

wolle nur unbedeutend. Die Änderung wird beeinflusst durch die Substanzen, welche aus der Baumwolle bei der Mercerisation entfernt werden. Dieses Ergebnis scheint die Untersuchungen von H. Ost und F. Westhof (Chem.-Ztg. 1909, 199) zu bestätigen, daß mercerisierte Cellulose in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht von der ursprünglichen Cellulose verschieden ist. Andererseits läßt die höhere Löslichkeit der aus mercerisierter Baumwolle hergestellten Nitrocellulose darauf schließen, daß eine Änderung im Molekül der Cellulose vor sich gegangen ist.

3. Die Löslichkeit der Nitrocellulose in Ätheralkohol ist nicht nur vom Wassergehalt und der Zusammensetzung der Mischsäure, sondern auch von der Art der Vorbereitung der Baumwolle abhängig. Sie steigt bei der Verwendung von mercerisierter Baumwolle und wird noch größer bei Benutzung von stark gebleichter Baumwolle.

Mercerisierte Baumwolle hat auf die Löslichkeit der Nitrocellulose in absolutem Alkohol keinen Einfluß, dagegen wird die Löslichkeit in absolutem Alkohol bei Verwendung stark gebleichter Baumwolle größer.

4. Längere Zeit im Kohlensäurestrom auf 150° erhitzte Baumwolle ändert sich in ihrer Zusammensetzung nur wenig. Auch die daraus hergestellte Nitrocellulose hat nahezu die gleiche Zusammensetzung wie Nitrocellulose, welche aus normal vorbereiteter Baumwolle unter den gleichen Bedingungen erhalten wurde.

Ferrum Reductum.

Von VIRGIL COBLENTZ und OTTO B. MAY,

Vorgetragen im Bezirksverein Neu-York.

Die gegenwärtige Jodmethode zur Bestimmung reduzierten Eisens, besonders diejenige der deutschen, österreichischen und norwegischen Pharmakopöen wurde seinerzeit bei der letzten Revision der U. S. P. als hinreichend bequem und genau angesehen. Die Untersuchung wurde mit Mustern ausgeführt, die einen äußerst gleichmäßigen Feinheitsgrad besaßen. Das war, wie wir aus unsern eigenen sowohl wie den Versuchen anderer seither gelernt haben, die Erklärung für die Übereinstimmung der erhaltenen Resultate. Kürzlich lenkte eine Veröffentlichung von G. Frerichs (Ar. d. Pharmacie 1908, 19) die Aufmerksamkeit auf die widersprechenden Resultate, die er bei Anwendung dieser Methode auf ein Muster erhalten hatte, das dem europäischen Markte entnommen war. Wir führen Frerichs Resultate (1, 2, 3 u. 4) zum Vergleich mit unsern an. Das von Frerichs verwendete Muster enthält 97,6% metallisches Eisen.

1. Ungefähr 0,3 g Fe; 1,5 g J; 1 g KJ; 10 ccm H₂O, von Zeit zu Zeit geschüttelt

	% Fe
1/2 Stunde =	74,22
1 „ =	71,54
2 Stunden =	61,52
4 „ =	60,54
6 „ =	62,66

Ununterbrochen 9 Stunden lang gerührt:

24 Stunden = 84,80

24 „ = 81,40

2. Ungefähr 0,3 g Fe; 1,5 g J; 10 g H₂O; kein KJ. (5 Stunden geschüttelt.)

% Fe

24 Stunden = 81,70

24 „ = 79,77

3. Ungefähr 0,3 g Fe; 1,5 g J; 1 g KJ; 10 g H₂O; auf Wasserbad erwärmt

1/4 Stunde = 84,07% Fe 90,59% Fe 88,14% Fe,

1/2 „ = 82,96% „ 88,30% „ 92,02% „

4. Genau wie oben, mit der einzigen Ausnahme, daß 2 g Jod gebraucht wurden, 1/2 Stunde auf Wasserbad erwärmt = 88,67% Fe.

Ein Muster reduziertes Eisen von Merck, laut Gewichtsanalyse mit 98,77 bis 99,02% Fe, wurde von uns nach der U. S. P.-Methode untersucht, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

Nach 2stündiger Einwirkung

95,44—88,77—90,32—89,41—89,05% Fe

nach 4stündiger Einwirkung 87,87% Fe,

„ 6 „ „ 89,89% „

„ 1 „ „ 87,87% „

(erhitzt in Druckflasche auf 60°)

„ 24 stündiger Einwirkung 89,52% „

„ 5 „ „ 88,07% „

Die Resultate unserer Versuche sowohl wie die von Frerichs sind so schwankend, daß keine zuverlässigen Folgerungen in bezug auf den relativen Einfluß von Zeit, Temperatur oder Rühren daraus gezogen werden können.

Wie zu erwarten war, wurden bei den Versuchen geringe schwankende Mengen eines unlöslichen Rückstandes bemerkt, die nach der Behandlung mit einem Überschuß von Jod zurückblieben. Diese bestanden, wie die Prüfung ergab, aus Eisen, das auch bei weiterer Behandlung mit Jod nicht mehr völlig in Lösung zu bringen war (offenbar Eisen in passivem Zustande). Die gleiche Beobachtung machte Frerichs, der die Unlöslichkeit des Eisenrückstands physikalischen Verschiedenheiten, vielleicht größerer Dichte zuschrieb. Eine genaue Prüfung der verschiedenen Muster reduzierten Eisens aus unserer Sammlung zeigte, daß noch nicht zwei im Feinheitsgrade übereinstimmten, ja daß die einzelnen Muster nicht einmal gleichförmig waren, indem sich viele verhältnismäßig grobe Partikel darunter befanden. Ein Zerreiben solcher Pulver kann die Schwierigkeiten nur vermehren durch Bildung harter Schuppen, die noch weniger durch Jod angegriffen werden.

Es ist vorgeschlagen worden, das Gesamteisen zu bestimmen. Ein 96,5%iges Muster muß mindestens 90% metallisches Eisen enthalten, daneben, sagen wir, 1% Unlösliches und ungefähr 9% Ferroferrioxyd. Die Frage, die sich da aufdrängt, ist die: Ist der Gesamtgehalt an reinem Eisen assimilierbar? Wenn nun viel davon aus jenen in Jod unlöslichen Partikeln besteht, so können wir von unserm Verdauungskanal keine höheren Leistungen als von den Halogenen erwarten. Nach unserer Meinung sollte eine Methode ausgewählt werden, die solchen Bedingungen Rechnung trägt.

Zunächst wurde die Kupfersulfatmethode der englischen Pharmakopöe in einer etwas abgeänderten Form versucht. Diese Methode bestand darin, daß man in einen 100 ccm Maßkolben 1 g reduziertes Eisen und darauf eine kochende Lösung von 5 g Kupfersulfat in 10 ccm Wasser einfüllt. Der Kolben wird dann und wann während 15 Minuten geschüttelt, worauf abgekühlt, bis zur Marke aufgefüllt und schnell durch ein trocknes Filter in einen trocknen Kolben filtriert wird. Zu 25 ccm des Filtrats fügt man 20 ccm verd. Phosphorsäure und eingestellte Permanganatlösung bis zum Eintritt der Rosafärbung, die mindestens zwei Minuten bestehen bleiben soll. Dasselbe Eisenmuster, das einen Gehalt von 98,77 bis 99,02% Gesamteisen auswies, gab nach dieser Kupfermethode die folgenden Resultate:

92,51—94,01—93,07—92,86—92,77—92,31
93,02—94,16% Fe.

Frerichs, der mit dieser Methode Versuche anstellte und dabei das in Lösung gegangene Eisen gewichtsanalytisch bestimmte, erhielt bei einem Muster mit durchschnittlichem Gehalt von 98,7% Fe — 97,4, 98, 97,60, 98,08, 97,86% Fe mit einer größten Differenz von 1,7% gegenüber einer Differenz von 7,57% nach der Jodmethode.

Eine von Dr. Andrews-St. Louis stammende Abänderung dieser Kupfersulfatmethode wurde zur Prüfung herangezogen. Hiernach bringt man eine genau abgewogene Menge (ca. 0,56 g) Eisen in ein Becherglas von 50—75 ccm, fügt 3 g krystallisiertes Kupfersulfat, 0,5 g Natriumsulfat und 10 ccm Wasser hinzu und schwenkt von Zeit zu Zeit mäßig um. In ungefähr 10 Minuten wird das ganze metallische Eisen als Sulfat in Lösung gegangen sein. Das reduzierte Kupfer, das zuerst zu kleinen Klümpchen zusammengeballt ist, zerfällt schließlich zu einem Pulver. Nach Eintritt dieser Veränderung sollte man das Digerieren noch 30 Minuten fortsetzen, wobei die Temperatur nicht über 25° steigen darf. Wenn der von der Pharmakopöe bestimmte Feinheitsgrad nicht erreicht ist, erfordert die Auflösung natürlich längere Zeit. Selbstverständlich ist ein solches Produkt zu beanstanden. Man filtriert durch Watte in einem Trichter mit langem Rohr, dessen Ende in 50 ccm 10%iger Phosphorsäurelösung, die sich in einem kleinen Becherglas befindet, eintaucht. Das Filtrat wird dann mit Permanganat titriert. Das gleiche Mercksche Präparat, das zu den vorhergehenden Versuchen diente, gab 49,8, 72,11, 77,55 und 55,98% Fe. Bei einem Mallinckrodt'schen Eisenpräparat erhielten wir dagegen höhere Resultate, nämlich: 95,63, 95,72, 92,87%. Eine gewichtsanalytische Bestimmung des Gesamteisens ergab in dem Mallinckrodt'schen Muster 97,81%, die Jodmethode 88,31% und die zuerst erwähnte Heißkupfersulfatmethode 96,48% Fe. Bei Ausführung der von Dr. Andrews vorgeschlagenen Methode ergaben sich beträchtliche Schwierigkeiten durch die Neigung des Pulvers, sofort bei Beginn der Kupfere Ausscheidung zusammenzubacken, obwohl das Becherglas vorschriftsmäßig geschwenkt wurde. Möglicherweise bildete der KupfERNIEDERSCHLAG eine schützende Hülle, die eine völlige Auflösung des

Eisens verhinderte. Die niedrigen Resultate des Merckschen Präparats sind eine Folge seiner grobkörnigen Beschaffenheit, indem die größeren Teilchen sich der Auflösung entziehen.

Die folgenden Zahlen wurden erhalten von Präparaten unserer bedeutenderen Fabriken.

Merck.		
CuSO ₄ -Methode (heiß)	Jodmethode	Gewichtsanalytisch. Gesamt Fe
93,33%	88,14%	99,15%
94,17%	87,93%	98,96%
Mallinckrodt, direkt bezogen.		
95,69%	85,53%	97,61%
94,32%	86,71%	97,78%
Mallinckrodt, Handelsprodukt.		
96,20%	88,31%	97,81%
—	86,25%	97,95%
P. W. Rosengarten Co., direkt bezogen.		
92,29%	84,44%	98,50%
93,68%	81,95%	98,27%
P. W. Rosengarten Co., Handelsprodukt.		
92,36%	86,36%	98,16%
93,49%	82,15%	98,33%

Bei Ausführung der Bestimmung des reduzierten Eisens durch oben geschilderte Behandlung mit heißer Kupfersulfatlösung wurde die Möglichkeit, daß das Ferrosulfat während der Reaktion und folgenden Behandlung bis zur Titration Oxydation erleidet, in Erwägung gezogen, wie man aus folgenden Versuchen ersehen kann. Der Endpunkt der Titration ist wegen der Färbung der Flüssigkeit nicht sehr scharf, woraus sich die unbedeutenden Differenzen in den Analysen desselben Musters erklären.

Es muß betont werden, daß man unter den gewöhnlichen Bedingungen etwas zu wenig Eisen findet, und daß man völlig genaue Resultate nur erhalten kann, wenn man unter Ausschluß der Luft arbeitet. In Anbetracht der Umständlichkeit, die damit verbunden ist, darf indessen die geringfügige Differenz vernachlässigt werden. Diese bewegte sich bei dem Merckschen Präparat zwischen 0,88 bis 1,24% (maßanalytisch) und 0,16 bis 1,52% (gewichtsanalytisch), bei dem Mallinckrodt'schen Muster zwischen 1,12 bis 2,28 und 0,63 bis 0,88%.

Merck.

Eisen, reduziert:

0,6795 g	25 ccm von den 100 ccm Filtrat
	erforderten 28,35 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO ₄
	= 0,1574 g Fe = 92,68%
	25 ccm Filtrat, gewichtsanalytisch
	bestimmt = 0,1616 g Fe = 95,12%
	Differenz: 2,44%
1,0003 g	25 ccm Filtrat erforderten 41,60 ccm
	$\frac{1}{10}$ -n. KMnO ₄ = 0,2309 g Fe = 92,32%
	25 ccm Filtrat, gewichtsanalytisch
	bestimmt = 0,2352 g Fe = 94,44%
	Differenz: 2,12%

Die Operation wurde in einer Kohlen-
säureatmosphäre ausgeführt.

0,9823 g 25 ccm Filtrat erforderten 41,4 ccm
 $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 = 0,2297 g Fe = 93,56%
25 ccm Filtrat, gewichtsanalytisch
bestimmt = 0,2332 g Fe = 94,98%
Differenz: 1,40%

Mallinckrodt.

Eisen, reduziert:

0,8030 g 25 ccm (von 100 ccm) Filtrat er-
forderten 34,9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4
= 0,1937 g Fe = 96,48%
25 ccm Filtrat, gewichtsanalytisch
bestimmt = 0,1959 g Fe = 97,62%
Differenz: 1,14%

1,0840 g 25 ccm Filtrat erforderten
46,55 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4
= 0,2583 g Fe = 95,32%
25 ccm Filtrat, gewichtsanalytisch
bestimmt = 0,2630 g Fe = 97,04%
Differenz: 1,72%

Die Operation wurde in einer Kohlen-
säureatmosphäre ausgeführt.

0,9735 g 25 ccm Filtrat erforderten 42,8 ccm
 $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 = 0,2376 g Fe = 97,60%
25 ccm Filtrat, gewichtsanalytisch

bestimmt = 0,2383 g Fe = 97,92%
Differenz: 0,32%

Gemäß dem Vorschlag des Chefchemikers von
den Edgar Thomson Steel Works,
Pittsburg, machten wir mit deren Citronensäure-
methode einen Versuch. Ein Vergleich dieser Re-
sultate mit der nach den andern Methoden er-
haltenen findet man in folgender Tabelle. Hier
sei nur bemerkt, daß der nach diesem Verfahren
gefundene Prozentgehalt an metallischem Eisen
(97,62 und 97,69%) den Werten der Heißkupfer-
sulfatmethode in Kohlensäureatmosphäre sehr nahe
kommt.

Oxyde in Stahl.

„Citronensäuremethode“.

„Man gießt 170 ccm einer nahezu gesättigten
Lösung von Kalium-Kupferchlorid und 5 g Citro-
nensäure in einen Erlenmeyerkolben, fügt 3 g von
dem Muster hinzu und schüttelt bis zur Auflösung,
wobei die Temperatur nicht über 60° F. steigen
darf. Dann gibt man den Rückstand auf ein Filter
von 11 cm Durchmesser und wäscht mit kaltem
Wasser und mit etwas Citronensäure auf Kupfer
aus. Dann wäscht man gut mit heißem Wasser nach,
verascht und wägt als Eisenoxyd.“

Der Rückstand enthält Eisenoxyd sowie
Kieselerde.

	Jodo- metrisch U. S. P.	CuSO_4 heiß	CuSO_4 Andrews	Citronen- säure, Cu	CuSO_4 gewichts- analytisch	Gesamt- eisen gewichts- analytisch
Merck, Marktware	95,44	92,57	49,80	—	—	98,77
	88,77	94,01	72,11	—	—	99,02
	90,32	93,04	77,55	—	—	—
	89,41	92,86	55,98	—	—	—
	89,05	92,77	—	—	—	—
	87,87	92,31	—	—	—	—
	89,89	93,02	—	—	—	—
	87,87	94,16	—	—	—	—
	89,52	92,68	—	—	95,12	—
	88,07	92,32	—	—	94,44	—
	—	*93,56	—	—	*94,96	—
Merck, direkt bezogen	88,14	93,33	—	—	—	99,15
	87,93	94,17	—	—	—	98,96
Mallinckrodt, Marktware	88,31	96,20	95,63	97,62	97,62	97,81
	86,25	96,48	95,72	(2,38	97,04	97,95
	87,99	95,32	92,87	Rückstand	*97,92	—
	—	*97,60	—	(2,31	—	—
				Rückstand		
Mallinckrodt, direkt bezogen	85,53	95,69	—	—	—	97,61
	86,71	94,32	—	—	—	97,78
Rosengarten, Marktware	86,36	92,36	—	—	—	98,16
	82,15	93,49	—	—	—	98,33
Rosengarten, direkt bezogen	84,44	92,29	—	—	—	98,50
	81,95	93,68	—	—	—	98,27

* In Kohlensäureatmosphäre ausgeführt.

Die Sulfidprobe.

Auf Grund allgemeiner Klagen über Schwer-
ausführbarkeit unserer Sulfidprobe wurde die
offizielle Methode dahin abgeändert, daß das übliche

Probierrohr durch ein Kölbchen von 75 ccm Inhalt
ersetzt wurde. Seitdem wurde wiederholt beob-
achtet, daß Präparate unserer Fabriken die ab-
geänderte Probe nicht bestanden. Wenn die Probe

gleichzeitig bei verschiedenen Mustern, wie sie auf dem Markte angetroffen werden, angestellt wird, erkennt man deutlich den Grund für die falschen Resultate in der so sehr verschiedenen Intensität, mit der die Reaktion und folgende Gasentwicklung erfolgt. Bei einigen Mustern geht die Wasserstoffentwicklung mit großer Schnelligkeit vor sich, so daß die völlige Lösung des Eisens in wenig Minuten erfolgt. Die natürliche Folge ist, daß die Bräunung des Reagenspapiers in $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute stattfindet. Bei anderen verläuft die Reaktion sehr langsam und das Reagenspapier färbt sich in 10 bis 15 Minuten, obgleich das Eisensulfid in sämtlichen Mustern in ziemlich gleichem Verhältnis vorhanden ist. Diejenigen Muster, in denen das Eisen sich in sehr feiner Verteilung befindet, können unserer Probe infolge der intensiven Reaktion und massenhaften Gasentwicklung nicht standhalten, während die gröberen Formen mit ihrem Gehalt an (medizinisch wertlosem) passivem Eisen, leicht den Anforderungen der Probe entsprechen. Diese Schwierigkeit könnte ja zum Teil durch Hinzufügen von Platinchlorid oder einem Stück Zinkschwamm beseitigt werden. Gegenüber einer solchen Maßnahme ist aber der Einwurf berechtigt, woran dann der Analytiker erkennen soll, ob der Beschleuniger zugefügt werden muß oder nicht. Würde dieser zu einem Muster hinzugefügt, das ohnehin leicht mit Säure reagiert, so würden die Absichten der Probe vereitelt werden. In der Tat dürften die Ansichten über den Grad der Intensität, mit der eine Reaktion verläuft, sehr verschieden sein.

Privatbeamtenversicherung und die privaten Lebensversicherungsanstalten.

(Eingeg. 17.4. 1909.)

Je mehr der Kleinbetrieb durch den Großbetrieb verdrängt wird, um so mehr verringert sich auch die Zahl jener in bürgerlichen Berufen tätigen Personen, die Aussicht haben, zu einer selbständigen Existenz zu gelangen. Die meisten sind vielmehr zeitlebens genötigt, im Dienste von Einzelunternehmen oder Gesellschaften gegen festes Gehalt den Lebensunterhalt zu gewinnen. Diese bilden eine sich fortwährend vergrößernde Gruppe des gebildeten Mittelstandes, die gewissermaßen ein Mitglied zwischen den unabhängigen Industriellen und Kaufleuten und der staatlichen und kommunalen Beamtenschaft ist.

Seit einer Reihe von Jahren macht sich nun in den Kreisen dieses neuen Mittelstandes, der von seinen Mitgliedern selbst gern der Stand der Privatbeamten genannt wird, das Bestreben geltend, in gleicher Weise wie die Staatsbeamten Garantien für die Versorgung der Familie und des eigenen Alters zu erlangen.

Für die niedrigeren Gehaltsklassen ist eine Altersversorgung dadurch erreicht, daß sie bis zu einem Gehalte von 2000 M dem Zwange der staatlichen Invaliditäts- und Altersversicherung unterliegen und bis zu einem Einkommen von 3000 M ihnen dieselbe als Selbstversicherung freigestellt

ist. Außerdem ist in den nächsten Jahren für dieselben Klassen noch eine staatliche Witwen- und Waisenversicherung zu erwarten.

Eine Alters- und Hinterbliebenenversorgung für die höheren Gehaltsklassen ist auf zweierlei Art möglich. Entweder wird für sie eine staatliche Zwangsversicherung als Ergänzung oder Ausbau der bereits für die niederen Gehaltsklassen bestehenden Invaliditäts- und Altersversicherung eingeführt, oder es bleibt dem einzelnen überlassen, sich mit oder ohne Beihilfe seines Arbeitgebers eine Versorgung durch eine Versicherung bei einer Privatanstalt zu verschaffen.

Die Regierung hat in zwei Denkschriften zu dem Plane einer staatlichen Zwangsversicherung Stellung genommen. Sie lehnt es von vornherein ab, irgendwelchen Reichszuschuß zu gewähren, während das Reich zu jeder Alters- und Invalidenrente bisher jährlich 50 M beisteuerte. Dadurch fallen die Kosten der ganzen Versicherung den Privatbeamten selbst und ihren Arbeitgebern zur Last. Die Höhe der Leistungen des Versicherten soll sich nach dem Gehalte desselben und die Gegenleistung der Versicherung nach den bis zum Versicherungsfalle eingezahlten Beiträgen richten.

Diese Gegenleistung wird jedoch dadurch beschränkt, daß eine Karenzzeit von 10 Jahren vorgesehen ist. In dieser Zeit sind zwar Beiträge von den Versicherten zu zahlen, die Versicherungskasse selbst dagegen ist während dieser Zeit zu keinen oder doch nur ganz geringen Gegenleistungen verpflichtet.

Diese 10 Jahre Karenz bedeuten ebenso viele Jahre, in denen der Versicherte jeden Schutz durch die Versicherung entbehren muß. Bei einer großen Anzahl von Privatbeamten, vor allen Dingen bei den akademisch gebildeten, fällt nun gerade in diese Zeit die Gründung einer Familie. Ein plötzlicher Todesfall wird deshalb trotz staatlicher Versicherung Frau und Kinder in Not versetzen.

Aus diesem Grunde können die Privatbeamten, auch wenn die staatliche Pensionsversicherung zustande kommen würde, des Schutzes, der durch eine Versicherung bei einer Privatgesellschaft gewährleistet wird, nicht entbehren.

Es steht jedoch noch keineswegs fest, wann und ob überhaupt die staatliche Pensionsversicherung der Privatbeamten eingeführt werden kann. Vielmehr mehren sich schon bedenklich die Stimmen derjenigen, welche der Meinung sind, daß es den Angestellten und ihren Arbeitgebern überlassen bleiben sollte, selbst zu bestimmen, auf welche Weise am besten für ihre Zukunft gesorgt werden kann, da sie ja die Kosten für die Versicherung auf jeden Fall vollständig selbst tragen müssen. Daß aber für eine derartige Versorgung in erster Linie Privatversicherungsgesellschaften wegen ihrer größeren Billigkeit in Betracht kommen können, ist wohl ohne weiteres klar.

Die führenden, industriellen Bank- und Handelsinstitute haben nun schon längst erkannt, daß es in ihrem eigenen wohl verstandenen Interesse liegt, ihre mit den Eigenheiten des Betriebes vertrauten Angestellten dadurch an sich zu fesseln, daß sie ihnen die Sorge für ihre und ihrer Angehörigen Zukunft abnehmen. Deshalb ist trotz der in Aussicht gestellten staatlichen Versicherung die