fluß der strahlenden Energie sich doch auch unter Umständen bei dem Entwicklungsprozeß bemerkbar macht, werden wir in einem weiteren Abschnitt zu erörtern Gelegenheit haben.

* * *

Als vorläufige Mitteilung möchte ich hier den von mir inzwischen erbrachten Nachweis registrieren, daß nicht nur eine zweite und dritte, sondern auch eine vierte, fünfte und sechste Umkehrung bei der Solarisation

existiert. Man wird nun wohl kaum noch Neigung verspüren, die „Subbromide“ noch um weitere 3 bis 4 zu ergänzen, sondern eher annehmen, daß sich das, was sich bei der ersten Umkehrung an der äußersten Oberfläche des Bromsilberkornes abspielt, nach und nach in tiefer liegenden Schichten des Kornes wiederholt; ein allerdings wohl ohne Analogie dastehender Vorgang der Diffusion einer gasförmigen Phase innerhalb einer festen Lösung von Silber in Bromsilber.

Kolloide als Konservierungsmittel.

Von Richard Berger, Cleveland (Ohio).

Während im Großhandel mit Hilfe der Kühlmethode Eier ebenso wie Fleisch verhältnismäßig lange Zeit in genießbarem Zustande erhalten werden, ist diese Methode für den Hausbedarf im allgemeinen ausgeschlossen. Eine große Zahl von Substanzen sind jedoch zur Konservierung von Eiern vorgeschlagen worden, und die Erfolge einiger stehen den mit der Aufbewahrung bei niedriger Temperatur erzielten Resultaten nicht nach, soweit die Qualität der konservierten Eier in Betracht kommt. Nötig oder mindestens wünschenswert ist nur, daß die Konservierungsmittel, wie Kalkwasser oder Wasserglas, vor Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft geschützt werden. Andererseits kann es wohl als erwiesen betrachtet werden, daß sich befruchtete Eier so gut wie unbefruchtete darin halten, vorausgesetzt natürlich, daß die befruchteten Eier ganz frisch eingelegt werden.

In den letzten Jahren ist besonders in Amerika verdünnte Wasserglaslösung (1:15) mehr und mehr in Aufnahme gekommen und vom Departement of Agriculture empfohlen worden. Eine befriedigende Erklärung über die Ursachen, welche Wasserglaslösung für das Konservieren von Eiern so geeignet machen, scheint jedoch bisher zu fehlen. Wohl findet man die Ansicht ausgesprochen, daß die sich allmählich bildende Gallerte die Poren der Eier verstopfe. Ältere Vorschriften geben an, daß man die Eier nur in Wasserglaslösung einzutauchen brauche und dann an der Luft aufbewahren kann. Die hiermit erzielten Resultate sind jedoch unbefriedigend, offenbar, weil eine in der Luft erhärtete, verhältnismäßig dünne Schicht von Wasserglas nicht dicht ist, wie aus folgendem Versuche ersichtlich: Man fülle in eine Anzahl von

Büchsen oder Flaschen syrupdicke Wasserglaslösung und verschließe sie mit Papp- oder Papierscheiben, welche man teils mit Wasserglaslösung, teils mit Vaseline oder Paraffin überzieht. Schon nach einigen Tagen, mindestens aber nach einigen Wochen — um so früher, je höher die Temperatur — wird man finden, daß diejenigen Lösungen, welche mit Wasserglas imprägnierten Scheiben bedeckt waren, erheblich dickflüssiger sind als die mit Vaseline oder Paraffinscheiben bedeckten Lösungen. Ferner fand ich, daß sich Eier in neutralisierter Wasserglaslösung überhaupt nicht hielten, obgleich sie von verhältnismäßig fester Gallerte allseitig umschlossen waren. Besonders maßgebend ist mir der Umstand, daß Ausscheidung von Kieselsäuregel nicht eintrat, wenn Eier und verdünnte Wasserglaslösung in dicht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wurden. Trotzdem waren in diesem Falle die Eier sehr gut konserviert, offenbar, weil keine Schwächung der Lösung durch Bildung von Natriumkarbonat und Kieselsäure eingetreten war.

Es liegt nun die Annahme nahe, daß sich Wasserglaslösung darum so gut zum Konservieren von Eiern eignet, weil sie nicht nur imstande ist, den Sauerstoff der Luft und zerstörende Organismen fern zu halten, sondern auch als Nichtkristalloid verhindert wird, durch die das Eiweiß mit dem Dotter einschließende Haut in das Eiinnere einzudringen. Denn, während die harte aber poröse Kalkschale mechanischem Drucke widerstehen kann, muß die von ihr umschlossene Membran auch als wesentliche Schutzhülle gegen das Eindringen von Fremdkörpern betrachtet werden.

Die Verstopfung der Poren der Kalkschale, welche bedingt, daß die in Wasserglas konser-

vierten Eier beim Erwärmen springen und sich beim Aufbewahren in der Luft längere Zeit halten, während die in Kühlräumen aufbewahrten Eier bald nach ihrer Entfernung aus denselben verbraucht werden müssen, ist eine Erscheinung, die sicherlich auch während der Aufbewahrung in der Flüssigkeit von großem Werte ist und dürfte auf Adsorption zurückzuführen sein. — Aus Untersuchungen von O. Kallauner¹⁾ in Uebereinstimmung mit Liebig, Pettenkofer, Ziellig, Bischof u. a. geht hervor, daß die bei Vermischung von Wasserglaslösungen und Kalziumkarbonat bei gewöhnlicher Temperatur eintretende Erhärtung nicht durch chemische Umsetzungen bedingt ist, obgleich Kuhlmann die Bildung von Kalziumsilikat vermutete. Kallauner sieht die Hauptursache der Erhärtung in der Ausscheidung des kieselsauren Gels, welche von dem Einflusse der Kohlensäure der Luft und dem Wasserverluste abhängig ist, während das Karbonat nur einen zweckmäßigen Ausfällungsstoff bildet. Aus Kallauner's Artikel kann ich jedoch nicht ersehen, daß der Ausschluß der Kohlensäure die Erhärtung verhinderte, und wer je Gelegenheit hatte, eine größere Quantität (einige Tausend Kilo) geschmolzenen Wasserglases in Wasser zu granulieren und sich dann selbst überlassen unter Wasseraufnahme zu einer außerordentlich zähen Masse erhärten zu sehen, wird nicht nach irgendwelchen chemischen Reaktionen zu suchen brauchen, um die Erhärtung von Wasserglaslösung und Kalziumkarbonat zu erklären. Es ist ja auch bekannt, daß Wasserglaslösung von der nötigen Zusammensetzung und Viskosität zum Leimen von z. B. Pappe technisch verwendet wird, und ich nehme daher an, daß die Adsorption des Wasserglashydrosols und dessen Wasserabgabe an Luft die Erhärtung von Kalziumkarbonat und Wasserglas befriedigend erklärt und vermute, daß es auch eine Adsorptionserscheinung zwischen Kalkschale und verdünnter Wasserglaslösung ist, welche die Porenverstopfung der Eierschalen bedingt. Ich untersuchte nun auch andere Kolloide auf ihre konservierende Wirkung und fand, daß Seife meinen Erwartungen entsprach. Nur Natronseifen wurden in Betracht gezogen, sowohl mehrere gangbare Handelssorten, als auch Harzseife, die ohne jeden Zusatz von Wasserglas oder anderen Füllmitteln und mit einem möglichst geringen Ueberschuß von Soda bereitet worden war. In 10proz. Seifenlösungen Mitte Juni bis

Anfang Juli eingelegte Eier wurden im Dezember gut erhalten gefunden und in verschiedenen Formen genossen. Besonders hervorheben will ich, daß diese Eier in einem Raum aufbewahrt wurden, dessen Temperatur öfters 21° C überschritt und während der ersten zwei Monate durchschnittlich etwa 18° C betrug. Auch die Poren der in Seifenlösung aufbewahrten Eier wurden verschlossen gefunden und die Seifenlösungen selbst waren mehr oder weniger von Gel bedeckt und durchsetzt.

Daß die Osmose resp. Diffusion beim Aufbewahren von Eiern in wässrigen Flüssigkeiten eine Rolle spielt, geht daraus hervor, daß in Salzlösungen aufbewahrte Eier bekanntlich einen Salzgeschmack annehmen (Soleier). Auch andere Kristalloide durchdringen die Membran; Seife und Wasserglas dagegen nicht. Allerdings habe ich nicht untersucht, wie lange es dauert, bis sich die Poren in den Lösungen dieser Kolloide verstopfen, vermute jedoch, daß dies nicht so rasch geschieht, um das Eindringen in das Eiinnere verhindern zu können, da z. B. Salz schon nach wenigen Tagen in erheblicher Menge in das Ei gelangt.

Auch gewichtsanalytisch lassen sich Osmoseerscheinungen nachweisen. Während in Salzlösungen eine oft recht merkliche Gewichtszunahme eintritt, bleiben die Gewichte der in Kolloiden aufbewahrten Eier nahezu unverändert. In Wasserglas waren die Veränderungen unregelmäßig, manche Eier zeigten kleine Zunahmen, andere sehr kleine Abnahmen. Dagegen waren in Harzseifenlösung einen Monat aufbewahrte Eier 0,09, 0,09 und 0,08 g oder durchschnittlich 0,14 Proz. leichter geworden.

An der Luft unbeschützt aufbewahrte Eier verlieren rasch Wasser; dagegen fand ich drei mit Vaseline eingeriebene Eier nach drei Monaten im Gewicht praktisch unverändert und überdies sehr gut erhalten.

Bemerkenswert erscheint es mir, daß eine Mischung von Wasserglas und Harzseife besseren Schutz gegen den Einfluß der Luft gewährte als jedes dieser Kolloide für sich. Einige im Januar mit einer solchen Mischung bestrichene Eier sanken Mitte September im Wasser unter und hatten sich ausgezeichnet erhalten, während seit Harzseife überzogene Eier an Geschmack und Geruch merklich eingebüßt hatten und leichter als Wasser waren.

Nicht ausgeschlossen scheint es, daß sich die Hydrosole von Seife und Wasserglas auch zur Konservierung anderer organischer

¹⁾ Chem. Ztg. 1909, Nr. 133, S. 1174 — 1175.

Substanzen eignen. Ferner wäre es interessant, das Verhalten von Wasserglaslösungen sehr verschiedener Zusammensetzung zu untersuchen. Ich habe hinzuzufügen, daß das von mir ver-

wendete, meist von der Industrie verlangte Wasserglas etwa 1,4 Proz. mehr SiO_2 enthielt, als der Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$ entspricht und 40 bis 41° Bé zeigte.

Ueber Kapillar- und Adsorptionsanalyse.

Auszug aus meinen seit 1861 bis 1907 erschienenen Publikationen über das auf Kapillaritäts- und Adsorptionserscheinungen beruhende Gebiet der Kapillaranalyse.

(Fortsetzung)

Von Friedrich Goppelsroeder, Basel.

Kapitel V. Anwendung der Kapillaranalyse in der physiologischen Chemie.

4. Ueber vitale animalische Tinktionsversuche unter Beziehung der Kapillaranalyse.

Seit Anfang der 80er Jahre hatte ich meine Aufmerksamkeit der künstlichen Verbreitung der Farbstoffe im lebenden tierischen Organismus, also der vitalen animalischen Tinktion, zugewandt, welche entweder durch Injektion der Farbstofflösung in ein bestimmtes Organ oder Leben des Tieres in der Farbstofflösung oder auch durch Zuführung farbstoffhaltiger fester Nahrung geschehen kann. Ich ließ die Tiere in den Farbstofflösungen leben.

* * *

In allen Fällen, wo sich nachher keine künstliche Färbung der Organe dem Auge darbot, stellte ich mit dem alkoholischen Auszuge derselben eine kapillaranalytische Prüfung an.

Zuerst stellte ich Versuche mit einer Moluske, nämlich mit *Helix pomatia*, der gewöhnlichen Weinbergschnecke, an, indem ich diese in die in einem geräumigen Glase befindliche Farbstofflösung einsetzte, so daß diese nur bis zur halben Höhe der hauptsächlich aus Chonchilin und kristallisiertem Kalziumkarbonat bestehenden Schale reichte. An Nahrung, Salatblättern usw. fehlte es nicht. Schon 1887 berichtete ich über diese Versuche²⁴⁾. Verwendet wurden 8 Farbstoffklassen mit 42 verschiedenen Farbstoffen²⁵⁾.

Nach 21 Tagen lebten die Schnecken in den wässrigen Lösungen der folgenden Farbstoffe in noch vollständig normalem Zustande:

²⁴⁾ Mitteilungen des k. k. Technologischen Gewerbemuseums in Wien, Jahrgang 1888 und 1889.

²⁵⁾ Die Einteilung der Farbstoffe geschah nach der tabellarischen Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe von Gustav Schultz und Paul Julius, II. Auflage 1891 von G. Schultz.

I. Nitrofarbstoffe: Pikrinsäure. II. Azofarbstoffe: Ponceau 4 GB (Brillantorange) bei einem der drei Versuche; Orange G; Ponceau 2 R; Echtrot B (Bordeaux B); Naphtholorange; Orange II; Azorubin S; Wollschwarz; Ponceau 6 RB; Brillantponceau. VI. 2. Triphenylmethanfarbstoffe: Malachitgrün; Aethylgrün (Brillantgrün) bei einem von 2 Versuchen; Kristallviolett; Methylgrün (Vert lumière); Säureviolett 6 B; Wasserblau; Eosin; Phloxin. VII. Chinonimidfarbstoffe: Methylenblau. IX. 1. Chinolinfarbstoffe: Chinolingelb.

Schon nach 5 Tagen trat hingegen der Tod ein bei: I. Nitrofarbstoffe: Naphtolgelb S; Zitronin. II. Azofarbstoffe: Ponceau 4 GB (Brillantorange) bei 2 von 3 Versuchen; Resorzingelb (Tropäolin O); Ponceau RR; Hessisch Violett; Kongorot; Hessisch Braun BB. III. Hydrazon- und Pyrazolonfarbstoffe: Tartrazin. IV. Azomethine und Stilbenfarbstoffe: Mikadoorange (Mikadogelb RO). V. Oxychinone und Chinonoxime: Dinitrosoresorzin (Solidgrün); Dioxin. VI. 1. Diphenylmethanfarbstoffe: Auramin. VI. 2. Triphenylmethanfarbstoffe: Aethylgrün, in einem von 2 Versuchen; Fuchsin; Uranin; Erythrosin; Rhodamin. VII. Chinonimidfarbstoffe: Metaminblau; Nigrosin, wasserlöslich; Safranin G extra. IX. 2. Akridinfarbstoffe: Phosphin (Chrysanilinnitrat oder Chlorhydrat); Akridinorange.

Bezüglich der Färbung der Schale, des Fußes und der inneren Organe nach dem Tinktionsversuche, sowie der auf den Kapillarstreifen nach Prüfung der alkoholischen Auszüge der Organe beobachteten, auf künstliche vitale Tinktion deutenden Zonen zeigte sich das in folgenden Tabellen übersichtlich zusammengestellt.