

färbte sich aber sogleich, wenn eine Spur Aetzkali in die siedende Lösung gebracht wurde. Es liegt also offenbar ein Acetylderivat vor.

Obgleich nun die erhaltenen Resultate noch keinen bestimmten Schluss über die Constitution des Farbstoffs erlauben, so bestätigen sie doch die Beziehung dieses Körpers zu den aromatischen Stoffen und insbesondere zu der Protocatechusäure.

5. L. Gabba und O. Textor: Ueber den Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Wassers bei der Herstellung der Rohseide.

[Mittheilung aus dem istituto tecnico superiore di Milano.]

(Eingegangen am 9. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Allgemein wird angenommen, dass der Seidenfaden, wie er von dem Seidenwurm behufs seiner Verpuppung erzeugt wird, mit einem „Firniss“ überzogen sei, der sich in kochendem Seifenwasser auflöst. Mit dem sogenannten „Firniss“ oder „Gummi“ lösen sich aber auch die „färbenden Bestandtheile“ des Seidenfadens auf, denn die zum Zweck der Färbung abgekochte Rohseide ist jederzeit weiss, sei es, dass die Seide ursprünglich grün oder gelb gewesen. Hiernach wären bei der Seide zu unterscheiden:

1) die im Wasser löslichen Bestandtheile als Seidenfirniss und Farbstoffe,

2) die im Wasser unlöslichen Bestandtheile, als Seidenfaser.

Nach Paul Franceson's Arbeiten, die im *Moniteur des Soies* Nr. 678 veröffentlicht wurden, wäre der Verlust an löslichen Bestandtheilen für grüne Cocons gleich 28.20 pCt. des Gewichtes der eigentlichen Hülle.

Gemäss unseren Versuchen beziffert sich dieser Verlust bei widerholtem Abkochen mit Seife nur auf 22.260 pCt., der Verlust der Rohseide beträgt 20,136 pCt.; mithin sind 2,124 pCt. der Verlust an löslichen Substanzen während der Herstellung der Rohseide durch Abwicklung von 2, 3 oder mehreren Coconsfäden in heissem Wasser.

Nun sind aber gerade die löslichen Bestandtheile jene, die der Rohseide Ansehen, Farbe und Stärke verleihen; sie sollten also der Rohseide erhalten bleiben, damit man ein bestmöglichstes Produkt erziele.

Um das Abwickeln des Cocons zu ermöglichen, muss das natürliche Gummi, welches das kunstreiche Gewebe des Insektes zusammenhält, erweicht aber nicht gelöst werden; wogegen umgekehrt wieder dieses erweichte Gummi dazu dienen muss, die einzelnen Coconsfäden zusammen zu kleben, um, erhärtend, den Rohseidenfaden als einen homogenen Faden erscheinen zu lassen und ihm Stärke (*Tenacita*) zu geben.

Nach Franceson sollte die Seide bei einem Verlust von 28.20 pCt., d. h. bei Verlust sämmtlicher, löslicher Bestandtheile, die ihr allein in so hohem Grade eigenen Qualitäten von Elasticität und Stärke gänzlich verlieren, wogegen von uns durch verschiedene Versuche nachgewiesen wurde, dass der Verlust an Stärke (Tenacita) genau proportional ist dem Verlust an löslichen Substanzen, während die Elasticität nur in sehr untergeordneter Weise abnimmt. Da nun die Cocons zum Zwecke der Rohseideerzeugung in heissem Wasser erweicht und zur Erleichterung der Abwicklung des Fadens in demselben schwimmend erhalten werden, so leuchtet ein, dass, sobald ein Theil der Seidensubstanz im Wasser löslich ist, dieses in seiner zufälligen Zusammensetzung nicht ohne Einfluss auf das mit Hilfe desselben erzeugte Produkt sein kann. Dieses zu constatiren hatten wir uns zur weiteren Aufgabe gemacht und zu dem Ende eine grosse Anzahl von chemischen Analysen von Wässern solcher Spinnereien ausgeführt, die anerkannt vorzügliche Produkte liefern. Diese Analysen ergaben:

- 1) dass die Härte des Wassers von 4—20⁰ schwankte,
- 2) dass die in diesen Wässern gelösten, mineralischen Bestandtheile ebenfalls in weiten Grenzen wie nachstehend schwanken:

a. kohlenaurer Kalk . . .	von g	0.0206	bis	0.1339
b. schwefelsaurer Kalk . . .	- -	0.0000	-	0.0560
c. schwefelsaure Magnesia . . .	- -	0.0125	-	0.1000
d. Kali- und Natronsalze				
bestimmt als Chlorüre . . .	- -	0.0000	-	0.0620
e. Kohlensäure	-	1 0.0010	-	0.0125.

Ferner ergab sich aus dem Vergleich der Seiden der einzelnen Spinnereien unter Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung ihrer Wasser,

- 3) dass die in den weichen Wässern ersponnenen Seiden weniger ansehnlich, weniger schön in Farbe und weniger kräftig waren als jene, welche mit den härteren Wässern dargestellt waren.

Der Grund für letztere Thatsache (Nr. 3) liegt darin, dass der „Firniss“, d. h. die löslichen Substanzen, von den weichen Wässern leichter als von den harten aufgelöst und damit der Seide entzogen werden, während sie derselben doch gerade erhalten bleiben sollten.

Um zu beweisen, dass die Erhaltung der löslichen Substanzen wirklich von der Härte des Wassers abhängig sei, und dass mit dieser die Auflösungsfähigkeit abnehme, wurden gleiche Quantitäten von Fischleim (der chemisch analog dem Gummi der Seide ist) in gleichen Volumen von Wässern der verschiedensten Härtegrade, d. i. von 0 bis 20⁰, gelöst. Nach einiger Zeit konnte man leicht an der Trübung der Lösung genau die Härte des Wassers erkennen. Im destillirten Wasser war die Lösung vollständig klar geblieben; die Klarheit nahm mehr und mehr ab bis zur vollständigen Trübung, die dem Wasser

von 20° entsprach, in welchem die Gelatine im ungelösten Zustande, feinvertheilt, schwamm.

Entgegen dem allgemein gültigen Grundsatz, dass die weichen Wässer für industrielle Zwecke die besseren seien, sind also gerade die harten Wässer die für die Rohseidenindustrie geeigneteren, und dies erklärt sich einfach damit, dass in den meisten Industrien das Wasser als Lösungsmittel dient, während dagegen in der Rohseidenindustrie die Lösung geradezu verhindert und nur eine Erweichung des Gummis angestrebt werden soll. Um die Einwirkung der gelösten, mineralischen Substanzen auf die Seide kennen zu lernen, wurden Spinnversuche in destillirtem Wasser, sowie in Lösungen der am häufigsten in den natürlichen Wässern vorkommenden Mineralbestandtheile veranstaltet und zwar in

- 1) destillirtem Wasser,
- 2) schwachen Lösungen von schwefelsaurem Kalk,
- 3) - - - kohlen-saurem Natron,
- 4) - - - schwefelsaurer Magnesia,
- 5) - - - Calciumchlorid.

Die im destillirten Wasser erspinnene Seide war weich, trüb von Farbe aber sehr elastisch. Die trübe Farbe rührte von aufgelösten, organischen Bestandtheilen der Cocons her, die vermöge der Capillarität von dem Rohseidenfaden aufgesogen wurden.

Die in der Lösung von schwefelsaurem Kalk gespinnene Seide war hell, weisslich von Farbe, hart und wenig elastisch. Die in Natriumcarbonatlösung erhaltene Seide war grün von Farbe und hatte einen starken Glanz.

Wenig ansehnlich und von trüber, grünlicher Farbe war die Seide, die in der Lösung von schwefelsaurer Magnesia gesponnen war, wegen die aus der Lösung von Calciumchlorid eine schmutzige Farbe hatte und stark haarig war.

An der Hand dieser Thatsachen wurden nun Versuche angestellt, die Produkte der Spinnereien, die über weiches Wasser (4—6°) verfügten, durch Correction dieses Wassers auf die Höhe derjenigen zu bringen, welche mit hartem Wasser arbeiten. Wir versuchten also die Zusammensetzung der Wässer von anerkannt guten Spinnereien zu imitiren, was uns auch nach fortgesetzten Studien gelang, indem wir täglich die fehlenden Mineralbestandtheile durch solche Verbindungen ersetzten, die leicht löslich und bei gleichzeitigem Vorhandensein sich nicht zersetzen noch ausfällen.

Diese Zusätze bestehen in

- 1) schwefelsaurem Kalk (in ausgefälltem Zustande),
- 2) schwefelsaurer Magnesia (Krystalle),
- 3) kohlen-saurem Natron (Krystalle).

In einigen lombardischen Spinnereien werden bereits seit zwei Jahren die Wässer in dieser Weise mit bestem Erfolg corrigirt. Von den Fabrikanten werden heute ihre Produkte beinahe gleichgeschätzt mit denen jener Spinnereien, die wir uns seiner Zeit zum Muster genommen hatten.

Erwähnt zu werden verdient noch, dass im Winter diese künstlichen Wässer nicht das gleich gute Resultat geben als im Sommer, während doch täglich die gleichen Quantitäten der Mineralsalze zugefügt werden. Bald erkannten wir, dass die Ursache davon in dem geringeren Auflösungsvermögen des Wassers bei abnehmender Temperatur zu suchen sei, und fanden dann auch die Bestätigung dieser Annahme durch die Untersuchung dieser Wässer auf ihre Härtegrade bei verschiedenen Temperaturen. Es war nämlich

bei	2° C.	die Härte des Wassers	9°,
-	12° C.	- - - -	14°,
-	18° C.	- - - -	18°.

Dieses sind Zahlen, die wiederum dem Sättigungsgrade der Lösungen der verwendeten Salze bei den verschiedenen Temperaturen entsprechen, d. h. diesen proportional sind. Aus diesen Untersuchungen geht also schliesslich hervor, dass die Seiden, welche in kalk- und alkalireichen Wässern ersponnen werden, die schönsten Produkte geben, dass also der Rohseidenproducent der Verwendung der harten Wässer den Vorzug giebt. Für den Stofffabrikanten und namentlich für die Färber sind aber die mit hartem Wasser ersponnenen Seiden nicht die vortheilhaftesten, denn solche Seiden enthalten immer etwas Kalk mechanisch eingeschlossen. Durch die Aschenanalysen wurde der Kalk nachgewiesen; je härter die Wässer waren, in denen die Seiden gesponnen wurden, um so grösser waren auch die gefundenen Kalkmengen und selbst durch das Abkochen der Rohseide behufs des Färbens liessen sich diese Kalkeinschlüsse nicht vollständig entfernen. Da wo Kalkpartikelchen auf dem Seidenfaden haften, wird der Farbstoff des Färbebades weniger leicht aufgenommen und die Seide in Folge dessen streifig erscheinen, ein Umstand, der namentlich für die nicht chargirten Seiden von grösster Wichtigkeit ist. Für helle Farben wird also der Färber den Seiden den Vorzug geben, die in weichen (kalkfreien) Wässern gesponnen wurden¹⁾.

Istituto tecnico superiore in Milano, Januar 1879.

NB. Die chemischen Analysen wurden in dem Laboratorium der polytechnischen Schule zu Mailand ausgeführt.

Die Bestimmungen der physikalischen Eigenschaften wurden in der Conditionirungsanstalt des Hrn. G. Serra Gropelli und Co.

¹⁾ Wir werden später berichten, wie man nach unseren Erfahrungen die Bedingungen der Seidenspinner mit denen der Seidenfärber gleichzeitig erfüllen kann.

zu Mailand gemacht. Die Spinnversuche wurden dagegen in den verschiedensten Spinnereien der Lombardei angestellt.

Bei Ausführung der in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Analysen hat der Assistent Hr. Dr. A. Milanese werthvolle Hilfe geleistet, und ist es uns eine angenehme Pflicht, ihm hier unsern Dank auszusprechen.

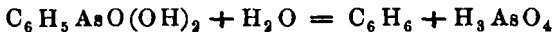
6. H. Schulz: Die Wirkungsweise der Mono- und Diphenylarsinsäure gegenüber dem thierischen Organismus.

(Eingegangen am 7. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die Liberalität des Hrn. Prof. Michaelis in Carlsruhe wurde ich in den Stand gesetzt, im dortigen chemischen Laboratorium die von Michaelis zuerst dargestellte Mono- und Diphenylarsinsäure [$C_6H_5AsO(OH)_2$ und $(C_6H_5)_2AsO.OH$]¹⁾ hinsichtlich ihrer toxischen Eigenschaften zu prüfen. Es liess sich erwarten, dass die Diverbindung, gemäss ihrer Constitution, die der in den chemischen Lehrbüchern als nicht giftig angeführten Dimethylarsinsäure (Kakodylsäure) analog ist, gleichfalls nicht giftig wirken möchte. Indess gestaltete sich das Resultat anders. Ein Kaninchen von 2340 g Körpergewicht erlag einer Dosis von 0.2 g Diphenylarsinsäure innerhalb circa 18 Stunden. Die Säure war in wässriger Lösung subcutan injicirt worden. Ein zweites Thier, 540 g schwer, starb nach ebenso applicirten 0.1 g in ungefähr derselben Zeit. Bei beiden Thieren wurde im Harn Arsen nachgewiesen, die Sectionsergebnisse entsprachen in beiden Fällen denen, die nach Arsenvergiftung überhaupt erhalten werden.

Dahingegen war ein anderes Kaninchen, welches 0.2 g Monophenylarsinsäure, gleichfalls in Lösung subcutan erhalten hatte, am dritten Tage noch lebendig, erhielt dann weitere 0.3 g und war bis zum anderen Tage todt. Auch hier im Harn Arsen, Sectionsbefund: Arsenvergiftung.

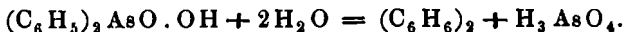
Möglicher Weise erleiden beide Säuren im Organismus Veränderungen, resp. Spaltungen in der Art, dass a) die Monosäure unter Eintritt von einem Molekül Wasser in ihr Molekül in Arsensäure und Benzol zerfällt:



oder sich direct zu Phenol und arseniger Säure zerlegt:



b) die Disäure unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser sich zu Arsensäure und Benzol umsetzt:



¹⁾ Diese Berichte, IX, 1569.