

obwohl von verschiedenen Seiten die ernstesten Bedenken geäußert, und Explosionen als unvermeidlich in Aussicht gestellt wurden. Aber die Schwierigkeiten sind überwunden und sehr gute Erfolge erzielt worden. Man nimmt stehende oder liegende Kammern und eine Spannung bis etwa 50 000 Volt. Nach den Erfahrungen, die man bisher gemacht hat, kommt es vor allem darauf an, daß der Taupunkt der Brüden nicht unterschritten wird, also keine Kondensation seines Wassergehaltes eintritt. Andernfalls entwickeln sich Nebel, die Brüden werden leitend und dadurch zu hoher Stromaufnahme befähigt, die sich bis zu Funkenbildung, Überschlügen und Staubentzündung steigern kann. Man hat deshalb jede Abkühlung zu vermeiden und dafür zu sorgen, daß die Anlage nur bei ungesättigten Brüden unter Spannung bleibt. Um Kondensation zu verhüten, darf man bei Wiederaufnahme des Betriebes die abgekühlte Apparatur erst dann unter Strom setzen, nachdem sie gründlich durchgewärmt ist. Besonders wichtig für den Reinigungsgrad ist auch hier, wie bei allen anderen Anlagen, die Gasgeschwindigkeit. Bei einer rheinischen Brikettfabrik betrug diese nur 0,5 m/Sekunde, höchstens 0,8 m/Sekunde, und da hat man eine praktisch-vollkommene Entstaubung erhalten. Ferner sei noch angeführt, daß bei einer anderen Grube die Gasgeschwindigkeit zunächst 2,6 m in der Sekunde betrug. Die Reinigung war nicht gut. Nachdem man jedoch auf 1 m pro Sekunde heruntergegangen war, war der Erfolg überraschend. Der Stromverbrauch der elektrischen Gasreinigung einer Brikettfabrik, die 650 t Briketts herstellt, beträgt 15 KW, wohingegen die frühere alte Zentrifugalentstaubung 150 KW benötigte. Stündlich zu reinigen sind 20 000 cbm. Sehr gut hat sich der elektrisch abgeschiedene Staub für Kohlenstaubfeuerung geeignet, denn das Zurückgeben des Staubes zu den Brikettpressen ist meist nur ein Notbehelf, der unter Umständen eine Verschlechterung der Briketts oder teilweises Herunführen des Staubes im Kreise bedingt.

Ebenso wie in Brikettfabriken, sind zahlreiche Versuche zur Reinigung der Hochofengase mittels Elektrizität unternommen worden, um die Herstellung von einwandfreiem Maschinengas mit einem Staubgehalt unter 0,02 g/cbm zu verbilligen. Jedoch erfordert die praktische Durchführung der Gichtgasreinigung auf elektrischem Wege noch viel Arbeit. Besonders sind noch eine Menge konstruktiver Fragen zu lösen. Auch in Amerika ist dieses noch nicht restlos gelungen. Nach Literaturangaben sollen bisher drei größere Anlagen zur elektrischen Reinigung von Hochofengichtgas in Betrieb sein, die man aber anscheinend nur zur Abscheidung des größten Teiles des dem Gas beigemengten Staubes ausgebaut hat, denn das Gas soll nach Verlassen der Apparatur noch 0,2–0,3 g Staub im Kubikmeter enthalten.

Bedeutend mehr wie in den Eisenhütten ist die elektrische Gasreinigung in den Metallhütten eingeführt worden. Man hat hier, wo es sich um Wiedergewinnung des sehr wertvollen Staubes handelt, sehr gute Ergebnisse erzielt.

Mit vorgenannten Betrieben ist die Anwendungsmöglichkeit der elektrischen Gasreinigung keineswegs erschöpft, und es ist mit Sicherheit zu erwarten, daß sich das elektrische Gasreinigungsverfahren auch auf anderen Gebieten Eingang schaffen wird. So wird auch hier der Elektrizität eine wichtige Aufgabe zufallen, und das elektrische Gasreinigungsverfahren wird erheblich dazu beitragen, Menschen, Tiere und Pflanzen von der lästigen Staubplage zu befreien, um damit gleichzeitig wertvolle Materialien zurückzugewinnen, die bisher noch zum größten Teil unausgenutzt in den Abgasen verloren gingen.

Dreher, Versuche an einer elektrischen Gasreinigung beim Hochofenwerk Lübeck. „Stahl und Eisen“, 1924, Nr. 30.

L. Plass, Elektrische Entstaubung und Gasreinigung. „Metall und Erz“, 1921, Nr. 21.

Körting, Staubabscheidung aus Gasen durch Elektrizität VDI. Band 66, Nr. 28/29.

Franke, Elektrische Bräsenentstaubung. „Braunkohle“, 1925, Heft 40.

Hahn, Elektrofilter - Gasreinigung, Siemenszeitschrift, Januar 1924. [A. 47.]

Einfluß des Adsorbendums auf das Adsorptionsvermögen von Adsorbentien und Prüfung des Adsorptionsvermögens.

Vorgetragen in der Fachgruppe für med.-pharmaz. Chemie auf der Hauptversammlung in Rostock

von TH. SABALITSCHKA; nach Versuchen mit W. ERDMANN.

(Eingeg. 28./3. 1925.)

Wohl seit Jahrhunderten bedient man sich in den Apothekenlaboratorien der Adsorption zur Klärung von Flüssigkeiten, mitunter auch zur Beseitigung von Farb-, Geschmacks- oder Geruchsstoffen aus Flüssigkeiten, indem man die Flüssigkeiten mit Ton, Kohle, unlöslichen Carbonaten u. dgl. behandelt. Daß es sich bei der Aufnahme der aus den Flüssigkeiten zu entfernenden Substanzen durch die Kohle oder den Ton nicht um eine chemische Bindung, sondern meist um einen Vorgang handelt, den man heute als Adsorption oder besser als Adsorption bezeichnet, war aus dem ganzen Verhalten der zu adsorbierenden Substanzen und der adsorbierenden Stoffe zueinander längst erkannt. In anderen Fällen war die Adsorption nicht immer so offensichtlich. So bedient man sich in der Pharmazie seit längerem des Eisenhydroxydes als Antidotum arsenici, das früher von größerer Bedeutung war als heute, wo der moderne Gift- oder Selbstmörder lieber das Leuchtgas, das Lysol, die Blausäure u. a. gebraucht. Früher führte man die entgiftende Wirkung des Eisenhydroxydes gegenüber der arsenigen Säure auf die Entstehung eines „unlöslichen“ basischen Ferriarsenites zurück, während sie nach W. Biltz¹⁾ auf der Adsorption der arsenigen Säure durch das Kolloid Eisenhydroxyd beruht. Die vorher kaum verständliche Erfahrung, daß nur frisch gefälltes Eisenhydroxyd als Antidot wirksam ist, die auch dazu veranlaßte, bei Vergiftungen durch Arsenik das Eisenhydroxyd aus einer zu diesem Zwecke in den Apotheken vorrätig zu haltenden Ferrisulfatlösung durch Magnesiumoxyd frisch zu fällen, fand damit eine Erklärung. Nur das frischgefällte Eisenhydroxyd ist genügend fein verteilt, hat somit eine genügend große Oberfläche, daß es die arsenige Säure genügend adsorbieren kann, wie Lockemann²⁾ dartat. Den Untersuchungen von Bechhold³⁾, J. Traube⁴⁾, W. Schoeller und A. Heck⁵⁾ verdanken wir die Erkenntnis der großen Bedeutung der Adsorption bei der Wirkung der Narkotica und der Desinfektionsmittel. Keeser⁶⁾ wies auf die Beziehung der Adsorption zur pharmakologischen Wirkung der Arzneimittel hin und bestätigte sie durch Versuche an Tieren und Menschen. Bei der Herstellung

¹⁾ B. 37, 3138 [1904]. Koll.-Z. 26, 179 [1920].

²⁾ Koll.-Z. 8, 273 [1911]. Z. f. phys. Ch. 83, 735 [1913].

³⁾ Koll.-Z. 5, 22 [1909].

⁴⁾ Bioch. Z. 98, 177, 197 [1919]. Pflüg., Arch. d. ges. Physiol. 176, 70 [1919].

⁵⁾ Bioch. Z. 140, 28 [1923].

⁶⁾ Ber. d. dtsh. pharmaz. Ges. 33, 114 [1923].

pharmazeutischer Präparate aus Drogen gilt es, die Adsorption der wirksamen Inhaltsstoffe durch die Droge oder das Drogenpulver zu überwinden, und kann diese Adsorption sich unangenehm bemerkbar machen; so zeigte C. Mannich⁷⁾, daß das Pulver der Digitalisblätter gerade die Digitalisglukoside stark adsorbiert, während Palme und Winberg⁸⁾ Adsorptionswirkungen alkaloidhaltiger Drogen auf Alkaloide feststellten. Die Adsorption von Alkaloiden durch Drogenpulver kann die Wirkung der Alkaloide bei der gemeinsamen Verabfolgung mit Drogenpulver vollkommen aufheben. Als Wasicky⁹⁾ Ratten 0,06 g Morphin in Pillenform verabfolgte, gingen die Ratten zugrunde, wenn die Pillen mit grobem Süßholzwurzpulver bereitet waren; die Ratten blieben aber am Leben, wenn die Pillen aus sehr feinem Malvenpulver bereitet waren. Selbst beim Filtrieren von Drogenauszügen, schwachen Alkaloidlösungen u. dgl. können sich Adsorptionserscheinungen bemerkbar machen. Wasicky beobachtete bei Filtration kleiner Mengen wässriger Digitalisextrakte eine Konzentrationsänderung der wirksamen Substanzen. Als Adsorption im weiteren Sinne kann man auch das Aufsaugen des aus Wunden fließenden Blutes oder Sekretes durch Wundpulver oder geeignete Verbandmittel ansehen, von denen bei der Wundbehandlung im Laufe der Zeiten benutzt wurden Spinngewebe, Farnkrautwolle, Lappen, Charpie, Verbandwatte, Verbandmull, Zellstoff¹⁰⁾. So spielt die Adsorption in der Medizin und in der Pharmazie eine größere Rolle, als man wohl meist annimmt, und sicher werden kommende Forschungen noch weitere Beiträge zur Beziehung zwischen der Adsorption und der Medizin und Pharmazie bringen.

Vielleicht ist auf diese Weise auch wenigstens eine teilweise Erklärung der Beobachtungen in der Chemotherapie möglich; eine solche wäre ja sehr erwünscht, da wir nach den Ausführungen von Giemsa, Heymann, von Bockmühl und Thoms auf der Rostocker Hauptversammlung von einer befriedigenden Erklärung dieser Beobachtungen noch weit entfernt sind.

Dank den Anregungen von Wiechowski¹¹⁾, O. Adler¹²⁾, J. Stumpf¹³⁾ und Starkenstein¹⁴⁾ bedient sich die Therapie in der Neuzeit immer mehr bewußt der Adsorption, indem sie stark adsorbierende Pulver in oder an den menschlichen oder tierischen Körper bringt, um durch diese Pulver z. B. Bakterien oder deren giftige Stoffwechselprodukte und andere Gifte zu adsorbieren und so den Körper der Einwirkung der letzteren zu entziehen. Als solche adsorbierende Pulver finden Verwendung Bolus, Tierkohle, besonders hergestellte Pflanzenkohle u. dgl. Da nun die Wirkung dieser Mittel von ihrer Adsorptionskraft abhängt, so war natürlich eine Methode zur Bestimmung des Adsorptionsvermögens erwünscht; eine derartige Methode gab im Jahre 1914 Wiechowski¹⁵⁾. Schon in der zweiten Auflage von E. Mercks „Prüfung der chemischen

Reagenzien auf Reinheit“ vom Jahre 1912 war bei Tierkohle eine Prüfung des Entfärbungsvermögens mit Hilfe von Bismarckbraun vorgeschrieben. Sie lautet: „40 ccm einer Lösung von 0,2 g Bismarckbraun in 100 ccm Wasser werden mit 0,1 g Tierkohle unter Verwendung eines Rückflußkühlers 10 Minuten lang gekocht und filtriert; das Filtrat muß farblos sein.“ Wiechowski fordert, daß 0,1 g feingesiebte, bei 120° getrocknete Kohle mindestens 20 ccm einer 0,15%igen wässrigen Lösung von Methylenblau-Chlorhydrat medicinale (Merck) beim Schütteln innerhalb einer Minute vollständig entfärbe, und daß bei Verabfolgung einer Aufschüttelung von 3,0 g Kohle in 65 ccm der obigen Methylenblaulösung der innerhalb der nächsten 24 Stunden ausgeschiedene Harn keine Grünfärbung zeigt. Die Methylenblaumethode Wiechowskis wurde vom damaligen österreichischen Ministerium des Innern offiziell eingeführt und auch von E. Merck¹⁶⁾ zur Prüfung der von ihm hergestellten Carbo animalis (Merck) im Jahre 1915 übernommen. Neuerdings verlangt E. Merck in einer vor kurzem erschienenen Mitteilung¹⁷⁾ über die Bestimmung des Adsorptionsvermögens von Carbo medicinale, daß 0,1 g Kohle 35 ccm der Methylenblaulösung entfärbe, allerdings beim Schütteln während 5 Minuten. Eine ähnliche Methode gab Rapp¹⁸⁾ für Bolus an. Er setzt 100 ccm einer 0,1%igen Lösung von Methylenblau so lange je 2,5 g des Bolus zu, bis die Lösung nach 1 Minute langem Schütteln und Absitzenlassen farblos ist. Rapp machte bei seinen Untersuchungen die bemerkenswerte Beobachtung, daß das nach dieser Methode bestimmte Adsorptionsvermögen des Tones bei längerem Erhitzen oder Glühen abnimmt, was bei der Sterilisation des Bolus durch Hitze zu beachten ist, und gab noch eine Methode zur Ermittlung des Imbibitionsvermögens des Tones an.

Während die erste Methode von Wiechowski nur erkennen läßt, ob die Adsorptionskraft des untersuchten Adsorbens gegenüber Methylenblau ein verlangtes Mindestmaß erreicht, gestattet das Verfahren von Rapp einen ungefähren Vergleich des Adsorptionsvermögens verschiedener Adsorbentien gegenüber Methylenblau. Man kann aber das Adsorptionsvermögen der Adsorbentien noch genauer ermitteln, indem man gleiche Mengen der Adsorbentien auf bestimmte Mengen überschüssige Methylenblaulösung bekannter Konzentration einwirken läßt und nachträglich colorimetrisch den Anteil des nicht adsorbierten Methylenblaus ermittelt. Aus den in der Lösung noch vorhandenen Methylenblaumengen kann man auf die adsorbierten Mengen schließen und somit auf das Adsorptionsvermögen der Adsorbentien. Die colorimetrische Bestimmung kann man umgehen, wenn man sich eines von mir gemeinsam mit W. Erdmann ausgearbeiteten jodometrischen Verfahrens zur Titration von Methylenblau bedient, über das wir noch berichten werden. Abraten möchten wir aber von der titrimetrischen Bestimmung des Methylenblaus nach Knecht¹⁹⁾ mit Titanchlorid, die soeben E. Merck²⁰⁾ empfiehlt; nach unseren Versuchen erscheint uns dieses Verfahren hier nicht zweckmäßig.

G. Joachimglu²¹⁾ ermittelt das Adsorptionsvermögen von Adsorbentien mit Jod, indem er die Adsorbentien auf überschüssige $\frac{1}{10}$ n.-Jodlösung einwirken

7) Ber. d. dtsch. pharmaz. Ges. 29, 206 [1919].

8) Arch. d. Pharm. 254, 537 [1916]; 256, 223 [1918].

9) Pharm. Monatshefte 2, 3 [1921].

10) Nach Kunz-Krause: Pharmaz. Nachrichten 1, 56 [1924].

11) Verh. d. dtsch. Kongr. f. innere Med. in Wiesbaden 1914, 329. Fortschr. d. Medizin 1910, 400.

12) Verh. d. dtsch. Kongr. f. innere Med. in Wiesbaden 1914, 332. Wiener klin. Wochenschr. 1912, 788.

13) Münch. Med. Wochenschr. 61, 2050 [1914].

14) Münch. Med. Wochenschr. 62, 27 [1915].

15) Pharmaz. Z. 59, 947 [1914]. Pharm. Post 47, 829, 949 [1914]. Münch. Med. Wochenschr. 62, 103 [1915]. Pharm. Z. 60, 147 [1915].

16) Pharm. Z. 60, 445 [1915].

17) Pharm. Z. 69, 523 [1924].

18) Pharm. Z. 61, 355 [1916].

19) Journ. of the Soc. of Dyers and Colourists 21, C. C. 1905, I. 777.

20) Pharm. Z. 69, 523 [1924].

21) Bioch. Z. 77, 1 [1916]. Apoth.-Ztg. 31, 548 [1916].

läßt und hierauf den Anteil des nicht adsorbierten Jodes durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n.-Natriumthiosulfatlösung feststellt. 0,2 g genau abgewogene Kohle werden mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Jodlösung 30 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur in einer 100 ccm fassenden weithalsigen Flasche mit gut schließendem Glasstopfen geschüttelt. Nach dem Schütteln kommt der ganze Inhalt der Flasche in ein Zentrifugenrohr und wird 10 Minuten lang zentrifugiert. Man entnimmt, nachdem man sich überzeugt hat, daß keine Kohlepartikelchen in der Flüssigkeit herumschwimmen, 25 ccm aus der Flüssigkeit und titriert das Jod mit $\frac{1}{10}$ n.-Natriumthiosulfatlösung. Joachimoglu fordert, daß 0,1 g Kohle mindestens die in 10 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Jodlösung enthaltene Jodmenge adsorbiert. Joachimoglu hält auch das Trocknen der Kohle vor der Prüfung ihres Adsorptionsvermögens für unzweckmäßig, da die Kohle beim Trocknen ihre molekulare Beschaffenheit ändern kann und man ja vor der therapeutischen Verwendung die Kohle nicht trocknet; der Wassergehalt der Kohlen ist aber sehr verschieden. Da $\frac{1}{10}$ n.-Jodlösung und $\frac{1}{10}$ n.-Natriumthiosulfatlösung in den Apotheken vorhanden sind, erschien das Verfahren von G. Joachimoglu zur Ermittlung des Adsorptionsvermögens von Adsorbentien im pharmazeutischen Laboratorium besonders geeignet, wenn man von den Kosten absieht. Es sei erwähnt, daß J. M. Kolthoff²²⁾ zur Wertbestimmung von Kohle Sublimat, Quecksilbercyanid oder Phenol empfahl, E. Merck²³⁾ Sublimat.

In der Abteilung „Pharmakologie“ der Naturforscherversammlung zu Leipzig 1922 berichtete dann Joachimoglu²⁴⁾ von Versuchen über Adsorptions- und Entgiftungsvermögen einiger Kohlen. Das Adsorptionsvermögen der Kohlen ermittelte Joachimoglu nach seiner Jodmethode, das Entgiftungsvermögen durch Versuche mit Strychninnitrat im Magen-Darmkanal des Hundes. Es wurden 10 verschiedene Kohlesorten zu den Versuchen benutzt, und zwar Tierkohle, Knochenkohle und Holzkohle. Das Entgiftungs- und Adsorptionsvermögen ging zwar im allgemeinen parallel, zeigte aber auch erhebliche Abweichungen. Die am stärksten entgiftende Kohle (Knochenkohle Kahlbaum) adsorbierte nur die Hälfte der Jodmenge, welche die am stärksten adsorbierende Carbo animalis „Oranje“ aufnahm.

Joachimoglu schloß aus seinen Versuchen, daß die Messung des Adsorptionsvermögens in vitro nicht berechtigt, Rückschlüsse auf den therapeutischen Effekt der Kohle zu ziehen, und empfahl, die in der Therapie benutzten Kohlen auch bezüglich ihres Entgiftungsvermögens am Tier gegenüber Strychninnitrat zu prüfen. Es soll 0,1 g Kohle die Giftwirkung von 0,01 g Strychninnitrat im Tierkörper aufheben. Joachimoglu führt die Verschiedenheit der Wirkung der verschiedenen Kohlen einerseits gegenüber Jod in vitro, andererseits gegenüber Strychnin in vivo, auf das verschiedene Versuchsmilieus zurück, nämlich auf das Reagenzglas und den Hundekörper.

Man kann nun aber nach den Versuchen von Sachs und Michaelis²⁵⁾, Michaelis und Rona²⁶⁾, Freundlich und Poser²⁷⁾, Umetsu²⁸⁾ er-

warten, daß auch bei Versuchen in vitro Verschiedenheiten in der Reihenfolge der Adsorbentien gegenüber den doch ziemlich verschiedenen Adsorbenden Jod und Strychnin bestehen, obwohl F. Horst²⁹⁾ solche nicht beobachten konnte. Die Untersuchungen der genannten Forscher zeigen nämlich, daß das Adsorptionsvermögen von Adsorbentien gegenüber elektroindifferenten, oberflächenaktiven Stoffen, wie Aceton, Zucker u. dgl. ein wesentlich anderes sein kann, als gegen Elektrolyte. Für letztere ergibt sich die Adsorption aus der Adsorbierbarkeit des Anions und des Kations. Den Adsorbentien kann in gewissem Grade der Charakter einer Säure oder Base zukommen; ein Adsorbens von saurem Charakter, ein Acidoid, adsorbiert basische Stoffe besser als saure, ein Adsorbens von basischem Charakter, ein Basoid, adsorbiert besser saure Stoffe. Auch amphotere Adsorbentien gibt es, die Ampholytoide, zu denen die Blutkohle zählt. Je nach der Reaktion der Lösung kann Blutkohle positive oder negative Ladung haben. Blutkohle als Ampholytoid adsorbiert saure und basische Stoffe fast gleich gut, während Zuckerkohle als Acidoid nur basische, aber nicht saure Farbstoffe adsorbiert. Keeser³⁰⁾ stellte fest, daß die Blutkohle das negative Salicyl- oder Jodion um so stärker adsorbiert, je größer die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung ist, und das Chininkation um so stärker, je kleiner die Wasserstoffionenkonzentration ist. Darin sehe ich auch eine Erklärung der von Joachimoglu³¹⁾ gemachten Beobachtung, daß Blutkohle zwar im Reagenzglas Jod bindet, aber im Magendarmkanal größtenteils oder vollkommen abgibt, während sie Methylenblau und Strychnin auch im Magendarmkanal festhält. Die Adsorption der elektroindifferenten Adsorbenda ist von der Ladung des Adsorbens und der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung unabhängig. Gegenüber letzterem hat Blutkohle das höchste Adsorptionsvermögen, während andere sonst im Rufe guter Adsorbentien stehende Pulver, wie Kaolin und Eisenhydroxyd, oberflächenaktive Nichteinktrolyte kaum adsorbieren. So fanden L. Michaelis und P. Rona³²⁾ beispielsweise, daß 1 g Tierkohle so viel Methylenblau adsorbiert, wie 50 g Talk und 12 g Kaolin, dagegen so viel Heptyl- und Octylalkohol, wie 500 g Talk und viele Kilogramme Kaolin.

Aus diesen Tatsachen läßt sich folgern, daß die Reihenfolge der Größe des Adsorptionsvermögens verschiedener Adsorbentien, gemessen an einem beliebigen Adsorbendum, keineswegs dieselbe bleiben muß, wenn man die Adsorptionskraft der Adsorbentien mit einem anderen Adsorbendum mißt. Die Adsorptionskraft ist nicht nur abhängig vom Adsorbendum, sondern auch vom Adsorbendum. Die Adsorptionskraft eines Adsorbens kann sehr verschieden sein gegenüber einer Säure, einer Base oder einem Nichteinktrolyten. Dies zeigen deutlich Untersuchungen, die ich gemeinsam mit W. Erdmann ausführte. Wir ermittelten die Adsorptionskraft von Kieselgur, Lindenkohle, Buchenkohle, gepulverter und gekörnter Knochenkohle, Bariumsulfat, Schwammkohle und Tierkohle gegenüber den Adsorbenda: Bariumchlorid, Eisenchlorid, basisches Aluminiumacetat, Kaliumhydroxyd, Chlorwasserstoff, Oxalsäure, Essigsäure, Sulfosalicylsäure, Nikotin, Methylenblau, Tannin, Jod und Aceton. Wir benutzten je 0,1–0,2 g der Adsorbentien und 1–2%ige Lösungen der Adsorbenda. Eisenchlorid und Aluminiumacetat wurden in wesentlich stärkerer,

²²⁾ Pharm. Weekbl. 58, 630 [1921]. C. C. 1921, IV 214.

²³⁾ Pharm. Z. 69, 523 [1924].

²⁴⁾ Z. ang. Ch. 35, 602 [1922]. Bioch. Z. 134, 493 [1923].

²⁵⁾ Koll.-Z. 9, 275 [1911]. Z. f. Elektroch. 17, 1, 917 [1911].

²⁶⁾ Bioch. Z. 15, 196 [1909]. 16, 489 [1909]. 94, 225, 240. 97, 57, 85 [1919]. 102, 268. 103, 19 [1920]. Koll.-Z. 25, 225 [1919].

²⁷⁾ Koll.-Z. Beihefte 6, 297 [1914].

²⁸⁾ Bioch. Z. 135, 476 [1923].

²⁹⁾ Bioch. Z. 113, 99 [1921].

³⁰⁾ Bioch. Z. 138, 176 [1923].

³¹⁾ Bioch. Z. 77, 1 [1916].

³²⁾ Bioch. Z. 102, 272 [1920].

Methylenblau in schwächerer Konzentration angewandt. Die Adsorbentien wurden mit je 30 ccm der Lösungen von bekanntem Gehalt 2 Stunden geschüttelt und hierauf durch Zentrifugieren niedergeschlagen. Von den vollkommen klaren Lösungen entnahmen wir 10 ccm und ermittelten in diesen den Gehalt der nicht adsorbierten Substanz; aus der Differenz der in der Lösung noch vorhandenen Substanzmenge und der ursprünglich gelösten Substanzmenge ergab sich die adsorbierte Substanzmenge. Die so für die einzelnen Adsorbenda gefundene Reihenfolge der Größe des Adsorptionsvermögens zeigt die Tabelle. (Die Kurven geben die genauen Vergleichswerte der jeweils adsorbierten Mengen der Adsorbenda, wobei die jeweils stärkste Adsorption gleich 100 gesetzt ist.)

Wenn auch gegen die verschiedenen Adsorbenda Tierkohle meist — aber keineswegs immer — das höchste, Bariumsulfat das geringste Adsorptionsvermögen zeigte, so trat aber in der Reihenfolge der Adsorptionsvermögen der anderen Adsorbentien beim Übergang von einem Adsorbendum zu einem anderen häufig eine erhebliche Verschiebung ein. Gegenüber Basen zeigte die Knochenkohle die stärkste oder zweitstärkste Adsorption, gegenüber Säuren blieb ihr Adsorptionsvermögen hinter den Adsorptionsvermögen von Lindenholz-, Buchenholz-, Schwamm- und Tierkohle zurück. Schwammkohle steht umgekehrt in der Adsorption von Säuren an ersten Stellen, in der Adsorption von Basen erheblich weiter hinten. Die meist an letzter oder vorletzter Stelle rangierende Kieselgur zeigt gegenüber Kaliumhydroxyd das zweitstärkste Adsorptionsvermögen. Auch gegenüber den verschiedenen Salzen war die Reihenfolge der Adsorptionsvermögen von Lindenholz-, Buchenholz- und Knochenkohle nicht dieselbe.

Tabelle der Reihenfolge der Adsorptionsvermögen.

	Kieselgur	Lindenkohle	Buchenkohle	Knochenkohle	Bariumsulfat	Knochenkohle gekörnt	Schwammkohle	Tierkohle
Bariumchlorid	4	3	2	1	5			
Eisenchlorid	4	3	1	2	5			
Bas. Aluminiumacetat . .	4	2	1	3	5			
Kaliumhydroxyd	2	3	4	1	5			
Chlorwasserstoff	5	1(2)	2(1)	3	4			
Oxalsäure	5	2	1	3	4			
Essigsäure	4(3)	2	1	3(4)	5			
Sulfosalizylsäure	5(4)	1	2	3	4(5)			
Nicotin 0,1 g Adsorbens .	—	2	3	1	4			
Nicotin 0,2 g Adsorbens .	4	2(3)	3(2)	1	5			
Nicotin 2 g Adsorbens . .	4	2	3	1	5			
Methylenblau	4	2(3)	3(2)	1	—			
Tannin	4(5)	2	3	1	5(4)			
Jod 0,2 g Adsorbens . . .	5	3	2	1	4			
Jod 0,1 g Adsorbens . . .	—	3	2	1	—			
Essigsäure	5(6)	4	3(2)	6(5)	7(8)	8(7)	1	2(3)
Sulfosalizylsäure	8(7)	3	4	5	7(8)	6	2	1
Nicotin 0,1 g Adsorbens .	—	4	5	2	7	3	6	1
Nicotin 0,2 g Adsorbens .	8	4(5)	5(4)	2	7	3	6	1
Methylenblau	7	4(5)	5(4)	2	—	3	6	1(2)
Aceton	8	5	4(3)	3(4)	7	6	2	1

Sind in einer Rubrik zwei Zahlen vermerkt z. B. 2(3), so bedeutet dies gleiches Adsorptionsvermögen für die beiden Adsorbentien, welche in der Reihenfolge die beiden Plätze, also 2 und 3, einnehmen.

Diese Untersuchungen führten wir bereits im Winter 1922/23 aus. Inzwischen stellte auch Keeser³³⁾ fest, daß eine Parallelität zwischen der Adsorptionsfähigkeit einer Kohle für Alkaloide und für Jod in vitro nicht besteht, was im Einklang mit unseren Beobachtungen ist.

³³⁾ Bioch. Z. 144, 536 [1924].

Schon vorher hatte F. Horst³⁴⁾ beobachtet, daß zwischen der Adsorption von Methylenblau und von Jod einerseits und der Adsorption von Tetanus-, Diphtherietoxin und Ricin andererseits durch Kohle keine Gesetzmäßigkeit besteht. Nach Rakusin und Nesmejanow³⁵⁾ soll in wässriger Lösung Holzkohle Quecksilberchlorid stärker, in alkoholischer Lösung aber schwächer als Tierkohle adsorbieren. Nun wird es auch nicht mehr besonders auffallen, daß die verschiedenen Kohlen gegenüber Jod und Sublimat nicht immer paralleles Adsorptionsvermögen zeigen, wie E. Merck³⁶⁾ beobachtete.

Es ist somit nicht möglich, mit Hilfe eines Adsorbendums z. B. mit Hilfe von Methylenblau oder Jod mit Sicherheit zu erkennen, ob das Adsorbens bei seiner Verwendung in der Therapie auch stets die gewünschte Adsorptionskraft äußert. Man müßte eigentlich schon bei der Prüfung des Adsorptionsvermögens berücksichtigen, ob das Adsorbens zur Adsorption einer elektroindifferenten Substanz oder eines elektropositiven oder elektronegativen Ions dienen soll. Oder man müßte das Adsorptionsvermögen gegenüber einer elektroindifferenten Substanz, einer Base und einer Säure feststellen. Trotzdem könnte sich das Adsorptionsvermögen bei der Verwendung des Adsorbens in der Therapie dann wieder anders verhalten, da es ja auch von der Wasserstoffionenkonzentration des Milieus beeinflusst werden kann. Bei dieser Gelegenheit möchte ich daran erinnern, daß das Carcolid, eine von der Firma C. F. Boehringer hergestellte kolloidallösliche Kohle, außerordentlich wirksam sein soll, obwohl es nur ein geringes Adsorptionsvermögen für Farbstofflösungen zeigt³⁷⁾. Wie man auch das Adsorptionsvermögen eines Adsorbens in vitro feststellen mag, zu einem allgemeinen sicheren Rückschluß auf den therapeutischen Effekt des Adsorbens bei der jeweiligen Anwendung ist man nicht berechtigt. Das Ideal wäre, die Adsorbentien im Tierkörper gegenüber den Adsorbenda zu prüfen, gegen welche sie in der Therapie Verwendung finden sollen. Ist dieses Ideal nicht erreichbar, so müssen wir uns eben bescheiden mit den einfacheren chemischen Methoden begnügen, wie sie Wiechowski, Rapp und Joachimoglu angaben. Da aber die genaue Ermittlung des Adsorptionsvermögens gegen ein Adsorbendum z. B. nach der Methode von Joachimoglu, den tatsächlichen therapeutischen Wert des Adsorbens doch nur sehr unsicher erkennen läßt, dürfte es genügen, wenn man nach der bequemeren Methode von Wiechowski feststellt, ob das Adsorptionsvermögen eines Adsorbens ein bestimmtes Mindestmaß erreicht. Dies würde dem beherzigenswerten Vorschlag von Th. Paul³⁸⁾ entsprechen, zur Vereinfachung der Prüfung der Arzneimittel Normen aufzustellen. Die Firma E. Merck nahm in die dritte Auflage ihrer „Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit“, 1922 bereits bei Carbo animalis und Carbo vegetabilis eine derartige Prüfung des Entfärbungsvermögens auf, wobei sie gleich Wiechowski fordert, daß 0,1 g feingesiebte und bei 120° getrocknete Kohle 20 ccm einer 0,15 %igen Methylenblaulösung entfärbt und die Jodmenge von 11 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Jodlösung adsorbiert, was ungefähr der Angabe von Joachimoglu entspricht. Uns erscheint es ebenso wie Joachimoglu zweckmäßiger, das Adsorbens ohne

³⁴⁾ Bioch. Z. 113, 99 [1921].

³⁵⁾ Münchn. Med. Wochenschr. 70, 1409 [1923]. C. C. 1924, I 687.

³⁶⁾ Pharm. Z. 69, 523 [1924].

³⁷⁾ Nach J. Herzog: B. d. deutsch. pharm. Ges. 29, 280 [1919].

³⁸⁾ Z. ang. Ch. 36, 345 [1923]. Pharm. Z. 69, 344, 360, 387 [1924].

weitere Vorbehandlung, also ohne Sieben und Trocknen, zur Ermittlung des Adsorptionsvermögens zu benutzen, da es ja auch ohne diese Vorbehandlung therapeutisch angewandt wird. Auch möchten wir die Zeit des Umschüttelns bis zur Entfärbung auf 5 Minuten verlängern. Man wird aber nicht übersehen, daß dieses Verfahren nur eine bestimmte Güte des Adsorbens erkennen läßt, und daß irgendwelche Rückschlüsse auf den therapeutischen Effekt des Adsorbens nicht berechtigt sind. [A. 54.]

Über die Schmelzpunktsbestimmung bei Kakaobutter.

Mitgeteilt aus dem Chemischen Laboratorium der
Gebrüder Stollwerck A.-G., Köln
von HEINRICH FINCKE.
(Eingeg. 24./3. 1925.)

Von Zeit zu Zeit tauchen in Zeitschriften und in Gutachten Schmelzpunktsbefunde von Kakaobutter auf, die unrichtig sind und ihre Ursache darin haben, daß geschmolzene Kakaobutter beim Erstarren unter Umständen erst nach erheblicher Zeit ihre endgültige Beschaffenheit erlangt. Hierauf ist mehrfach, so vor allem von P. W e l m a n s¹⁾ bereits vor 25 Jahren, aufmerksam gemacht worden, doch werden diese Hinweise hin und wieder übersehen.

Neben den Konstanten Verseifungszahl und Jodzahl, die durch die Art F e t t s ä u r e n des Fettes bedingt sind, ist der Schmelzpunkt in seiner Abhängigkeit von der Konstitution und dem Mischungsverhältnis der im Fett enthaltenen G l y c e r i d e ein wichtiges Kennzeichen der festen Fette und auch der Kakaobutter. Darum soll hier nochmals darauf hingewiesen werden, was bei der Bestimmung des Schmelzpunktes der Kakaobutter zu beachten ist.

Man bestimmt jetzt den Schmelzpunkt der festen Fette meist in der Weise, daß man vom geschmolzenen Fett in eine Glascapillare von etwa 1 mm lichter Weite eine etwa 1 cm hohe Säule einsaugt, das Fett auf Eis erstarren läßt, und als Schmelzpunkt den Temperaturgrad annimmt, bei dem die Fettsäule in der in langsam zu erwärmendem Wasser eingehängten Capillare emporsteigt. Dieser Punkt fällt annähernd mit dem völligen Klarwerden des Fettes zusammen.

Aus dem Referat der angeführten W e l m a n s schen Arbeit führe ich das Folgende wörtlich an:

„Verfasser bespricht eingehend den Fehler, welcher durch das außerordentlich langsame Erstarren geschmolzener Fette bis zum normalen Schmelzpunkt veranlaßt wird. Dieser normale Zustand tritt zumeist nach 4—8 Tagen, manchmal aber erst nach 3—4 Wochen ein; statt daher nach Vorschrift des D. A.-B. IV. die Schmelzpunktsbestimmung nach 24 Stunden langem Liegen bei 10° C vorzunehmen, was zu irrigen Ergebnissen führen muß, empfiehlt Verfasser die Kakaobutter vor der Schmelzpunktsbestimmung überhaupt nicht zu schmelzen, sondern die hierzu nötige Probe mit dem Capillarröhrchen auszustechen. Man verfährt hierbei zweckmäßig in der Weise, daß man die Capillare auf die Fetttafel senkrecht aufsetzt und damit ziemlich rasch

¹⁾ Pharm.-Ztg. 45, 959 [1901]. Ref. Z. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 4, 398 [1901].

einen Druck nach unten ausübt, so daß das Röhrchen etwa 3 mm tief eindringt, dann eine Drehung um dessen Längsachse ausführt, dann wieder tiefer sticht, oder an einer anderen Stelle eindringen läßt und so zum dritten Male, bis die Fettschicht im Röhrchen die Höhe von 1 cm erreicht hat. Man erzielt auf diese Weise einen ganz festen Schluß zwischen Fettschicht und der Wandung des Röhrchens, so daß die Fettsäule erst dann zum Steigen kommt, wenn die Schmelztemperatur erreicht ist.“

Diese Angaben kann ich durchaus bestätigen. Auch ich beobachtete mehrfach, daß das meist vorgeschriebene mehrträgige Verweilen der mit geschmolzener Kakaobutter beschickten Glasröhrchen auf Eis nicht genügt, sondern der endgültige Schmelzpunkt erst nach mehreren Wochen erreicht wurde. Gleichzeitig fand ich, daß die Erreichung des höchsten Schmelzpunktes beim Erstarrenlassen größerer Fettmengen früher eintritt als in der Capillare. Rührt man das Kakaofett beim beginnenden Erstarren um, so findet man meist schon nach einem Tage einen Schmelzpunkt von wenigstens 32°. Nach Möglichkeit, also stets wenn festes Fett zur Untersuchung vorliegt, entnimmt man die Proben zur Schmelzpunktsbestimmung in der von W e l m a n s angegebenen Weise. Liegt aber frischgewonnene Kakaobutter vor, so läßt man dieselbe in einem Schälchen erstarren und rührt das erkaltende Fett mehrfach um, bis die Ausscheidung fester Anteile beginnt. Dann läßt man noch einige Tage kalt stehen und sticht mit der Capillare Proben aus. Das Umrühren verhindert gleichzeitig die sonst zuweilen eintretende teilweise Entmischung. Die Möglichkeit einer Entmischung muß man auch berücksichtigen, wenn man von großen Kakaobutterblöcken Schmelzpunktsproben abnimmt: verschiedene Schichten weichen im Schmelzpunkt oft etwas voneinander ab. Im übrigen begnüge man sich, wenn der Schmelzpunkt einer nicht wenigstens einen Monat lang erstarrten Kakaobutter unter 32° gefunden wird, nicht mit der Bestimmung an einem einzelnen Tage, sondern wiederhole sie nach einiger Zeit. Erst wenn alsdann bei mehreren an verschiedenen Stellen der Fettmasse entnommenen Proben der gleiche Schmelzpunkt gefunden wird wie bei der früheren Bestimmung, ist der unter 32° liegende Schmelzpunkt als einwandfrei anzunehmen.

Meine bisherigen Schmelzpunktsbefunde einer erheblichen Anzahl reiner Kakaobutterproben verschiedener Herkunft und Gewinnung lagen zwischen 32 und 34°, die Grenzen wohl erreichend, aber nicht überschreitend; die Mehrzahl lag zwischen 32,5° und 33,5°.

Eine Versuchsreihe, bei welcher die Kakaobutterproben geschmolzen, beim Erstarren umgerührt und vor der Schmelzpunktsbestimmung mit der Capillare ausgestochen wurden, hatte folgendes Ergebnis:

Nr.	Vorbehandlung der Kakaobohnen	Stärke der Pressung in Atm. etwa	Schmelzpunkte		
			nach 16 Stund.	nach 2 1/2 Tagen	nach 14 Tagen
1	geröstet u. alkal.	350	32,6; 32,6 ²⁾	32,3; 32,4	32,7; 32,7
2	geröstet u. alkal.	350	32,1; 32,1	32,3; 32,3	32,5; 32,6
3	geröstet u. alkal.	6	32,0; 32,0	32,3; 32,2	32,5; 32,5
4	geröst., nicht alk.	350	32,4; 32,6	32,3; 32,4	32,7; 32,5
Durchschnittl.			32,3°	32,3°	32,6°

²⁾ Doppelbestimmungen.

[A. 53.]

Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

I. Wärme- und Kraftwirtschaft.

5. Kältemaschinen, Kühlanlagen.

Friedrich Walb, Mainz. Kälteanlage mit einem mehrteiligen, von einem Verdampfer gekühlten Behälter für die Kühl- und Gefriervorrichtung, namentlich für Konditoreizwecke, dad. gek.,

daß sämtliche Leitungen für die Sole und ihre Armaturen in der aus Isolationsmasse bestehenden Behälterwand untergebracht sind. — Dadurch entfällt überhaupt jegliche besondere Isolierung für die Soleleitung. Zeichn. (D. R. P. 407 989, Kl. 17 b, vom 9. 5. 1923, ausg. 20. 4. 1925.) *dn.*