

controlirbaren Zahlen falsch sind, auch den andern Zahlen nicht zu trauen ist.

Man prüfe nun einmal, was von den ursprünglichen Angaben des Herrn Dr. Jurisch übrig bleibt, wenn man nur seine eigenen späteren Erklärungen dazu berücksichtigt. Da stellt sich heraus, dass alle diejenigen, denen daran gelegen ist zu wissen, wie gross der Einfluss einer Ammoniaksodafabrik auf einen Flusslauf ist, die Angaben absolut nicht gebrauchen können. Sie können mit der Mengenangabe nichts machen, da sie die Zusammensetzung nicht kennen, und sie können ebenso wenig mit den Analysen etwas anfangen, da sie nicht wissen, wie viel von dem analysirten Abwasser abläuft. Für wen sind die Angaben denn überhaupt gemacht? Die Zahl derjenigen, die von den nicht zusammengehörenden Angaben Gebrauch machen können, muss sehr klein sein.

Für den Ammoniaksodafachmann können allerdings die Einzelangaben für sich Interesse haben. Besonders gilt das von den analytischen Daten, aber nur dann, wenn sie einem guten Durchschnitt entsprechen und zuverlässig sind. Gerade so, wie man durch die Harnuntersuchung die Höhe des Stoffwechsels und gewisse Krankheiten des Organismus erkennen kann, so ist es auch möglich, aus der Zusammensetzung von Ammoniaksoda-Abwässern zu ersehen, wie gross die Ausnutzung der Rohmaterialien ist und ob Fehler im Betriebe vorhanden sind. Es würden also die von Jurisch mitgetheilten analytischen Daten allein für sich von grossem Interesse für die Geschichte der Ammoniaksodafabrikation sein, wenn sie eben zuverlässig wären. Da sich indess Widersprüche finden zwischen den Angaben der spec. Gew. und dem Gehalt an gelösten Stoffen (vgl. S. 275. d. Z.), wird man etwas misstrauisch. Und dieses Misstrauen muss steigen, wenn man in der letzten Erklärung des Herrn Dr. Jurisch liest, auf welche Weise die Mengen der Abwässer bestimmt sind (vgl. S. 416 d. Z.). Es heisst daselbst wörtlich:

„Ich habe während der Destillation der petites eaux Versuche und Beobachtungen angestellt, um den Dampfverbrauch zu ermitteln. Dementsprechend ergaben sich während der Betriebsperioden für je 1000 k Soda etwa 13 cbm Abwasser von 11,5° B. Hieran kann Herr Schreib nichts ändern. Die in der Zwischenzeit entfallenden Abwässer konnten nicht auf Soda verrechnet werden, weil keine solche fabricirt wurde.“

Da die petites eaux, wie vorher erklärt ist, nur während der Stillstände destillirt sind, so hat Jurisch also während des Stillstandes der Fabrik die Abwassermengen der Betriebsperioden

bestimmt! Kann man sich da wundern, wenn Resultate erzielt werden, die einen auffallenden Widerspruch zeigen? Schwerlich. Aber wohl darf man sich wundern, wenn dieser Widerspruch zu einem scheinbaren Widerspruch der Ammoniaksodafabrikation gemacht werden soll. Die Dialektik des Herrn Dr. Jurisch bekommt das indess fertig.

Die Ermittlung der Abwassermengen in der österreichischen Fabrik hat Jurisch auf einfachere Weise als zu La Madeleine vorgenommen (vgl. S. 416).

„Für 1000 k Soda wurden 11 cbm Abwasser als richtig angenommen, weil eine grössere Annahme einen unverhältnissmässig und unwahrscheinlich grossen Dampfverbrauch in der Destillation vorausgesetzt hätte.“

Also anstatt durch Berechnungen oder Messungen die Menge der Abwässer festzustellen, wie es sonst üblich ist, wird hier die Menge einfach angenommen, und die Annahme muss auch noch Rücksicht darauf nehmen, dass der Dampfverbrauch nicht zu hocherscheint!

Bezüglich der Schlussbemerkung des Herrn Dr. Jurisch meine ich, dass es besser ist, auf einer kleinen Fabrik richtige, als auf grossen Werken falsche Beobachtungen anzustellen.

Bremen, 18. Mai 1898.

Dünger, Abfall.

Biologische Studien über Alinit. Nach J. Stoklasa (C. Bakt. 4, 39, 78, 119) ist das unter der Bezeichnung „Alinit“ in den Handel gebrachte „Düngemittel für alle Getreidearten“ nichts anderes als eine mit einem indifferenten Constituens eingetrocknete sporificirte Cultur des Bact. megatherium de Bary, nach H. Lauck (C. Bakt. 4, 290) jedoch eine Reincultur des Heubacillus, Bacillus subtilis Ehrenberg, auf zu diesem Zweck besonders verarbeiteten pulverisirten und sterilisirten Kartoffeln.

w.

Denitrificationsvorgänge. Th. Pfeiffer und O. Lemmermann (Landw. Vers. 50, 140) glauben nicht, dass die bei Vegetationsversuchen mehrfach beobachtete äusserst mangelhafte Stickstoffwirkung des Stallmistes lediglich auf die im Ackerboden durch eine normale Stallmistdüngung hervorgerufene Denitrification zurückzuführen ist.

Breslauer Kanalwasser von B. Fischer.¹⁾
P. St. = Kanalwasser aus dem Sandfang der Haupt-Pumpstation am Zehndelberge, **Entw. Gr. Ransern** = Rieselwasser aus dem Hauptentwässerungsgraben oberhalb der Pumpstation Ransern, **Entw. Gr. Osw. R.** = Rieselwasser aus dem Haupt-Entwässerungsgraben von der Oswitz-Ransener Grenze.

In 1 l Wasser sind enthalten:	April 1896			Mai 1896			Juni 1896			Juli 1896			August 1896			September 1896		
	P. St.	Entw. Gr. Rans.	Osw. R.	P. St.	Entw. Gr. Rans.	Osw. R.	P. St.	Entw. Gr. Rans.	Osw. R.	P. St.	Entw. Gr. Rans.	Osw. R.	P. St.	Entw. Gr. Rans.	Osw. R.	P. St.	Entw. Gr. Rans.	Osw. R.
Suspendirte Stoffe . . .	331	22	20	472	15	15	283	8	23	344	22	20	297	15	28	350	15	16
organische . . .	98	—	—	343	—	—	201	—	—	221	—	—	192	—	—	247	—	—
anorganische . . .	232	—	—	128	—	—	82	—	—	122	—	—	104	—	—	102	—	—
Gelüste Stoffe . . .	704	551	571	775	507	484	656	515	544	675	530	544	649	529	562	638	598	539
organische Stoffe . . .	209	45	82	167	46	41	140	26	35	147	23	43	143	37	44	131	55	35
anorganische . . .	495	506	489	608	461	443	516	489	509	528	507	501	505	492	518	527	543	504
Chlor . . .	126	113	119	97	75	73	93	97	97	124	98	103	99	104	104	111	92	99
Kieselsäure . . .	14	15	13	15	13	13	13	13	13	15	17	16	14	16	16	25	25	25
Schwefelsäure . . .	88	102	87	113	95	92	78	86	86	63	81	102	84	87	92	80	98	94
Salpetersäure . . .	—	7	21	—	37	45	—	3	24	—	2	23	—	2	39	0	23	37
Phosphorsäure . . .	8	—	—	11	—	—	9	—	—	16	—	—	13	—	—	10	0	0
Ammoniak . . .	7	7	9	37	2	2	57	7	2	75	14	4	50	11	3	75	11	3
Gesammt-Stickstoff . . .	40	23	n. best.	42	14	15	60	18	20	75	16	13	53	n. best.	n. best.	75	26	15
Calciumoxyd . . .	75	92	96	93	89	83	83	92	81	84	72	88	79	90	94	73	88	86
Magnesiumoxyd . . .	21	21	24	25	19	17	31	15	13	20	20	20	23	20	21	17	17	17
Eisenoxyd und Thonerde . . .	37	13	5	26	3	8	25	15	13	19	15	7	35	13	3	33	11	21
Gesammt-Härte . . .	86 ^o	93 ^o	108 ^o	674 ^o	938 ^o	860 ^o	875 ^o	950 ^o	949 ^o	896 ^o	1001 ^o	975 ^o	753 ^o	883 ^o	879 ^o	817 ^o	832 ^o	832 ^o
Bleibende Härte . . .	68 ^o	49 ^o	49 ^o	301 ^o	440 ^o	467 ^o	334 ^o	425 ^o	475 ^o	345 ^o	426 ^o	375 ^o	316 ^o	293 ^o	373 ^o	403 ^o	350 ^o	383 ^o
KMn O ₄ -Verbr. f. 1 l Wasser	316	27	41	140	19	16	163	24	16	231	31	25	195	24	11	189	34	23

In 1 l Wasser sind enthalten:	October 1896			November			December 1896			Januar 1897			Februar 1897			März 1897		
	P. St.	Entw. Gr. Rans.	Osw. R.	P. St.	Entw. Gr. Rans.	Osw. R.	P. St.	Entw. Gr. Rans.	Osw. R.	P. St.	Entw. Gr. Rans.	Osw. R.	P. St.	Entw. Gr. Rans.	Osw. R.	P. St.	Entw. Gr. Rans.	Osw. R.
Suspendirte Stoffe . . .	335	13	3	876	38	19	512	42	23	418	73	29	428	66	40	341	62	41
organische . . .	234	—	—	305	—	—	316	—	—	394	—	—	333	26	11	303	—	—
anorganische . . .	100	—	—	571	—	—	196	—	—	25	—	—	95	39	28	37	—	—
Gelüste Stoffe . . .	1133	668	595	707	544	579	773	544	557	841	544	599	874	576	555	587	519	532
organische Stoffe . . .	413	234	127	338	101	129	159	45	50	187	78	91	244	79	39	121	45	66
anorganische . . .	720	434	468	369	442	450	614	499	506	651	466	508	630	497	516	466	473	465
Chlor . . .	245	87	91	122	101	101	154	112	112	121	107	98	193	117	112	70	87	95
Kieselsäure . . .	12	15	13	15	13	13	11	—	8	21	14	12	15	14	12	15	12	14
Schwefelsäure . . .	90	84	98	58	79	104	90	96	113	72	90	92	78	77	81	109	87	89
Salpetersäure . . .	—	4	18	—	—	7	—	—	4	—	2	7	—	—	12	—	Spuren	5
Phosphorsäure . . .	15	—	—	16	—	—	20	—	—	12	—	—	19	—	—	8	—	—
Ammoniak . . .	69	6	3	45	9	9	42	5	2	90	7	4	76	13	6	32	9	4
Gesammt-Stickstoff . . .	62	11	n. best.	53	9	9	43	4	3	81	nicht best.	—	79	14	11	29	11	9
Calciumoxyd . . .	90	127	130	95	114	137	95	100	97	60	100	97	79	87	96	102	84	80
Magnesiumoxyd . . .	24	22	22	22	21	23	23	16	21	30	25	22	24	19	22	26	19	19
Eisenoxyd und Thonerde . . .	36	5	2	10	17	6	8	5	2	4	2	Spuren	2	18	2	2	14	6
Gesammt-Härte . . .	10 ^o	904 ^o	1044 ^o	366 ^o	11 ^o	105 ^o	976 ^o	996 ^o	1042 ^o	875 ^o	997 ^o	952 ^o	825 ^o	94 ^o	94 ^o	105 ^o	95 ^o	92 ^o
Bleibende Härte . . .	402 ^o	455 ^o	512 ^o	366 ^o	59 ^o	55 ^o	432 ^o	412 ^o	468 ^o	255 ^o	435 ^o	430 ^o	45 ^o	53 ^o	53 ^o	66 ^o	43 ^o	53 ^o
KMn O ₄ -Verbr. f. 1 l Wasser	304	37	25	366	57	27	420	61	55	361	60	37	270	61	28	283	44	38

¹⁾ Jahresbericht d. chem. Untersuchungsamtes Breslau. — Im Originale sind die Analysen auf 4 Decimalstellen angegeben, was angesichts der gewaltigen Schwankungen in der Zusammensetzung von Abwasser (d. Z. 1896, 158) nicht gebilligt werden kann. Der Chlorgehalt — besonders im October 1896 — zeigt, dass die Wasserproben einander nicht entsprechen, so dass die früheren Erfahrungen (d. Z. 1896, 159) nicht beachtet zu sein scheinen. (Vgl. Ferd. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung, mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer S. 114 u. 172.)

Schädlichkeit industrieller Abgänge für die Fischzucht¹⁾. J. König und Haselhoff (Landw. Jahrb. 26, 75) besprechen die verschiedenen Fischkrankheiten. Sie haben dann Versuche in der Weise angestellt, dass sie die einzelnen Fische (meistens Karpfen und Schleien, vereinzelt Goldorfen und Forellen) aus einem grösseren gemeinschaftlichen Behälter in einen kleineren Behälter, welcher mit demselben Wasser (Grundwasser als Leitungswasser) wie der grosse Behälter gefüllt war, setzten, hier erst einen Tag ohne Änderung der Verhältnisse verweilen liessen und dann erst das Wasser veränderten, indem sie letzteres durch Leitungswasser, welchem der betreffende schädliche Bestandtheil in einem Glasballon zugesetzt worden war, allmählich verdrängten und ersetzten. Weil auf diese Weise durch Zusatz von Salzen zu dem Leitungswasser in dem Glasballon wie in dem kleinen Behälter häufig Umsetzungen und Niederschläge entstanden, so wurde das zuleitende Wasser vorher filtrirt und die Menge des schädlichen Bestandtheiles in dem Wasser des Behälters, in welchem sich die Versuchsfische befanden, erst am Ende des Versuches bestimmt. Die wesentlichsten Ergebnisse der Versuche sind folgende.

Schädlichkeit von fauligen und fäulnissfähigen Abwässern auf die Fischzucht. Zu den Abwässern dieser Art gehören vorwiegend die Abwässer aus Städten und allen bewohnten Ortschaften, aus Schlachthäusern, Bierbrauereien, Brennereien, Zucker-, Stärke-, Papierfabriken, Lohgerbereien, Leimsiedereien, Wollwäschereien u. s. w. Diese Abwässer sind im frischen Zustande meistens für die Fische nicht schädlich. Die Schwebestoffe derselben dienen den Fischen, wenn (wie bei der Papier- und Wollfaser) ihre Form nicht schädlich ist, sehr häufig zur beliebten Nahrung.

Meistens treten die nachtheiligen Wirkungen dieser Abwässer nicht im Winter und in der kälteren Jahreszeit, sondern im Sommer auf, wo sie sich gleichzeitig durch Fäulnisserscheinungen bemerkbar machen. Es sind also nicht die organischen Abfallstoffe als solche, welche den Fischen schaden, sondern ihre Umsetzungsproducte, welche sich bei der Gährung und Fäulniss bilden und gar sehr verschieden sind.

Versuche haben ergeben, dass die Hausabwässer ohne oder mit Einschluss der Fäkalien, sowie alle genannten Abwässer mit vielen organischen und fäulnissfähigen Stoffen nur oder vorwiegend nur dann schädlich wirken, wenn die darin gelösten Stoffe in faulige Zersetzung übergegangen sind; so erklärt sich hieraus sehr einfach

die Erscheinung, dass die Fische in den solcherweise verunreinigten Gewässern vorwiegend nur im Sommer und massenweise mitunter an einem Tage absterben, nämlich dann, wenn bei plötzlich erhöhter Temperatur des Wassers durch warmen Regen oder durch sonstige Erwärmung des Wassers die Fäulnissvorgänge lebhaft unterstützt werden und mit einem Male ein übler Geruch in solchen Gewässern auftritt.

Das „sogenannte grosse Fischabsterben“ in solchen Gewässern wird besonders nach heftigem warmen Gewitterregen beobachtet. Hier wirkt dann ausser der erhöhten Fäulniss noch ein anderer Umstand schädigend mit. Durch den starken Regen werden auch Schmutzstoffe aller Art, welche sich in den Städten oder in den gewerblichen Anlagen angesammelt haben, fortgespült und verändern mit einem Male die Beschaffenheit des Wassers, die dann den Fischen nicht zusagt. Sie kommen nach oben und schnappen nach Luft, können diese aber nicht verwerthen.

Diese Erscheinungen geben der Vermuthung Raum, dass das Absterben der Fische in solchen Fällen neben sonstigen Einflüssen vorwiegend durch den Mangel an Sauerstoff bedingt ist. Es wurde daher versucht, den Einfluss des Sauerstoffmangels auf die Fische in der Weise festzustellen, dass man dem Wasser den grössten Theil des Sauerstoffs durch Zusatz von Eisenvitriol und einer äquivalenten Menge Kalk, durch öfteres Umschütteln und längeres Stehenlassen entzog, mit diesem Wasser das gewöhnliche Wasser, worin sich die Fische aufhielten, verdrängte und das Verhalten der Fische verfolgte.

Man konnte aber in den Versuchen mit je 4 Fischen bei einem Gehalt des Wassers von 1,38, 2,53 und 3,23 cc Sauerstoff im Liter keinerlei abnorme Erscheinungen, weder ein unruhiges Verhalten noch ein Schnappen nach Luft beobachten.

Diese Versuche wurden in offenen Behältern angestellt; in diesen zieht das sauerstofffreie bez. sauerstoffarme Wasser sehr bald wieder Sauerstoff der Luft an, und wenn es auf diese Weise sich auch nicht wieder völlig mit Sauerstoff sättigt, d. h. einen Gehalt von 6 bis 7 cc Sauerstoff im Liter bei gewöhnlichen Temperaturen annimmt, so steigt der Gehalt doch alsbald auf 3 bis 4 cc oder einen mittleren Gehalt im Liter.

Indess haben F. Hoppe-Seyler und C. Duncan (Z. physiol. 1893, 117) über diese Frage in anderer Weise Versuche angestellt und gefunden, dass die Fische in einem verhältnissmässig sauerstoffarmen Wasser ungestört fortkommen, und dass dieselben bei einem Sauerstoffgehalt von 2,8 cc im Liter, d. h. von etwa $\frac{1}{3}$ der für gewöhnlich in einem fliessenden Wasser vorkommenden Sauerstoffmenge, noch unbeschädigt bleiben. Da in diesem Falle das Wasser noch durch die eigenen Absonderungen der Fische verunreinigt und zum Aufenthalt weniger geeignet wurde, so liegt die Grenze, bei welcher Sauerstoffmangel im Wasser schädlich wirkt, wahrscheinlich noch niedriger. Das plötzliche „grosse Fischabsterben“ in den fauligen und fäulnissfähigen Wässern muss daher noch wohl andere Ursachen als den blossen Sauerstoffmangel haben.

¹⁾ Während die Binnenfischerei das Nationalvermögen jährlich nur um rund 6 Millionen M. vergrössert, beträgt diese Vergrösserung durch die Industrie mit schädlichen Abgängen 5896 bis 11793 Millionen M., also das 1000 bis 2000 fache.

Einfluss von Schwefelwasserstoff auf Fische. Das „grosse Fischabsterben“ in den fauligen Wässern ist durchweg mit dem Auftreten von Schwefelwasserstoff und mit dem Geruche darnach verbunden. Es wurden daher über die Giftigkeit des Schwefelwasserstoffs noch einige Versuche angestellt. Dasselbe Wasser, welches den Fischen zum Aufenthalte diente, wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff mit verschiedenen Mengen desselben angereichert und durch dieses das natürliche Wasser, worin sich die Fische befanden, allmählich verdrängt.

Die Versuche haben gezeigt, dass, während C. Weigelt¹⁾ schon bei 1 mg Schwefelwasserstoff im Liter Wasser für Forellen eine schädliche Wirkung beobachtete, hier die schädliche Grenze anscheinend bei 3 mg, sicher erst bei 8 bis 12 mg H_2S im Liter Wasser anfängt, weil der Gehalt an Schwefelwasserstoff erst gegen Ende des Versuches bestimmt wurde und bei der leichten Zersetzbarkeit desselben angenommen werden kann, dass der Gehalt zu Anfang des Versuches höher gewesen ist als zu Ende. Eine typische Erscheinung bei der Schwefelwasserstoffvergiftung scheint eine senkrechte Stellung im Wasser und ein Emporschnellen des Oberkörpers etwas über die Oberfläche des Wassers zu sein.

Einfluss freier Kohlensäure im Wasser. Bei lebhaften Oxydationsvorgängen im Wasser kann unter Umständen freie Kohlensäure in demselben auftreten. Weigelt fand, dass 75 mg freie Kohlensäure im Wasser ohne Einfluss auf die Fische waren, während 100 mg im Liter bei 8 bis 9° Temperatur des Wassers bereits nach wenigen Minuten tödlich wirkten. Dass eine Differenz von 25 mg freier Kohlensäure so völlig verschiedene und tödliche Wirkung haben sollte, ist nicht wahrscheinlich.

Nach den von König ausgeführten Versuchen sind 65,4 mg freie Kohlensäure ohne schädlichen Einfluss, und können Fische bei 2,5 bis 3,5 cc Sauerstoff im Liter in einem Wasser mit 190 bis 200 mg freier Kohlensäure noch 15 bis 30 Minuten ohne dauernde Beschädigung zubringen, wenn sie alsbald in frisches Wasser kommen. Bei 190 bis 200 mg freier Kohlensäure im Liter beginnt aber bestimmt die schädliche Wirkung.

Einfluss von freiem Ammoniak im Wasser. Nach Versuchen können kleine Fische in einem Wasser mit 16 mg, grosse Fische in einem solchen mit 30 mg Ammoniak im Liter eine Zeit lang ohne dauernde schädliche Wirkung leben. Mit 17 mg Ammoniak im Liter beginnt aber für kleine, mit 30 mg für grosse Fische die schädliche Wirkung.

Einfluss von kohlensaurem Ammon auf Fische. Das bei der Fäulniss sich bildende Ammoniak tritt durchweg als kohlensaures Ammon im Wasser auf. Die schädliche Wirkung des kohlensauren Ammons beginnt sicher bei 170 bis 180 mg als $CO_3(NH_4) + 2 CO_3HNH_4$ berechnet = 36 bis 38 mg Ammoniak im Liter. Weigelt

gibt an, dass 3 g kohlensaures Ammon im Liter bei nur $\frac{1}{2}$ stündiger Expositionsdauer selbst von kleinen Forellen ohne irgend welchen Schaden ertragen wurden. Dass solche grosse Mengen kohlensauren Ammons selbst bei nur $\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkung unschädlich sein sollen, erscheint nicht sehr wahrscheinlich.

Einfluss von Chlorammonium haltigem Wasser. Die schädliche Wirkung desselben beginnt wahrscheinlich schon bei 0,4 g, sicher aber bei 0,7 bis 1 g Chlorammonium im Liter Wasser.

Einfluss von Kochsalz haltigem Wasser. In der Nähe von Rügen leben Süsswasserfische (Barsche und Zander) noch bei einem Kochsalzgehalt von 7,5 g im Liter; in der Emscher gedeihen Hechte, Barsche, Weissfische und Aale noch gut bei 3 bis 6 g Salzen im Liter. L. Grandeau fand, dass Kochsalz in einer Menge von 10 g im Liter bei einer Wassertemperatur von 20° für Schleie in 5 Stunden den Tod bewirkte, während nach Weigelt's Versuchen diese Menge für Schleie noch nicht schädlich war. C. H. Richet (C. r. 97, 1004) hält erst die Menge von 24 g Kochsalz im Liter für tödlich, was ungefähr dem Gehalt des Meerwassers entsprechen würde. Nach H. de Varigny vernichtet aber eine Kochsalzlösung schon bei einer weit geringeren Concentration, als sie im Meerwasser enthalten ist, die Lebensthätigkeit der Froscheier und Kaulquappen; nach ihm wirken die Chloride heftiger als die Sulfate. Dasselbe findet P. Bert (C. r. 97, 55); er erblickt in dem Schleimüberzuge der Wasserthiere ein Schutzmittel gegen die nachtheilige Wirkung des Kochsalzes und anderer Salze. Ein ausgewachsener Aal konnte z. B. lange Zeit im Meerwasser leben, als aber der schützende Schleim von irgend einer Stelle des Körpers entfernt war, starb der Fisch in wenigen Stunden. Bert nimmt an, dass in Folge der alsdann wirkenden Exosmose eine Austrocknung des Körpers eintritt. Er hält einen Salzgehalt, welcher dem einer Mischung von zwei Theilen Süsswasser und einem Theil Meerwasser (also ungefähr 8 g Kochsalz im Liter) entspricht, für Süsswasserthiere tödlich, glaubt aber, dass letztere bei allmählicher Steigerung des Salzgehaltes leicht an eine Mischung von gleichen Theilen Meer- und Süsswasser, d. i. an etwa 10 bis 12 g Kochsalz im Liter, angepasst werden können.

Diese Ansicht und Schädlichkeitsmenge findet eine Bestätigung durch vorliegende Versuche, nach welchen bei allmählicher Steigerung des Kochsalzes 13,33 g desselben im Liter Wasser bei 14 bis 16° auf 100 g schwere Karpfen noch keine schädlichen Wirkungen äusserten, dass aber 15,18 g Kochsalz im Liter bei 18,8 bis 21° den Tod eines 150 g schweren Karpfen bewirkten. Jedenfalls fängt bei 15 g Kochsalz im Liter die Schädlichkeit desselben für Süsswasserfische an.

Einfluss von Chlorcalcium haltigem Wasser. Über die für Fische tödliche Menge liegen, wie beim Kochsalz, verschiedene Angaben vor. Richet gibt dieselben zu 2,4 g im Liter, Grandeau zu 10 g und Weigelt zu 5 g $CaCl_2$ im Liter an; die schädliche Wirkung tritt hier, wie bei anderen Schädlingen, nach Weigelt um so eher auf, je höher die Temperatur des Wassers

¹⁾ Vgl. Ferd. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung, unter besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer S. 51 u. 253.

ist. Nach vorliegenden Versuchen beginnt in Übereinstimmung mit Weigelt's Beobachtungen die Schädlichkeit des Chlorcalciums bei 7 bis 8 g CaCl_2 im Liter und bei einer Temperatur des Wassers von 6 bis 9°.

Einfluss von Chlormagnesium haltigem Wasser. Richet gibt die tödtliche Menge von Chlormagnesium zu 1,5 g im Liter an, während Varigny von 4 g MgCl_2 im Liter Wasser noch keine nachtheilige Wirkung auf die Entwicklung von Eiern und Kaulquappen beobachten konnte. Nach vorliegenden Versuchen beginnt, wie beim Chlorcalcium, die schädliche Wirkung für 9 bis 14° Wassertemperatur bei 7 bis 8 g MgCl_2 im Liter Wasser. Jedenfalls wirken Chlorcalcium und Chlormagnesium in viel geringeren Mengen schädlich auf Süßwasserfische als Chlornatrium.

Einfluss von Chlorstrontium haltigem Wasser. König fand in 6 verschiedenen Proben 0,295 bis 0,9119 SrCl_2 im Liter. Auch tritt es in den Mutterlaugen einiger Salinen in grösseren Mengen auf. Die Grenze der schädlichen Wirkung des Chlorstrontiums liegt bei 145 bis 172 mg im Liter, jedoch kann diese durch allmähliche Steigerung der Gaben auf 181 bis 235 mg SrCl_2 im Liter bei 15 bis 21° erhöht werden, um eine bleibende nachtheilige Wirkung hervorzurufen.

Einfluss von Chlorbaryum haltigem Wasser. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass das im Wasser nach Zusatz von Chlorbaryum gebildete Baryumsulfat erst abfiltrirt und der Gehalt des Wassers an Baryum, sofern sich in dem Verhalten der Fische nichts Krankhaftes zeigte, ständig erhöht wurde, bis krankhafte Erscheinungen auftraten. Die Versuche ergaben, dass in einem Falle ein Gehalt von 20,3 mg BaCl_2 im Liter bei 16 bis 17° auf einen 59 g schweren Karpfen und eine 90 g schwere Schleie nach 7 Tagen tödtlich wirkte. In anderen Fällen wirkten Mengen von:

Chlorbaryum im Liter	9,4 mg
auf Karpfen von	100 g
auf Schleie von	90 g
bei einer Temperatur des Wassers von ° nach Stunden	10 bis 14 40: Seitenl.

Andere Versuche, besonders mit Goldorfen, ergaben, dass die Fische mehrere Tage, von 3 bis zu 8 Tagen ohne äusserliche Krankheitserscheinungen in einem Wasser mit einem Gehalt von 64,3 mg, 80,3 mg, 130,9 mg, 187,6 mg und gar von 241,2 mg BaCl_2 im Liter zubringen können. Es scheint daher, dass sich die Fische gegen Chlorbaryum individuell sehr verschieden verhalten und sich in gewisser Hinsicht an dasselbe anpassen können.

Einfluss von Zinksulfat haltigem Wasser. Zinksulfat findet sich in grösserer Menge im Abwasser aus Zinkblendgruben oder solchen von Schwefelkies, der mit Schwefelzink durchsetzt ist, ferner im Abwasser von Schutthalden und Abbränden dieser Schwefelmetalle. Die Versuche lassen die unterste Grenze, bei der das Zinksulfat anfängt, schädlich zu wirken, nicht übereinstimmend erkennen. Bei einer Versuchsreihe bewirkten 37,25 mg Gesamt- und 31,25 mg gelöstes Zinkoxyd in Form von Sulfat nach

20 Stunden deutliche krankhafte Erscheinungen, während in der zweiten Versuchsreihe diese Mengen nach 72 Stunden ohne Einfluss blieben und die Fische erst bei 55 mg gelöstem Zinkoxyd in Form von Sulfat im Liter nach 40 Stunden Seitenlage annahmen.

Indess ist anzunehmen, dass die schädliche Wirkung bei rund 31 mg $\text{ZnO} = \text{rund } 63 \text{ mg } \text{ZnSO}_4 = 110 \text{ mg } \text{ZnSO}_4 + 7 \text{ H}_2\text{O}$ im Liter Wasser beginnt. Das ausgeschiedene feinflockige Zinkhydrat wirkt ferner noch dadurch nachtheilig, dass es sich auf die Kiemen niederschlägt und den Athmungsvorgang beeinträchtigt.

Einfluss von Kupfersulfat haltigem Wasser. Weigelt und Nitsche haben festgestellt, dass 100 mg Kupfersulfat im Liter Wasser bei Fischen in kürzester Zeit schädlich und auch bei der Befruchtung nachtheilig wirken. Vorliegende Versuche zeigen, dass die schädliche Wirkung schon bei einem Gehalt von rund 4 mg $\text{CuO} = 8 \text{ mg } \text{CuSO}_4 = \text{rund } 12 \text{ mg } \text{CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O}$ im Liter Wasser beginnt, und dass sogar noch geringere Mengen Kupfersulfat auf die Dauer nachtheilig wirken werden.

Bei den Versuchen waren die erkrankten Fische mit einem blauen Schleim von Kupfercarbonat bez. Kupferhydrat bedeckt und fand sich dieser Überzug auch besonders in den Kiemen. In 2 Fällen betrug die Menge des auf die eingegangenen Fische niedergeschlagenen Kupferoxydes 28 bez. 8,5 mg Kupferoxyd. Ohne Zweifel beruht daher die sehr schädliche Wirkung der Kupfersalze in einer Störung der Athmungs- und exosmotischen Vorgänge in Folge Bildung des kupferhaltigen Schleimüberzuges.

Einfluss von Ferrosulfat haltigem Wasser. Die Schädlichkeitsgrenze des Ferrosulfats für sich allein lässt sich bei ungehindertem Luftzutritt zum Wasser nicht genau ermitteln; denn es scheidet sich, wie bei Zink- und Kupfer-

17,5 mg	29,8 mg	38,1 mg
60 g	110 g	75 g
70 g	100 g	60 g
10 bis 14	10 bis 14	17,5 bis 18,7
31: Seitenl.	20 bez. 72: todt	80: todt

sulfat Zink- und Kupferhydrat, hier fortgesetzt Ferrihydrat oder Ferrihydroxydoxydul aus, welches neben dem Ferrosulfat seine schädliche Wirkung äussert. Würde man aber den Sauerstoff der Luft vom Fischwasser abhalten, so würde das Wasser bald an Sauerstoff verarmen und würden die Fische aus Sauerstoffmangel eingehen. Die nachstehenden Versuche beziehen sich daher nicht auf den schädlichen Einfluss von Ferrosulfat allein, sondern sind getrübt durch die gleichzeitige Anwesenheit von Ferrisulfat und Ferrihydrat. Die Versuche wurden zwar in der Weise angestellt, dass das Ferrosulfat mehrere Tage vor Ausführung des Versuchs zu dem Wasser zugegeben und der gebildete Niederschlag vor Zuführung zum Fischwasser filtrirt wurde. Indess schied sich in dem Fischbehälter unter dem Einfluss des zu verdrängenden Wassers und des Luftsauerstoffs stets von neuem Ferrohydroxyd aus, welches die Beobachtungen über die Schädlichkeit des Ferrosulfats beeinflusste.

Einfluss von Ferrisulfat haltigem Wasser. Nach den Versuchen wirken 15 bis 35 mg Ferrosulfat ($\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$) im Liter Wasser bei 18 bis 19° schon schädlich auf Fische, wobei zu berücksichtigen ist, dass das Wasser neben dem Ferrosulfat noch 6,7 bis 13,5 mg Eisenoxyd enthielt, welches wie Zink- und Kupferhydroxyd schädlich auf den Athmungsvorgang wirken muss. Unter Hinzurechnung dieses in der Schwebe gehaltenen Eisenoxyds würde ein Wasser, welches 40 bis 50 mg Ferrosulfat ($\text{FeSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$) enthält, bei längerer Einwirkung schon schädlich wirken können. Dieses Ergebniss steht im Widerspruch mit den Versuchen von Weigelt, der von 50 mg Ferrosulfat ($\text{FeSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$) im Liter bei Forellen und Äschen noch keine dauernde schädliche Wirkung, dagegen von 10 bis 20 mg Fe in Form von Eisenoxydsalzen, also von 15 bis 30 mg Ferrisulfat [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] im Liter eine spezifische schädliche Wirkung beobachtete. Diese Verschiedenheit in den Schädlichkeitsmengen der Ferro- und Ferrisalze wird ohne Zweifel in den verschiedenen Mengen des ausgeschiedenen flockigen Ferrihydrats begründet sein. Denn wenn man mit Hofer (Allg. Fischereizg. 1894, 394) annimmt, dass das Ferrihydroxyd in einem Fischereiwasser dadurch schädlich wirkt, dass es sich beim Athmen der Fische mit dem Athemwasser auf den Kiemen festsetzt, und dass die die Kiemen bedeckende Lage von Ferrihydroxyd den Athmungsvorgang unmöglich macht und schliesslich den Erstickungstod bewirkt, so müssen auch schon geringe Mengen sowohl von Ferro- wie Ferrisalzen, aus welchen beiden sich mit der Zeit Ferrihydroxyd in einem Bachwasser abscheidet, mit der Zeit schädlich auf die Fische wirken.

Für freie Schwefelsäure liegt die Grenze der Schädlichkeit nach Weigelt bei 100 mg, denn durch weniger als 100 mg im Liter werden selbst Forellen nicht mehr geschädigt; es scheint daher, dass freie Schwefelsäure in einem Fischereiwasser nicht so schädlich wirkt als eine gleiche Menge von Ferri- oder Ferrosalzen.

Verschiedenes.

Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen.

Bekanntmachung, betr. Vorschriften für die chemische Untersuchung von Fetten und Käsen. Vom 1. April 1898. (Centralbl. f. d. Deutsche Reich S. 201):

Auf Grund des § 12 Ziffer 2 des Gesetzes, betr. den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln, vom 15. Juni 1897 (Reichsgesetzbl. S. 475) hat der Bundesrath in seiner Sitzung vom 22. März d. J. die nachstehend abgedruckte Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen festgestellt.

Berlin, den 1. April 1898.

Der Reichskanzler.

In Vertretung: Graf v. Posadowsky.

I. Untersuchung von Butter.

A. Probenentnahme.

1. Die Entnahme der Proben hat an verschiedenen Stellen des Butternorraths zu erfolgen, und zwar von der Oberfläche, vom Boden und aus der Mitte. Zweckmässig bedient man sich dabei eines Stechbohrers aus Stahl. Die entnommene Menge soll nicht unter 100 g betragen.

2. Die einzelnen entnommenen Proben sind mit den Handelsbezeichnungen (z. B. Dauerbutter, Tafelbutter u. s. w.) zu versehen.

3. Aufzubewahren und zu versenden ist die Probe in sorgfältig gereinigten Gefässen von Porzellan, glasiertem Thone, Steingut (Salbentöpfe der Apotheker) oder von dunkel gefärbtem Glas, welche sofort möglichst luft- und lichtdicht zu verschliessen sind. Papierumhüllungen sind zu vermeiden. Die Versendung geschehe ohne Verzug. Insbesondere für die Beurtheilung eines Fettes auf Grund des Säuregrads ist jede Verzögerung, ungeeignete Aufbewahrung sowie Unreinlichkeit von Belang.

B. Ausführung der Untersuchung.

Die Auswahl der bei der Butteruntersuchung auszuführenden Bestimmungen richtet sich nach der Fragestellung. Handelt es sich um die Untersuchung einer Butter auf fremde Fette, so ist zunächst die Prüfung auf Sesamöl, die refractometrische Prüfung und demnächst die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren auszuführen. Je nach dem Ausfalle dieser Bestimmungen kann die Anwendung anderer Prüfungsverfahren nothwendig werden; die Wahl der Verfahren hat der Chemiker von Fall zu Fall unter Berücksichtigung der näheren Umstände vorzunehmen.

1. Bestimmung des Wassers. 5 g Butter, die von möglichst vielen Stellen des Stückes zu entnehmen sind, werden in einer mit gepulvertem ausgeglühten Bimssteine beschickten, tarirten flachen Nickelschale abgewogen, indem man mit einem blanken Messer dünne Scheiben der Butter über dem Schalenrand abstreift; hierbei ist für möglichst gleichförmige Vertheilung Sorge zu tragen. Die Schale wird in einen Soxhlet'schen Trockenschrank mit Glycerinfüllung oder einen Vacuumtrockenapparat gestellt. Nach einer halben Stunde wird die im Trockenschrank erfolgte Gewichtsabnahme festgestellt; fernere Gewichtskontrollen erfolgen nach je weiteren 10 Minuten, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken ist; zu langes Trocknen ist zu vermeiden, da alsdann durch Oxydation des Fettes wieder Gewichtszunahme eintritt.

2. Bestimmung von Casein, Milchzucker und Mineralbestandtheilen. 5 bis 10 g Butter werden in einer Schale unter häufigem Umrühren etwa 6 Stunden im Trockenschranke bei 100° vom grössten Theile des Wassers befreit; nach dem Erkalten wird das Fett mit etwas absolutem Alkohol und Äther gelöst, der Rückstand durch ein gewogenes Filter von bekanntem geringem Aschengehalte filtrirt und mit Äther hinreichend nachgewaschen.

Der getrocknete und gewogene Filterinhalt ergibt die Menge des wasserfreien Nichtfettes (Casein + Milchzucker + Mineralbestandtheile).

Zur Bestimmung der Mineralbestandtheile wird das Filter sammt Inhalt in einer Pla-

tinschale mit kleiner Flamme verkohlt. Die Kohle wird mit Wasser angefeuchtet, zerrieben und mit heissem Wasser wiederholt ausgewaschen; den wässerigen Auszug filtrirt man durch ein kleines Filter von bekanntem geringen Aschengehalte. Nachdem die Kohle ausgelaugt ist, gibt man das Filterchen in die Platinschale zur Kohle, trocknet beide und verascht sie. Alsdann gibt man die filtrirte Lösung in die Platinschale zurück, verdampft sie nach Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat zur Trockne, glüht ganz schwach, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Zieht man den auf diese Weise ermittelten Gehalt an Mineralbestandtheilen von der Gesamtmenge von Casein + Milhzucker + Mineralbestandtheilen ab, so erhält man die Menge des im Wesentlichen aus Casein und Milhzucker bestehenden „organischen Nichtfettes“.

Die Bestimmung des Chlors erfolgt entweder gewichtsanalytisch oder maassanalytisch in dem wässerigen Auszuge der Asche, bez. bei hohem Kochsalzgehalte der Asche in einem abgemessenen Theile des auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Aschenauszugs nach folgendem Verfahren:

a) Gewichtsanalytisch. Der wässerige Auszug der Asche oder ein abgemessener Theil derselben wird mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor mit Silbernitratlösung gefällt. Der Niederschlag von Chlorsilber wird auf einem Filter von bekanntem geringen Aschengehalte gesammelt und bei 100° getrocknet. Dann wird das Filter in einem gewogenen Porzellantiegel verbrannt. Nach dem Erkalten befeuchtet man den Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure und Salzsäure, verjagt die Säuren durch vorsichtiges Erhitzen, steigert dann die Hitze bis zum Schmelzen des Chlorsilbers und wägt nach dem Erkalten. Jedem Gramm Chlorsilber entsprechen 0,247 g Chlor oder 0,408 g Chlornatrium.

b) Maassanalytisch. Man versetzt den wässerigen Aschenauszug bez. einen abgemessenen Theil desselben mit 1 bis 2 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von neutralem gelben Kaliumchromat und titirt ihn unter fortwährendem sanftem Umschwenken oder Umrühren mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung; der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn eine nicht mehr verschwindende Rothfärbung auftritt. Jedem Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung entsprechen 0,003545 g Chlor oder 0,00585 g Chlornatrium.

Zur Bestimmung des Caseins wird aus einer zweiten etwa gleichgrossen Menge Butter durch Behandlung mit Alkohol und Äther und darauffolgendes Filtriren durch ein schwedisches Filter die Hauptmenge des Fettes entfernt. Filter nebst Inhalt gibt man in ein Rundkölbchen aus Kaliglas, fügt 25 cc concentrirte Schwefelsäure und 0,5 g Kupfersulfat hinzu und erhitzt zum Sieden, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Alsdann übersättigt man die saure Flüssigkeit in einem geräumigen Destillirkolben mit ammoniakfreier Natronlauge, destillirt das dadurch frei gemachte Ammoniak über, fängt es in einer abgemessenen überschüssigen Menge $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure auf und titirt die Schwefelsäure zurück. Durch Multiplikation der gefundenen Menge des Stickstoffs mit 6,25 erhält man die Menge des vorhandenen Caseins.

Der Milhzucker wird aus der Differenz von Casein + Milhzucker + Mineralbestandtheilen und den einzelnen ermittelten Mengen von Casein und Mineralbestandtheilen berechnet.

3. Bestimmung des Fettes. Der Fettgehalt der Butter wird mittelbar bestimmt, indem man die für Wasser, Casein, Milhzucker und Mineralbestandtheile gefundenen Werthe von 100 abzieht.

4. Nachweis von Conservierungsmitteln.

a) Borsäure. 10 g Butter werden mit alkoholischem Kali in einer Platinschale verseift, die Seifenlösung eingedampft und verascht. Die Asche wird mit Salzsäure übersättigt. In die salzsaure Lösung taucht man einen Streifen gelbes Curcuma-papier und trocknet das Papier auf einem Uhrglase bei 100°. Bei Gegenwart von Borsäure zeigt die eingetauchte Stelle des Curcuma-papiers eine rothe Färbung, die durch Auftragen eines Tropfens verdünnter Natriumcarbonatlösung in Blau übergeht.

b) Salicylsäure. Man mischt in einem Probirröhrchen 4 cc Alkohol von 20 Vol.-Proc. mit 2 bis 3 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung, fügt 2 cc Butterfett hinzu und mischt die Flüssigkeiten, indem man das mit dem Daumen verschlossene Probirröhrchen 40 bis 50mal umschüttelt. Bei Gegenwart von Salicylsäure färbt sich die untere Schicht violett.

c) Formaldehyd. 50 g Butter werden in einem Kölbchen von etwa 250 cc Inhalt mit 50 cc Wasser versetzt und erwärmt. Nachdem die Butter geschmolzen ist, destillirt man unter Einleiten von Wasserdampf 25 cc Flüssigkeit ab. 10 cc Destillat werden mit 2 Tropfen ammoniakalischer Silberlösung versetzt; nach mehrstündigem Stehen im Dunklen entsteht bei Gegenwart von Formaldehyd eine schwarze Trübung. (Die ammoniakalische Silberlösung erhält man durch Auflösen von 1 g Silbernitrat in 30 cc Wasser, Versetzen der Lösung mit verdünntem Ammoniak, bis der anfänglich entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hat, und Auffüllen der Lösung mit Wasser auf 50 cc.)

5. Untersuchung des Butterfettes. Zur Gewinnung des Butterfettes wird die Butter bei 50 bis 60° geschmolzen und das flüssige Fett nach einigem Stehen durch ein trockenes Filter filtrirt. Zu allen im Folgenden beschriebenen Untersuchungsverfahren wird das geschmolzene, klar filtrirte und gut durchgemischte Butterfett verwendet.

a) Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunkts. Zur Bestimmung des Schmelzpunkts wird das geschmolzene Butterfett in ein an beiden Enden offenes, dünnwandiges Glasröhrchen von $\frac{1}{2}$ bis 1 mm Weite von U-Form aufgesaugt, so dass die Fettschicht in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Das Glasröhrchen wird 2 Stunden auf Eis liegen gelassen, um das Fett völlig zum Erstarren zu bringen. Erst dann ist das Glasröhrchen mit einem geeigneten Thermometer in der Weise durch einen dünnen Kautschukschlauch zu verbinden, dass das in dem Glasröhrchen befindliche Fett sich in gleicher Höhe wie die Quecksilberkugel des Thermometers befindet. Das Thermometer wird darauf in ein etwa 3 cm weites Probirröhrchen, in welchem sich die zur Erwärmung dienende Flüssigkeit (Glycerin) befindet, hineingebracht und die Flüssigkeit erwärmt. Das Erwärmen muss, um

jedes Überhitzen zu vermeiden, sehr allmählich geschehen. Der Augenblick, da das Fettsäulchen vollkommen klar und durchsichtig geworden, ist als Schmelzpunkt festzuhalten.

Zur Ermittlung des Erstarrungspunkts bringt man eine 2 bis 3 cm hohe Schicht des geschmolzenen Butterfetts in ein dünnes Probirröhrchen oder Kölbchen und hängt in dasselbe mittels eines Korkes ein Thermometer so ein, dass die Kugel desselben ganz von dem flüssigen Fette bedeckt ist. Man hängt alsdann das Probirröhrchen oder Kölbchen in ein mit warmem Wasser von 40 bis 50° gefülltes Becherglas und lässt allmählich erkalten. Die Quecksilbersäule sinkt nach und nach und bleibt bei einer bestimmten Temperatur eine Zeit lang stehen, um dann weiter zu sinken. Das Fett erstarrt während des Constantbleibens; die dabei herrschende Temperatur ist der Erstarrungspunkt.

Mitunter findet man bis zum Anfange des Erstarrens ein Sinken der Quecksilbersäule und alsdann während des vollständigen Erstarrens wieder ein Steigen. Man betrachtet in diesem Falle die höchste Temperatur, auf welche das Quecksilber während des Erstarrens wieder steigt, als den Erstarrungspunkt.

b) Bestimmung des Brechungsvermögens mit dem Butterrefractometer der Firma Carl Zeiss, optische Werkstätte in Jena. Die wesentlichen Theile des Butterrefractometers (vgl. Abbildung 1)¹⁾ sind zwei Glasprismen, die in den zwei Metallgehäusen *A* und *B* enthalten sind. Je eine Fläche der beiden Glasprismen liegt frei. Das Gehäuse *B* ist um die Achse *C* drehbar, so dass die beiden freien Glasflächen der Prismen auf einander gelegt und von einander entfernt werden können. Die beiden Metallgehäuse sind hohl; lässt man warmes Wasser hindurchfliessen, so werden die Glasprismen erwärmt. An das Gehäuse *A* ist eine Metallhülse für ein Thermometer *M* angesetzt, dessen Quecksilbergefass bis in das Gehäuse *A* reicht. *K* ist ein Fernrohr, in dem eine von 0 bis 100 eingetheilte Scala angebracht ist; *J* ist ein Quecksilberspiegel, mit Hilfe dessen die Prismen und die Scala beleuchtet werden.

Zur Erzeugung des für die Butterprüfung erforderlichen warmen Wassers kann die in Abbildung 2 gezeichnete Heizvorrichtung dienen. Der einfache Heizkessel ist mit einem gewöhnlichen Thermometer *T*₁ und einem sogenannten Thermoregulator *S*₁ mit Gasbrenner *B*₁ versehen. Der Rohrstutzen *A*₁ steht durch einen Gummischlauch mit einem 1/2 bis 1 m höher stehenden Gefässe *C*₁ mit kaltem Wasser (z. B. einer Glasflasche) in Verbindung; der Gummischlauch trägt einen Schraubenquetschhahn *E*₁. Vor Anheizung des Kessels lässt man ihn durch Öffnen des Quetschhahns *E*₁ voll Wasser fliessen, schliesst dann den Quetschhahn, verbindet das Schlauchstück *G*₁ mit der Gasleitung und entzündet die Flamme bei *B*₁. Durch Drehen an der Schraube *P*₁ regulirt man den Gaszufluss zu dem Brenner *B*₁ ein für allemal in der Weise, dass die Temperatur des Wassers in dem Kessel 40 bis 45° C. beträgt. An Stelle der hier beschriebenen Heizvorrichtung können auch andere Ein-

richtungen verwendet werden, welche eine möglichst gleichbleibende Temperatur des Heizwassers gewährleisten. Falls eine Gasleitung nicht zur Verfügung steht, behilft man sich in der Weise, dass man das hochstehende Gefäss *C*₁ mit Wasser von etwa 45° füllt, dasselbe durch einen Schlauch unmittelbar mit dem Schlauchstück *D* des Refractometers verbindet und das warme Wasser durch das Prismengehäuse fliessen lässt. Wenn die Temperatur des Wassers in dem hochstehenden Gefässe *C*₁ bis auf 40° gesunken ist, muss es wieder auf die Temperatur von 45° gebracht werden.

Dem Refractometer werden zwei Thermometer beigegeben; das eine ist ein gewöhnliches, die Wärmegrade anzeigendes Thermometer, das andere hat eine besondere, eigens für die Prüfung von Butter beziehungsweise Schweineschmalz eingerichtete Eintheilung. An Stelle der Wärmegrade sind auf letzterem diejenigen höchsten Refractometerzahlen aufgezeichnet, welche normales Butterfett beziehungsweise Schweineschmalz erfahrungsgemäss bei den betreffenden Temperaturen zeigt. Da die Refractometerzahlen der Fette bei steigender Temperatur kleiner werden, so nehmen die Gradzahlen des besonderen Thermometers, im Gegensatz zu den gewöhnlichen Thermometern, von oben nach unten zu.

a) Aufstellung des Refractometers und Verbindung mit der Heizvorrichtung. Man hebt das Instrument aus dem zugehörigen Kasten heraus, wobei man nicht das Fernrohr *K*, sondern die Fussplatte anfasst, und stellt es so auf, dass man bequem in das Fernrohr hineinschauen kann. Zur Beleuchtung dient das durch das Fenster einfallende Tageslicht oder das Licht einer Lampe.

Man verbindet das an dem Prismengehäuse *B* des Refractometers (Fig. 1) angebrachte Schlauchstück *D* mit dem Rohrstutzen *D*₁ des Heizkessels; gleichzeitig schiebt man über das an der Metallhülse des Refractometers angebrachte Schlauchstück *E* einen Gummischlauch, den man zu einem tiefer stehenden leeren Gefäss oder einem Wasserablaufbecken leitet. Man öffnet hierauf den Schraubenquetschhahn *E*₁ und lässt aus dem Gefässe *C*₁ (Fig. 2) Wasser in den Heizkessel fliessen. Dadurch wird warmes Wasser durch den Rohrstutzen *D*₁ (Fig. 2) und mittels des Gummischlauchs durch das Schlauchstück *D* (Fig. 1) in das Prismengehäuse *B*, von hier aus durch den in der Fig. 1 gezeichneten Schlauch nach dem Prismengehäuse *A* gedrängt und fliesst durch die Metallhülse des Thermometers *M*, den Stutzen *E* und den daran angebrachten Schlauch ab. Die beiden Glasprismen und das Quecksilbergefass des Thermometers werden durch das warme Wasser erwärmt.

Durch geeignete Stellung des Quetschhahns regelt man den Wasserzufluss zu dem Heizkessel so, dass das aus *E* austretende Wasser nur in schwachem Strahle ausfliesst und dass bei Verwendung des gewöhnlichen Thermometers dieses möglichst nahe eine Temperatur von 40° anzeigt.

β) Aufbringen des geschmolzenen Butterfetts auf die Prismenfläche und Ablesung der Refractometerzahl. Man öffnet das Prismengehäuse des Refractometers, indem man den Stift *F* (Fig. 1) etwa eine halbe Umdrehung nach rechts dreht, bis Anschlag erfolgt; dann lässt sich die eine Hälfte

¹⁾ Die Abbildungen werden hier nicht wieder gegeben.

des Gehäuses (*B*) zur Seite legen. Die Stütze *H* hält *B* in der in Fig. 1 dargestellten Lage fest. Man richtet das Instrument mit der linken Hand so weit auf, dass die freiliegende Fläche des Glasprismas *B* annähernd horizontal liegt, bringt mit Hülfe eines kleinen Glasstabs drei Tropfen des filtrirten Butterfetts auf die Prismenfläche, vertheilt das geschmolzene Fett mit dem Glasstäbchen so, dass die ganze Glasfläche davon benetzt ist, und schliesst dann das Prismengehäuse wieder. Man drückt zu dem Zwecke den Theil *B* an *A* an und führt den Stift *F* durch Drehung nach links wieder in seine anfängliche Lage zurück; dadurch wird der Theil *B* am Zurückfallen verhindert und zugleich ein dichtes Aufeinanderliegen der beiden Prismenflächen bewirkt. Das Instrument stellt man dann wieder auf seine Bodenplatte und gibt dem Spiegel eine solche Stellung, dass die Grenzlinie zwischen dem hellen und dunklen Theile des Gesichtsfeldes deutlich zu sehen ist, wobei nöthigenfalls der ganze Apparat etwas verschoben oder gedreht werden muss. Ferner stellt man den oberen ausziehbaren Theil des Fernrohrs so ein, dass man die Scala scharf sieht.

Nach dem Aufbringen des geschmolzenen Butterfetts auf die Prismenfläche wartet man etwa 3 Minuten und liest dann in dem Fernrohr ab, an welchem Theilstriche der Scala die Grenzlinie zwischen dem hellen und dunklen Theile des Gesichtsfeldes liegt; liegt sie zwischen zwei Theilstreichen, so werden die Bruchtheile durch Abschätzen ermittelt. Sofort hinterher liest man das Thermometer ab.

1. Bei Verwendung des gewöhnlichen Thermometers sind die abgelesenen Refractometerzahlen in der Weise auf die Normaltemperatur von 40° umzurechnen, dass für jeden Temperaturgrad, den das Thermometer über 40° zeigt, 0,55 Theilstriche zu der abgelesenen Refractometerzahl zuzuzählen sind, während für jeden Temperaturgrad, den das Thermometer unter 40° zeigt, 0,55 Theilstriche von der abgelesenen Refractometerzahl abzuziehen sind.

2. Bei Verwendung des Thermometers mit besonderer Eintheilung zieht man die an dem Thermometer abgelesenen Grade von der in dem Fernrohr abgelesenen Refractometerzahl ab und gibt den Unterschied mit dem zugehörigen Vorzeichen an. Wurde z. B. im Fernrohre die Refractometerzahl 44,5, am Thermometer aber 46,7° abgelesen, so ist die Refractometerdifferenz des Fettes $44,5 - 46,7 = -2,2$.

Die Refractometerprobe kann nur als Vorprüfung herangezogen werden; sie hat für sich allein keinen ausschlaggebenden Werth.

γ) Reinigung des Refractometers. Nach jedem Versuche müssen die Oberflächen der Prismen und deren Metallfassungen sorgfältig von dem Fette gereinigt werden. Dies geschieht durch Abreiben mit weicher Leinwand oder weichem Filtrirpapier, wenn nöthig unter Benutzung von etwas Äther.

δ) Prüfung der Refractometerscala auf richtige Einstellung. Vor dem erstmaligen Gebrauch und späterhin von Zeit zu Zeit ist das Refractometer daraufhin zu prüfen, ob nicht eine Verschiebung der Scala stattgefunden hat. Hierzu bedient man sich der dem Apparate beigegebenen Normal-

flüssigkeit²⁾. Man schraubt das zu dem Refractometer gehörige gewöhnliche Thermometer auf, lässt Wasser von Zimmertemperatur durch das Prismengehäuse fließen (man heizt also in diesem Falle die Heizvorrichtung nicht an), bestimmt in der vorher beschriebenen Weise die Refractometerzahl der Normalflüssigkeit und liest gleichzeitig den Stand des Thermometers ab. Wenn die Scala richtig eingestellt ist, muss die Normalflüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen folgende Refractometerzahlen zeigen:

Bei einer Temperatur von	Scalentheile	Bei einer Temperatur von	Scalentheile
25°	71,2	16°	76,7
24	71,8	15	77,3
23	72,4	14	77,9
22	73,0	13	78,6
21	73,6	12	79,2
20	74,3	11	79,8
19	74,9	10	80,4
18	75,5	9	81,0
17	76,1	8	81,6

Weicht die Refractometerzahl bei der Versuchstemperatur von der in der Tabelle angegebenen Zahl ab, so ist die Scala bei der seitlichen kleinen Öffnung *G* (Fig. 1) mit Hülfe des dem Instrumente beigegebenen Uhrschlüssels wieder richtig einzustellen.

c) Bestimmung der freien Fettsäuren (des Säuregrads). 5 bis 10 g Butterfett werden in 30 bis 40 cc einer säurefreien Mischung gleicher Raumtheile Alkohol und Äther gelöst und unter Verwendung von Phenolphthalein (in einprocentiger alkoholischer Lösung) als Indicator mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge titirt. Die freien Fettsäuren werden in Säuregraden ausgedrückt. Unter Säuregrad eines Fettes versteht man die Anzahl cc Normal-Alkali, die zur Sättigung von 100 g Fett erforderlich sind.

d) Bestimmung der flüchtigen, in Wasser löslichen Fettsäuren (der Reichert-Meissl'schen Zahl). Genau 5 g Butterfett werden mit einer Pipette in einem Kölbchen von 300 bis 350 cc Inhalt abgewogen und das Kölbchen auf das kochende Wasserbad gestellt. Zu dem geschmolzenen Fette lässt man aus einer Pipette unter Vermeidung des Einblasens 10 cc einer alkoholischen Kalilauge (20 g Kaliumhydroxyd in 100 cc Alkohol von 70 Volumproc. gelöst) fließen. Während man nun den Kolbeninhalt durch Schütteln öfter zertheilt, lässt man den Alkohol zum grössten Theile weggehen; es tritt bald Schaumbildung ein, die Verseifung geht zu Ende und die Seife wird zähflüssig; sodann bläst man solange in Zwischenräumen von etwa je $\frac{1}{2}$ Minute mit einem Handblasebalg unter gleichzeitiger schüttelnder Bewegung des Kolbens Luft ein, bis durch den Geruch kein Alkohol mehr wahrzunehmen ist. Der Kolben darf hierbei nur immer so lange und so weit vom Wasserbade entfernt werden, als es die Schüttelbewegung erfordert. Man verfährt am besten in der Weise, dass man mit der Rechten den Ballon des Blasebalgs drückt, während die Linke den

²⁾ Dieselbe ist von der Firma Carl Zeiss in Jena zu beziehen.

Kolben, in dessen Hals das mit einem gebogenen Glasrohr versehene Schlauchende des Ballons eingeführt ist, fasst und schüttelt. Auf diese Art ist in 15, längstens in 25 Minuten die Verseifung und die vollständige Entfernung des Alkohols bewerkstelligt. Man lässt nun sofort 100 cc Wasser zufließen und erwärmt den Kolbeninhalt noch mässig einige Zeit, während der Kolben lose bedeckt auf dem Wasserbade stehen bleibt, bis die Seife vollkommen klar gelöst ist. Sollte hierbei ausnahmsweise keine völlig klare Lösung zu erreichen sein, so wäre der Versuch wegen ungenügender Verseifung zu verwerfen und ein neuer anzustellen.

Zu der etwa 50° warmen Lösung fügt man sofort 40 cc verdünnte Schwefelsäure (1 Raumtheil conc. Schwefelsäure auf 10 Raumtheile Wasser) und einige erbsengrosse Bimssteinstückchen. Der auf ein doppeltes Drahtnetz gesetzte Kolben wird darauf sofort mittels eines schwanenhalsförmig gebogenen Glasrohrs (von 20 cm Höhe und 6 mm lichter Weite), welches an beiden Enden stark abgeschrägt ist, mit einem Kühler (Länge des vom Wasser umspülten Theiles nicht unter 50 cm) verbunden, und sodann werden genau 110 cc Flüssigkeit abdestillirt (Destillationsdauer nicht über $\frac{1}{2}$ Stunde). Das Destillat mischt man durch Schütteln, filtrirt durch ein trockenes Filter und misst 100 cc ab. Diese werden nach Zusatz von 3 bis 4 Tropfen Phenolphthaleinlösung mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge titirt. Der Verbrauch wird durch Hinzuzählen des zehnten Theiles auf die Gesamtmenge des Destillats berechnet. Bei jeder Versuchsreihe führt man einen blinden Versuch aus, indem man 10 cc der alkoholischen Kalilauge mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass ungefähr eine gleiche Menge Kali wie bei der Verseifung von 5 g Fett ungebunden bleibt, und sonst wie bei dem Hauptversuche verfährt. Die bei dem blinden Versuche verbrauchten cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge werden von den bei dem Hauptversuche verbrauchten abgezogen. Die so erhaltene Zahl ist die Reichert-Meissl'sche Zahl. Die alkoholische Kalilauge genügt den Anforderungen, wenn bei dem blinden Versuche nicht mehr als 0,4 cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge zur Sättigung von 110 cc Destillat verbraucht werden.

Die Verseifung des Butterfettes kann statt mit alkoholischem Kali auch nach folgendem Verfahren ausgeführt werden. Zu genau 5 g Butterfett gibt man in einem Kölbchen von etwa 300 cc Inhalt 20 g Glycerin und 2 cc Natronlauge (erhalten durch Auflösen von 100 Gewichtstheilen Natriumhydroxyd in 100 Gewichtstheilen Wasser, Absetzenlassen des Ungelösten und Abgiessen der klaren Flüssigkeit). Die Mischung wird unter beständigem Umschwenken über einer kleinen Flamme erhitzt; sie geräth alsbald ins Sieden, das mit starkem Schäumen verbunden ist. Wenn das Wasser verdampft ist (in der Regel nach 5 bis 8 Minuten), wird die Mischung vollkommen klar; dies ist das Zeichen, dass die Verseifung des Fettes vollendet ist. Man erhitzt noch kurze Zeit und spült die an den Wänden des Kolbens haftenden Theilchen durch wiederholtes Umschwenken des Kolbeninhalts herab. Dann lässt man die flüssige Seife auf etwa 80 bis 90° abkühlen und wägt 90 g Wasser von etwa 80 bis 90° hinzu. Meist entsteht sofort eine klare Seifen-

lösung; anderenfalls bringt man die abgeschiedenen Seifentheile durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung. Man versetzt die Seifenlösung mit 50 cc verdünnter Schwefelsäure (25 cc concentrirte Schwefelsäure im Liter enthaltend) und verfährt weiter wie bei der Verseifung mit alkoholischem Kali.

e) Bestimmung der Verseifungszahl (der Köttstorfer'schen Zahl). Man wägt 1 bis 2 g Butterfett in einem Kölbchen aus Jenaer Glas von 150 cc Inhalt ab, setzt 25 cc einer annähernd $\frac{1}{2}$ -normalen alkoholischen Kalilauge hinzu, verschliesst das Kölbchen mit einem durchbohrten Korke, durch dessen Öffnung ein 75 cm langes Kühlrohr aus Kaliglas führt. Man erhitzt die Mischung auf dem kochenden Wasserbade 15 Minuten lang zum schwachen Sieden. Um die Verseifung zu vervollständigen, ist der Kolbeninhalt durch öfteres Umschwenken, jedoch unter Vermeidung des Verspritzens an den Kühlrohrverschluss, zu mischen. Das Ende der Verseifung ist daran zu erkennen, dass der Kolbeninhalt eine gleichmässige, vollkommen klare Flüssigkeit darstellt, in der keine Fetttröpfchen mehr sichtbar sind. Man versetzt die vom Wasserbade genommene Lösung mit einigen Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung und titirt die noch heisse Seifenlösung sofort mit $\frac{1}{2}$ -Normalsalzsäure zurück. Die Grenze der Neutralisation ist sehr scharf; die Flüssigkeit wird beim Übergang in die saure Reaction rein gelb gefärbt.

Bei jeder Versuchsreihe sind mehrere blinde Versuche in gleicher Weise, aber ohne Anwendung von Fett, auszuführen, um den Wirkungswerth der alkoholischen Kalilauge gegenüber der $\frac{1}{2}$ -normalen Salzsäure festzustellen.

Aus den Versuchsergebnissen berechnet man, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd erforderlich sind, um genau 1 g des Butterfettes zu verseifen. Dies ist die Verseifungszahl oder Köttstorfer'sche Zahl des Butterfettes.

Zu d und e: Die Bestimmung der Reichert-Meissl'schen sowie der Köttstorfer'schen Zahl kann auch in folgender Weise verbunden werden:

Man löst 20 Gewichtstheile möglichst blanke Stangen mit Alkohol gereinigten Ätzkalis in etwa 60 Gewichtstheilen absolutem Alkohol durch anhaltendes Schütteln in einer verschlossenen Flasche auf. Sodann lässt man absetzen und giesst die obere klare Lösung durch Glaswolle oder Asbest ab. Ihr Gehalt an Kaliumhydroxyd wird bestimmt und die Lösung darauf soweit mit Wasser und Alkohol verdünnt, dass sie in je 10 cc etwa 1,3 g Kaliumhydroxyd und einen Alkoholgehalt von ungefähr 70 Volumproc. aufweist.

Ferner vermischt man verdünnte Schwefelsäure mit Wasser und Alkohol in der Weise, dass eine alkoholische Normalschwefelsäure in 70-volumproc. Alkohol (98 g Schwefelsäure im Liter) erhalten wird.

Genau 5 g Butterfett werden darauf in einem starkwandigen Kolben von Jenaer Glas von etwa 300 cc Inhalt abgewogen und mit einer genau gezeichneten Pipette 10 cc der vorstehend beschriebenen alkoholischen Kalilauge mit der Vorsicht hinzugesetzt, dass man nach Ablauf von nahezu 10 cc erst 1 bis 2 Minuten wartet, bevor man auf den Ablaufstrich genau einstellt. Der Kolben wird so

dann mit einem 1 m langen ziemlich weiten Kühlrohr versehen, welches oben durch ein Bunsen'sches Ventil abgeschlossen ist, und auf ein siedendes Wasserbad gebracht.

Sobald der Alkohol in das Kühlrohr destillirt und die ersten Tropfen zurücklaufen, schwenkt man den Kolben über dem Wasserbade kräftig, jedoch unter Vermeidung des Verspritzens an den Kühlrohrverschluss, so lange um, bis eine gleichmässige Lösung entstanden ist. Dann setzt man den Kolben noch mindestens 5, höchstens 10 Minuten lang auf das Wasserbad, schwenkt während dieser Zeit noch einige Male gelinde um und hebt den Kolben vom Wasserbade. Nachdem der Kolbeninhalt soweit erkaltet ist, dass kein Alkohol mehr aus dem Kühlrohr zurücktropft, lässt man durch das Bunsen'sche Ventil Luft eintreten, nimmt das Kühlrohr ab und titirt sofort nach Zusatz von 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung mit der alkoholischen Normalschwefelsäure bis zur rothgelben Farbe. Dann setzt man noch 0,5 cc Phenolphthaleinlösung zu und titirt mit einigen Tropfen der alkoholischen Normalschwefelsäure scharf bis zur reingelben Farbe. Die verbrauchten cc Schwefelsäure werden abgezogen von der in einem blinden Versuche für 10 cc Kalilauge ermittelten Säuremenge und die Differenz durch Multiplikation mit $0,2 \times 56,14 = 11,23$ auf die Verseifungszahl umgerechnet.

Beispiel: 10 cc alkoholische Kalilauge = 22,80 cc alkoholische Normalschwefelsäure.

5,0 g Butterfett zurücktitirt mit 2,95 cc Schwefelsäure.

Somit 22,80

— 2,95

19,85 und $19,85 \times 11,23 = 222,9$ Verseifungszahl.

Zu dem Kolbeninhalte werden darauf etwa 10 Tropfen der alkoholischen Kalilauge hinzugegeben und der Alkohol im Wasserbad unter Schütteln des Kolbens, schliesslich durch Einblasen von Luft, in möglichst kurzer Zeit vollständig verjagt. Die trockene Seife wird in 100 cc kohlenstoffsaurem Wasser unter Erwärmen gelöst, dann auf etwa 50° abgekühlt. Das Ansäuern mit Schwefelsäure, das Übertreiben und Titiren der flüchtigen Säuren, sowie die Berechnung der Reichert-Meißl'schen Zahl und die Ausführung des blinden Versuchs geschehen darauf in der unter d angegebenen Weise.

Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren (der Hehner'schen Zahl). 3 bis 4 g Fett werden in einer Porzellanschale von etwa 10 cm Durchmesser mit 1 bis 2 g Ätznatron und 50 cc Alkohol versetzt und unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbad erwärmt, bis das Fett vollständig verseift ist. Die Seifenlösung wird bis zur Syrupdicke verdampft, der Rückstand in 100 bis 150 cc Wasser gelöst und mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert. Man erhitzt, bis sich die Fettsäuren als klares Öl an der Oberfläche gesammelt haben, und filtrirt durch ein vorher bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter aus sehr dichten Papiere. Um ein trübes Durchlaufen der Flüssigkeit zu vermeiden, füllt man das Filter zunächst zur Hälfte mit heissem Wasser an und giesst erst dann die Flüssigkeit mit den Fettsäuren darauf. Man wäscht mit siedendem Wasser bis zu 2 Liter

Waschwasser aus, wobei man stets dafür sorgt, dass das Filter nicht vollständig abläuft.

Nachdem die Fettsäuren erstarrt sind, werden sie sammt dem Filter in ein Wägegölchen gebracht und bei 100° bis zum constanten Gewichte getrocknet oder in Äther gelöst, in einem tarirten Kölbchen nach dem Abdestilliren des Äthers getrocknet und gewogen. Aus dem Resultate berechnet man, wieviel Gewichtstheile unlösliche Fettsäuren in 100 Gewichtstheilen Fett enthalten sind, und erhält so die Hehner'sche Zahl.

g) Bestimmung der Jodzahl nach von Hübl. Erforderliche Lösungen: 1. Es werden einerseits 25 g Jod, andererseits 30 g Quecksilberchlorid in je 500 cc fuselfreiem Alkohol von 95 Volumprocent gelöst, letztere Lösung, wenn nöthig, filtrirt und beide Lösungen getrennt aufbewahrt. Die Mischung beider Lösungen erfolgt zu gleichen Theilen und soll mindestens 48 Stunden vor dem Gebrauche stattfinden.

2. Natriumthiosulfatlösung. Sie enthält im Liter etwa 25 g des Salzes. Die bequemste Methode zur Titerstellung ist die Volhard'sche: 3,870 g wiederholt umkrystallisirtes und nach Volhard's Angaben geschmolzenes Kaliumbichromat löst man zum Liter auf. Man gibt 15 cc einer 10 proc. Jodkaliumlösung in ein dünnwandiges Kölbchen mit eingeriebenem Glasstopfen von 250 cc Inhalt, säuert die Lösung mit 5 cc concentrirter Salzsäure an und verdünnt sie mit 100 cc Wasser. Unter tüchtigem Umschütteln bringt man hierauf 20 cc der Kaliumbichromatlösung zu. Jeder cc derselben macht genau 0,01 g Jod frei. Man lässt nun unter Umschütteln von der Natriumthiosulfatlösung zufließen, wodurch die anfangs stark braune Lösung immer heller wird, setzt, wenn sie nur noch weingelb ist, etwas Stärkelösung hinzu und lässt unter jeweiligem kräftigen Schütteln noch so viel Natriumthiosulfatlösung vorsichtig zufließen, bis der letzte Tropfen die Blaufärbung der Jodstärke eben zum Verschwinden bringt. Die Kaliumbichromatlösung lässt sich lange unverändert aufbewahren und ist stets zur Controle des Titors der Natriumthiosulfatlösung vorrätig, welcher besonders im Sommer öfters neu festzustellen ist.

Berechnung: Da 20 cc der Kaliumbichromatlösung 0,2 g Jod freimachen, wird die gleiche Menge Jod von der verbrauchten Anzahl cc Natriumthiosulfatlösung gebunden. Daraus berechnet man, wieviel 1 cc Natriumthiosulfatlösung entspricht. Die erhaltene Zahl, den Coefficienten für Jod, bringt man bei allen folgenden Versuchen in Rechnung.

3. Chloroform; am besten eigens gereinigt.

4. 10 proc. Jodkaliumlösung.

5. Stärkelösung:

Man erhitzt eine Messerspitze voll „löslicher Stärke“ in etwas destillirtem Wasser; einige Tropfen der unfiltrirten Lösung genügen für jeden Versuch.

Ausführung der Bestimmung der Jodzahl. Man bringt 0,8 bis 1 g geschmolzenes Butterfett in ein Kölbchen der unter No. 2 beschriebenen Art, löst das Fett in 15 cc Chloroform und lässt 30 cc Jodlösung (No. 1) zufließen, wobei man die Pipette bei jedem Versuch in genau gleicher Weise entleert. Sollte die Flüssigkeit nach dem

Umschwenken nicht völlig klar sein, so wird noch etwas Chloroform hinzugefügt. Tritt binnen kurzer Zeit fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein, so muss man noch Jodlösung zugeben. Die Jodmenge muss so gross sein, dass noch nach $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden die Flüssigkeit stark braun gefärbt erscheint. Nach dieser Zeit ist die Reaction beendet. Die Versuche sind bei Temperaturen von 15 bis 18° anzustellen, die Einwirkung directen Sonnenlichtes ist zu vermeiden.

Man versetzt dann die Mischung mit 15 cc Jodkaliumlösung (No. 2), schwenkt um und fügt 100 cc Wasser hinzu. Scheidet sich hierbei ein rother Niederschlag aus, so war die zugesetzte Menge Jodkalium ungenügend, doch kann man diesen Fehler durch nachträglichen Zusatz von Jodkalium verbessern. Man lässt nun unter oft-maligem Schütteln so lange Natriumthiosulfatlösung zufließen, bis die wässrige Flüssigkeit und die Chloroformschicht nur mehr schwach gefärbt sind. Jetzt wird etwas Stärkelösung zugegeben und zu Ende titirt. Mit jeder Versuchsreihe ist ein sogenannter blinder Versuch, d. h. ein solcher ohne Anwendung eines Fettes, zur Prüfung der Reinheit der Reagentien (namentlich auch des Chloroforms) und zur Feststellung des Titors der Jodlösung zu verbinden.

Bei der Berechnung der Jodzahl ist der für den blinden Versuch nöthige Verbrauch in Abzug zu bringen. Man berechnet aus den Versuchsergebnissen, wieviel g Jod von 100 g Butterfett aufgenommen worden sind, und erhält so die Hüblsche Jodzahl des Butterfettes.

Da sich bei der Bestimmung der Jodzahl die geringsten Versuchsfehler in besonders hohem Maasse multipliciren, so ist peinlich genaues Arbeiten erforderlich. Zum Abmessen der Lösungen sind genau eingetheilte Pipetten und Büretten, und zwar für jede Lösung stets das gleiche Messinstrument zu verwenden.

h) Bestimmung der unverseifbaren Bestandtheile. 10 g Butterfett werden in einer Schale mit 5 g Kaliumhydroxyd und 50 cc Alkohol verseift; die Seifenlösung wird mit einem gleichen Raumtheile Wasser verdünnt und mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Der mit Wasser gewaschene Petroleumäther wird verdunstet, der Rückstand nochmals mit alkoholischem Kali verseift und die mit dem gleichen Raumtheile Wasser verdünnte Seifenlösung mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Der mit Wasser gewaschene Petroleumäther wird verdunstet, der Rückstand getrocknet und gewogen.

i) Nachweis fremder Farbstoffe. Die Gegenwart fremder Farbstoffe erkennt man durch Schütteln des geschmolzenen Butterfettes mit absolutem Alkohol oder mit Petroleumäther vom specifischen Gewichte 0,638. Nicht künstlich gefärbtes Butterfett ertheilt diesen Lösungsmitteln keine oder nur eine schwach gelbliche Färbung, während sie sich bei gefärbtem Butterfette deutlich gelb färben.

Zum Nachweise gewisser Theerfarbstoffe werden 2 bis 3 g Butterfett in 5 cc Äther gelöst und die Lösung in einem Probirröhrchen mit 5 cc concentrirter Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,125 kräftig geschüttelt. Bei Gegenwart gewisser Azofarbstoffe färbt sich die unten sich absetzende Salzsäureschicht deutlich roth.

k) Nachweis von Sesamöl. α) Wenn keine Farbstoffe vorhanden sind, die sich mit Salzsäure roth färben, so werden 5 cc geschmolzenes Butterfett mit 0,1 cc einer alkoholischen Furfurolösung (1 Raumtheil farbloses Furfurol in 100 Raumtheilen absoluten Alkohols gelöst) und mit 10 cc Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19 mindestens $\frac{1}{2}$ Minute lang kräftig geschüttelt. Wenn die am Boden sich abscheidende Salzsäure eine nicht alsbald verschwindende deutliche Rothfärbung zeigt, so ist die Gegenwart von Sesamöl nachgewiesen.

β) Wenn Farbstoffe vorhanden sind, die durch Salzsäure roth gefärbt werden, so schüttelt man 10 cc geschmolzenes Butterfett in einem kleinen cylindrischen Scheidetrichter mit 10 cc Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 etwa $\frac{1}{2}$ Minute lang. Die unten sich ansammelnde rothgefärbte Salzsäureschicht lässt man abfließen, fügt zu dem in dem Scheidetrichter enthaltenen geschmolzenen Fette nochmals 10 cc Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 und schüttelt wiederum $\frac{1}{2}$ Minute lang. Ist die sich abscheidende Salzsäure noch roth gefärbt, so lässt man sie abfließen und wiederholt die Behandlung des geschmolzenen Fettes mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,125, bis letztere nicht mehr roth gefärbt wird. Man lässt alsdann die Salzsäure abfließen und prüft 5 cc des so behandelten, geschmolzenen Butterfettes nach dem unter α) beschriebenen Verfahren auf Sesamöl. Zu diesen Versuchen verwende man keine höhere Temperatur, als zur Erhaltung des Fettes in geschmolzenem Zustande nothwendig ist.

II. Untersuchung von Margarine.

Die Untersuchung der Margarine erfolgt nach denselben Grundsätzen wie die der Butter. Ausserdem ist noch folgende Prüfung auszuführen:

Schätzung des Sesamölgehalts der Margarine. 0,5 cc des geschmolzenen, klar filtrirten Margarinefettes werden mit 9,5 cc Baumwollsaamenöl, das nach dem unter I. k. beschriebenen Verfahren geprüft, mit Furfurol und Salzsäure keine Rothfärbung gibt, vermischt. Man prüft die Mischung nach dem unter I. k. angegebenen Verfahren auf Sesamöl. Hat die Margarine den vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl von der vorgeschriebenen Beschaffenheit, so muss die Sesamölreaction noch deutlich eintreten.

[Schluss folgt.]

Patentanmeldungen.

Klasse: (R. A. 28. April 1898.)

12. K. 15427. Herstellung wasserlöslicher Verbindungen der **Pflanzenglobuline** mit den Schwermetallen. — V. Kaufmann, Stuttgart. 17. 7. 97.
22. F. 9988. Abspaltung von **Sulfogruppen** aus Hexaoxyanthrachinonsulfosäuren. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 10. 6. 97.
- F. 10205. Darstellung von bromhaltigen **Polyoxyanthracinonen** und Schwefelsäureäthern derselben; Zus. z. Pat. 60855. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 24. 9. 97.
- F. 10440. Darstellung wasch- und lichtechter **Azofarbstoffe** aus β-Diketonen. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 1. 7. 97.

(R. A. 2. Mai 1898.)

12. C. 6519. Darstellung von löslichen Verbindungen von **Stärke** und Gummarten mit Formaldehyd; Zus. z. Pat. 92 259. — A. Classen, Aachen. 17. 12. 96.
40. A. 5573. Gewinnung von **Metallen** oder Metalllegirungen und Carbiden. — H. Aschermann, Kassel. 15. 1. 98.

(R. A. 5. Mai 1898.)

12. C. 7369. Darstellung von **Dimethyläthylcarbinolchloral**. — Chemische Fabrik Rhenania, Aachen. 22. 2. 98.
75. S. 11002. Abschwächung der Reactionsfähigkeit des **elektrolytisch** dargestellten Chlors. — A. Sinding-Larsen, Christiania. 11. 1. 98.
— Sch. 13129. Zersetzung von Alkalichlorid oder anderer in Lösung befindlicher Stoffe durch **Elektrolyse**. — H. Schmalhausen, Duisburg. 25. 11. 97.

(R. A. 9. Mai 1898.)

22. B. 19906. Darstellung von Farbstoffen aus **Naphtazarin** und aromatischen Aminen. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 16. 11. 96.
40. C. 7027. Behandlung von Lösungen, welche **Sulfosalze** enthalten. — Compagnie de Métallurgie Générale, Société Anonyme, Brüssel. 6. 9. 67.
— L. 11977. Darstellung von **Beryllium**. — L. Liebmann, Frankfurt a. M. 8. 2. 98.

(R. A. 12. Mai 1898.)

10. K. 15946. Stampfen von **Kohle**. Kuhn & Co., Bruch. 11. 12. 97.
— W. 13902. **Koksofenthür**. — F. Wolff, Eschweiler. 2. 4. 98.
12. G. 11623. Herstellung von **Wismuthtrijodid** in feiner Zertheilung. — Gaa-Joost, Weil i. Baden. 13. 7. 97.

12. H. 20001. Darstellung von **Jodthymolformaldehyd**. — G. F. Henning, Berlin. 24. 2. 98.
22. F. 10306. Darstellung von **Diamido-i-anthraflavindisulfosäure**. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 4. 11. 97.
— F. 10603. Darstellung schwarzer **Baumwollfarbstoffe** aus p-Nitro-o-phenylendiamin; Zus. z. Anm. F. 10143. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 21. 2. 98.
75. Z. 2526. **Verdampfapparat**, insb. für Säuren. — Zeitzer Eisengiess. u. Maschinenbau-Act.-Ges., Zeitz. 3. 3. 98.

(R. A. 16. Mai 1898.)

10. B. 21821. Gasabzugsrohr für **Koksöfen**, Generatoren u. s. w. — Boecking & Cie., Halbergerhütte b. Brebach a. d. Saar. 17. 12. 97.
12. O. 2739. Erzeugung dunkler **elektrischer** Entladungen. — J. F. L. Ortt, Haag. 1. 10. 97.
22. R. 11134. Festhalten von **Interferenzfarben** auf Papier und sonstigen Unterlagen. — Société A. Roudillon & Cie., Paris. 10. 5. 97.
40. B. 21027. Behandlung von **Erzen**, welche Kupfer, Zink und Blei enthalten. — G. de Bechi, Paris. 30. 6. 97.
— M. 14130. Behandlung von zinksulfidhaltigen **Erzen**. — B. Mohr, Hampstead. 29. 5. 97.
75. K. 16138. Verarbeitung von schwefelsaurem **Blei**. — R. Kayser, Köln a. Rh. 3. 2. 98.

Verein deutscher Chemiker.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

Berliner Bezirksverein.

Zu dem Sitzungsbericht vom 5. April (S. 499) ist folgender Vortrag des Rechtsanwalt am Landgericht I zu Berlin Herrn **Paul Schmid**:

„Der Patent-, Muster- und Markenschutz und die Chemie“ nachzutragen.

Meine Herren! Wenn ich es einer Aufforderung Ihres verehrten Vorstandes entsprechend übernommen habe, einen Vortrag über den gewerblichen Rechtsschutz und die chemische Industrie zu halten, so konnte ich dies nur wagen, nachdem mir von Seiten des Herrn Dr. Heffter versichert war, dass es Ihnen hauptsächlich um eine allgemeine Übersicht über das System des gewerblichen Rechtsschutzes in Deutschland zu thun sei, allenfalls mit einigen Hinweisen auf diejenigen Gesichtspunkte der diesbezüglichen Gesetzgebung, welche für die chemische Industrie in besonderem Maasse in Betracht kommen. Dagegen dürfen Sie von mir in keiner Weise ein Eingehen in chemische Detailfragen erwarten. Ein solches würde einerseits für den mir gesetzten Rahmen eines Abendvortrages zu weit gehend sein, andererseits auch mich als Juristen und Nichtchemiker auf ein mir nicht bekanntes Gebiet führen.

Gestatten Sie mir also, in den eben gezogenen Grenzen Ihnen die Grundzüge des gewerblichen Rechtsschutzes in seiner hauptsächlichlichen Bedeutung für den Schutz der chemischen Industrie darzulegen.

Unter gewerblichem Rechtsschutz im engeren Sinne versteht man diejenigen Gesetze und Rechtsnormen, welche sich auf den Schutz des auf Grund der schöpferischen That zwischen der Person und dem Gegenstand als dem Product der Schöpfung entstehenden Bandes beziehen.

Es gehören hierher das Patentrecht, das Gebrauchsmusterrecht, das Schönheitsmusterrecht, das Markenrecht und der Schutz wider den unlauteren Wettbewerb.

Das allgemeine bürgerliche Recht und das allgemeine Strafrecht — wie das alte römische Recht — regeln lediglich die Beziehungen der Person zu den körperlichen Gegenständen des Vermögensrechtes, die äusseren Machtverhältnisse zwischen Personen und Sachen; daneben erkennt das deutsche Recht auch Herrschaftsverhältnisse zwischen Personen und nicht körperlichen Vermögensstücken, den geistigen Ergebnissen der Arbeit, als schutzfähig an. Diese geistigen Arbeitsergebnisse — Immaterialgüter — können nun von zweierlei Art sein. Die erstere Art umfasst absolute, selbstständige, neue Güter, geistige Erzeugnisse. Diese zerfallen aber wiederum in zwei Unterarten, die uns hier nicht interessirenden Urheberrechte (der Schriftsteller, Musiker, Künstler und Photographen) und die gewerblichen Eigenthumsrechte (Erfinder- und Musterrecht).

Die gewerblichen Eigenthumsrechte (Erfinder- und Musterrechte) beziehen sich auf diejenigen geistigen Erzeugnisse, welche der Schaffung neuer äusserer Lebensgüter dienen, die also nicht sowohl — wie die Urheberrechte — an sich irgend einem inneren oder äusseren Lebensbedürfnisse unmittelbar zu dienen berufen sind, sondern nur mittelbar, insofern sie erst als Grundlagen für die Herstellung solcher äusseren Lebensgüter dienen.

Die zweite Hauptart der geistigen Arbeitsergebnisse bilden die der gewerblichen Verwerthung der Lebensgüter dienenden, dem Gewerbetreibenden diese Verwerthung mehr oder weniger dem Concurrenten gegenüber sichernden Arbeitsergebnisse, die in seiner Persönlichkeit begründeten und in ihr fortlebenden Geschäftsbeziehungen (Bezugsquellen, Kundenkreis u. s. w.) und das zur Wahrung und Förderung dieser Geschäftsbeziehungen