorläufige Titerbestimmung lässt sich mittelst Jodlösung ausführen; die Titrationsen führt man dann möglichst unter den gleichen Bedingungen aus, wie

diejenigen waren, welche bei der Ermittlung des Titers innegehalten wurden. Die nach dem Verfahren ausgeführten Bestimmungen gaben ziemlich befriedigende Ergebnisse; dieselben fielen fast stets, gelegentlich bis um 1 pCt. des vorhandenen Quecksilbers, zu hoch aus, offenbar, weil in geringem Maasse stets die Reaction auch im Sinne der zweiten der obigen Gleichungen verläuft.

Foerster.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 1. Januar 1892.

Metalle. R. Köhler in Lipine (Oberschlesien). Rotirender Cylinder-Muffelofen. (D. P. 57522 vom 7. Mai 1890, Kl. 40.) Bei rotirenden, durch Gas geheizten Muffelöfen zum Trocknen, Calciniren oder Rösten pulverförmiger Materialien im Allgemeinen und zum Rösten von Zinkblende im Besonderen, wird die Verunreinigung der Röstgase durch Heizgase dadurch vermieden, dass lediglich die in Kühlkanälen durch schwache Pressung oder durch Absaugen der Röstgase fortbewegte Luft, durch die ebenfalls in Kanälen in entgegengesetzter Richtung hinziehenden Heizgase hoch erhitzt, in das Innere des mit verschiebbaren Verschlüssen versehenen rotirenden Cylinders geleitet wird.

R. Fl. Nenninger in Newark (Grafsch. Essex, Staat New-Jersey, V. St. A.). Vorrichtung zum Beschicken von Schmelzöfen mit pulverförmigem Erz. (D. P. 57307 vom 9. Januar 1890, Kl. 40.) Die Vorrichtung zum Beschicken von Schmelzöfen mit pulverförmigem Erz besteht aus verschliessbaren, zur Aufnahme von Erzpulver dienenden Trichtern, welche einerseits durch ein Röhrensystem mit dem Gebläse, andererseits durch Rohrleitung mit den Formen in Verbindung stehen, damit das von den genannten Trichtern in die Füllrohre herabfallende Erzpulver von dem Gebläsewind in den Ofen eingeblasen wird.

A. Hawel in Godullahütte bei Morgenroth (O.-Schl.) Einrichtung von Zinkdestillirröhren. (D. P. 57385 vom 23. December 1890, Kl. 40.) Um das Ausbringen an Zink zu vermehren