# HOPPE-SEYLER'S ZEITSCHRIFT

für

# PHYSIOLOGISCHE CHEMIE

unter Mitwirkung von

G. v. BUNGE-Basel, P. EHRLICH-Frankfurt a. M., EMIL FISCHER-Berlin, O. HAMMARSTEN-Upsala, G. HOPPE-SEYLER-Kiel, C. G. HÜFNER-Tübingen, K. H. HUPPERT-Prag, M. JAFFÉ-Königsberg, FR. KUTSCHER-Marburg, E. LUDWIG-Wien, CARL TH. MÖRNER-Upsala, K. A. H. MÖRNER-Stockholm, W. OSTWALD-Leipzig, C. A. PEKELHARING-Utrecht, E. SALKOWSKI-Berlin, E. SCHULZE-Zürich. H. THIERFELDER-Berlin

herausgegeben von

## A. KOSSEL,

Professor der Physiologie in Heidelberg.

Band XLI, Heft 5.

(Ausgegeben am 3. Mai 1904.)

STRASSBURG Verlag VON Karl J. TRÜBNER 1904.

# Minerva.

# JAHRBUCH DER GELEHRTEN WELT.

HERAUSGEGEBEN

VON

## Dr. K. TRÜBNER.

DREIZEHNTER JAHRGANG.

1903—1904.

MIT DEM BILDNIS VON JOHN E. B. MAYOR, NACH EINER RADIERUNG VON HUBERT VON HERKOMER.

160. XL, 1404 Seiten. Preis in Halbpergament gebunden M. 15 .-

Dieses Jahrbuch stellt sich die Aufgabe, authentische Aufschlüsse zu geben über die Organisation und das wissenschaftliche Personal aller Universitäten der Welt, sowie aller technischen und landwirtschaftlichen Hochschulen, ferner über sonstige wissenschaftliche Institute: Bibliotheken, Archive, archäologische und naturwissenschaftliche Museen, Sternwarten, gelehrte Gesellschaften etc. Ein vollständiges Register über ca. 36 000 Namen ermöglicht es, die Adresse und das Amt jedes einzelnen Gelehrten festzustellen. Die intensiven internationalen Beziehungen auf wissenschaftlichem Gebiet haben das Jahrbuch hervorgerufen und ihm bereits eine weite Verbreitung gesichert. Der Herausgeber ist seinerseits bemüht, es mit jedem Jahr vollständiger zu gestalten.

I.—V. Jahrg. herausgeg. von Dr. R. Kukula und K. Trübner; VI. und VII. von K. Trübner; VIII. und IX. von Dr. K. Trübner und Dr. F. Mentz; X.—XIII. von Dr. K. Trübner.

I. Jahrgang 1891—1892. 16°. VI, 359 S. geb. M. 4.—
Beschränkt sich auf eine Zusammenstellung des lehrenden Personals der Hauptuniversitäten der Welt.

**II. Jahrgang** 1892—1893. Mit dem Bildnis Theodor Mommsen's radiert von W. Krauskopf. 16°. VI, 827 S. geb. M. 7.—

Im II. Jahrgang wurde die Aufgabe des Buches dahin erweitert, dass die technischen, tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschulen, die Forstakademien und sonstige gelehrte höhere Anstalten, ferner diejenigen selbständigen Bibliotheken etc., die für die gelehrte Welt von Interesse sind, mit aufgenommen wurden mit kurzen Notizen über Geschichte, Verfassung, Organisation, finanzielle Verhältnisse, Studiengang etc. Die meisten Angaben, die einer jährlichen Veränderung nicht unterworfen sind, namentlich die historischen, sind unter Verweisung auf Band II in den späteren Jahrgängen weggelassen, ebenso wurde in den späteren Jahrgängen verfahren; deshalb sind die Bände II—XII auch für die Benützer des XIII. Bandes von Wert.

- III. Jahrgang 1893—1894. Mit dem Bildnis L. Pasteur's, radiert von H. Manesse. 16°. XVI, 861 S. geb. M. 7.—
- IV. Jahrgang 1894—1895. Mit dem Bildnis Lord Kelvin's, radiert von Hubert Herkomer. 16°. XVI, 930 S. geb. M. 8.—
- V. Jahrgang 1895—1896. Mit dem Bildnis G.V. Schiaparelli's, radiert von Oreste Silvestri. 16°. XIX, 989 S. geb. M. 8.—
- VI. Jahrgang 1896—1897. Mit dem Bildnis M. J. de Goeje's, radiert von Therese Schwartze. 16°. XXIV, 1082 S. geb. M. 9.—
- VII. Jahrgang 1897—1898. Mit dem Bildnis Fridtjof Nansen's, radiert von Joh. Nordhagen. 16°. XXIV, 1130 S. geb. M. 10.—
- VIII. Jahrgang 1898-1899. Mit dem Bildnis von F. F. Martens, radiert von Joh. Lindner. 16°. XXIV, 1155 S. geb. M. 10.—
  - IX. Jahrgang 1899—1900. Mit dem Bildnis von Charles W. Eliot, radiert von Joh. Lindner. 16°. XXXII, 1200 S. geb. M. 10.—
  - X. Jahrgang 1900—1901. Mit dem Bildnis von Wilh. Conrad Röntgen, radiert von Joh. Lindner. 16°. XXVIII, 1244 S. geb. M. 10.—
- XI. Jahrgang 1901—1902. Mit dem Bildnis von Oscar Montelius, radiert von Joh. Lindner. 16°. XXVIII, 1258 S. geb. M. 12.—
- XII. Jahrgang 1902—1903. Mit dem Bildnis von Léopold Delisle, radiert von H. Manesse. 16°. XL, 1347 S. geb. M. 14.—

Preis der Jahrgänge I—XII (statt M. 109.—) nur M. 75.—
Die in den Jahrgängen II—XIII enthaltenen Bildnisse (Kupfer-Radierungen) könner auch einzeln im Papierformat 26×34 cm bezogen werden. Preis pro Blatt M. 3.—

Soeben erschien:

# Die chemischen Schutzmittel des Tierkörpers bei Vergiftungen.

Von

Dr. Emil Fromm,

a.o. Professor für Chemie an der Universität Freiburg i. B.

8°. 32 S. 1903. Preis M. 1.—

«Die in bemerkenswerter Kürze und Klarheit geschriebene Broschüre versucht ein Bild des chemischen Rüstzeuges zu geben, dessen sich der Tierkörper bei denjenigen Vergiftungen bedient, deren Verlauf man chemisch verfolgen kann . . . . .»

Naturwissenschaftliche Wochenschrift. N. F. III. Nr. 23.

«Der Inhalt dieser Arbeit läßt sich kurz nicht wiedergeben. Wir empfehlen aber ihre Lektüre allen, die an toxikologisch-chemischen Fragen Interesse haben.»

Pharmaceutische Zeitung 1903, Nr. 86.

# Untersuchungen über die Nucleïne und ihre Spaltungsprodukte.

Von

Dr. A. KOSSEL.

8°. 18 S. 1881. Preis M. 1.—.

### HOPPE-SEYLER'S ZEITSCHRIFT

für

## PHYSIOLOGISCHE CHEMIE

unter Mitwirkung von

G. v. Bunge in Basel, P. Ehrlich in Frankfurt a. M., Emil Fischer in Berlin, O. Hammarsten in Upsala, G. Hoppe-Seyler in Kiel, C. G. Hüfner in Tübingen, K. H. Huppert in Prag, M. Jaffé in Königsberg, Fr. Kutscher in Marburg, E. Ludwig in Wien, Carl Th. Mörner in Upsala, K. A. H. Mörner in Stockholm, W. Ostwald in Leipzig, C. A. Pekelharing in Utrecht, E. Salkowski in Berlin, E. Schulze in Zürich und H. Thierfelder in Berlin

herausgegeben von

#### A. Kossel,

Professor der Physiologie in Heidelberg.

XL. Band.

Mit 18 Abbildungen im Text und 12 Tafeln. 8°. IV, 574 Seiten. 1903/1904. M. 12.—.

Sach- und Namen-Register zu Band I—XXX. Bearbeitet von H. Steudel. 8°. 267 S. 1901. M. 7.—.

Außerdem: Sach- und Namenregister zu Band I-IV und V-VIII je M. 2.—; zu Band IX-XVI M. 5.—.

# Über einen Flüssigkeitsthermoregulator.

#### Von Kenzō Sutō.

(Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität zu Tokyo.) (Der Redaktion zugegangen am 18. März 1904.)

Wie wichtig die Herstellung einer möglichst konstanten Temperatur bei manchen chemischen Untersuchungen ist, braucht kaum auseinandergesetzt zu werden. Dementsprechend ist bis jetzt eine ganze Anzahl von Thermoregulatoren bekannt gemacht worden. Allein ich habe vergeblich nach einem solchen gesucht, welcher bei relativ einfacher Konstruktion und billigem Preise selbst für höhere Temperaturen (90—130°) tadellos funktioniert. Ich habe nun vor mehreren Jahren an den Flüssigkeitsthermoregulator von Ostwald(1) anschließend eine neue Modifikation desselben ausgearbeitet. Derselbe ist nunmehr seit sechs Jahren mit verschieden geformten Gefäßen für Heizflüssigkeit in Verbindung mit Trockenschränken, Brutöfen und Wasserbädern im hiesigen Laboratorium in Gebrauch. Es hat sich bei den wiederholten Prüfungen herausgestellt, daß der neue Regulator für 37,6° C. eingestellt eine mittlere Tagesschwankung von 0,02-0,04° und für 115° C. eingestellt eine mittlere Tagesschwankung von 0,5-0,7° zeigte. Nach diesem Resultate kann die Empfindlichkeit des Regulators wohl für die meisten chemischen Untersuchungen als genügend fein bezeichnet werden. Ehe ich in die detaillierten Beschreibungen desselben eingehe, erlaube ich mir über einige gebräuchliche Thermoregulatoren meine Erfahrungen hier kurz vorauszuschicken, damit die Vor- und Nachteile derselben im Vergleiche zu dem meinigen klarer hervortreten.

Alle bisher bekannten Thermoregulatoren kann man nach Ostwald(2) in folgende fünf Gruppen einteilen: Gas-, Dampf-, elektromagnetischer Regulator, Regulator mit festen Körpern und Flüssigkeitsregulator.

# XLI. BAND, FÜNFTES HEFT.

#### Inhalt.

	Seite
Sutō, Kenzō. Über einen Flüssigkeitsthermoregulator. Mit einer	
Tafel	363
Ehrlich, P., und C. A. Herter. Über einige Verwendungen der	
Naphtochinonsulfosäure	379
Levene, P. A. Die Endprodukte der Selbstverdauung tierischer	*
Organe. (Erste Mitteilung.)	393
Levene, P. A., und L. B. Stookey. Notiz über das Pankreas-	
nucleoproteid	404
Schulze, E. Berichtigung	406
Kossel, A., und H. D. Dakin. Über Salmin und Clupein	407
Herzog, R. O. Über die Geschwindigkeit enzymatischer Reaktionen	416
— Über die Sekretionsgeschwindigkeit des Pepsins beim Hunde	425
Maillard, Louis C. Über die Entstehung der Indoxylfarbstoffe	
und die Bestimmung des Harnindoxyls. (Eine Entgegnung	
gegen Hrn. A. Ellinger und Hrn. J. Bouma.)	437
Schulze, E., und N. Castoro. Beiträge zur Kenntnis der in un-	
gekeimten Pflanzensamen enthaltenen Stickstoffverbindungen	455
Schulze, E. Einige Notizen über das Lupeol	474
Schulze, E., und N. Castoro. Findet man in Pflanzensamen und	
in Keimpflanzen anorganische Phosphate?	477

Für das nächste Heft sind Arbeiten eingegangen von:
E. Winterstein; Georg Landsberg; Emil Zdarek;
Emil Abderhalden, Peter Bergell und Theodor Dörpinghaus;
Harry W. Bresler; K. A. H. Mörner; G. Giemsa.

Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie erscheint in Bänden zu 6 Heften, jedes zu ungefähr 5—6 Bogen. Die Hefte erscheinen in Zwischenräumen von 1—2 Monaten. Preis des Bandes 12 Mark.

Die in dieser Zeitschrift zu publizierenden Arbeiten werden, wenn nicht der große Umfang derselben es untunlich erscheinen läßt, streng in der Reihenfolge, in welcher sie der Redaktion zugehen, aufgenommen. — Kurze Notizen oder Bemerkungen zu anderen Arbeiten werden in der Regel am Schluß des Heftes mitgeteilt. — Bereits in anderen Zeitschriften veröffentlichte Arbeiten, sowie Referate über bereits publizierte Arbeiten werden nicht aufgenommen.

Das Honorar beträgt für den Druckbogen 25 Mark. Von jeder Arbeit

werden dem Verfasser 50 Separat-Abdrücke gratis geliefert.

Im folgenden will ich dieselben der Reihe nach kurz in Betrachtung ziehen.

## 1. Der Gasthermoregulator,

wozu als dehnender Körper ausschließlich die atmosphärische Luft benutzt wird, funktioniert infolge starker Dehnbarkeit und geringer spezifischer Wärme derselben außerordentlich empfindlich. Indes hat der Gasregulator bekanntlich insofern einen Nachteil, als das Volumen der eingesperrten ausgedehnten Luft sich mit der Schwankung des atmosphärischen Druckes merklich ändert, infolgedessen eine beträchtliche Temperaturschwankung eintreten kann. Deshalb ist der Gasregulator für eine längere Regulierung nicht geeignet.

## 2. Der Dampfthermoregulator

wird, wenn auch etwas geringer, ebenfalls wie der Gasregulator durch den atmosphärischen Druck ziemlich stark beeinflußt. Dieser Übelstand wird jedoch zum großen Teil dadurch kompensiert, daß die Spannung des von der eingesperrten Flüssigkeit (z. B. Äther) erzeugten Dampfes mit steigender Temperatur viel rascher zunimmt, als die der Luft. Infolge dieser Kompensation funktioniert der Dampfregulator ungleich günstiger, wie der Gasregulator. Allein bei den meisten derartigen Regulatoren sehe ich die Ursache der Empfindlichkeitsbeeinträchtigung darin, daß die gegen die Zuleitungsröhre des Leuchtgases gerichtete Quecksilberoberfläche zu breit ist. Deswegen erfolgt die Lageveränderung des Quecksilbermeniscus, wovon überhaupt die Empfindlichkeit eines Regulators wesentlich abhängt, namentlich bei geringer Temperaturschwankung, sehr mangelhaft. Als ich die Empfindlichkeit eines Dampfregulators (Spiralthermoregulator von Lautenschläger (3) mit einem großen Brutofen (4) gegen 37°C. eingestellt (bei einem Gasdruck von 3,4-8,0 cm Wasser) 3 Tage lang beobachtete, betrug die maximale Temperaturdifferenz im Ofen 1,5°.

Der Dampfregulator hat außerdem noch einen anderen Übelstand, daß das als Sperrflüssigkeit dienende Quecksilber, dessen Behälter mit Ausnahme des von Ostwald (5) modifi-

zierten meist tief im Bade liegt, sich beim Erwärmen über 50° merklich verflüchtigt und so die Zimmerluft verunreinigt. Deshalb ist der Dampfregulator vom hygienischen Standpunkte aus betrachtet zur Regulierung für höhere Temperatur mit Gefahr verbunden (6).

3. Der elektromagnetische Thermoregulator funktioniert in den meisten Fällen ganz vorzüglich. Ich habe jedoch bei dem elektromagnetischen Regulator von Müncke (7) folgende Unbequemlichkeiten beobachtet. a) Die Schließung und Öffnung des elektrischen Stromes erfolgt nicht ganz regelmäßig. Dies scheint davon herzurühren, daß die elektrische Leitungsfähigkeit infolge der Oxydation des Quecksilbers im Kontaktthermometer erschwert wird. b) Die Zeitdauer der einzelnen Schließungen des elektrischen Stromes summiert sich schließlich zu einer beträchtlichen Höhe, weshalb ein schneller Verbrauch des elektrischen Stromes stattfindet. Da die Regulation mit dem Schwund des elektrischen Stromes selbstverständlich sofort und dauernd aufhört, so muß man diesen Umstand sehr be-Allerdings kann man diesen Übelstand durch eine besondere Vorrichtung (8) beseitigen, aber dieses Verfahren ist ziemlich umständlich.

## 4. Regulator mit festen Körpern.

Die Dehnungskoeffizienten aller festen Metalle sind weit kleiner, als diejenigen der Flüssigkeiten. Trotzdem sind die Metalle wegen ihrer hohen Schmelzpunkte zur Regulierung höherer Temperaturen sehr geeignet. Da indes der Metallregulator nur  $\pm 3-4^{\circ}$  zu regulieren gestattet, ist derselbe für feinere Untersuchungen ungenügend. Das obengenannte gilt namentlich für den zuerst von Babo angegebenen Metallregulator (9). Neuerdings hat Gumlich einen mit elektromagnetischer Kraft kombinierten außerordentlich empfindlichen Metallregulator angegeben (10). Derselbe ist leider für unsere Zwecke viel zu kompliziert.

## 5. Der Flüssigkeitsthermoregulator.

Hierzu kann man zwei Arten unterscheiden. Die eine Art ist der Quecksilberregulator, bei dem als dehnender Körper

das Quecksilber selbst verwendet wird. Bei der zweiten Art nimmt man als dehnenden Körper entweder eine flüssige organische Verbindung oder eine wässerige Lösung organischer Salze, und das Quecksilber dient hier nur als Sperrflüssigkeit, wie bei den meisten oben erwähnten Regulatoren.

- a) Von dem Quecksilberthermoregulator hat bei uns nur der Reichertsche (11) eine allgemeine Verbreitung gefunden. Derselbe ist leider mit vielen Mängeln behaftet und seine Empfindlichkeit durchaus ungenügend. Prinzipiell genommen ist das Quecksilber nicht geeignet, weil sein Dehnungskoeffizient relativ klein ist. Entsprechend der relativ geringen Volumänderung des Quecksilbers bei wechselnder Temperatur erfolgt die Lageveränderung des Quecksilberniveaus zu mangelhaft. Ferner beeinträchtigt die Veränderung des Quecksilbers am oberen Meniscus infolge von Oxydation und die hierdurch bedingte Adhäsionszunahme, welche bei anderen Regulatoren keinen merklichen Schaden hervorruft, die Empfindlichkeit des Quecksilberregulators schon bedeutend. Außerdem wird die Empfindlichkeit durch die Änderung des Gasdruckes stark beeinflußt. Als ich die Temperatur eines einfachwandigen kupfernen Trockenschrankes mit dem Reichertschen Regulator anfangs auf etwa 115 °C. einstellte, betrug die Temperaturschwankung im Schrank bei fast konstantem Gasdrucke innerhalb mehrerer Stunden 4—5°. Als hierzu starke Druckänderung des Leuchtgases eintrat, betrug die Temperaturschwankung im Trockenschrank über 10°.
- b) Unter den übrigen Flüssigkeitsthermoregulatoren muß in der Tat derjenige von Ostwald(12) als der beste bezeichnet werden. Da mein Regulator sich dem Ostwaldschen eng anschließt, so will ich denselben im folgenden zusammen mit meinem Regulator besprechen.

Über das Prinzip und die Konstruktion meines Flüssigkeitsthermoregulators im Anschluß an den Ostwaldschen.

Ostwald hat für die Auswahl dehnender Flüssigkeiten den prinzipiell wichtigen Grundsatz (13) aufgestellt, daß als dehnende Körper solche Flüssigkeiten am geeignetsten sind,

deren Dehnungskoeffizient möglichst groß und deren spezifische Wärme möglichst klein ist. Ostwald selbst hat aber zu seinem Regulator eine 10% ige wässerige Lösung von Chlorcalcium verwendet. Obwohl der Ostwaldsche Regulator vorzüglich funktioniert und in betreff seiner Empfindlichkeit nichts zu wünschen übrig bleibt, so erscheint mir derselbe doch noch in zwei Punkten verbesserungsfähig. Der eine Punkt betrifft mehr die praktische Frage, die namentlich für unsere medizinischchemischen Arbeiten maßgebend ist. Wenn bei dem Ostwaldschen Regulator die einmal eingestellte Temperatur ohne Unterbrechung für beliebig lange Zeit fortdauern soll, so hat man nur dafür zu sorgen, daß die Dauerslamme Tag und Nacht hindurch gefahrlos erhalten bleibt. Will man dagegen den Regulator inkontinuierlich, z. B. nur am Tage, in Tätigkeit setzen, so muß man denselben täglich von neuem auf die gewöhnliche Temperatur einstellen. Beim Auslöschen der Flamme muß man den Hahn jedesmal in die geöffnete Stellung bringen. Wird dagegen die Flamme bei geschlossenem Hahn ausgelöscht, so wird sowohl das Quecksilber wie die Luft infolge der Abkühlung in das Gefäß der Dehnungsflüssigkeit hineingezogen, was sehr unangenehm ist. Alle diese Umständlichkeiten fallen bei meinem neuen Regulator ganz weg.

Der zweite Punkt betrifft mehr die prinzipielle Frage. Sucht man gemäß dem Ostwaldschen Grundsatz nach denjenigen Flüssigkeiten, deren Dehnungskoeffizient möglichst groß und deren spezifische Wärme möglichst klein ist, so muß man das Petroleum an die Spitze der gewünschten Flüssigkeiten stellen. Vergleicht man das Petroleum mit 10% jeiger Chlorcalciumlösung, so ist der Dehnungskoeffizient des Petroleums bedeutend größer als der der Chlorcalciumlösung und seine spezifische Wärme viel kleiner als die der letzteren. Demnach ist es klar, daß die Leistung des Petroleums in dieser Beziehung bedeutend größer ist als die der Chlorcalciumlösung. Will man mit der letzteren denselben Effekt erzielen, wie mit dem Petroleum, so muß man das Gefäß für die Chlorcalciumlösung etwa dreifach vergrößern.

Warum Ostwald zu seinem Regulator anstatt Petroleum

die prinzipiell ungünstiger wirkende Chlorcalciumlösung empfahl, hegründete er mit folgenden Sätzen (14):

«Zur Füllung des Gefäßes habe ich bisher eine 10% je Lösung von Chlorcalcium benutzt, welche sich bei niederen Temperaturen viel stärker und regelmäßiger ausdehnt als Wasser. Petroleum, Alkohol oder Äther, welche wegen ihrer viel größeren Ausdehnungskoeffizienten empfindliche Regulierung geben würden, habe ich nicht angewendet, weil bei sehr langer Betätigung ein kapillares Durchkriechen oder eine Verdunstung an der Zusammenfügungsstelle und am Hahn zu befürchten ist, welches bei Chlorcalciumlösung nicht stattfindet, da diese erstens wenig flüchtig ist, zweitens beim Eindunsten nicht festes Salz ausscheidet, wodurch sonst fast unvermeidliche Lockerungen an den Fugen eintreten. Für kurzdauernde Versuchsreihen — einige Tage — haben dagegen die genannten ausdehnbaren Flüssigkeiten den Vorzug.»

Aus diesen Sätzen geht es zur Genüge hervor, daß auch Ostwald schon zu seiner Zeit das Petroleum als eine der besten Dehnungsflüssigkeiten anerkannt hatte, wenn nur das kapillare Durchkriechen des Petroleums am Hahn auch bei langer Betätigung sicher verhütet werden könnte. Da es nun mir gelungen ist, diesen Übelstand zu beseitigen, so habe ich bei meinem Regulator als Dehnungsflüssigkeit ausschließlich das Petroleum verwendet. Indem ich hierauf bald zurückkomme, will ich hier zunächst die erste Frage behandeln.

Um die einmal eingestellte Temperatur sowohl für den kontinuierlichen wie auch für den unterbrechenden Gebrauch ohne Änderung der Hahnstellung festhalten zu können, d. h. das Regurgitieren von Quecksilber und Luft in das Gefäß der Dehnungsflüssigkeit auch beim Auslöschen der Flamme mit geschlossener Hahnstellung sicher verhüten zu können, habe ich am U-Rohr des Regulators, wie die Fig. 1 zeigt, zwei gleichgroße Hohlkugeln angebracht. Hierdurch ist der erste Übelstand des Ostwaldschen Regulators ohne jegliche Schwierigkeiten beseitigt. Der Rauminhalt einer jeden Hohlkugel muß so groß gemacht werden, daß derselbe dem Produkte aus der Differenz zwischen der für die Einstellung gewünschten Temperatur und minimaler Zimmertemperatur mit dem Dehnungs-

koeffizienten und dem verwendeten Volumen der Dehnungsflüssigkeit (Petroleum) entspricht. Wenn z. B.:

das verwendete Volumen des Petroleums = 40 ccm, die gewünschte Temperatur = 115° C.,

die minimale Zimmertemperatur=3° C.

vorausgesetzt wird, so soll der Rauminhalt der einzelnen Hohlkugel, da der Dehnungskoeffizient des Petroleums ca. 0,001 ist,  $40\times(115-3)\times0,001=4,48$  ccm sein.

Es war mir allerdings sehr schwer, die Hohlkugel von genau gewünschtem Rauminhalt anzublasen; allein es ist nicht nötig, daß dieselben genau der berechneten Größe entsprechen, und ich lasse sie daher einige Zehntelkubikzentimeter größer anfertigen, als die Rechnung ergibt.

Diese Kugeln wirken nun auf die Genauigkeit der Temperaturregulierung insofern etwas störend, als der Inhalt derselben durch die maximale Temperaturdifferenz vom Sommer und Winter mehr oder weniger beeinflußt werden kann, jedoch ist dies bei den meisten medizinisch-chemischen Untersuchungen fast ohne Belang; wenn nötig, soll der Regulator beim Anfang des Sommers und beim Anfang des Winters einmal auf die gewünschte Temperatur genau eingestellt werden. Bei der genauesten und lang dauernden Regulierung ziehe ich es indessen vor, an dem U-Rohr anstatt zwei nur ein bedeutend kleineres Kügelchen anbringen zu lassen, worauf ich unten zurückkomme.

Ad Frage 2. Um das kapillare Durchkriechen von Petroleum vollkommen zu beseitigen, habe ich in unserem Genußmittel, dem sogenannten Mizuame, 1) ein Mittel gefunden, welches für unseren Zweck vollständig Genüge leistet.

n') Mizuame ist ein schwach gelblich gefärbter, angenehm süß schmeckender, dicker Sirup. Hier gebe ich die Darstellungsmethode desselben im kleinen Maßstabe kurz an: Etwa 100 g Samen des Klebreises (Oryza sativa L. var. glutinosa) werden von der Kleie befreit und etwa 2 Stunden in Wasser gelegt. Alsdann wird die Masse etwa 30 Minuten im Dampf gekocht, dann mit etwa 500 ccm Wasser und 25 g getrockneten und zerriebenen Malzes versetzt und in einem Wasserbade bei 60° C. unter zeitweisem Umrühren 6—8 Stunden digeriert. Das klare Filtrat wird nunmehr zu einem dicken Sirup eingedampft. Wie aus der Darstellung ersichtlich, besteht Mizuame demnach hauptsächlich in einem Gemenge von Dextrin, Maltose, Isomaltose und Dextrose.

Das käufliche Mizuame enthält etwa 12% Wasser. Dasselbe wird mit etwas Glycerin versetzt (10—15%) und im Trockenschrank (gegen 100% C.) erwärmt und dann innig durchgemischt. Damit wird der Hahnstopfen, welcher vorher mit Wasser, dann mit Spiritus gründlich gereinigt und getrocknet worden ist, möglichst gleichmäßig bestrichen, dann in die Hahnmutter hineingesteckt und darin sehr langsam umgedreht. Wenn die Operation richtig ausgeführt worden ist, so sieht die Fuge ganz durchsichtig aus.

Das mit Glycerin versetzte Mizuame kann viele Jahre lang ohne Veränderung aufbewahrt werden. Bemerkenswert ist es noch, daß das Mizuame nicht zu weich sei, was bei zuviel Glycerin der Fall ist. Selbstverständlich darf das Dichtungsmittel nicht mit solchen Flüssigkeiten in Berührung kommen, welche jenes auflösen oder erhärten, wie Wasser oder Alkohol.

Aus den oben ausführlich angeführten Gründen leistet das Petroleum als Dehnungsflüssigkeit sowohl für die höhere wie für die niedrigere Temperatur ausgezeichnete Dienste.

Zum Regulator für höher temperierten Trockenschrank (z. B. 90—130°C.) empfiehlt es sich, das käufliche Petroleum fraktioniert zu destillieren (150—200°C.), um es von dem leicht siedenden Anteil zu befreien, Für einen niedrig temperierten Regulator (unter 50°) kann man das käufliche Petroleum direkt verwenden.

Für sehr fein funktionierende Bäder oder Brutöfen, welche mehrere Wochen hindurch anhaltend erwärmt werden, ist der in der Figur 2 gezeichnete Regulator Nr. II sehr geeignet, welcher mit dem Ostwaldschen Regulator große Ähnlichkeit hat. Bei diesem Regulator fällt jedoch die Gummiverbindung weg. Außerdem ist bei diesem Regulator ein ganz kleines Kügelchen an einem Schenkel des U-Rohres angebracht. Die Einschaltung eines Gasreinigers, z. B. Natronkalk, zwischen der Gasleitung und dem Regulator verfeinert natürlich die Empfindlichkeit desselben noch mehr.

Einige Bemerkungen zur Anfertigung meiner Regulatoren.

Bei der Anfertigung meiner Regulatoren sind folgende Punkte zu beachten:

- a) Das zur Aufnahme des Petroleums dienende Glasgefäß muß dünnwandig und schlank (1—2,5 cm), dagegen seine Kapazität möglichst groß sein. Bei exakten Untersuchungen kann der Inhalt auf 100—200, ja sogar auf 300 ccm gesteigert werden. Für den Trockenschrank von höheren Temperaturen (90—130°) sind meistens 40—50 ccm ausreichend. Das Gefäß für Petroleum muß so geformt sein, daß dasselbe für die zugehörigen Brutöfen, Trockenschränke, Wasserbäder etc. genau paßt; man nimmt also entweder ein gerades, gebogenes T-förmiges oder gabelförmiges Gefäß.
- b) Das Ende des Zuleitungsröhrchens des Leuchtgases muß fein und dünnwandig sein. Sein innerer Durchmesser mißt in den meisten Fällen ca. 1,2 mm; es ist allerdings von dem Volumen der Heizflüssigkeit und dem Grade der Badetemperatur abhängig, je größer das Volumen und je höher die Temperatur ist, desto breiter muß das Gaszuleitungsröhrchen sein. Es ist zweckmäßig, zur Regulierung auf 90—130° bei einem mit etwa 5 l Glycerin gespeisten Trockenschranke (Fig. 3) den Durchmesser des Röhrchens auf 1,5—2 mm zu vergrößern. Das Ende des Gaszuleitungsrohres darf, wie es schon von Ostwald (15) hervorgehoben wurde, nicht schief sein, wie es oft der Fall ist, sondern muß senkrecht zur Längsaxe des Rohres geschnitten werden. Die Öffnung für das Dauerflämmchen muß möglichst klein und einige Zentimeter oberhalb des Röhrenendes geöffnet sein.
- c) Der innere Durchmesser des U-Rohres variiert je nach der Genauigkeit der Temperaturregulierung und der Menge der Heizflüssigkeit zwischen 3-4,5 mm.
- d) Das Verbindungsstück muß aus einem dicken Kapillarrohr angefertigt werden, da sonst das warme Petroleum durch dasselbe hinaufsteigen und das Dichtungsmittel zu stark erweichen könnte, was besonders bei höher temperierten Trockenschränken möglich ist.

Zum Füllen meines Regulators empfehle ich eine vorläufige Evakuation mittels der Vacuumpumpe (Wasserstrahlsaugpumpe). Hierauf wird der Regulator in umgekehrter Lage ins Petroleum hineingetaucht und der Hahn geöffnet, wobei das Petroleum ins Gefäß hineinstürzt. Um die zurückgebliebene Luft hinauszutreiben, senke man das Petroleumgefäß mit dem gefüllten Trichterchen in heißes Wasser, welches sich in einem hohen Blechzylinder befindet, hinein. Dabei dehnt sich das Petroleum aus und die Luft wird aus dem Gefäß getrieben; dann bringe man das Gefäß in kaltes Wasser, wobei sich der Gefäßinhalt zusammenzieht und das Petroleum hineingesaugt wird. Durch Wiederholung dieser Manipulation wird das Gefäß leicht und vollkommen gefüllt. Nun wird das gereinigte Quecksilber als Sperrflüssigkeit ins U-Rohr, wie es aus der Fig. 1 und 2 ersichtlich ist, hineingegossen. Alsdann wird der eine Schenkel des U-Rohres, welcher zur Aufnahme des Gaszuleitungsrohres dient, mit Äther vom Petroleum gereinigt.

Beim Heizen des Brutofens resp. des Trockenschrankes überziehe man das Zugrohr des Bunsenbrenners mit einem kleinen Netz aus derbem Kupferdraht, um das Rückschlagen der Flamme zu verhüten. Bei ganz feiner Regulierung ist es bequemer, einen Mikrobrenner zu nehmen.

Wenn das Wasserbad eine sehr große Menge von Heizflüssigkeit enthält und dabei sehr genau regulieren soll, so ist
es zweckmäßiger, 2 Thermoregulatoren gleichzeitig zu verwenden. Hierzu nimmt man einen fein funktionierenden und
den zweiten mit weitem U- und Gaszuleitungs-Rohr. Der letztere
muß um einige Grade niedriger als der erstere eingestellt werden.
Die so angeordneten Bäder müssen zur gleichmäßigen Temperaturverteilung mit einem Rührwerk in mäßigen Grade kontinuierlich umgerührt werden.

Anweisung zum Gebrauch meines Regulators.

1. Man öffne den Hahn des auf die obige Weise mit Petroleum gefüllten Regulators und senke das Petroleumgefäß desselben in die Heizflüssigkeit (für höhere Temperaturen wird Glycerin gebraucht). Hierauf werden Gasleitung, Regulator und Brenner durch Gummischlauch verbunden, und das Bad wird alsdann geheizt. Ist die gewünschte Temperatur im Schrank erreicht, so lösche man die Flamme aus. Gewöhnlich steigt die Temperatur im Luftraume jetzt noch 1—2° Grad höher. Diese Erscheinung kommt besonders beim Trockenschrank fast immer zum Vorschein; man warte, bis die Temperatur wieder auf den gewünschten Grad gesunken ist, schließe den Hahn 3 und zünde nun die Flamme an. Alsdann ist die Temperatur nahezu genau eingestellt.

- 2. Wenn sich Thermometer und Regulator in ein und derselben Flüssigkeit befinden und die Heizflüssigkeit mit einem Rührwerk kontinuierlich umgerührt wird, so ist die Einstellung des Regulators sehr einfach. Man braucht nur den vorher geöffneten Hahn 3 zu schließen, wenn die gewünschte Temperatur erreicht ist.
- 3. Die feinste Einstellung der Temperatur kann man mittels des Hahnes 4 sehr leicht erzielen, indem man auf der Höhe der gewünschten Temperatur den Hahnstopfen 4 plötzlich in den Trichter hineinsteckt. Infolge des erhöhten Druckes im Trichter steigt dann das gegen die Zuleitungsröhre gerichtete Quecksilbermeniscus plötzlich und verschließt den Gaseintritt; wird jetzt der Hahn 3 geschlossen, so ist die Temperatur dauernd genau eingestellt. Die Öffnung für die Dauerslämmehen muß so klein sein, daß die Temperatur des Bades niemals über die eingestellte Höhe hinaufsteigen kann.
- 4. Beim Schließen und Öffnen des Hahnes 3 muß man stets sehr vorsichtig sein. Hierzu fasse man die verengte Stelle der Hahnmutter mit der linken und den Hahngriff mit der rechten Hand leicht drückend gegen die linke, drehe dann den Hahngriff äußerst langsam um; sonst kann der Schluß gelockert oder sogar der Apparat zerbrochen werden.
- 5. Wenn der Hahn aus irgend einer Ursache gereinigt werden soll, so entferne man zuerst den Trichterinhalt (Petroleum), dann den Hahnstopfen 3, wische von der Hahnmutter und dem Stopfen mit befeuchtetem Tuch das Dichtungsmittel und Petroleum ab. Um den letzten Rest von Petroleum zu entfernen, reinige man den Hahn nochmals mittels eines mit

Alkohol befeuchteten Tuches; erst nach der Verdunstung des Alkohols wird der Hahnstopfen mit dem Dichtungsmittel gleichmäßig in dünner Schicht bestrichen. Das Weitere ist bereits oben beschrieben.

6. Nach anhaltendem Gebrauch des Regulators, besonders bei höherer Temperatur und in trockener Luft, kann das Dichtungsmittel manchmal zu hart werden, sodaß die Drehung des Hahnes schwieriger wird. Um das so hart gewordene Dichtungsmittel am Hahn wieder weich zu machen, tauche man den Hahn in heißes Wasser, oder umwickle ihn mit heißem, feuchtem Tuch und lasse das Ganze mehrere Stunden stehen.

Bau des Trockenschrankes für höhere Temperaturen.

Da die Leistung eines Regulators von der Konstruktion der mit ihm in Verbindung stehenden Trockenschränke oder Brutöfen wesentlich abhängt, so füge ich hier über den Bau des Trockenschrankes einige Bemerkungen hinzu. Es ist sehr wünschenswert, daß alle Trockenschränke, womit der Regulator in Verbindung gebracht wird, aus Kupfer doppelwandig angefertigt und zum Schutz von Wärmeverlust mit Asbest, Holz oder Filz überzogen werden. In den Zwischenraum gießt man eine Metalle nicht angreifende Flüssigkeit ein. Zu dem Zwecke nimmt man für höhere Temperaturen am besten Glycerin oder Gemisch von Glycerin und Wasser, für niedrigere Temperaturen (unter 80°) Wasser. Der Regulator muß stets in die Heizflüssigkeit eingesenkt sein und darf nicht im Luftraume freiliegen. Im Luftraume funktioniert der Regulator nicht so regelmäßig, weil die spezifische Wärme und Wärmeleitungsfähigkeit von Metall, Flüssigkeit und Luft sehr differieren. Zum Heizen höher temperierter Trockenschränke (90—130°) bedient man sich je nach der Größe des Schrankes 1—3 Bunsenbrenner.

Die Figur 3 zeigt den von mir angegebenen für verschiedene, besonders für höhere Temperatur geeigneten Thermostaten. Der Bau desselben ist aus der Zeichnung leicht ersichtlich. Der ganze Apparat (der Boden ausgenommen) wurde mit einer etwa 5 mm dicken Asbestpappe bedeckt und dieselbe wiederholt mit Wasserglas bestrichen.

Tabelle I.

Datum (1900)	Temperatur in einer bestimmten Stelle des Trocken- schrankes	Temperatur in der Nähe der Kugeln des Regulators	Zimmer- tem- peratur	Gasdruck in cm Wasser
2./VI. vorm. 9 Uhr 40 Min. » 10 » 30 »	114,7 ° C. 115,0	26 ° C. 26	19,7 ° C. 20,5	3,8 3,8
» 11 » 30 »	114,7	27	20,7	3,4
» 12 » — » nachm. 2 » — »	<b>114,5</b> 114,6	27,5 $29$	21 22	3,4 $4,0$
» 3 » 10 »	114,5 114,5	30	22	4,3
» 4 » 30 »	114,6	$28,\!5$	22	5,2
» 6 » — »	114,7	27	21,7	6,5
7./VI.	44 50	00 *	10.7	9.7
vorm. 10 Uhr — Min.	115,0 115.5	30,5	19,4 20	3,4 $3,4$
» 11 » — » » 11 » 30 »	115,5 $115,4$	31,5 $28,5$	20	3,4
nachm. 1 » — »	115,5	29,5	20,7	3,8
» 3 » — »	115,5	28,5	21,1	3,6
» 4 » 30 »	115,5	29	21,1	<b>4</b> ,0
8./VI.				
vorm. 11 Uhr 30 Min.	115,8	28	21	3,8
nachm. 1 » 10 »	115,5	31	21,5	4,0
» 4 » 30 »	115,5	31,5 30	22 $22$	$\begin{array}{c} 3,8 \\ 6,4 \end{array}$
» 6 » — » 9./VI.	115,7	50	22	0,4
vorm. 9 Uhr 40 Min.	115,4	28,5	20,5	3,9
* 11 » — »	115,5	29	21	4,0
nachm. 12 » 15 »	115,5	30,8	21,6	$4,\!2$
» 2 » — »	115,4	32	$22,\!2$	3,8
» 3 » 40 »	115,5	32	22,8	3,8
» 5 » — »	115,4	31,5	22,9	5,1
» 6 » — »	116,0	29	22	6,8
11./VI. vorm. 10 Uhr — Min.	115,5	29	20,8	3,3
nachm. 12 » 20 »	115,5	29,5	21	4,2
» 2 » — »	115,5	30,4	21,1	3,8
» 4 » 30 »	116,0	29	21,2	3,4
» 6 » — »	116,2	27,5	20,6	5,9
» 6 » 15 »	116,0	27	20,4	5,9

Ergebnisse der Empfindlichkeitsprüfungen meines Regulators.

a) In Verbindung mit dem Trockenschrank.
(Beobachtung für höhere Temperaturen).

Zu dieser Beobachtung habe ich Trockenschrank (Fig. 3) und Regulator (Fig. 1) verwendet. Der Thermostat wurde mit zwei Bunsenbrennern geheizt. Zum Ablesen der Temperatur im Schrank bediente ich mich eines in ½-Gråde geteilten Normalthermometers, dessen Quecksilberfaden nur etwa 1 cm außerhalb des Thermostaten in der Zimmerluft bloßliegt. Die Ablesung geschah mit Hilfe einer Lupe. Selbstverständlich blieb der Thermostat während der ganzen Beobachtung geschlossen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I verzeichnet.

Wie aus der Tabelle leicht ersichtlich, betrug die Minimaltemperatur  $114,5\,^{\circ}$  und die Maximaltemperatur  $116,2\,^{\circ}$ ; wenn man die höchste und niedrigste Temperatur mit der Anfangstemperatur (115 $^{\circ}$ ) vergleicht, so beträgt die Differenz im ersten Falle —  $0,5\,^{\circ}$ , im zweiten Falle  $+1,2\,^{\circ}$ ; die Maximaldifferenz betrug also  $1,7\,^{\circ}$  und die Tagesschwankung  $0,5-0,7\,^{\circ}$ . Nach diesem Resultate glaube ich wohl, daß dieser Thermostat für medizinisch-chemische Untersuchungen ausgezeichnete Dienste leisten kann.

b) In Verbindung mit dem Brütofen. (Beobachtung für niedrigere Temperaturen).

Zu dieser Beobachtung habe ich einen vom Berliner Mechaniker Lautenschläger bezogenen Brutofen (16) verwendet. Die Petroleummenge im Regulator betrug etwa 120 ccm. Zum Ablesen der Temperatur im oberen und unteren Teile des Brutofens habe ich zwei in ¹/10-Grade geteilte und geaichte Thermometer benutzt. Um die relative Temperatur im Schrank zu messen, habe ich das Beckmannsche in¹/100-Grade geteilte Thermometer benutzt. Die Flamme wurde während der ganzen Versuchszeit dauernd erhalten. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II verzeichnet.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, betrug die Temperaturdifferenz in einem Tage  $0.02-0.04^{\circ}$  und im ganzen Verlaufe  $0.08^{\circ}$ . Hätte ich zu dieser Beobachtung den Regulator No. II benutzt, so würde das Resultat noch feiner ausgefallen sein.

Tabelle II.

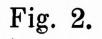
	Datum (1899)		Temperatur der Heiz- flüssigkeit	Temperatur im oberen Teile des Brutofens	Temperatur im unteren Teile des Brutofens	Relative Temperatur in einer bestimmten Stelle im Brutofen
	91 /V					
vorm.	31./X. 10 Uhr	50 Min.	39, <b>4</b> ° C.	37,6° C.	37,6° C.	4,07° C.
» »	10 cm 11 »	10 »	39,2	37,6 O. 37,6	37,6 d. 37,6	4,08
»	11 *	48 »	39,2	37,5	37,6	4,06
nachm.	1 »	»	39,4	37,6	37,6	4,08
»	1 *	35 »	39,2	37,55	37,6	4,08
<b>»</b>	2 »	20 »	39,3	37,55	37,6	4,08
<b>»</b>	3 »	»	39,3	37,55	37 6	4,075
<b>»</b>	3 *	40 »	39,3	37,55	37,6	4,075
<b>»</b>	4 »	50 »	39,2	37,55	37,6	4,08
	1./XI.					
vorm.		05 Min.	39,4	37,6	37,6	4,13
»	9 »	»	39,2	37,6	37,6	4,10
<b>»</b>	10 »	15 »	39,3	37,6	37,6	4,10
<b>»</b>	11 »	15 »	39,4	37,6	37,6	4,10
<b>»</b>	11 »	50 »	39,4	37,6	37,6	4,09
nachm.	12 »	45 »	39,4	37,6	37,6	4,105
<b>»</b>	3 »	»	39,3	37,6	37,6	4,105
<b>»</b>	3 »	32 »	39,3	37,6	37,6	4,100
<b>»</b>	5 »	10 »	39,3	37,6	37,6	4,105
	2./XI.					
vorm.	•	— Min.	39,4	37,6 +	37,6	4,140
»	10 »	15 » •	39,4	37,6 +	37,6	4,135
nachm.	2 »	»	39,2	37,6	37,65	4,115
»	- 4 »	»	39,2	37,6	37,6	4,10
>>	5 »	»	39,2	37,6	37,6	4,10

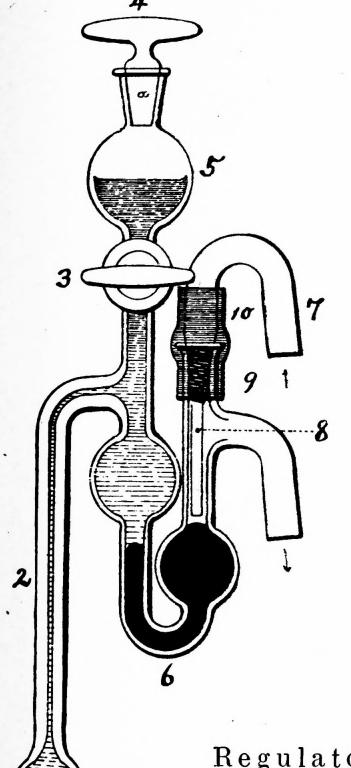
Es bleibt mir noch eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. M. Kumagawa für seine mir erwiesene überaus liebenswürdige Unterstützung bei dieser Arbeit zu danken.

Die Lieferung des Regulators sowie des Dichtungsmittels wird Herr Dr. Rob. Müncke (Berlin NW., Luisenstr. 58) demnächst übernehmen.

### Literatur.

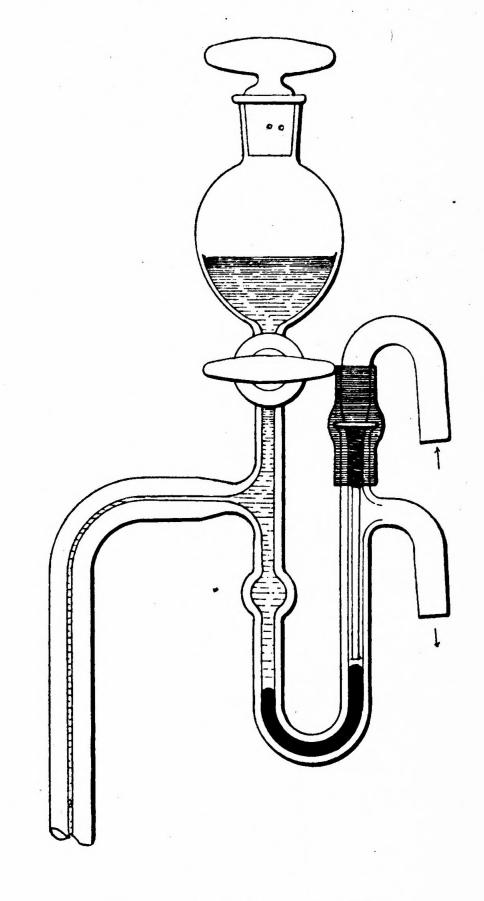
- 1) und 12) W. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, 1893, S. 70.
  - 2) l. c.
  - 3) C. Flügge, Die Mikroorganismen, 1896, 1. Teil, 560.
- 4) und 16) F. und M. Lautenschläger, Berlin N., Katalog Nr. 60, laufende Nr. 76, Nr. IV.
  - 5) l. c.
- 6) A. Kalecsinszki, Zeitschrift f. analytische Chemie, Bd. XXV, S. 190.
- 7) R. Müncke, Berlin NW., Katalog über chemische Apparate und Gerätschaften, 1900, Nr. 3348.
  - 8) W. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch, S. 74.
- 9) L. v. Babo, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. XIII, S. 1221.
- 10) E. Gumlich, Zeitschrift für Instrumentenkunde, Bd. XVIII, S. 317.
  - 11) E. Reichert, Zeitschr. f. analyt. Chemie, Bd. XI, S. 34.
  - 13) W. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch, S. 65.
  - 14) ebd., S. 71.
  - 15) ebd., S. 67.



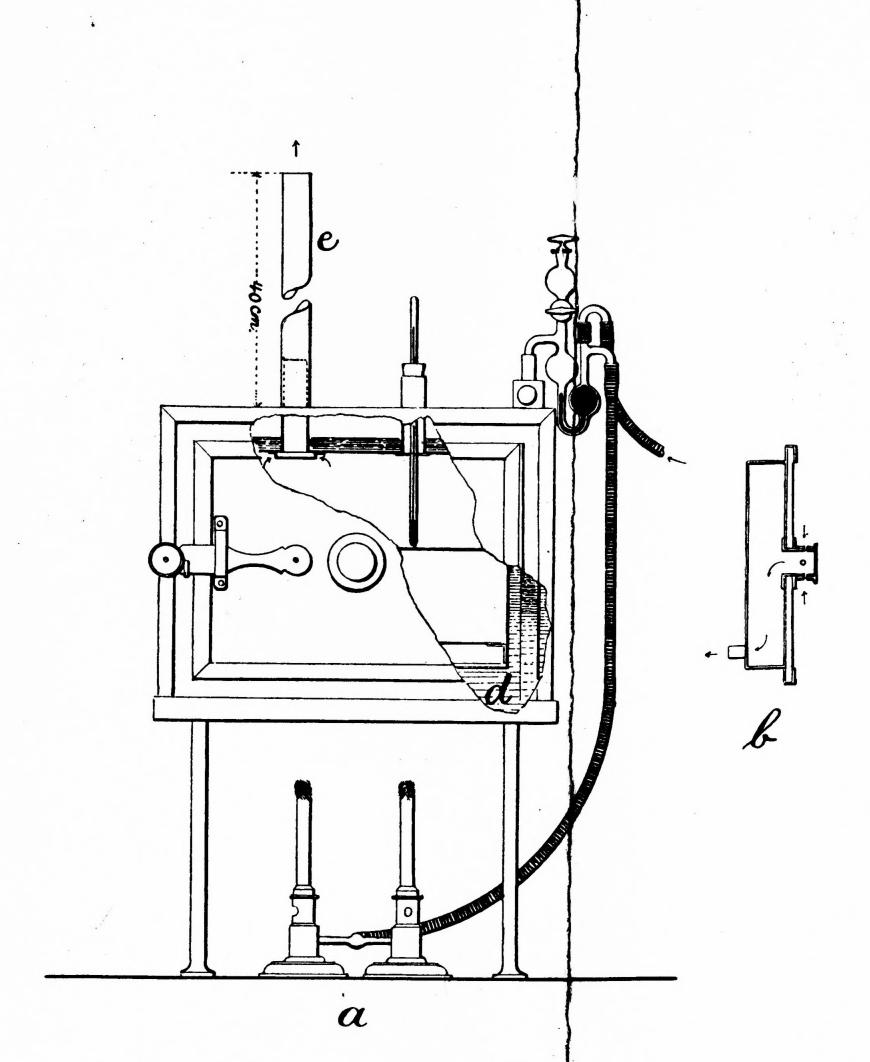


Regulator Nr. I, 1/2 natürl. Größe.

- 1 Petroleumgefäß.
- 2 Verbindungsstück.
- 3 Hahn 3.
- 4 Hahn 4.
- 5 Trichterchen.
- 6 U-Rohr mit zwei Hohlkugeln.
- 7 Gaszuleitungsrohr.
- 8 Öffnung für Dauerslamme.
- 9 Das Mittelstück des Gaszuleitungsrohres wird mit baumwollenem Bindfaden gleichmäßig umwickelt.
- 10 Gummirohr.



Regulator Nr. II, ½ natürl. Größe.



Trockenschrank für höhere Temperatur, 1/7 natürl. Größe.

Fig. 3.

- a Gesamtansicht.
- b Sagittalschnitt der Tür.
- c Seitenansicht vom Regulator im metallenen Halter (H).
- d Glycerin.
- e Kupfernes Zugrohr.

Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie. Band XLI, Tafel 2. Zu «Kenzō Sutō, Über einen Flüssigkeitsthermoregulator.»

Verlag von Karl J. Trübner in Straßburg.