

von Herrn Dr. Helfers ausgeführte Bestimmung aufführen.

0,5765 g Paraffin vom Schmelzpunkt $31\frac{1}{2}^{\circ}$ wurden, nachdem 0,038 g paraffinfreies Öl hinzugefügt war, in 100 cc absolutem Alkohol gelöst und nach der obigen Vorschrift weiter behandelt. Gefunden wurde 0,5745 g Paraffin.

Berechnet: 93,81 Proc. Gefunden 93,49 Proc.

Die Resultate meiner bisherigen Arbeiten lassen sich kurz wie folgt zusammenfassen:

1. dass die bisherigen Bestimmungsmethoden für Paraffin nur bedingungsweise brauchbare Resultate geben, und zwar nur so weit, als härtere Paraffine ermittelt werden sollen; für Weichparaffine aber sind sie unbrauchbar, weil die zum Trocknen vorgeschriebenen Temperaturen von 100 bis 125° Substanzverluste verursachen. Es verdampfen z. B.

bei 125° von 33er Paraffin	18,5 Proc.
und von 48er - noch	1,8
ferner bei 100° von $29\frac{1}{2}$ er -	10
und von 38er -	1,4;

2. dass zu dieser Fehlerquelle die Löslichkeit der Paraffine in Äthylalkohol verschiedener Concentration tritt und diese Thatsache nicht unberücksichtigt bleiben darf. Wenn auch die Methode von Zaloziecki für Hartparaffine genügt, so zeigen sich bei ihrer Anwendung für Weichparaffine zu grosse Unterschiede. Das Gleiche trifft für die von Höland vorgeschlagene Methode zu, da die erste Voraussetzung derselben, dass Paraffin bei 0° in absolutem Alkohol unlöslich sei, sich nicht bestätigt.

Die Methode von Holde kommt für unsere Zwecke nicht in Betracht, da dieselbe für Erdölrückstände ausgearbeitet ist, und die Producte der Braunkohlentheer-Industrie keine in Alkohol unlöslichen Residuen aufweisen. Dieselbe ist auch nicht als einwandfrei zu bezeichnen, sofern zum Fällen 98,5 proc. Alkohol verwandt wird, in welchem selbst bei — 18 bis — 20° Paraffin nicht vollständig unlöslich ist, und ferner das Auswaschen nur bis zu einem nicht scharf bestimmbaren Punkte geschehen darf, um Verluste an Paraffin zu vermeiden.

Dagegen ist von mir bisher festgestellt worden, dass alle Paraffine aus Braunkohlentheer von 60° bis $31\frac{1}{2}^{\circ}$ Schmelzpunkt, die nicht mehr als 14 Proc. Öl enthalten, quantitativ bestimmt werden können, und zwar bei Verwendung von Äthylalkohol 80° Tr. Während der ganzen Arbeitszeit ist darauf zu achten, dass die Temperatur nicht höher als — 16° steigt, bei welcher auch das Auswaschen absolut scharf durchgeführt werden muss. Getrocknet wird im evacuirten Exsiccator bei 35 bis 40° bis zum constanten Gewicht.

Die vorliegende Arbeit ist ein Auszug eines Vortrages, den der Verfasser in der 34. Sitzung des Techniker-Vereins der Sächsisch-Thüringischen Mineralölindustrie am 17. März d. J. gehalten hat.

Notizen über die fäulniswidrige Kraft einiger Substanzen.

Von

Th. Bokorny.

Die Fäulnis ist bekanntlich eine durch Bakterien hervorgerufene Zersetzung der Eiweissstoffe, eine Art Gährungsvorgang, bei welchem zahlreiche Zersetzungsproducte auftreten, anorganische Stoffe, flüchtige fette Säuren, Amidkörper, aromatische Stoffe. Als gewöhnliche Fäulnisproducte werden angegeben: Ammoniak, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Wasserstoff, Schwefelsäure, Essigsäure, Buttersäure, Baldriansäure, Leucin, Tyrosin, Glycocoll, Indol, Scatol, Scatolcarbonsäure, Hydrozimmtsäure, Phenyllessigsäure, Phenol u. s. w. Was die Quantitäten anlangt, so fand Nencki, dass käufliches Eieralbumin bei 8tägiger Fäulnis 11 Proc. Ammon, 3—5,6 Proc. Buttersäure, 3,35 Proc. Leucin, 5,37 Proc. Kohlensäure bildete. Leim lieferte bei 4tägiger Fäulnis 9,48 Proc. Ammoniak, 24,2 Proc. flüchtige Fettsäuren (Essigsäure, Buttersäure, Baldriansäure), 12,2 Proc. Glycocoll, 19,4 Proc. Leimpepton, 6,45 Proc. Kohlensäure; je länger die Zersetzung dauerte, desto mehr überwog die Essigsäure. Scatol entsteht bei der Fäulnis geradezu ausnahmslos; auf dieses ist der widerliche Geruch zum Theil zurückzuführen; ausserdem auf Indol, Schwefelwasserstoff, Mercaptan u. s. w.

Der Fäulnisserreger ist nach G. Hauser nicht eine einzelne Spaltpilzart (nicht Bacterium termo, wie früher angenommen wurde), sondern es bewirken den Fäulnisvorgang hauptsächlich 3 Bakterienarten von sehr wandelbarer Gestalt: Proteus vulgaris, Proteus mirabilis und Proteus Zenkeri; erstere zwei verflüssigen Gelatine, letztere nicht. Endosporen bilden diese 3 Arten nicht; bei Abwesenheit von Sauerstoff stellen sie das Wachsthum ein, ohne jedoch abzusterben. In mineralischen Nährlösungen gedeihen sie nicht, in eiweisshaltigen Nährböden rufen sie stinkende Zersetzung hervor. Noch andere fäulnisserregende Bakterien seien hier übergangen.

Da die Fäulnis ein Lebensvorgang ist, so kann dieselbe durch lebensfeindliche Sub-

stanzen hintangehalten werden. Es soll hier untersucht werden, wie sich verschiedene chemische Substanzen zur Fäulnis verhalten, welche Concentration ausreicht, um die Fäulnis zu unterdrücken, bei welcher Menge des Giftes das Wachsthum der Fäulnisbakterien und die Zersetzung der Eiweissstoffe durch diese noch vor sich gehen kann; ferner gelegentlich auch, wie die Giftigkeit mit der chemischen Constitution zusammenhängt.

Zu jedem Versuch wurde eine etwa $\frac{1}{2}$ proc. Auflösung von Hühnereiweiss oder Pepton verwendet, welcher noch 0,1 Proc. Dikaliumphosphat ($\text{PO}_4 \text{ K}_2 \text{ H}$), 0,02 Proc. schwefelsaure Magnesia und Spur Chlorcalcium zugesetzt war, oder es wurde das Weiss eines ungekochten Hühnereies genommen; die Nährlösungen wurden mit Fäulnisbakterien inficirt und dann nach Zusatz des zu untersuchenden Giftes mehrere Tage im Brütöfen stehen gelassen.

I. Organische Verbindungen.

Nitroderivate. Durch die Einführung von einer oder gar mehreren Nitrogruppen in das Molecül einer organischen Verbindung wird eine gewisse giftige Beschaffenheit hervorgerufen, welche vorher nicht oder nicht in demselben Grade vorhanden war.

So wissen wir vom Glycerin, $\text{CH}_2 \text{ OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \text{ OH}$, dass dasselbe ein vorzüglicher Nährstoff für Bakterien, Schimmelpilze, Hefepilze, ja auch für Algen und für höhere Chlorophyllpflanzen sei. E. Laurent hat gezeigt, dass etiolirte Kartoffeltriebe selbst im Dunkeln aus Glycerin Stärke zu bilden vermögen. Unschädlich ist hier sogar eine 10proc. Auflösung des Stoffes in Wasser.

Führt man in das Glycerin-Molecül 3 Nitrogruppen (durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure) ein, so entsteht ein giftiger Stoff, das Nitroglycerin, $\text{CH}_2 \text{ ONO}_2 \cdot \text{CHO NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{ ONO}_2$; freilich für niedere Pflanzen und Thiere ist es nicht sehr stark giftig.

Um das Nitroglycerin in wässrige Auflösung überzuführen, stellte ich mir zuvor eine 30proc. alkoholische Lösung her und goss diese dann in viel Wasser, so dass eine Lösung des Nitroglycerins von 0,1 Proc. oder 0,05 Proc. u. dgl. entstand. Die Alkoholmengen, die so in die Lösung kamen, sind erfahrungsgemäss nicht schädlich für Pilze und andere niedere Organismen. Infusorien, Spirogyren u. s. w. gehen, wie mir ein Versuch zeigte, in einer so hergestellten 0,1proc. Nitroglycerinlösung nicht zu Grunde binnen 3 Tagen (Chem. Zg. 1896, No. 103).

Ch. 97.

Hefe wird bei solcher Verdünnung des Nitroglycerins nicht getödtet, sondern sie vermehrt sich, wenn gleichzeitig Nährstoffe anwesend sind; in 0,01proc. Lösung vermag die Hefe selbst Zucker zu vergähren! Hefe und andere Pilze scheinen sogar das Nitroglycerin zu verbrauchen, denn nach dem Versuch war es nirgends mehr nachweisbar.

Für Fäulnisbakterien ist Nitroglycerin ebenfalls nur ein mässiges Gift. Denn in 0,05 proc. Auflösung des Nitroglycerins, der $\frac{1}{2}$ Proc. Pepton zugesetzt war, blieb die Fäulnis nicht ganz aus. Nach einigen Tagen war schwache Bakterientrübung und Fäulnisgeruch aufgetreten. In 0,02 proc. Lösung aber ging die Fäulnis ganz ungehindert von statten; 0,05 Proc. Nitroglycerin verlangsamte sie nur.

Pikrinsäure, d. i. Trinitrophenol, ist nach meinen früheren Untersuchungen sehr schädlich für Algen. Spirogyren werden durch 0,5proc. Pikrinsäure binnen $\frac{1}{4}$ Stunde getödtet, durch 0,1 Proc. binnen $\frac{1}{2}$ Stunde, durch 0,05 Proc. und 0,01 Proc. binnen 24 Stunden (Chem. Zg. 1896, No. 96). Nach Knop ist sie auch für höhere Pflanzen wie Mais sehr nachtheilig.

Fäulnisbakterien werden durch Pikrinsäure weniger geschädigt als Algen. Denn in einer mit 0,01 Proc. Pikrinsäure versetzten fäulnisfähigen Flüssigkeit trat binnen wenigen Tagen im Brütöfen intensive Fäulnis auf. Sogar durch 0,02 Proc. Pikrinsäure konnte die Fäulnis bei einem zweiten Versuche nicht unterdrückt werden. Hingegen ist 0,1proc. Pikrinsäure tödtlich für Fäulnisbakterien. Trotz reichlichem Zusatz von solchen zu einer $\frac{1}{2}$ proc. Peptonlösung trat in derselben nach Zusatz von 0,1 Proc. Pikrinsäure bei tagelangem Aufenthalt im Brütöfen keine Spur von Fäulnis ein.

Um das Ortho-Nitrotoluol auf seine Giftigkeit für Spaltpilze zu prüfen, wurde eine 0,1proc. Auflösung¹⁾ des Stoffes mit 2 Proc. Zucker, Glycerin und den nöthigen Mineralstoffen (Calciumnitrat, schwefelsaures Ammon, Magnesiumsulfat, Monokaliumphosphat) versetzt und mit Spaltpilzen versehen. Ein 2 Tage langer Aufenthalt im Brütöfen bei 30° genügte, um in dieser Lösung eine sehr starke Spaltpilztrübung und Entstehung von Spaltpilzhäuten zu veranlassen.

0,2 proc. Lösung des Ortho-Nitrotoluols ergab bei sonst gleichen Zusätzen und gleicher Behandlung binnen 48 Stunden eine schwache eben beginnende Trübung. Ortho-Nitrotoluol ist also nicht erheblich giftig für Bakterien.

¹⁾ Die Auflösung wurde so hergestellt, dass die Substanz zuerst in etwas Alkohol gelöst wurde.

Para-Nitrotoluol, in ganz derselben Auflösung wie vorhin, ergab ein anderes Resultat. Die 0,1proc. Lösung war nach 2 Tagen Aufenthalt im Brütöfen noch frei von Spaltpilzen; 0,1 Proc. des Stoffes genügte also, um die Spaltpilzbildung in einer sonst vortrefflichen Nährlösung hintanzuhalten²⁾.

Um zu sehen, ob Para-Nitrotoluol den Fäulnissspilzen speciell schädlich sei, wurde in eine fäulnisfähige Flüssigkeit (Peptonlösung) 0,02 Proc. Nitrotoluol gebracht und eine Spur Fäulnisbakterien zugegeben. Die Fäulnis unterblieb. Para-Nitrotoluol ist also auch für Fäulnisbakterien sehr giftig.

Halogenderivate. Durch die Aufnahme von Halogenatomen in eine organische Verbindung scheint die Giftigkeit manchmal erheblich gesteigert zu werden, öfters aber auch nicht.

So ist Bromtoluol, $C_6H_4Br \cdot CH_3$, sowohl als Ortho- wie als Para-Verbindung sehr giftig. In 0,02proc. Lösungen der beiden Stoffe sterben Algen und Infusorien binnen 12 Stunden ab. Die Lösungen reagiren fast neutral und verbreiten einen starken Geruch. Sogar die 0,005proc. Lösung beider wirkt noch schädlich; Infusorien gehen in beiden Auflösungen binnen 36 Stunden zu Grunde, die Algen sterben in der 0,005proc. Lösung der Paraverbindung ab.

Toluol, $C_6H_5 \cdot CH_3$, in 0,02proc. Lösung (hergestellt durch Lösen von 0,2 g Toluol in 2 cc Alkohol und Eingiessen in 1000 cc Wasser unter starkem Umrühren) ist nur wenig giftig für niedere Pflanzen und Thiere. Nach 24 Stunden zeigten sich sämtliche Algen, wie Conferven, Cladophoren, Vaucherien, Diatomeen, dgl. die Diatomeen unverändert. Erst nach 48 Stunden waren einige Algen abgestorben, von den Infusorien hatten nur eine sehr kleine Art die lebhafteste Beweglichkeit noch beibehalten.

Für Fäulnisbakterien scheint Bromtoluol nicht ganz so schädlich zu sein wie für Algen und Infusorien; denn in einer $\frac{1}{2}$ proc. mit etwas Dikaliumphosphat und Magnesiumsulfat versetzten Peptonlösung trat nach Zusatz von 0,02 Proc. Bromtoluol binnen 4 Tagen allmähliche Fäulnis ein. Immerhin aber war deutlich zu bemerken, dass die Fäulnis verzögert wurde.

Dichloressigsäure ist (neutralisirt) nicht erheblich giftig für niedere Organismen. Denn in einer 0,1proc. Lösung des Stoffes, die mit Kali bis zur genauen Neutralisation versetzt worden war, blieben die Algen

Cladophora und Vaucheria 48 Stunden lang fast insgesamt am Leben, Infusorien und Würmer blieben ebenfalls ungeschädigt; die Algen assimilirten sogar noch. Auch nach weiteren 2 Tagen war alles noch unverändert. Hier wird also durch den Eintritt von Chloratomen keine erhebliche Giftigkeit herbeigeführt. Essigsäure, in neutralisirter Lösung, ist gar nicht giftig, Dichloressigsäure (ebenefalls neutralisirt) kaum in schwachem Maasse.

Fäulnissspilze verhalten sich ähnlich; auch sie werden durch neutralisirte Dichloressigsäure nur wenig geschädigt.

Andererseits ist bekannt, dass der Eintritt von Chloratomen in das Molekül CH_4 die Giftigkeit (wenigstens gegen höhere Thiere) steigert. Methylchlorid und noch mehr Chloroform ist stark giftig.

Phenylendiaminchlorhydrat. Die Para- wie die Ortho-Verbindung bildet ein weisses Pulver, das sich leicht in heissem Wasser löst. Die Lösungen wurden bis zu 0,1 Proc. verdünnt und wegen der ziemlich stark sauren Reaction mit verdünnter Kalilauge bis zur Neutralisation versetzt. In der 0,1proc. Auflösung der Ortho-Verbindung starben binnen 24 Stunden alle hineingebrachten Organismen unter Braunschwarzfärbung des Plasmas ab; auch die Lösung selbst hatte sich sehr dunkel gefärbt. Die Para-Verbindung verhielt sich ähnlich; nur hatten die Lösung und die Plasmamassen keine so dunkle Farbe angenommen. Sogar die 0,02proc. Lösung der Ortho-Verbindung tödtete binnen 24 Stunden alles Leben ab; in der Lösung der Paraverbindung waren noch lebende Infusorien, Würmer und Algen aufzufinden. Hier ist also die Orthoverbindung giftiger als die Paraverbindung. Sogar in der 0,005proc. Lösung der Orthoverbindung starben binnen 24 Stunden viele Zellen ab.

Für Fäulnisbakterien ist die Verdünnung 0,02 Proc. bei der Ortho- und Paraverbindung nicht mehr ausreichend, um den Tod oder die Entwicklungsunfähigkeit herbeizuführen. $\frac{1}{2}$ proc. Peptonlösungen (mit 0,1 Proc. K_2HPO_4 und 0,02 Proc. $MgSO_4$) gingen trotz Anwesenheit von 0,02 Proc. Phenylendiaminchlorhydrat binnen wenigen Tagen in stinkende Fäulnis über. In der Lösung mit der Orthoverbindung hatte sich auch ein Spaltpilz mit intensiv rothem Farbstoff angesiedelt.

Amidokörper. Unter den Amidoverbindungen wurden nur einige aromatische Verbindungen von mir geprüft, das Toluidin, Anisidin und Dimethyltoluidin.

Toluidin ist für niedere Pflanzen und Thiere als Orthoverbindung etwas weniger

²⁾ Auch für Algen ist die Paraverbindung schädlicher (Verf. in Pflüg. Arch. 1896).

schädlich wie als Paraverbindung. Denn in 0,1 proc. neutralisirter Lösung des Paratoluidins sterben binnen 24 Stunden alle Algen und Infusorien, die man einsetzt, ab, nicht aber alle in der Lösung des Orthotoluidins. Freies Toluidin ist noch schädlicher als die mit Schwefelsäure neutralisirte Verbindung; denn hier tritt bei 0,1 proc. Lösung schon nach 2 Stunden Granulation des Plasmas ein. Die Paraverbindung wirkt auch hier stärker als die Orthoverbindung.

Für Fäulnisspilze reicht eine Concentration von 0,02 Proc. nicht aus, um den Tod oder die Entwicklungsunfähigkeit herbeizuführen. Denn von 4 fäulnissfähigen Flüssigkeiten, die ich mit 0,02 Proc. des Ortho- bez. Paratoluidins (das eine Mal im freien, das andere Mal im neutralisirten Zustande) versetzte, blieb nicht eine frei von Fäulniss; nach wenigen Tagen war stinkende Fäulniss eingetreten.

Auch Anisidin,



vermochte in 0,02 proc. Verdünnung die Fäulniss nicht zu verhindern. Weder die Ortho- noch die Paraverbindung erwies sich bei dieser Verdünnung noch als giftig für Fäulnissbakterien. In stärkerer, 0,1 proc. Lösung sogar wirkt Anisidin noch nicht erheblich nachtheilig auf niedere Organismen, wie mir Versuche mit Pilzen, Algen und Infusorien zeigten (Pflüg. Arch. 1896).

Dimethyltoluidin ist in 0,02 proc. Lösung auch nicht fäulniswidrig, wie ich aus Versuchen mit der Ortho- und Paraverbindung entnahm.

In stärkerer Concentration aber scheint die Substanz für niedere Organismen schädlich zu sein; denn in einer 0,1 proc. Lösung der beiden Isomeren starben, trotz Neutralisation mit Schwefelsäure, binnen 12 Stunden alle hineingebrachten Algen und Infusorien ab (Pflüg. Arch. 1896).

Versuche mit Nitranilin zeigten, dass auch diese Substanz in 0,02 proc. Lösung die Fäulniss nicht zu hindern vermöge. Sowohl in der 0,02 proc. Lösung der Metas als auch der Paraverbindung traten reichlich Fäulnisspilze auf, als $\frac{1}{2}$ Proc. Pepton und etwas Dikaliumphosphat sowie schwefelsaure Magnesia zugesetzt wurde.

Sogar die 0,1 proc. Lösung scheint niederen Organismen nicht sehr schädlich zu sein; denn Spirogyren blieben mir bei einem Versuche 48 Stunden lang darin lebendig. Ja es ist eine 0,1 proc. Lösung von Nitranilin eine gute Stickstoffquelle für Hefe wie auch für Schimmelpilze. Bei einem Versuch mit 0,1 proc. Lösung des Nitranilins,

welche keine Stickstoffquelle ausser dem Nitranilin selbst, sonst aber alle nöthigen Stoffe enthielt, stellte sich eine mächtige Pilzvegetation binnen 3 Wochen ein; es hatte sich die Hefe stark vermehrt, ein Schimmelpilz hatte sich ausserdem angesiedelt, dessen Fäden einen dichten Rasen bildeten und an der Oberfläche der Flüssigkeit zahlreiche Sporen abschnürten.

Aldehyde. Dass freier Formaldehyd ein scharfes Gift für Bakterien ist, gilt seit einiger Zeit als ausgemacht daher dessen ausgedehnte Anwendung in antibakteriellem Sinne („Formalin“ der Bakteriologen³⁾).

Fäulnissbakterien sind empfindlich gegen Formaldehyd; doch vermag eine der Verdünnung 1:100000, also 0,001 Proc. entsprechende Menge Formaldehyd die Fäulniss einer $\frac{1}{2}$ proc., mit 0,1 Proc. $\text{PO}_4\text{K}_2\text{H}$ und 0,02 Proc. MgSO_4 versetzten Peptonlösung nicht zu verhindern. Binnen 3 Tagen trat stinkende Fäulniss ein. Wohl aber reicht 0,01 Proc. Formaldehyd aus, um die Fäulniss zu unterdrücken. Verf. hat auch früher schon bei Ernährungsversuchen an niederen Algen und Pilzen gefunden, dass die Verdünnung bis auf 1:50000 gesteigert werden muss, um die Giftwirkung auszuschliessen, weshalb Ernährungsversuche mit freiem Formaldehyd sehr schwierig anzustellen sind (Hab.-Schr. Erlangen 1887).

Dass Benzaldehyd ein starkes Gift für Spaltpilze sei, haben Kitasato und Weyl gefunden.

Paraldehyd wurde von mir nur auf Algen versucht; dieselben wurden bei einer Verdünnung von 0,002 Proc. binnen 24 Stunden getödtet.

Oxybenzaldehyd stellt als Paraverbindung ein weisses Pulver, als Orthoverbindung eine Flüssigkeit von ziemlich starkem bittermandelölähnlichen Geruche dar. Die 0,1 proc. Lösungen der beiden Substanzen wirken schädlich auf Algen ein, aber die Orthoverbindung mehr als die Paraverbindung.

Auch bei Fäulnissbakterien machte sich ein ähnlicher Unterschied geltend. Denn in einer 0,02 Proc. Paraoxybenzaldehyd enthaltenden fäulnissfähigen Flüssigkeit trat binnen wenigen Tagen stinkende Fäulniss ein, während 0,02 Proc. der Orthoverbindung die Fäulniss völlig verhinderte. Nach 14 tägigem Aufenthalt im Brütöfen war noch keine Spur von Fäulniss eingetreten. Dadurch, dass in der Orthoverbindung die

³⁾ Algen, wie Cladophora, Spirogyra, Vaucheria, Conferva, werden schon durch 0,005 proc. Lösung des freien Formaldehydes binnen kurzer Zeit geschädigt.

Aldehydgruppe mit der Hydroxylgruppe unmittelbar benachbart ist, wird offenbar eine grössere Reagierfähigkeit und damit eine grössere Giftigkeit herbeigeführt. Es ist das ein weiterer Beleg dafür, dass die chemische Constitution maassgebend ist für den Giftigkeitsgrad der Substanz; zwei sonst ganz gleich zusammengesetzte Körper, die nur durch die Ortho- und Parastellung der Hydroxylgruppe zur Aldehydgruppe sich unterscheiden, verhalten sich verschieden in der giftigen Beschaffenheit.

Erst wenn man den Orthooxybenzaldehyd auf 0,005 Proc. verdünnt, hört die Giftwirkung auf; bei so geringer Menge dieses Giftes tritt die Fäulnis einer Peptonlösung nach einigen Tagen ein.

Dass es in erster Linie die Aldehydgruppe ist, welche die starke Giftigkeit des o-Oxybenzaldehyds herbeiführt, geht aus dem Verhalten der Oxybenzoesäure (mit Kali neutr.) hervor. Dieselbe vermag weder als Ortho- noch als Paraverbindung⁴⁾ bei einer Concentration von 0,02 Proc. die Fäulnis einer mit den nöthigen Mineralstoffen versetzten Peptonlösung zu verhindern. Die Carboxylgruppe, die hier an Stelle der Aldehydgruppe steht, hat nicht den heftigen Giftcharakter wie diese. Sogar 0,05 Proc. der Oxybenzoesäure ist nicht im Stande, die Entwicklung von Fäulnisbakterien in einer Peptonlösung zu verhindern, wiewein ein Versuch zeigte; schon nach 3 Tagen war Spaltpilztrübung und stinkende Fäulnis eingetreten.

Auch Äthylaldehyd ist ein nicht unbedeutendes Gift für niedere Organismen. So starben in einer 0,02 proc. Auflösung desselben Vaucherien und Conferven binnen 24 Stunden ab; Spirogyren und Cladophoren scheinen etwas resistenter zu sein.

Um zu sehen, wie sich Fäulnispilze dagegen verhalten, stellte ich mir $\frac{1}{2}$ proc. Peptonlösungen her (mit Zusatz von etwas K_2HPO_4 und $MgSO_4$) und fügte denselben Äthylaldehyd hinzu, das eine Mal soviel, dass die Verdünnung 0,1 Proc. entstand, das andere Mal 0,02 Proc. Im ersteren Falle trat keine Fäulnis ein; die Flüssigkeit war nach 4 Tagen vollkommen klar und liess keinen Geruch erkennen als den des Äthylaldehydes. Im zweiten Falle stellte sich binnen 3 Tagen stinkende Fäulnis ein. Während also die Verdünnung 0,1 Proc. noch lebensfeindlich für Fäulnisbakterien ist, lässt 0,02 proc. Äthylaldehyd diese Spaltpilze aufkommen.

⁴⁾ Die Paraverbindung ist hier sogar so wenig giftig, dass in einer 0,1 proc. mit Kali neutralisirten Lösung nach längerem Stehen ein Pilzrasen wuchs; sie diente als Kohlenstoffnahrung.

Fäulnispilze sind also nicht in sehr hohem Maasse empfindlich gegen Äthylaldehyd, etwas weniger als die Algen Cladophora, Vaucheria, Conferva.

Dass Äthylaldehyd ($CH_3 \cdot COH$) unter Umständen als Kohlenstoffquelle für Pilze dienen kann, wenn man nur die Lösungen verdünnt genug nimmt, zeigten mir folgende Versuche. Es wurden 3 Lösungen bereitet: a) 0,1 Proc., b) 0,02 und c) 0,01 Proc.; alle 3 Lösungen wurden mit den nöthigen Mineralstoffen versehen und mit pilzhaltiger Flüssigkeit geimpft. Bei a) war nach 14 Tagen noch keinerlei Pilzbildung zu bemerken; nach 3 Wochen zeigten sich Schimmelflocken (Penicillium); die Flüssigkeit reagierte nun schwach sauer; nach einer weiteren Woche war ein mächtiger Bodensatz da, bestehend aus Penicillium. Wahrscheinlich war hier zuerst eine Oxydation zu Essigsäure eingetreten und hatten sich die Schimmelpilze von dieser ernährt. Bakterien traten nicht auf.

In Lösung b) zeigten sich schon nach 12 Tagen Fadenpilze (Penicillium), welche in der Flüssigkeit schwammen oder an den Wänden festsassen; ausser Penicillium waren hier aber auch zahlreiche Spaltpilze anwesend. Bei dieser Verdünnung scheint also Äthylaldehyd nicht mehr zu giftig für Bakterien zu sein und scheint auch die auftretende saure Reaction nicht mehr stark genug zu sein, um das Wachsthum der Bakterien zu verhindern.

In Lösung c) trat nach 9 Tagen eine Trübung auf, herrührend von Bakterien, welche binnen weiteren 2 Tagen sehr stark wurde. Eine Plattencultur der in der Flüssigkeit c) befindlichen Pilze ergab zweierlei Spaltpilze: erstens solche, die Gelatine verflüssigen und wolkig am Boden der Platte liegen, zweitens solche, welche Gelatine nicht verflüssigen, rundlichen bis ovalen Umriss haben und von schwach gelblichbrauner Farbe sind. Beide bestanden aus Kurzstäbchen, in letzterem Falle aus sehr lebhaft beweglichen.

Phenole: Bezüglich der Carbolsäure ist schon lange bekannt, dass sie antiseptisch wirkt. Doch ist die schädliche Wirkung derselben auf niedere Organismen durchaus nicht an Stärke vergleichbar mit jener sehr scharfer Gifte. Denn in 0,1 proc. Lösung kann man selbst nach 15stündiger Versuchsdauer noch lebende Infusorien auffinden; Spirogyren sind noch nach 3 Tagen am Leben. Auch die Fäulnisbakterien werden durch 0,1 proc. Carbolsäure nicht getödtet. In einer $\frac{1}{2}$ proc. (mit etwas K.-Phosphat und Magnesiumsulfat versetzten) Peptonlösung trat nach Zusatz von 0,1 Proc. Carbolsäure etwas

Fäulniss ein. Dieselbe war sichtlich gehemmt, aber sie war da.

Kresol, $C_6H_4(CH_3)OH$, ist weder als Ortho- noch als Paraverbindung so giftig, dass dadurch die Fäulniss einer Peptonlösung verhindert wird, wenn die Concentration des Kresols nur 0,02 Proc. beträgt; doch schien einige Verzögerung des Fäulnissvorganges stattzufinden.

Auch Xylenol, $C_6H_3(CH_3)_2OH$, vermag bei der Verdünnung 0,02 Proc. die Fäulniss nicht zu verhindern, weder als Ortho- noch als Paraverbindung. Doch findet eine ziemlich starke Verzögerung des Fäulnissvorganges, besonders durch die Paraverbindung statt. Während ohne dieses Gift die Fäulniss der Peptonlösung schon nach 2 bis 3 Tagen eintritt, musste ich hier 10 Tage warten, um entschiedene Fäulniss constatiren zu können.

II. Unorganische Stoffe.

Als starke Gifte sind seit einiger Zeit die Salze gewisser Schwermetalle bekannt.

In Kupfervitriollösung von 1:20000, d. i. 0,005 Proc., wird die Alge *Cladophora* binnen 6 Stunden stark geschädigt, desgleichen Infusorien; nach weiteren 24 Stunden sind alle Organismen in der Lösung abgestorben. Sogar eine Lösung von 1:50000 tödtete binnen 2 Tagen sämtliche Organismen, die zum Versuche angewandt worden waren, *Cladophora*, *Spirogyra*, *Conferva*, *Vaucheria*, Infusorien, Räderthierchen, Würmer, Insectenlarven. In einer Lösung 1:200000 blieben einige Algen und Thiere 24 Stunden lang am Leben, andere starben ab. (Verf. in Pflüg. Arch. 1896, 271).

Dass auch Fäulnisbakterien ungemein empfindlich gegen Kupfervitriol sind, zeigten mir einige darauf bezügliche Versuche. Es wurde eine Nährlösung mit 0,5 Proc. Hühnereiweiss, 0,1 Proc. $PO_4 K_2H$, 0,02 Proc. $MgSO_4$ hergestellt; einige Proben davon wurden mit Kupfervitriol versetzt, andere ohne diesen Zusatz angewendet. In letzteren trat Fäulniss ein; in ersteren selbst bei 14tägigem Stehen im Brütöfen nicht. Sogar bei einer Verdünnung des Kupfervitriols von 1:100000, d. i. 0,001 Proc., vermochten die Fäulnisspilze sich nicht zu entwickeln, es trat keine Spur von Fäulniss auf. Bei 1:500000 trat binnen 2 Tagen Fäulniss ein.

Sublimatlösung von 1:20000 tödtet *Cladophoren*, *Paramäcien* und *Vorticellen* binnen 6 Stunden. Eine noch stärker verdünnte Lösung, die Lösung 1:50000, d. i. 0,002 Proc., wirkte binnen 2 Tagen auch noch tödtlich auf sämtlich hereingebrachte

Wasserpflanzen und Thiere, wie *Spirogyra*, *Cladophora*, *Navicula*, *Paramaecium*, Insectenlarven u. s. w. Sogar in Lösung 1:200000 starben viele Algen und sämtliche Thiere binnen 24 Stunden ab.

Auch in Lösung 1:200000 werden Algen und niedere Thiere binnen 24 Stunden geschädigt und theilweise getödtet.

Fäulnisspilze ertragen eine Sublimatlösung von 1:100000 nicht. Eine ähnliche Nährlösung wie die beim Kupfervitriol beschriebene ging nach Zusatz einer so kleinen Menge Sublimat, wie sie der Verdünnung 1:100000 entspricht, nicht in Fäulniss über bei 20tägigem Stehen im Brütöfen. Aber die Verdünnung 1:500000 erwies sich als nicht absolut hinderlich für das Leben der Fäulnisspilze; denn bei dieser Verdünnung des Giftes trat binnen 2 Tagen deutliche Fäulniss der Nährflüssigkeit ein. Zwischen 0,001 und 0,0002 Proc. liegt also die Grenze der fäulniswidrigen Wirkung des Sublimates, dieses vielfach angewendeten Antisepticums. Um die Auskeimung der Milzbrandsporen zu hindern, genügt nach R. Koch eine Sublimatlösung von 1:300000.

Es ist schon mehrfach erörtert worden, woher die enorme Giftigkeit des Sublimates für jedes lebende Protoplasma kommen mag. Nach O. Loew (Giftwirkungen S. 35) ist es die substituierende Wirkung der Quecksilber- (und Silber-)Salze auf die Wasserstoffatome der Amidogruppe, welche diesen auffallend schädlichen Einfluss herbeiführt. Das Eiweiss des lebenden Protoplasmas enthält Amidogruppen. Vielleicht beruht es gerade hierauf, dass die Salze des Quecksilbers und Silbers sich durch besondere Giftigkeit auszeichnen. Die Reaction scheint hier noch bei sehr hoher Verdünnung wie 0,001 Proc. und weniger vor sich zu gehen, was übrigens nicht beispieleslos dasteht; denn die Aldehydgruppen des activen Albumins reagiren noch auf alkalische Silberlösung von 1:Million.

Salpetersaures Silber ist ebenfalls ein sehr kräftiges Gift. Durch Einwirkung 0,01proc. Lösung des Silbersalzes erlosch binnen 18 Stunden das Leben sämtlicher eingesetzten Thiere und Pflanzen: *Cladophoren*, *Spirogyren*, *Vaucherien*, Infusorien, Würmer, Insectenlarven, Räderthiere waren todt. Auch die Lösung 1:50000 zeigte kräftige Giftwirkung, denn binnen 2 Tagen starben darin sämtliche ebengenannte Organismen ab. Bei einem weiteren Versuche mit Lösung 1:200000 starben die genannten mikroskopischen Wasserpflanzen und -Thiere binnen 6 Stunden grossentheils

ab; die Thiere zeigten keine Bewegung mehr, die Algenfäden hatten vielfach geschwärztes und contrahirtes Protoplasma. Sogar in der Lösung 1:1 Million starben viele Pflanzen und Thiere binnen 24 Stunden ab. Silbersalze sind also von staunenswerther Schädlichkeit. (Verf. in Pflüg. Arch. 1896, 272.)

Auch für Fäulnisbakterien sind Silbersalze in hohem Maasse lebensfeindlich. Denn in einer guten Nährlösung, welche sonst binnen kurzer Zeit eine reiche Vegetation von Fäulnisbakterien entstehen lässt, zeigte sich binnen 3 Wochen keine Spur von Bakterienvegetation und Fäulnis, als 0,001 Proc. (d. i. 1:100 000) Silbernitrat zugesetzt wurde. Eine zum Vergleich aufgestellte gleiche Nährlösung, der aber nicht Silbernitrat, sondern 0,1 Proc. Strychninnitrat zugesetzt wurde, ging binnen 14 Tagen in deutliche Fäulnis über. Es vermochte also die 100fache Menge Strychninnitrat nicht die gleiche schädliche Wirkung hervorzubringen, wie Silbernitrat. Bei der Verdünnung des Silbernitrates auf 1:500 000 trat ebenfalls keine Fäulnis in der Nährlösung ein. So hochgradig giftig sind Silbersalze.

Durch Zinkvitriollösung von 0,01 Proc. wird *Cladophora* zum Theil getödtet, desgleichen Infusorien, binnen 18 Stunden. Insecten behalten ihre Bewegungs- und Lebensfähigkeit bei. Für Phanerogamen sind nach Nobbe Zinksalze 3mal so giftig als Bleisalze.

Das Leben der Fäulnispilze aber wird nicht einmal durch 0,1 Proc. Zinksulfat gänzlich gehindert. Denn in einer fäulnisfähigen Lösung, welcher 0,1 Proc. Zinksulfat zugesetzt worden war, trat binnen drei Wochen im Brütofen etwas Fäulnisgeruch auf, während 0,1 Proc. Cadmiumsulfat die Fäulnis verhinderte (siehe unten).

Zu den starken Antiseptica scheint also Zinksulfat nicht zu gehören. Bekanntlich sind auch manche höhere Pflanzen, Phanerogamen, gegen Zinkverbindungen wenig empfindlich (Galmeipflanzen).

Bleiacetat von 0,01 Proc. tödtete binnen 18 Stunden *Cladophoren* und *Vaucherien* nur theilweise, desgleichen *Diatomeen*, Infusorien, Würmer, Insectenlarven; einige Thiere schienen noch gar nichts von ihrer Bewegungsfähigkeit eingebüsst zu haben. Bleisalze gehören also bei Algen und Infusorien nicht zu den schärfsten Giften, sie sind weit weniger schädlich als Kupfer-, Silber- und Quecksilbersalze.

Als ich Bleinitrat im Verhältniss 0,01 Proc. zu einer fäulnisfähigen

Flüssigkeit setzte, trat binnen 14 Tagen bei Brüttemperatur etwas Fäulnis auf unter Grünlichfärbung der Flüssigkeit. Auch unterblieb die Fäulnis nicht in einer $\frac{1}{2}$ proc. mit allem Nöthigen versehenen Peptonlösung, als dieselbe mit 0,1 Proc. Bleinitrat versetzt wurde. Bleiacetat von 0,1 Proc. vermochte die Fäulnis ebenfalls nicht zu unterdrücken. Bleisalze sind also nicht stark antiseptisch.

Cadmiumsulfat scheint für Algen und Infusorien weniger giftig zu sein als Zinksulfat; denn in 0,01proc. Lösung dieses Salzes blieben Algen und Wasserthierchen 18 Stunden lang ganz intact. Das Cadmium steht dem Zink bekanntlich in chemischer Beziehung sehr nahe, es ist darum von Interesse, hier einen Unterschied wahrzunehmen. Umgekehrt ist es nach Richet (C. r. 114) mit den Cadmiumsalzen bei Milchsäurebacillen; hierhemmt 0,015 Proc. Cadmiumsulfat die Gährthätigkeit, während 0,1 Proc. Zinksulfat nicht schädlich wirkt.

Auch die Fäulnispilze schliessen sich nach meinen Beobachtungen den Milchsäurebacillen in ihrem Verhalten gegen Cadmiumsalze an. Für sie ist Cadmiumsulfat giftiger als Zinksulfat; 0,1 Proc. Cadmiumsulfat hindert die Fäulnis völlig, sodass selbst bei 3 Wochen langem Stehen der Nährflüssigkeit im Brütofen keine faulige Zersetzung und keine Bakterienvegetation eintritt; 0,1 Proc. Zinksulfat hindert sie nicht, wie oben erwähnt. Selbst bei 0,02 Proc. Gehalt an Cadmiumsulfat trat keine Spur Fäulnis in einer Hühnereweisslösung binnen 14 Tagen auf.

Zu den schwächeren Metallgiften gehört der Eisenvitriol. Algen (*Spirogyren*) können viele Stunden lang in 0,1 proc. Eisenvitriollösung aufbewahrt werden. Phanerogamen können in Nährlösungen, welche 0,1 Proc. dieses Salzes enthalten, über eine Woche lang am Leben bleiben.

Eisenvitriol von 0,1 Proc. verhindert die Fäulnis. Hingegen wird in einer fäulnisfähigen Flüssigkeit durch Zusatz von 0,02 Proc. Eisenvitriol die Entwicklung der Fäulnisbakterien nicht verhindert. Ein Versuch mit Hühnereweiss und 0,02 Proc. Eisenvitriol zeigte dies deutlich, denn schon nach wenigen Tagen trat Fäulnisgeruch auf; die Flüssigkeit und insbesondere der sich bildende Satz nahm eine schwärzliche Färbung an. Eisenvitriol ist für Fäulnisbakterien giftiger als für grüne Pflanzen; er ist stärker antiseptisch als Bleisalze.

Freie Fluorwasserstoffsäure wirkt 10 bis 20mal stärker giftig als Chlorwasserstoffsäure (Effront, Bull. Soc. chim. IV,

337). Nach Trudeau tödtet sie Tuberkelbacillen bei der Verdünnung 1:1600. Nach meinen Beobachtungen vermag Flusssäure von 0,001 Proc. die Fäulnis einer fäulnisfähigen Flüssigkeit nicht zu verhindern. Nach 14 Tagen war deutliche Fäulnis unter Grünlichfärbung eingetreten. Nicht einmal 0,005 Proc. dieser Säure ist lebensfeindlich für die Bakterien der Fäulnis; schon nach 2 Tagen trat bei dieser Verdünnung des Giftes Fäulnis der Peptonlösung ein. Hingegen trat in einer Peptonlösung, welche mit 0,01 Proc. Fluorwasserstoff versetzt war, keine Fäulnis auf; desgleichen nicht bei 0,02 Proc. oder 0,05 Proc. der Säure. HCl ist bei 0,02 Proc. nicht mehr fäulniswidrig, wohl aber H_2SO_4 .

Die Fluoride der Leichtmetalle gehören zu den allgemeinen Giften nach O. Loew. Es ist besonders das Fluornatrium, dessen Wirkung in dieser Beziehung untersucht wurde. In einer 0,2 proc. Lösung von Fluornatrium, mit destillirtem Wasser hergestellt und völlig neutral reagierend, sah Loew verschiedene Algen (*Oscillaria*, *Cladophora*, *Oedogonium*, *Diatomeen*) binnen 24 Stunden absterben, während in einer Controllösung mit 0,2 Proc. Chlornatrium alles am Leben geblieben war. In einer 0,5 proc. Lösung wird der Zellkern der *Spirogyren* bereits binnen einer Stunde verändert, theils verquillt er, theils wird er contrahirt, bald darauf beginnen Verquellungserscheinungen des Chlorophyllkörpers.

Auf niedere Pilze übt Fluornatrium eine hemmende Wirkung noch bei grosser Verdünnung aus. Nach Efferont wirkt selbst 0,001 Proc. der Gährthätigkeit der Milchsäurebacillen entgegen. Weniger empfindlich ist Sprosshefe. (O. Loew, Giftwirkungen, S. 63.) Aus diesem Grunde wird bekanntlich Fluornatrium in den Gährungsgewerben zur Reinerhaltung der Hefe angewendet; Spaltpilze sind weniger widerstandsfähig gegen Fluornatrium als Sprosspilze. Ja man hat sogar gefunden, dass dasselbe in einer gewissen Verdünnung (1:20000) förderlich auf die Gährthätigkeit der Bierhefe einwirkt. Wie das physiologisch zu erklären ist, dürfte vorläufig nicht mit Sicherheit gesagt werden können.

Nach meinen Untersuchungen ist das Fluornatrium weniger schädlich für Fäulnisbakterien als das Fluorkalium. Denn in einer mit 0,02 Proc. Fluornatrium versetzten fäulnisfähigen Flüssigkeit trat nach Zusatz von etwas Bakterien und Hefe binnen 14 Tagen stinkende Fäulnis mit Grünlichfärbung ein, während eine gleiche

Flüssigkeit mit 0,02 Proc. Fluorkalium hauptsächlich eine Hefevegetation entwickelte. Nach 14 Tagen war in der Flüssigkeit viel Hefe und deutlicher Weingeistgeruch aufgetreten. Hingegen hinderte 0,1 Proc. Fluornatrium die Entwicklung jeglicher Pilzvegetation in einer $\frac{1}{2}$ proc. Peptonlösung; nach 6 Tagen war trotz Zusatz einer Spur Bakterien und Hefe weder Spaltpilz- noch Hefevegetation gewachsen.

Fluorammonium verhindert merkwürdiger Weise nicht einmal in der Concentration 0,1 Proc. die Fäulnis. Eine damit versetzte Peptonlösung roch schon nach 3 Tagen nach Fäulnisproducten und hatte in dem oberen Drittel grünliche Färbung (letztere bildet sich überhaupt stets von oben her aus). Nach 6 Tagen waren in der Flüssigkeit nur Bakterien, keine Hefe⁴⁾. 0,02 Proc. Fluorammonium vermochte natürlich die Fäulnis noch weniger zu unterdrücken; nach wenigen Tagen war in der damit versetzten Peptonlösung kräftige Fäulnis eingetreten.

Bei Zusatz von 0,06 Proc. Fluorbaryum⁵⁾ trat in einer $\frac{1}{2}$ proc. Peptonlösung binnen 4 Tagen Pilzvegetation ein, die grösstentheils aus Bakterien bestand. Die Flüssigkeit blieb ungefärbt. Zusatz von 0,3 Proc. Fluorbaryum zur Peptonlösung hatte das Unterbleiben jeglicher Pilzvegetation zur Folge.

In einer mit 0,04 Proc. Aluminiumfluorid versetzten Peptonlösung kamen Spaltpilze zur Entwicklung, welche Häute an der Oberfläche bildeten. Hingegen unterblieb jede Pilzentwicklung in einer $\frac{1}{2}$ proc. Peptonlösung, welche mit 0,1 Proc. Aluminiumfluorid versetzt war.

Eine 0,01 Proc. Fluorwasserstoff entsprechende, d. i. 0,03 proc. Auflösung von Fluorcalcium liess bei Zusatz von $\frac{1}{2}$ Proc. Pepton mit etwas Phosphat und Magnesiumsalz binnen 5 Tagen noch keine Spur von Fäulnis erkennen.

Desgleichen nicht eine ähnlich hergestellte Auflösung, welche statt Calcium- das Eisenfluorid enthielt; weder bei 0,06 Proc. noch bei 0,15 Proc. des Fluorides trat binnen 4 Tagen im Brütöfen Fäulnis ein, während andere Peptonlösungen längst in Fäulnis übergegangen waren.

Auch Magnesiumfluorid wirkt der Fäulnis entgegen; denn in einer 0,05 Proc.

⁴⁾ Letztere war in minimaler Menge hier wie bei den anderen Versuchen zusammen mit einer Spur Bakterien absichtlich zugefügt worden.

⁵⁾ Die 0,06 proc. Lösung wurde hergestellt durch Zusatz von Barytwasser zur 0,01 proc. Flusssäurelösung bis zur Neutralisation.

Fluorwasserstoff entsprechenden, d. i. 0,1 proc. Auflösung von Magnesiumfluorid tritt bei Zusatz von $1\frac{1}{2}$ Proc. Pepton und etwas Phosphat mit Magnesiumsalz keine Fäulnis ein; auch nicht bei 0,04 Proc. Fluormagnesium⁶⁾.

Die stärkere antiseptische Beschaffenheit der Fluoride des Magnesiums der Schwermetalle u. s. w. hängt vielleicht mit der leichteren Spaltbarkeit dieser Verbindungen zusammen. Es entsteht hier leichter die so giftige freie Fluorwasserstoffsäure.

[Schluss folgt.]

Über feste und flüssige Siccative.

Von

H. Amsel.

[Schluss von S. 306.]

Bei einiger Vorsicht gelingt es, mit Hülfe der Säurezahl in alkoholischer Flüssigkeit ein Oleat von einem Harzresinat zu unterscheiden, was vielleicht bei flüssigen Siccativen von einiger Bedeutung wäre.

Die Verseifungszahl wird in einer am besten neu abgewogenen Menge in bekannter Weise ermittelt, event. kann natürlich auch die zur Säurezahlbestimmung benutzte Menge Verwendung finden.

Was nun die Ammoniakreaction anbelangt, welche uns einen überschüssigen Harzgehalt in harzsauren Metallverbindungen nachweisen soll, den ich theils durch niedrigere Metalloxyde, theils durch höhere Säure- und Verseifungszahl glaubte ermitteln zu können, so war mir empfohlen worden, das Resinat in der Kälte mit 10 proc. Ammoniak zu schütteln und zu filtriren. Das Filtrat muss gut durchgehen und darf beim Zusatz von Wasser oder Säure nur eine Trübung, aber keine Fällung ergeben. Ist Harz zugesetzt, so wird sich das Harz mit Ammoniak verseifen und nur schwierig eine Filtration möglich sein; in dem Filtrat lässt sich die Ammoniakharzseife leicht nachweisen.

Leider habe ich hiermit gar keine Resultate erzielen können, da bei meinen Versuchen unter Anwendung von 10, $7\frac{1}{2}$, 5 und schliesslich auch $2\frac{1}{2}$ proc. Ammoniak immer Filtrate erzielt wurden, die auf Zusatz von Salzsäure eine starke Fällung ergaben, während ich doch glaube annehmen zu können, dass die meisten Präparate rein,

d. h. nahezu frei von überschüssigem Harz sind.

Da reines Colophonium auch noch beim Schütteln mit 1 proc. wässrigem Ammoniak in der Kälte angegriffen wird, habe ich diesen Versuch auch noch auf sämtliche Präparate ausgedehnt, welcher etwas befriedigendere Resultate lieferte, ohne hiermit jedoch einen sicheren Anhalt zur Nachweisung von freiem Harz im gebundenen zu geben.

Einzelne Präparate gaben denn auch auf diese Weise, wie aus nachfolgender Tabelle ersichtlich ist, keine, andere aber doch geringe bis grössere Mengen Ammoniakseife; doch kann dieses auch in der Verschiedenartigkeit des Colophoniums begründet sein.

Schliesslich habe ich es noch für nöthig befunden, den Wassergehalt zu ermitteln; denn wie ich selbst beobachtet habe, und wie mir dieses auch seitens einer Firma, die diese Präparate schon seit vielen Jahren herstellt, bestätigt worden ist, soll die Entwässerung der Oleate sehr schwer zu bewerkstelligen sein, ohne eine Zersetzung dieser leicht zerstörbaren Präparate herbeizuführen. Ich habe gefunden, dass auch in harzsauren Präparaten ein Trockenverlust bis zu 33 Proc. ermittelt werden konnte; die Bestimmung ist vorsichtig bei 90 bis 95° auszuführen.

Bezüglich der in nachstehender Tabelle untersuchten Proben bemerke ich noch, dass je 1 bis 5, 6 und 7, 8 bis 11 immer von verschiedenen Firmen stammen und auch direct von diesen erhalten waren.

Aus nebenstehender Tabelle ist ersichtlich, dass man aus der Bestimmung des Chloroform-Löslichen, der Gesamtmineralstoffe und der in Chloroform unlöslichen Mineralstoffe, der Säure- und Verseifungszahl genügend Anhaltspunkte gewinnt, um sich ein klares Bild über die untersuchte Probe zu entwerfen. Nicht ganz uninteressant ist auch noch die Bestimmung des Alkohol- und Aceton-Löslichen, vielleicht wenigstens in solchen Proben, in denen die Ermittlung der oben angeführten Werthe schon auf einen Theil ungebundenen Harzes schliessen lässt.

So möchte ich denn von vorstehend untersuchten Proben nur No. 1, 6 und 7 als vollständig rein d. h. als solche, die kaum noch ungebundenes Harz enthalten, bezeichnen, während No. 11 in überwiegender Mehrzahl aus freiem Harz und nur im kleineren Theile aus harzsauren Metalloxyden besteht. Ob hier eine absichtliche Fälschung vorliegt, will ich nicht behaupten; jedenfalls ist dieses Präparat im Vergleich zu den anderen minderwerthig und kann sich die Untersu-

⁶⁾ Diese Lösungen, wie auch die des Aluminiumfluorides, wurden hergestellt durch Versetzen einer bestimmt procentigen Flusssäure mit überschüssigem Hydroxyd und darauf folgende Verdünnung, sowie Filtration.