

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang.

Heft 11.

16. März 1906.

**Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41**

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 38. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19. I. **Magdeburg**, Breiteweg 184. I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## I N H A L T:

F. M. Feldhaus: Zur ältesten Geschichte des Schießpulvers in Europa 465.

F. Krull: Ein neues Milchpräparat 467.

R. Bensemann: Analyse des Salpeters 471.

Ed. Donath: Zur Trennung von Wolfram und Zinn 478.

E. Rüst: Zur Untersuchung von Formaldehydpastillen 474.

M. Neumann: Das Nidenführsche Intensivsystem II 474.

## Referate:

Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren 482; — Chemische Technologie (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit) 489; — Gärungsgewerbe 491; — Zellulose, Faser- und Spinnstoffe (Papier, Zellulose, Kunstseide) 496; — Farbchemie 493.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Gestaltung des Außenhandels i. J. 1905; — Außenhandel der Vereinigten Staaten 499; — Neu-York; — Gründung großer Aktienunternehmen in den Vereinigten Staaten; — Mexikanische Zollschikanen 500; — Die Mineralienproduktion von Peru; — Hüttenbetriebe in Colorado 501; — London; — Amsterdam; — Wien; — Berlin 502; — Änderung der Anlage B der Eisenbahnverkehrsordnung; — Handelsnotizen 503; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: Verein deutscher Fabriken feuerfester Produkte E. V. 505; — Personalnotizen: Gottlieb Beckmann †; — Neue Bücher 506; — Bücherbesprechungen 507; — Patentlisten 509.

## Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Rheinland: Dr. Eichengrün: Umgehung von Patent- und Wortschutz in der Schweiz; — Bezirksverein Neu-York: W. D. Horne: Die kubanische Zuckerindustrie; — R. v. Foregger: u. Herbert Philipp: Über Superoxyde; — Charles Baskerville: Verwendung der seltenen Erden 511; — Märkischer Bezirksverein: Paul Diergart: Wie soll Geschichte der Naturwissenschaften, insonderheit der Chemie, betrieben werden? 512.

## Zur ältesten Geschichte des Schießpulvers in Europa.

Von F. M. FELDHAUS-Friedenau.

(Eingeg. d. 24./I. 1905.)

G u t t m a n n hat in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> jüngst die Skizze einer Pulverschußwaffe von 1326 veröffentlicht und zum Schluß ein wenig optimistisch gesagt: „Soviel scheint nun sicher, daß die Erkennung der treibenden Kraft von schießpulverähnlichen Mischungen zwischen den Jahren 1313 und 1325 erfolgt sein mußte. Ich hatte es als authentisch sichergestellt, daß Berthold Schwarz die Geschütze erfunden hat, nur muß das Datum der Erfindung viel weiter zurückgesetzt werden, als 1353, wie sein Monument in Freiburg angibt.

Hierzu ist einiges zu ergänzen.

Zunächst lautet das Freiburger Denkmal von 1853 auf 1354, eine Jahreszahl, die wohl zuerst das „Réglement de monnaies (Nr. 353, S. 70, Fond du Puy, Bibl. Nation., Paris), verfaßt in der heutigen Form um 1550, nennt. Es heißt dort: „Le 17<sup>ème</sup> Mai le dit Sr. Roy estant acertené de l'invention de faire artillerie trouvée en Allemagne par un moine nommé Bertholde Schwarz“. Ob das Règlement auch in dieser Stelle wörtlich auf eine Vorlage des 14. Jahrhunderts zurückgeht, bleibt fraglich.

Die älteste Jahreszahl, die man für einen Büchsenmönch anführt, ist 1313. Renard veröffentlichte nämlich in der Revue militaire belge 3, 584 (1843) folgende Stelle aus dem „Memorieboek der Stad Ghant“: „Item in dit jaer was aldereerst gevonden in Duitschland het gebruk der bussen van eenen mueninck“. Renard gab dies aufs Jahr

1313 an, obschon die Stelle bei 1393 steht<sup>2)</sup>. Aber auch dies Jahr 1393 enthält nicht mal zeitgenössische Notizen in dem famosen Memorieboek. Kurz, wie ich hier aus eingehenden Nachforschungen feststellen kann, es ist an der ganzen Genter Büchsenmönchsgeschichte von 1313 kein wahres Wort<sup>3)</sup>.

Die erste sichere Nachricht, die wir von Berthold dem Schwarzen haben, ist in einer Wiener Handschrift (cod. 52 der Ambrasaner Sammlung des Allerhöchsten Kaiserhauses) enthalten. Sie datiert von 1410, trägt den Titel: „Streyd-Buch von Pixen, Kriegsrüstung, Sturmzeug und Feuerwerk“ und sagt an einer Stelle:

maister niger percchtold von krieche land“ habe „bülfer und buchssen erdacht“.

Wir haben hier sicherlich eine Verwechslung des ersten europäischen Berichterstatters vom Schießpulver, Marchus Graecus, mit dem Erfinder der Büchsen, Berthold dem Schwarzen. Wann und wo Berthold lebte, sagt der Kodex nicht.

Wenige Zeit nach diesem Kodex schrieb ein Unbekannter das später weitverbreitete „Fürwerckbuch“ (erste Druckausgabe Augsburg 1529). Man datiert dieses Werk auf 1425 (J ä h n s, Gesch. d. Kriegswissenschaften, S. 393; v. R o m o c k i, Gesch. d. Explosivstoffe I, 179). Nach der 12. Frage sagt der Verf., die Erfindung des Schießpulvers und der metallenen Feuerrohre habe „maister niger berchtoldus“ gemacht. Da das Fürwerckbuch zum Kanon der damaligen Artillerie- oder Feuerwerk-

<sup>2)</sup> Maatschappij, der Vlaemsche Bibliophilen, Serie II, Nr. 15, T. I, S. 126.

<sup>3)</sup> Von v. d. Haegher in Mémoires couronnes... par l'academie Royale de Belgique, 8°, LVIII, 1899.

<sup>1)</sup> Diese Z. 17, 1162 (1904).

kunst wurde, so kann man von allen späteren fachmännischen Stellen, die von Berthold reden, behaupten, daß sie aus der Bemerkung des Fürwerkbuches schöpften. Wann und wo Berthold lebte, sagt auch dieser Kodex nicht.

Auf dem Berliner Zeughaus sah ich im vergangenen Jahr eine Bilderhandschrift des H a n n s H a r t t l i e b, die dort aus dem Katalog 36 von J. Rosenthal-München für 10 000 M (!) angeboten worden war. Weit bessere Kodices dieses Autors hat die Wiener Staatsbibliothek von 1437 (cod. ms. 3062) und der Berliner Große Generalstab von 1453 (cod. 117). H a r t t l i e b sagt im letzten Abschnitt: „Hye nach stet geschriben wie ein mayster hies Nigir Berchtoldus vnd ist gewesen nigromanticus vnd ein alchimist der zum ersten dy kunst aus puchsen ze schiessen vnd wie er das vand“. Hier haben wir mal den Berthold nur als Erfinder der Büchsen, nicht des Schießpulvers, wenn auch wiederum ohne Datum und Ortsangabe.

Zwischen 1443 und 1454 sagt der Schweizer Theologe H e m m e r l i n in seinem Dialog: „Über den Adel und die Bauerschaft (Blatt 117 der 2. Ausgabe seiner Werke, s. l. et a)“, daß B e r t h o l d u s niger Quecksilber, Schwefel und Salpeter in einem verschlossenen Erzgefäß aufs Feuer gestellt und infolge der eintretenden Explosion die Sprengkraft des Gemisches erkannt habe. „Da Berthold das sah“, sagt H e m m e r l i n dann, „machte er durch seinen Erfindungsgeist zum Staunen aller die durch einen Zufall erfundenen Gefäße zu dem, was wir jetzt uneigentlich Büchsen nennen, und da er seine Erfindung von Tag zu Tag verbesserte, so kam es, daß sie alle früheren Kriegsinstrumente übertraf.... Es geht aus Schriften hervor, daß die Erfindung innerhalb zweihundert Jahren zum ersten Male bekannt wurde“. — Auf dieses schwache Zeugnis hin, hat H a n s j a k o b 1891 in einer Schrift: „Der schwarze Berthold“, beweisen wollen, daß Berthold um 1250 Schießpulver und Büchsen erfunden habe. Niemand hat H a n s j a k o b in seinen lokalpatriotischen Schlüssen ernst genommen.

In dem Corpus script. hist. Byz. (45 l. V. p. 231) sagt Chalkokondylas um 1470, Deutschland sei der Ausgangspunkt der Erfindung der Feuerwaffen (Romocki, l. c., S. 113).

Kurz erwähnt um 1490 als Erfinder des Schießpulvers den „B e r c h t h o l d u s“ das „Rust- und Feuerwerck-buych“ der Stadtbibliothek zu Frankfurt a. M. (cod. ms. 40).

Wir stehen nun schon am Ende des 15. Jahrhunderts und haben über den angeblichen deutschen Büchsenmönch Berthold noch nicht viel positives gefunden. Aus dem 16. Jahrhundert kommen folgende Quellen in Betracht, die ihrer zeitlichen Entfernung halber, allerdings nur schwache Beweiskraft haben.

Polidor Virgilius, Verf. eines der ältesten gedruckten Erfindungslexika sagt 1509 (De rer. inv., Basel 1509, fol. 31): Der Erfinder von Büchsen und Pulver sei ein Deutscher gewesen, dessen Name in Ewigkeit verborgen bleiben sollte, damit ihm nicht zu allen Zeiten von den Menschen geflucht werde. — Das ist eine gute Ausrede, wenn man einen Namen nicht weiß.

1511 redet Petrus Opmerius in seinem zu Augsburg gedruckten „Opus chronographicum“

von „Bartholomäus Swarts“, dessen Erfindung „zum Verderben vieler Sterblicher gemacht worden sei“ (p. 400).

Zwischen 1527 und 1535 sagt der Kölner Bürger und Schlosser Franz Helm in seiner Handschrift „von vielen probierten Künsten“ (Cod. germ. qu. 487 der Kgl. Bibliothek Berlin): „Der puluer vnd dz geschitz erdacht und erfunden hat, der ist gewesen ein Bernhardinerminch.... Bartoldus nigersten da man Zelt 1380 Jar.... vnd ist .... vonn wegen der kunst... gerichtet worden vom leben zum todt Jm 1388 Jar“. Das Erfindungsjahr 1380 findet man noch zweimal: 1588 in der Salzburger, handschriftlichen Chronik des J. v. H a n n s p e r g („... in Teuschlandten von ainem mönich.“) und in S t u m p f f s „Schwytyzer Chronica, Zürich 1606 (... Büchsenpuluer... von einem Münch).

In der Züricher Ausgabe 1554 von S t u m p f f s Chronik heißt es bei einem satyrischen Holzschnitt auf die Erfindung der Feuerwaffen: „1378 Das Büchsenpulver vnnnd Büchsen-schießen ward erstlich erfunden, vnd zu Augspurg angefangen“. 1579 nennt Belleforest den Erfinder der Bombarden: „Berthold le Noir“. Daß er „allemand de nation, de l'ordre de St. François“ gewesen, gibt fünf Jahre später T h e v e t an. Erst am Ende des Jahrhunderts finden wir die ergiebigste Quelle über Berthold. Wer aber mag ihr ein Viertel Jahrtausend post festum aufs Wort glauben?

Diese Quelle ist wieder eines der Erfindungslexika<sup>4)</sup> und sagt: ein Mönch aus Freiburg, habe er nun Konstantin Anklitzen oder Berthold Schwarz geheissen, sei der Erfinder der Bombarden und des Pulvers im Jahre 1380.

Daß ein deutscher Mönch das Schießpulver 1370 erfunden habe, hob man auf dem 13. Orientalistenkongreß zu Hamburg vor kurzem besonders hervor, weil diese Angabe in einigen Handschriften des maurischen Kriegingenieurs Ibrahim Ibn Ahmed Ghānim Ibn Muhammed al-Andalusi (um 1635) vorkommt.

Wir sehen aus vorstehendem, daß die eingangs erwähnten Erfinderansprüche, die G u t t m a n n für B e r t h o l d u s „als authentisch sichergestellt“ betrachtet, doch noch arg zweifelhaft, zersplittert und unklar sind.

Was nun die von G u t t m a n n entdeckte Pulverschußwaffe des Oxforder Manuskripts von 1326 betrifft, so muß man doch bedenken, daß eine einzelne, beiläufig an den Schluß einer Handschrift gesetzte Abbildung eines Gegenstandes, nicht ohne weiteres als „ältestes Dokument“ ausgegeben werden darf.

G u t t m a n n führt ferner aus der Zeit von 1327—1349 einwandfreie Dokumente an, deren er „nur“ acht gelten lassen will. Ich möchte jedoch noch hinzufügen: 1. Die Nachricht aus der Chronik von Cividale del Friuli (in der italienischen Provinz Udine), die zum Jahre 1331 sagt, daß deutsche Ritter, die Herren von Krusberg und von Spilimberg, eine „vasa“ gegen die Stadt gerichtet, daß die Schüsse daraus aber keinen Schaden gestiftet hätten (Muratori, Rerum Italicarum scrip-

4) G. P a u c i o l l i, Rerum memorabilium... libri duo, 1599, l. II, t. 18, p. 666; deutsch von Salmuth, Amberg 1602.

tores, Bd. 24, S. 1228). — 2. Das Schießpulverrezept von etwa 1338—1340 in dem Cod. l. m. 4350 (Bl. 31b) der Münchner Staatsbibliothek. — 3. Über je fünf eiserne und metallene Kanonen quittiert der Ritter Hugues de Cardillac im Jahre 1339 (Lacabane, Bibliothek de l'école des chartes, 1844, S. 51). — 4. Rechnungen der Stadt Lucca erwähnen im September 1341: „unum cannonem de ferro ad proiciendas pallas de ferro.... tronus a sagittando palloctas... cannone de ferro ad tronus e pallo di ferro“ (Angelucci, del Artiglierie, Turin 1862, S. 83). — 5. Die Stelle, die Petrarca vor 1344 in seinem Dialog „de remediis utriusque fortunae“ niederschrieb: „von metallenen Eicheh, die ein Flammenstoß unter schrecklichem Donner entsendet.... Diese Pest war bisher noch so selten, daß man sie wie ein Wunder bestaute, nun aber ist sie so gemein, wie jede andere Art von Waffen“ (Ausgabe Genua 1640, p. 303).

Aus all' dem, was ich hier andeutete, geht doch hervor, daß die älteste Geschichte der Feuerwaffen in Europa noch auf schwanken Füßen steht.

## Ein neues Milchpräparat.

Von FRITZ KRULL, Ingenieur-Chemiker, Paris.

(Eingeg. d 4./1. 1906.)

Vor kurzem ist der amerikanische Chemiker James R. Hatmaker mit einem Verfahren zur Konservierung der Milch in die Öffentlichkeit getreten, das diese für die Landwirtschaft und Volksernährung so bedeutsame Frage in durchaus zufriedenstellender Weise gelöst zu haben scheint und ein Produkt liefert, welches nach den Analysen und den im Großen angestellten Ernährungs- und Verdauungsversuchen so weit als möglich der natürlichen Milch entspricht und sich als ein vollkommenes Nahrungsmittel darstellt.

Das Hatmakersche Milchpulver ist ein fast wasserfreies, gelblichweißes Pulver von angenehmem Geruch und Geschmack und schuppenähnlichem Aussehen. In Wasser von etwa 60° zergeht es vollkommen; die durch Zusatz der entsprechenden, etwa 8fachen Menge etwa 60° heißen Wassers aus dem Milchpulver hergestellte Milch gleicht durchaus der natürlichen Milch und kann genau wie diese verarbeitet werden (also z. B. zu Butter und Käse). Das Pulver ist absolut steril und ist, in geschlossenen Gefäßen an einem trockenem Orte aufbewahrt, vorzüglich haltbar.

Die Zusammensetzung des Pulvers ist, entsprechend der Verschiedenheit der Milch, aus der es hergestellt wird, eine etwas verschiedene. Die Analyse ergab als Mittelwerte:

|                       | %                   | %                  | %                   | %                   |
|-----------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| Fett . . . . .        | 29,20 <sup>1)</sup> | 28,5 <sup>2)</sup> | 28,76 <sup>3)</sup> | 15,10 <sup>4)</sup> |
| Milchzucker . . . . . | 36,48               | 36,8               | 38,19               | 39,70               |
| Eiweiß . . . . .      | 26,92               | 24,3               | 26,15               | 33,30               |
| Salze . . . . .       | 6,00                | 5,6                | 6,7                 | 6,90                |
| Wasser . . . . .      | 1,40                | 4,8                | —                   | 5,00                |

Nach König enthalten nun aber 1000 T. Kuhmilch im Mittel 871,7 T. Wasser und 128,3 T. Trockensubstanz, nämlich 36,9 Fett, 48,8 Milchzucker, 35,5 Eiweiß und 7,1 Salze. Fast dieselben Werte bekommt man nun aber durch Umrechnung obiger Analysenwerte von 100 auf 128,3 T. Trockensubstanz. Bei 5% durchschnittlichem Wassergehalt des Milchpulvers entsprechen aber 128 g Trockensubstanz rund 135 g Milchpulver, so daß man, wenn man auf rund 135 g Milchpulver rund 870 ccm Wasser nimmt, eine Milch bekommt, die in ihrer Zusammensetzung fast genau der Kuhmilch entspricht.

Ferner zeigt der Vergleich mit den Zahlen, welche die Analysen der besten Schweizer Milchpräparate ergeben, daß das Hatmakersche Milchpulver die Nährstoffe durchgehends in größerer Menge enthält, als diese.

Den Säuregehalt der Milch bestimmte Prof. Jaquet<sup>5)</sup> durch Titrierung mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator. Er stellte Milch aus Milchpulver her und zwar eine Mischung Probe I (13 g Milchpulver zu 100 ccm Milch verarbeitet) und eine Mischung Probe II (30 g Milchpulver zu 200 ccm Milch verarbeitet) und verglich dieselbe mit ungekochter Kindermilch aus der Baseler Milchkuranstalt. Jede Probe enthielt 20 ccm und wurde bei Zimmertemperatur in Kolben mit Watte verschlossen aufbewahrt. Es fand sich:

1) Vollmilchpulver von französ. Milch. Städtisches Chemisches Laboratorium der Stadt Paris.

2) Vollmilchpulver von Neu-Seeland; Dr. David Somerville vom Kings College in London (Public Health Vol. XVIII. Oktober 1905).

3) Vollmilchpulver (bis zur Gewichtskonstanz getrocknet) von der Schokoladefabrik J. Klaus in Locle, Schweiz; Prof. Jaquet im Korrespondenzblatt für Schweizer Ärzte 1904, Nr. 23.

4) Milchpulver aus halbentrahmter, französischer Milch. Städtisches Chemisches Laboratorium der Stadt Paris.

5) a. a. O.

| Zeitpunkt der<br>Behandlung  | Probe I     |                      |                      |                      |         | Probe II    |                      |                      |                                |  | Kindermilch |         |         |                                     |  |
|--|-------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------|-------------|----------------------|----------------------|--------------------------------|--|-------------|---------|---------|-------------------------------------|--|
|  | 1           | 2                    | 3                    | 4                    | 5       | 1           | 2                    | 3                    | 4                              |  | 1           | 2       | 3       | 4                                   |  |
|  | so-<br>fort | 24 Std.              | 48 Std.              | 72 Std.              | 99 Std. | so-<br>fort | 24 Std.              | 48 Std.              | 84 Std.                        |  | so-<br>fort | 24 Std. | 48 Std. | 84 Std.                             |  |
| Z. Neutralisierung<br>nöt. Menge von<br>$\frac{1}{10}$ -n. NaOH in ccm | 1,0         | 1,0                  | 1,4                  | 2,8                  | 13,5    | 1,0         | 1,1                  | 1,7                  | 14,0                           |  | 3,7         | 3,9     | 11,9    | 15,7                                |  |
| Bemerkungen  | —           | nicht ver-<br>ändert | wenig ver-<br>ändert | zum Teil<br>geronnen |         | —           | nicht ver-<br>ändert | wenig ver-<br>ändert | bedeu-<br>tend ge-<br>steigert |  | —           | —       |         | Bedeutende<br>Aciditäts-<br>zunahme |  |