

Die Prüfung auf Eiweiss geschieht in der bereits früher angegebenen Weise, indem man 4 bis 5 cc von dem vorher filtrirten Harne mit 1 cc Essigsäure (30 $\frac{0}{10}$) ansäuert, hierauf 4 cc von dem angegebenen Reagens hinzufügt und schüttelt. In einem zweiten Reagensglase versetzt man 4 bis 5 cc Harn ebenfalls mit 1 cc Essigsäure, fügt aber dann statt des Reagens die entsprechende Menge destillirten Wassers, also circa 4 cc, hinzu und schüttelt um. Durch Vergleichung beider Proben lassen sich noch mit Sicherheit Eiweiss Spuren constatiren, welche durch die Ferrocyankaliumprobe absolut nicht mehr zu erkennen sind.

Ein Vorzug der Probe besteht auch darin, dass sich mittelst derselben Mucin und Nucleoalbumin von Albuminspuren sicher unterscheiden lassen, und hat sich mir in der That die Probe zum sicheren Nachweis von Albumin im Harne auf's Beste bewährt.

Uebrigens ist diese Probe auch von Dr. Gaston Graul in einer Dissertation, betitelt: »Untersuchungen über die Verwerthbarkeit des neuen Eiweissreagens von Dr. A. Jolles¹⁾« (Aus dem Laboratorium der medicinischen Klinik zu Würzburg) einer sehr eingehenden, vergleichenden Prüfung unterzogen und für den Nachweis sehr geringer Mengen von Albumin und Albumosen im Harne als besonders geeignet befunden worden.

Ueber Fischconserven.

Von

A. Rössing.

(Aus dem Laboratorium von Dr. R. Frühling und Dr. J. Schulz, Braunschweig).

Vor einiger Zeit erhielten wir von einem südamerikanischen Handlungshause eine grössere Anzahl Blechdosen mit conservirtem Stockfisch und mit Languste, sowie einige leere, bereits gebrauchte, mit dem Auftrage, die Ursache sowohl des Verderbens, beziehungsweise der Unverkäuflichkeit des Inhalts in Folge von Verfärbung, als auch der Corrosion der Dosen zu ermitteln.

Beim Oeffnen der Büchsen zeigte sich der Inhalt grösstentheils von blasser, hier und da von schwärzlicher Farbe, stark alkalisch, theilweise von strengem Geruch. Die Innenwandung der gefüllten wie leeren Dosen

1) Stahel'sche Verlagsanstalt in Würzburg, Königlicher Hof- und Universitäts-Verlag 1897.

war mehr oder weniger stark, häufig punktförmig, angegriffen und mit einem weisslichen, krustenartigen Belag behaftet. Die Untersuchung des letzteren ergab das Vorhandensein von Phosphorsäure, Zinn und etwas Eisen.

Unsere ersten Versuche bezweckten die Beantwortung der Frage, ob und in welchem Grade phosphorsäurehaltige und ammoniakalische Lösungen das Zinn des Weissblechs abzulösen vermögen. Zu dem Zwecke wurde aus gutem Weissblech ein Kasten ohne Naht von circa 250 *qcm* Bodenfläche geformt und derselbe, 2—3 *cm* hoch mit einer 5procentigen Ammonphosphatlösung gefüllt, mehrere Wochen in mässiger Wärme der Einwirkung dieser Lösung ausgesetzt. Es bildete sich langsam ein weisser Belag, und die Lösung wurde weisslich trübe; eine Untersuchung von Belag und Lösung nach der angegebenen Zeit ergab 0,200 *g* Zinnoxid und 0,106 *g* phosphorsaures Eisenoxd. Ein anderer Versuch, in ähnlicher Weise, aber mit durch Phosphorsäure etwas angesäuertes Ammonphosphatlösung ausgeführt, ergab 0,3945 *g* Zinnoxid und 0,074 *g* phosphorsaures Eisenoxd. Endlich wurde eine Blechdose mit starker Ammoniaklösung 5 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur belassen; die Flüssigkeit enthielt nach dieser Zeit 0,176 *g* Zinnoxid.

Es war nun der Beweis geliefert, dass unter allen Umständen bei phosphorsäurehaltigem, beziehungsweise ammoniakalischem Doseninhalt eine allmähliche Auflösung von Zinn stattfindet, welche lediglich von der Zeit der Aufbewahrung und der Concentration, nicht aber von der sonstigen Beschaffenheit des Inhalts abhängig ist.

Letzteres beweist nämlich der Umstand, dass einige der Dosen mit verhältnissmässig sehr gutem, tadellosem Inhalt, dessen Conservirung aber vor längerer Zeit erfolgte, viel stärker corrodirt waren als andere, deren Inhalt zum Theil zersetzt und übelriechend, aber später zur Conservirung gekommen war. Eine vor 4 Jahren mit Languste gefüllte Dose erwies sich im Innern fast ganz frei von Verzinnung, während der Inhalt wohl etwas breiig, aber sonst gut erschien. Bei einer erst kurz vor der Uebersendung mit Languste gefüllten Dose, deren Inhalt offenbar ungenügend sterilisirt war, war derselbe von höchst üblem Geruch, aber die Dose innen vollkommen blank.

Eine zum Vergleich eingesandte Dose mit helgoländer Kronenhummel älterer Conservirung zeigte tadellosen Inhalt, aber fast vollständig erfolgte Auflösung des Zinns und reichlichen Ansatz jenes weissen Phosphatbelages, trotz der Auslegung mit Pergamentpapier.

Bei einigen der Dosen wurde die Menge des in den Inhalt über-
gegangenen Zinns und Eisens bestimmt; Es fanden sich:

0,153 g Zinnoxyd und 0,0870 g phosphorsaures Eisenoxyd,			
0,0465 » » » 0,0210 » » »			
0,1110 » » » 0,2040 » » »			

Der Gehalt der Stockfischconserven (gesamter Doseninhalt) an
Ammoniak, beziehungsweise Aminbasen, betrug auf Ammoniak berechnet
im Durchschnitt 0,065 %.

Die Untersuchung der Asche von Stockfisch (gesamter Dosen-
inhalt) ergab folgende Zusammensetzung derselben:

Schwefelsäure . . .	Spur	
Zinnoxydul . . .	0,095 %	
Phosphorsäure . . .	12,943 »	in Wasser löslich
» . . .	2,800 »	» » unlöslich
Kalk	0,662 <	
Magnesia	1,411 »	
Eisenoxyd	0,598 »	
Thonerde	0,235 »	
Kali	25,704 »	
Natron	29,315 »	
Chlor	31,805 »	
Kohlensäure . . .	1,065 »	
abzüglich	7,167 »	für dem Chlor entsprechenden Sauerstoff
Summa	99,466 %	

Daraus lässt sich berechnen:

Phosphorsaures Zinnoxydul . . .	0,134 %	} in Wasser unlöslich
Phosphorsaurer Kalk . . .	1,222 »	
Phosphorsaure Magnesia . . .	3,082 »	
Phosphorsaures Eisenoxyd . . .	1,129 »	
Phosphorsaure Thonerde . . .	0,561 »	} in Wasser löslich
Phosphorsaures Kali . . .	38,648 »	
Chlornatrium	52,467 »	
Kohlensaures Natron . . .	2,566 »	
Summa	99,811 %	

Die Untersuchung von hier am Ort gekauften Büchsenhammer (Scheeren und Schwänze) ergab 2,31 % Asche und in derselben:

Jod	Spur	
Kupferoxyd	0,071 %	
Zinnoxidul	0,028 »	
Phosphorsäure	0,991 »	in Wasser löslich
»	16,101 »	» » unlöslich
Kalk	11,140 »	
Magnesia	4,631 »	
Thonerde	0,865 »	
Kali	11,238 »	
Natron	26,036 »	
Chlor	36,486 »	
Kohlensäure	0,216 »	
	abzüglich 8,222 »	für dem Chlor entsprechenden Sauerstoff
	Summa 99,581 %.	

Daraus lässt sich berechnen:

	Jod (Spur)	
Kupferoxyd	0,071 %	} in Wasser unlöslich
Phosphorsaures Zinnoxidul	0,040 »	
Phosphorsaurer Kalk	20,553 »	
Phosphorsaure Magnesia	10,111 »	
Phosphorsaure Thonerde	2,070 »	
Chlornatrium	49,132 »	} in Wasser löslich
Chlorkalium	14,000 »	
Phosphorsaures Kali	2,959 »	
Kohlensaures Kali	0,643 »	
	Summa 99,579 %.	

Aus dem Mitgetheilten lässt sich mit Sicherheit entnehmen, dass eine stark angegriffene Dose ein höheres Alter anzeigt. Eine Gefahr für die Gesundheit in Folge abgelösten und in den Inhalt übergegangenen Zinns liegt wohl kaum vor, da das Metall in in Wasser unlöslichem Zustande vorhanden ist, und vom Magensaft wohl nur Spuren gelöst werden dürften.

Dass das Verderben von Fisch- und anderen Conserven und ihre Unverkäuflichkeit und Unansehnlichkeit in Folge der Einbusse ihrer

frischen Farbe dem Büchsenmaterial zuzuschreiben sei, ist als ausgeschlossen zu bezeichnen, mit Ausnahme des einen Falls, wo durch Ablösung auch von Eisen eine Verfärbung eintreten könnte. Das setzt aber eine sehr starke Ablösung von Zinn, beziehungsweise schlechte und ungenügende Verzinnung voraus und ist in ersterem Falle nur bei mehrjähriger Lagerung der Waare, die nach dem oben Erwähnten natürlich unter allen Umständen vermieden werden muss, und unter gewöhnlichen Verhältnissen auch wohl vermieden wird, möglich.

Um den Conserven ein frisches Aussehen zu bewahren, ist thunlichste Schnelligkeit beim Conserviren und grösste Sauberkeit unerlässlich, hier vielleicht noch mehr als bei Gemüseconserven. Darauf, wenigstens auf den letzten Punkt, laufen auch die Vorschriften Macphail's hinaus, deren Mittheilung wir dem Eingangs genannten Geschäftshause verdanken. Der kurze Sinn derselben ist Sauberkeit und hinreichende Sterilisation. Was den ersten Punkt anbelangt, so dürfte demselben in heissen Gegenden wohl um so mehr Aufmerksamkeit zu schenken sein, da es bekanntermaassen damit dort überhaupt weniger genau genommen zu werden scheint als bei uns, und bei animalischen Stoffen, besonders Fischen und Krustenthieren, die Gefahr des Verderbens um so grösser ist. In Bezug auf Sterilisation erscheinen die Vorschriften Macphail's doch übertrieben. Danach soll lebender Hummer 12—15 Minuten in Seewasser gekocht, nach dem Abkühlen ausgenommen und mit Süsswasser gewaschen werden. Nachdem die Büchsen mit dem Fleisch angefüllt und verlöthet sind, sollen die Pfundbüchsen 50 Minuten bis 1 Stunde, die Halbpfundbüchsen 45—50 Minuten in kochendem Wasser erhitzt werden, welche Procedur dann nach je 12—15 Stunden noch zweimal 40—50 Minuten hindurch vorzunehmen ist, bei heissem Wetter sogar ein viertes Mal.

Von grosser Bedeutung scheint mir eine genügende Flüssigkeitsmenge zu sein. Ist der Doseninhalt zu trocken, so kann unmöglich ein rasches Durchhitzen desselben erfolgen, und die Zeitdauer der Sterilisation muss demgemäss zur Erzielung des gleichen Resultats eine grössere sein als bei Anwendung von mehr Wasser. Je länger aber gekocht wird, um so mehr muss die äussere Beschaffenheit des Inhalts darunter leiden, seine Festigkeit wird abnehmen, und derselbe wird ein breiartiges Aussehen gewinnen; auch die Farbe wird dadurch geändert werden müssen. Eine zu grosse Wassermenge ist natürlich allein schon wegen der Einfüllung einer genügend grossen Menge Fleisches auch zu ver-

meiden, aber leichter und erfolgreicher wird die Sterilisation jedenfalls. So ist von uns hier im Sommer frischer Schellfisch, das heisst in dem Zustande, wie er hier im Binnenlande als frisch bezeichnet wird, in etwa 5 cm dicken Schnitten gar gekocht, sodann in zugekniffenen Blechdosen mit viel Wasser, sowohl mit wie ohne Salz, im Autoklaven bei etwa $110^{\circ} \frac{1}{4}$ Stunde lang sterilisirt worden. Nach 4monatlichem Aufbewahren erschien der Fisch genau so schön und eben so gut im Geschmack wie frisch zubereiteter.

Das, was ich früher ¹⁾ über Gemüse geäussert habe, dass dieselben schon bei kurzer Aufbewahrung vor der Verarbeitung zu Conserven eine Zersetzung ihrer Eiweissstoffe erleiden, wodurch sie mindestens die Veranlassung zu starker Färbung der Dosen geben, gilt in noch höherem Grade von Fischen, insbesondere in heissen Klimaten.

Directe Bestimmung des Kalkes neben Eisenoxyd und Thonerde.

Von

L. Blum.

Kalkbestimmungen in Schlacken und Eisenerzen gehören zu den täglichen Aufgaben, welche der Hochofenbetrieb dem Hüttenlaboratorium stellt. Gewöhnlich handelt es sich dabei um eine Trennung des Kalkes von Thonerde und Eisenoxyd neben geringen Mengen Phosphorsäure und Mangan, wie das bei den luxemburgisch-lothringischen Eisenerzen und den beim Verhütten derselben abfallenden Schlacken der Fall ist. Bei diesen wird für die laufenden Betriebsanalysen nur die Bestimmung der Kieselsäure und des Kalkes gefordert, bei jenen tritt noch die Bestimmung des Eisens hinzu. Man hat also aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung vorher Thonerde und Eisenoxyd sammt den geringen Mengen Phosphorsäure und Mangan durch Ammoniak, nach vorherigem Zusatz von Bromwasser, abzuscheiden, bevor man im Filtrate von dem erhaltenen Niederschlage den Kalk als Oxalat ausfällen kann.

Diese Methode, obgleich sie nicht einwandfrei ist, wie ich an dieser Stelle ²⁾ schon vor längerer Zeit dargelegt habe, hat sich dennoch überall Eingang in die Eisenhüttenlaboratorien zu verschaffen

¹⁾ Diese Zeitschrift **35**, 38.

²⁾ Diese Zeitschrift **27**, 19 und 706.