Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

Paul Fuchs: Ueber den Werth empirischer Aräometertheilungen. — Zeitschr. anal. Chem. 1899, **38**, 333—341.

Verf. vergleicht die Angaben älterer, noch im Gebrauch stehender Aräometerkonstruktionen mit der modernen rationellen Baumé-Skala und berechnet die denselben zu Grunde liegenden Zahlenwerthe, d. h. die Formel für die Umrechnung der empirischen (willkürlichen) Gradangaben in spec. Gewicht. Er wurde zu dieser Arbeit dadurch veranlasst, dass weder Herstellung noch Kontrolle solcher Instrumente ohne Umrechnungsformel möglich ist. Die vom Verf. ermittelten Werthe stimmen mit den in den Arbeiten von Gerlach (Zeitschr. anal. Chem. 1865, **4**, 1) sowie Landolt und Börnstein (Phys. chem. Tabellen 1894, 114) mitgetheilten, die, wie es scheint, vom Verf. übersehen worden sind, vollständig überein. Da diese Umrechnungsformeln (siehe auch Biblioth. f. Nahrungsmittel-Chemie, Bd. III, Instrumente, Leipzig, 1894, Ambr. Barth), wie es scheint, wenig bekannt sind, so sollen dieselben hier angeführt werden. In den Formeln bedeutet d_n die Dichte, und n die Grade des Aräometers; nach denselben sind die Tafeln berechnet, welche Verf. seiner Mittheilung anschliesst, auf welche hier nur hingewiesen werden kann.

1. Neue sogenannte rationelle Skala Baumé . . . $d_n = \frac{144,32}{144 - n}$.
2. Aräometer von Beck (Laugenprober) . . . $d_n = \frac{170}{170,0 - n}$.
(für d grösser als 1,000)
3. Aräometer von Cartier $d_n = \frac{137,61}{137,61 + n}$.
(für Flüssigkeiten leichter als Wasser)
4. Oelwage nach Fischer $d_n = \frac{400}{400 + n}$.

Bezüglich des Grad-Aräometers für schwere und leichte Oele (die Theilung von 10—50° gehört dem Instrument für leichte, die von 45—80° dem für schwere Oele an) sind in der Tafel die Beziehungen der spec. Gew. zu den Oelgraden angegeben. Ebenso theilt Verf. noch die Umrechnungstabelle für das Procent-Salinometer (Kochsalz, Gyps, Kalksalpeter, Bittersalz, Chlorcalcium) und für das hunderttheilige Procent-Aräometer für Essigsäure mit.

J. Mayrhofer.

Heinrich Göckel: Neues Pyknometer, speciell für die Bestimmung des spec. Gew. leichter Flüssigkeiten. — Zeitschr. angew. Chem. 1899, 1194—1195.

Werden die gewöhnlichen Pyknometerfläschchen mit leichten Flüssigkeiten in das Temperaturbad gebracht, so müssen dieselben mit Klammern oder durch Beschweren mit Bleiringen etc. vor dem Umfallen geschützt werden. Um solchen Pyknometern eine grössere Stabilität zu geben, werden dieselben mit einem massiven polirten Glasfuss versehen, wodurch noch der weitere Vortheil erreicht werden soll, dass der Pyknometerboden gleichfalls mehr als dies bei flachbödigen Pyknometern der Fall ist, mit der Temperirflüssigkeit in Berührung kommt.

J. Mayrhofer.

O. Wenzky: Zur Prüfung des destillirten Wassers auf Schwefelsäure. — Pharm. Ztg. 1899, **44**, 654.

Verf. beobachtete, dass blaues Lackmuspapier in den beim Verdampfen des Wassers sich bildenden Dämpfen nach kurzer Zeit roth gefärbt wurde, und dass voll-

kommen neutrales Wasser beim längeren Erhitzen in offener Schale gleichfalls schwach saure Reaktion annahm, wenn Gas, nicht aber Spiritus, als Wärmequelle diente. Die Ursache ist der Schwefelgehalt des Gases, welcher zur Bildung von Schwefelsäure Veranlassung giebt. Beim Abdampfen über Gasflammen können durch das Kupfer der Bunsenbrenner gleichfalls Spuren dieses Metalles in die Flüssigkeit gelangen. [Obgleich diese Mittheilung wesentlich Neues nicht bringt, so ist es doch gut, wenn wiederholt auf diese Fehlerquellen aufmerksam gemacht wird. Das vom Ref. im Laboratorium benutzte Leuchtgas ist so reich an Schwefelverbindungen, dass die Aussen-seite eines Kolbens, der mit warmem Wasser gefüllt über einer kleinen Flamme steht, nach kurzer Zeit mit sehr kleinen Tröpfchen beschlagen ist, die aus konzentrierter Schwefelsäure bestehen. — Ref.]

J. Mayrhofer.

F. Röhmnn und F. Steinitz: Ueber eine Methode zur Bestimmung des Eisens in organischen Substanzen. — Zeitschr. anal. Chem. 1899, **38**, 433–35.

Verff. verwenden zur Zerstörung der organischen Substanz die Neumann'sche Modifikation des Kjeldahl'schen Verfahrens (konzentrierte Schwefelsäure und Ammonitrat) und bestimmen in der klaren, hellgelbgefärbten Flüssigkeit nach Fällung mit Schwefelammonium das Eisen durch Titration mit Chamäleon. *J. Mayrhofer.*

J. Simber: Lackmustinktur als Indikator. — Farmazeft 1899, **7**, 652; Chem. Ztg. 1899, **23**, Rep. 255.

Käuflicher Lackmus wird 2–3 mal mit 85–90 %-igem Alkohol je eine halbe Stunde ausgezogen, darauf mit etwas Wasser gewaschen, um die in Alkohol unlöslichen Alkalien zu entfernen und dann eine halbe Stunde lang mit Wasser ausgekocht und filtrirt. Das Filtrat wird mit Kohlensäure gesättigt und darauf, um die Bikarbonate zu zersetzen, eine Stunde lang im Sieden erhalten. Als dann wird verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, von Neuem gekocht, wobei zu beachten ist, dass die Lösung sauer bleibt. Die Lösung wird nun in 2 Theile getheilt, die eine Hälfte mit Ammoniak bis zur Blaufärbung versetzt, die noch saure Hälfte damit vereinigt, der Ueberschuss von Ammoniak durch Kochen entfernt und filtrirt. Das Filtrat wird nun in dem Maasse verdünnt, dass auf 1 Theil Lackmus 10 Theile Wasser kommen. Zwecks Konservirung kann Alkohol oder Thymol zugesetzt werden. *J. Mayrhofer.*

M. Duyk: Ein neuer Indikator für die Alkalimetrie: Perezol. — Bull. Assoc. Belge Chim. 1899, **13**, 464–466.

Verf. empfiehlt die von Altamirano und Armendarez aus dem Rhizom der in Mexiko einheimischen *Perezia adnata* Gray (dort Pipitzaho genannt) isolirte Pipitzahoin- oder Perezonsäure. (Siehe auch Beilstein, Handbuch organ. Chem. 1883, 1500.) Die schön krystallisirende Säure schmilzt bei 60–70°, sublimirt bei 100° ohne Zersetzung und bildet mit Alkalien violettschwarze, in Wasser leicht lösliche Salze. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich, etwas löslich in heissem Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol etc., und reagirt ausserordentlich empfindlich auf Alkalien unter Bildung der gefärbten Salze. Die geringen beim Kochen von Wasser in Glasgefässen in Lösung gehenden Alkalimengen, ebenso der Speichel rufen bereits deutliche Färbungen hervor, auch Ammoniak, Anilin etc. und Alkaloide wirken wie die Alkalien. Umgekehrt werden die gefärbten Salze des Perezols durch verdünnte Säuren zerlegt (Mineralsäuren, auch Kohlensäure und organische Säuren), wobei farblose Lösungen entstehen, sodass dasselbe auch als Indikator für

Säuren zu empfehlen ist, ausgenommen Borsäure, deren saure Eigenschaften erst bei Gegenwart von Glycerin zur Geltung kommen. Borate, Bikarbonate, Monokarbonate und Acetate reagieren alkalisch, die Ammoniaksalze neutral. Die leichte Löslichkeit der Pipitzahörsäure in verschiedenen Substanzen und ihre Empfindlichkeit gegen Alkalien lassen dieselbe als Denaturationsmittel gewisser Oele, Margarine u. s. w. geeignet erscheinen.

J. Mayrhofer.

J. W. Mallet: Analytische Methoden zur Trennung von Eiweissstickstoff von Amid- und Amidosäure-Stickstoff. — Chem. News 1899, **80**, 117, 168 bis 171 und 179—182.

Bei der Untersuchung der Nahrungsmittel wird der Gesamtstickstoff vielfach auf Rohprotein umgerechnet in den Analysen angeführt; in manchen Fällen ist jedoch eine nähere Angabe der thatsächlich vorliegenden Stickstoffsubstanz nothwendig. Verf. bespricht zunächst die verschiedenen Stickstoffgruppen (mit Angabe der Einzelglieder), wie 1. die eigentlichen Eiweisskörper, einschliesslich der Peptone u. s. w., 2. Gelatine, Chondrin, 3. die Amidverbindungen (Asparaginsäure u. s. w.), Fleischbasen und Harnstoffderivate etc., 4. die Alkaloide, 5. und 6. endlich die Ammoniak- und Salpetersäureverbindungen, von welchen für die Beurtheilung der Nahrungsmittel nur die ersten 3 Gruppen zu berücksichtigen, aber unter sich, da ihr Nährwerth ein sehr verschiedener ist, wohl zu unterscheiden sind. Verf. giebt sodann eine kurze Uebersicht über das Verhalten der beiden ersten Gruppen gegen Lösungsmittel, das er in seinen Versuchen zur Herstellung der Lösungen benutzte.

Albumin, Hämoglobin, löslich in kaltem Wasser; Gelatine, Chondrin, löslich in heissem Wasser; Fibrin löst sich theilweise bei langandauernder Einwirkung in einer 10%-igen Kochsalzlösung, reichlicher in einer 4%-igen Sodalösung. Diese Lösung wird vor der Fällung mit Essigsäure angesäuert. Kasein wurde gelöst in 1%-iger Natronlauge, die Lösung bis zur beginnenden Koagulation mit Essigsäure versetzt. Zur Lösung von Globulin wurde eine 5%-ige, zur Lösung von Vitellin und Myosin eine 10%-ige Kochsalzlösung benutzt und Syntonin in 0,1%-iger Salzsäure gelöst. Die Lösungen von Albumose wurden durch Digestion von Hühnereiweiss mit Pepsin und einer 0,2%-igen Salzsäure, von Pepton durch Digestion von Blutfibrin mit Trypsin und 0,25%-iger Sodalösung hergestellt.

Zwecks Trennung der einzelnen Stickstoffkörper prüft Verf. zunächst die verschiedenen hierfür vorgeschlagenen Methoden und Reaktionen, welche wir hier nur dem Namen nach anführen können: Dialyse, Behandlung mit salpetriger Säure, Behandlung mit Kaliumpermanganat in alkalischer oder saurer Lösung, Behandlung mit Natriumhyperbromit, Verhalten zu Kupferoxydhydrat (Stutzer's Reagens), Alkohol und anderen neuen oder nur selten verwendeten Reagentien wie Phenol, Trichloressigsäure, Formaldehyd in wässriger Lösung, Azoimid u. s. w., endlich die Fällung mit Phosphorwolframsäure. Dieses Verfahren bespricht Verf. absichtlich zuletzt, da er alle die vorher erwähnten Methoden und Reaktionen als unbrauchbar kennen gelernt hat. Verf. bemerkt jedoch, dass die Angabe Stutzer's, nach welcher die eigentlichen Eiweisskörper und ihre Derivate durch die Phosphorwolframsäure vollständig von den Fleischbasen u. s. w. getrennt werden könnten, nicht vollständig richtig ist, weil die Löslichkeit dieser Niederschläge in Wasser bei verschiedener Temperatur nicht genügend berücksichtigt wurde. Verf. theilt nach ihrem Verhalten zu dem genannten Reagens die verschiedenen hierher gehörigen Stickstoffkörper in 3 Klassen ein:

- a) Es werden selbst aus konzentrirten Lösungen nicht gefällt: Glykokoll, Alanin, Leucin, Asparaginsäure, Asparagin, Glutaminsäure, Tyrosin und Allantoin.
- b) Aus konzentrirten Lösungen in der Kälte fällbar, der Niederschlag löst sich mehr oder weniger leicht beim Erwärmen und entsteht wieder beim Erkalten: Glutamin, Kreatin, Kreatinin, Betaïn, Hypoxanthin, Karnin, Harnstoff und Pepton.
- c) Es werden gefällt, die Niederschläge sind in heissem Wasser kaum oder gar nicht löslich: Eieralbumin, Fibrin, Kaseïn, Legumin, Globulin, Vitellin, Myosin, Syntonin, Hämoglobin, Albumose, Gelatine und Chondrin.

Die verschiedenen Körper der Gruppe b) besitzen, wie erwähnt, eine verschiedene Löslichkeit in heissem Wasser, Verf. giebt dafür folgende Werthe an: Betaïn 1:71 bei 98,2° C., Kreatin 1:107 bei 98,1° C., Kreatinin 1:222 bei 97,9° C., Hypoxanthin 1:98 bei 97,6° C., Karnin 1:132 bei 98,4° C.

Verf. glaubt auf dieses Verhalten der Phosphorwolframsäure-Niederschläge eine geeignete Methode zur Trennung der Amidverbindungen von den Eiweisskörpern und ihren nächsten Derivaten, nur die Peptone ausgenommen, gründen zu können und beschreibt nun ausführlich das von ihm vorgeschlagene Verfahren, der Einfachheit wegen speciell für die Untersuchung von Fleisch (roh oder gekocht) geeignet; die bei Untersuchung anderer Nahrungsmittel nothwendigen Abänderungen behält Verf. späteren Mittheilungen vor.

Die sorgfältig ausgewählte und genau gewogene Probe wird mit Sand oder Glas zu einem gleichmässig zarten Brei zerrieben und von dieser sorgfältigst durchweichten Masse werden zwei aliquote Theile entnommen. Der eine Theil dient zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach Kjeldahl, der andere wird zuerst mit kaltem Wasser digerirt, der Rückstand auf einem stickstofffreien Filter gesammelt und mit Wasser derselben Temperatur erschöpfend ausgewaschen (Filter I). In der wässrigen Lösung finden sich neben Gelatine nach ihrer verschiedenartigen Löslichkeit in verschiedener Menge die Fleischbasen, das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert, auf etwa 90° erhitzt und das entstandene Coagulum auf einem Filter gesammelt. Das Filtrat davon (2. Filtrat) wird nun mit einer angesäuerten Lösung von Phosphorwolframsäure versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, wobei erheblicher Ueberschuss zu vermeiden ist; man fügt dann Sand oder Glaspulver hinzu, durchmischt gut, um etwaige Klümpchen zu zerreiben, und erhitzt Niederschlag mit Flüssigkeit auf 90° C. Sodann wird filtrirt, der Rückstand auf dem Filter mit Wasser gleicher Temperatur ausgewaschen (Filter II). Angenommen dass der Stickstoff in der zu untersuchenden Probe nur in Form der Proteïne und Amidverbindungen enthalten ist, genügt die Bestimmung des Stickstoffs der Filtrerrückstände I und II. Durch Subtraktion vom Gesamtstickstoffgehalt berechnet sich die Menge des Amidstickstoffs.

Sind Peptone vorhanden, so empfiehlt sich deren Ausfällung durch Tannin, in der essigsauren Lösung vor dem Zusatz der Phosphorwolframsäure; die Menge der Proteïne kann man zweckmässig noch im Filtrate (II) vom Coagulum durch Ausfällen mit Zinksulfat nach A. Bömer (Zeitschr. anal. Chem. 1895, **34**, 562 u. diese Zeitschrift 1898, **1**, 106) bestimmen. Bei Gegenwart von Gelatine (Suppen, Fleischextrakt etc.) ist die ursprüngliche Substanz zwecks leichterer Extraktion der Amide und Amidosäuren mit heissem Wasser auszuwaschen, während bei Anwesenheit von Stärke heisses Wasser der schlecht filtrirenden, zähen Lösungen wegen zu vermeiden ist.

Für die Berechnung der Stickstoffgruppen aus dem gefundenen Stickstoffgehalte

der einzelnen Fraktionen und Fällungen schlägt Verf. folgende Faktoren vor: Für Eiweisskörper etc. 6,25, für die Fleischbasen und einfachen Amide animalischen Ursprungs in Nahrungsmitteln 3,05, für einfache Amide und Amidosäuren pflanzlichen Ursprungs in Nahrungsmitteln 5,15 und endlich für die stickstoffhaltigen Bestandtheile des unverdaulichen Restes bei Verdauungsversuchen 9,45.

J. Mayrhofer.

C. C. L. G. Budde und C. V. Schon: Ueber eine elektrische Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen. — Zeitschr. anal. Chem. 1899, **38**, 344—348.

Von dem Gedanken ausgehend, die Kjeldahl'sche Methode derart zu erweitern, dass eine gleichzeitige Bestimmung mehrerer Elemente organischer Stoffe ausgeführt werden könne, namentlich dieselbe mit der Uilgren'schen Kohlenstoffbestimmung zu verbinden, versuchten Verf. den elektrischen Strom zur Zersetzung der organischen Substanz zu benutzen und haben in der That Resultate erhalten, welche die Anwendung der Elektrolyse zur Bestimmung des Stickstoffs als praktisch erscheinen lässt. Als Zersetzungsgefäß dient ein Kolben, dessen Boden noch zu einem kurzen, etwa 2 cm weiten röhrenförmigen Ansatz ausgeblasen ist, in welchem neben den Platin-elektroden auch die zu zersetzende Substanz und eine Mischung von 4 ccm rauchender und 8 ccm concentrirter Schwefelsäure eingebracht werden. (Näheres über die ganze Anordnung ist aus dem Original zu entnehmen.) Man verbindet die Kupferdrähte mit einer Stromquelle von 8 Volt Spannungsdifferenz; der anfangs schwache Strom steigt auf etwa 10 Ampère, wodurch die Flüssigkeit stark erwärmt wird, zu langsames Ansteigen der Stromstärke kann durch schwaches Erwärmen beschleunigt werden.

Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden ist die Flüssigkeit klar und etwa die Hälfte der Säure zersetzt oder verdampft (reichliche Bildung von schwefliger Säure), der Rückstand wird mit Natronlauge übersättigt und das Ammoniak wie gewöhnlich abdestillirt u. s. w. Verf. haben bei ihren Versuchen eine 10—15 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsäure entsprechende Substanzmenge angewendet.

Aus den mitgetheilten Resultaten ist ersichtlich, dass durch diese Art der Aufschliessung bei den Alkaloiden im Gegensatz zur Kjeldahl'schen Methode Zahlen erhalten wurden, die mit den berechneten übereinstimmen, während merkwürdigerweise Harnsäure und Cyansäure weitaus zu niedrige Resultate ergaben. Für cyclische Verbindungen mit mehr als ein Stickstoffatom im Ringe scheint die elektrolytische Zersetzung gleich der Kjeldahl'schen Methode zu versagen.

Das neue Verfahren ist sehr billig, der erforderliche Strom kostet in Kopenhagen nur 1 Pf. pro Analyse, rasch ausführbar ($1\frac{1}{2}$ Stunden) und vermeidet die Einführung fremder Stoffe, was manchmal von Werth sein kann.

Versuche haben gezeigt, dass bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure allein zu niedrige Resultate erhalten werden.

J. Mayrhofer.

Karl Bülow: Beitrag zur Bestimmung der resorbirbaren Eiweissstoffe in Futtermitteln. — Journ. Landw. 1900, **48**, 1—38.

Der Werth der Methoden der künstlichen Verdauung kann nur durch einen Vergleich ihrer Resultate mit denjenigen des Thierversuchs gemessen werden. Hierbei ist aber der in Magensaft lösliche Theil des Koths in Rechnung zu ziehen, da nur der bei dieser Behandlung ungelöst bleibende Stickstoff mit dem bei der künstlichen Verdauung zurückbleibenden vergleichbar ist. Der Verf. hat die Ergebnisse der Methoden von Stutzer (24-stündige Einwirkung von 250 ccm sauren Magensaftes und 6-stündige

Einwirkung von 100 ccm alkalischer Pankreaslösung) und Kühn (48-stündige Einwirkung von 500 ccm sauren Magensaftes) mit den bei Verdauungsversuchen an Hämmeln erhaltenen Resultaten verglichen und ist hierbei zu den folgenden Schlussfolgerungen gelangt:

Bei der Behandlung der Futterstoffe nach Kühn wird das Maximum der durch Pepsin angreifbaren Eiweissstoffe in Lösung gebracht. Die Kühn'sche Methode ist, wie die Versuche an Wiederkäuern gezeigt haben, daher geeignet, das darmlösliche Eiweiss auf künstlichem Wege zu ermitteln. Die Stutzer'sche Methode dagegen giebt zu hohe Zahlen.

Beim scharfen Trocknen der Futtermittel wird ein Theil der Eiweisskörper in Verdauungssäften unlöslich. Temperaturen von 55–60° dagegen üben keinen nachtheiligen Einfluss aus. Die Unterschiede in der Zusammensetzung des Magensaftes verschiedener Darstellung erwiesen sich sehr gering. Auch der Verf. hat gefunden, dass die nöthige Menge Salzsäure bei der künstlichen Verdauung mit Magensaft auf einmal zugesetzt werden kann.

A. Hebebrand.

Fr. Bullnheimer und E. Seitz: Ueber Kupferoxyd-Alkalitartrate und Fehling'sche Lösung. — Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1899, **32**, 2347–2352.

Trotz der Arbeiten Werther's und Luff's (Diese Zeitschr. 1898, **1**, 769) ist der Körper, dessen Existenz in der Fehling'schen Lösung vermuthet und dessen Zusammensetzung der Formel $C_4H_2CuNa_2O_6$ entsprechend angenommen wird, noch nicht isolirt worden. Die von den Verff. in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben zwar eine Anzahl gut krystallisirter Körper, in welchen aber das Verhältniss zwischen Kupfer- und Weinsäure nicht 1:1, sondern 1:2 gefunden wurde. Allerdings erhielten Verff. auch ein Salz $C_4H_2Na_2CuO_6 + 2H_2O$, worüber sie nähere Mittheilungen in Aussicht stellen. Es bestehen also 2 Reihen solcher Salze, welche sie als Kupferoxyd-Alkali-monotartrate und Kupferoxyd-Alkaliditartrate bezeichnen (2 Weinsäure: 1 Cu).

Verff. beschreiben folgende der Gruppe der Ditartrate angehörende Verbindungen:

1. $C_4H_2O_6CuNa_2 + C_4H_2O_6Na_4 + 13H_2O$;
2. $C_4H_2O_6CuK_2 + C_4H_2O_6K_4 + 8H_2O$;
3. $C_8H_4O_{12}CuNa_4K_2 + 11H_2O$ und $C_8H_4O_{12}CuK_3Na_3 + 11H_2O$;
4. $C_4H_4O_6Cu(NH_3)_4 + 2H_2O$ und
5. $C_4H_2CuO_6 \cdot Cu(NH_3)_4$.

J. Mayrhofer.

Otto Ruff und Gerh. Ollendorf: Verfahren zur Reindarstellung und Trennung von Zuckern. — Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1899, **32**, 3234–3237.

Während die Oxyde meist schwer krystallisirt zu erhalten sind, gelingt es leicht mit Phenylhydrazin oder einem seiner Homologen die Hydrazone zu isoliren, doch darf man dieselben, falls man sie zur Gewinnung reiner Zucker verwenden will, nicht mit Säuren zersetzen. Verff. haben ein neues Verfahren ausgearbeitet, welches auf der Spaltung der Benzylphenylhydrazone durch Formaldehyd beruht. Das Benzylphenylhydrazin wurde bereits von Lobry de Bruyn und van Ekenstein mit Erfolg verwendet, es zeichnet sich vor dem einfachen Phenylhydrazin durch leichte Bildungsweise und Schwerlöslichkeit seiner Hydrazone, und vor anderen substituirten Phenylhydrazinen durch seine einfache Darstellungsweise aus, und arbeitet man nicht in essigsaurer, sondern neutraler alkoholischer Lösung, so erhält man die Hydrazone sofort in ziemlich reinem Zustand.

Verff. beschreiben das l-Xylosebenzylphenylhydrazon und das d-Arabinosebenzylphenylhydrazon, welch letzteres durch seine geringe Löslichkeit in 75 % -igem Alkohol sich vorzüglich zur Trennung der Arabinose von Galaktose, Xylose und Glukose

eignet. Bezüglich der übrigen Hydrazone bestätigen Verff. die Angaben Bruyn's und Ekenstein's mit der Einschränkung, dass der Schmelzpunkt des d-Glukose-Hydrazons bei 165° und nicht bei 150° liegt. Ueber die Hydrazone der Lykose, einer Tetrose, und einer neuen Biose werden Mittheilungen in Aussicht gestellt.

Bei Zersetzung der Hydrazone nach Herzfeld werden stark gefärbte Syrupe erhalten, die durch Kohle nicht entfärbt werden; Verff. verwenden daher statt des Benzaldehyds als Spaltungsmittel Formaldehyd, welcher klare, farblose und beständige Syrupe liefert und mehrmaliges Eindampfen der Lösungen, ohne dass Zersetzung eintritt, gestattet.

Die Spaltung geschieht am besten in folgender Weise: 1 g Benzylphenylhydrazon wird im Reagensglase in 2—3 ccm 30—40 %iger, frisch destillirter Formaldehydlösung heiss gelöst und im Wasserbade erhitzt. Nach 5—30 Minuten (je nach der Zuckermenge) beginnt sich die Lösung zu trüben, es scheidet sich das Formaldehydhydrazon als schweres Oel ab und nach einer Stunde ist die Reaktion beendet. Nach erfolgter Abkühlung entfernt man durch öfteres Ausäthern das Formaldehydhydrazon und durch mehrmaliges Eindampfen auf dem Wasserbade den Formaldehyd; etwa vorhandener Metaformaldehyd wird durch Lösen des Syrups in absolutem Alkohol entfernt. Man erhält so farblose Syrupe, die soweit die Zucker krystallisirt bekannt sind, nach dem Impfen zu harten Krystallmassen erstarren.

J. Mayrhofer.

W. Herzog: Einige Kobaltverbindungen der Saccharose und Glykose. — Chem. Ztg. 1899, **23**, 627—628.

Nach Papasogli und Dupont nimmt eine wässerige Rohrzuckerlösung mit einigen Tropfen Kobaltsalzlösung und Natronlauge im Ueberschuss versetzt eine amethystviolette Färbung an, die ziemlich beständig ist und zur Unterscheidung von Glykose, welche eine blaue, rasch verschwindende Färbung erzeugt, in Honig, Likören, Süsswein u. s. w. verwendbar sein soll (Vierteljahrsschr. Nahrungs- u. Genussm. 1895, **10**, 364; diese Zeitschrift 1899, **2**, 254). Nach Verff. ist dies nicht im vollen Umfang der Fall. Die bei Rohrzucker auftretende Färbung wird von der Konzentration der Lösungen, der Art der Kobaltsalze und des Alkalis beeinflusst, besonders was die Beständigkeit der Färbung anbelangt. Am beständigsten sind die Färbungen der Niederschläge aus Kobaltnitrat und Kali- bzw. Natronsaccharat, weniger beständig die mit Kobaltchlorür, am wenigsten die mit dem Sulfat erhaltenen Alkalisaccharate. Die Kalisaccharate liefern in jedem Fall die beständigere Verbindung. Auch auf Zusatz von Ammoniak färbt sich eine Lösung von Zucker und Kobaltsalz violett, der entstehende Niederschlag löst sich wieder, die violette Lösung ist jedoch die beständigste von allen. Durch Säure wird sie zersetzt, die ursprüngliche Färbung kann nicht mehr durch Ammoniak, wohl aber durch Kali- oder Natronlauge hervorgerufen werden.

Ähnliche Reaktionen giebt die Glykose, die entstehende Färbung des Niederschlages geht von violett rasch in dunkelblau über und ist sehr beständig. Auch die Kobaltglykose wird durch Essigsäure in Kobaltsalz, Glykose und essigsäures Alkali zersetzt; mit Ammoniak entsteht gleichfalls eine ähnliche Verbindung, die sich von den Alkaliverbindungen mehr unterscheidet als die analoge Saccharoseverbindung. Färbung bzw. Niederschlag ist intensiv violett, wird beim Kochen dunkler und geht beim Erkalten in schönes Kirschroth über. Auf Säurezusatz tritt Gelbfärbung ein, welche nicht durch Ammoniak, sondern nur durch fixe Alkalien wieder in Blau übergeführt

wird; ein Kohaltglykosat bildet sich hierbei nicht. Diese Farbenreaktionen sind sehr empfindlich, sie treten noch ein bei 0,001 % Zucker, jedoch kann Verf. dieselben nicht als ein zuverlässiges Unterscheidungsmerkmal der beiden Zuckerarten betrachten, und noch weniger sind sie zu verwenden zum Nachweis der Saccharose neben Glykose.

J. Mayrhofer.

Chapelle: Neue Methode zur gewichtsanalytischen Bestimmung reduzierender Zuckerarten. — Journ. Pharm. Chim. 1899, [6], 10, 395–98; Chem. Centrbl. 1899, II, 1034.

Die Kupferoxydulniederschläge werden von der Flüssigkeit nicht durch Filtration, sondern durch Centrifugieren getrennt. Das Verfahren ist folgendes: 25 ccm der Kupferlösung werden in den Centrifugenröhren mit der Zuckerlösung gemischt, das Gesamtvolum auf 37,5 ccm gebracht, und dann in einem Chlorcalciumbade bei 110°, 6 Minuten (Glykose) bzw. 10 Minuten (Laktose) erhitzt und zentrifugiert. Nach 3–4 Minuten haftet der Niederschlag so fest an der Glaswandung, dass die Flüssigkeit klar abgossen werden kann. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser abgespült, nochmals zentrifugiert, die Röhre sodann im Luftbade bei 150–180° getrocknet, was in 5 Minuten geschehen ist, und gewogen. Für das Verhältniss zwischen dem Gewicht x des Zuckers und dem Gewicht y des erhaltenen Kupferoxyduls stellt Verf. die Gleichung $y = Ax^2 + Bx + C$ auf, woraus sich ergibt:

$$y = 2,35x - 0,0025x^2 + 3,5 \text{ für Glykose,}$$

$$y = 2,40x - 0,0025x^2 + 2,5 \text{ für Saccharose,}$$

$$y = 1,435x - 0,0025x^2 + 6,8 \text{ für Laktose.}$$

Milch, Urin etc. müssen vorher mit Bleisalzslösung gereinigt und mit Natriumsulfat wieder entbleit werden.

Die Kupferlösung enthält pro Liter: 35 g Kupfervitriol, 92 g Weinsäure, 115 g Natriumhydroxyd und 70 g Kaliumhydroxyd. 100 ccm = 1 g Cu, O.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Zucker durch alkalische Quecksilberlösung nach Sachsse benutzt Verf. gleichfalls die Centrifuge. Die von ihm benutzte Lösung enthält im Liter: 22,7 g Quecksilberjodid, 40 g Jodkalium, 100 g Kalihydrat. Für die Reduktion stellt er folgende Formeln auf:

$$y = 2,8x - 0,005x^2 + 8 \text{ für Glykose,}$$

$$y = 3,75x - 0,0085x^2 + 4,3 \text{ für Saccharose.}$$

[Diese Formeln erlauben nur eine sehr annähernde Berechnung des Zuckers, da wie bekannt die Reaktion nicht proportional den Zuckermengen verläuft. Ausserdem wird unter Umständen durch beigemengte organische Substanzen das Gewicht des ausgeschiedenen Kupferoxyduls beeinflusst werden, was ja bekanntlich dazu geführt hat, das ausgeschiedene Oxydul im Luftstrom auszuglühen. — Ref.] *J. Mayrhofer.*

Em. Bourquelot und H. Hérissé: Ueber die Bestimmung der Mannose in Gemischen mit anderen Zuckerarten. — Journ. Pharm. Chim. 1899, [6], 10, 206–209. Vergl. auch Compt. rend. 1899, 129, 339–341.

Im Verfolg ihrer Untersuchungen über die Zusammensetzung des Eiweisses des Johannisbrotsamens (Vergl. diese Zeitschrift 1900, 3, 369 u. 370.) versuchen Verf. das unlösliche Mannosehydrazon zur quantitativen Bestimmung dieses Zuckers zu verwenden.

Versuche mit reiner krystallisirter Mannose, 3 und 1 g in 6 %iger Lösung, ergaben befriedigende Resultate (gewogen 4,45 und 1,49 g Osazon, berechnet 4,5 und 1,50 g), die Bestimmung von 0,5 g Mannose in halbprocentiger Lösung ergab jedoch zu

niedrige Resultate (0,695 g Osazon statt 0,750). Der Fehler ist jedenfalls durch die Löslichkeit des Osazons veranlasst, weshalb Verf. vorschlagen, in Fällen, in welchen mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet wird, eine Korrektur für je 100 ccm Lösung von 0,04–0,05 anzubringen. Auch in Gemischen mit anderen Zuckerarten lässt sich in befriedigender Weise nach diesem Verfahren die Mannose bestimmen.

0,8 g Mannose und 1,2 g Galaktose oder Arabinose wurden in 33,2 ccm Wasser gelöst und je mit einer Lösung von 2,4 g Phenylhydrazin, 2,4 g Eisessig in 12 ccm Wasser versetzt und das Gemenge 8 Stunden bei 10° C. stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und nacheinander mit je 10 ccm Eiswasser, Alkohol und Aether gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Das Gewicht des Osazons wurde in beiden Fällen zu 1,195 gefunden, berechnet 1,200 g.

In einem weiteren Versuche, bei welchem 1 g Mannose und 1 g dextrinenthaltende Maltose in 50 ccm Wasser und dieselbe Phenylhydrazinmischung wie früher angewendet worden war, wurden statt 1,50 g Osazon nur 1,44 g gewogen. Es war daher auch diese Lösung zu verdünnt und ist Voraussetzung für genaue Resultate, dass die Mannoselösung 3–5% des Zuckers enthält.

J. Mayrhofer.

D. Crispo: Eine neue schnelle Methode zur Bestimmung der Stärke. — *Annal. Chim. anal.* 1899, 4, 789–790.

Verf. benutzt die Eigenschaft der Stärke sich in Kalilauge zu einer ziemlich klaren Flüssigkeit aufzulösen zur polarimetrischen Bestimmung der Stärke. Für die deutschen Polarisationsapparate ermittelt er das Normalgewicht der Stärke zu 10,1732 g. 3,391 g Stärke werden mit Wasser aufgeschlämmt, in einen 200 ccm-Kolben gebracht und unter Schwenken mit 50 ccm 6%-iger Kalilauge versetzt, zu $\frac{3}{4}$ aufgefüllt und eine Stunde unter öfterem Schütteln auf einem kochenden Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird bis zur Marke aufgefüllt, bis zur genügenden Klarheit filtrirt (!) und im 200 mm-Rohr polarisirt. Die abgelesenen Grade geben mit 6 multiplicirt den Procentgehalt an wasserfreier Stärke. [Verf., der jedenfalls die über dieses Thema bereits vorhandenen Arbeiten übersehen hat, will dieses Verfahren auch auf die Stärkebestimmung in Futtermitteln anwenden. — Ref.]

J. Mayrhofer.

Hans Friedenthal: Ueber eine neue Methode zur Bestimmung der Wirksamkeit von Fermentlösungen. — *Centrbl. Physiol.* 1899, 13, 481–85.

Verf. sucht die den bisherigen Methoden anhaftenden Mängel zur Bestimmung der Wirksamkeit von Fermentlösungen dadurch zu vermeiden, dass er die Anzahl der durch eine bestimmte Fermentmenge in einer gewissen Zeit entstandenen Moleküle als Ausgangspunkt für die Messung der Fermentwirkung nimmt. Dabei bezeichnet er diejenige Fermentmenge als Fermenteinheit, die in 1 Minute in 1%-iger Lösung des zu verdauenden Körpers den Gefrierpunkt um 0,1° herabsetzt. Für Substanzen, bei denen das Molekulargewicht der Ausgangssubstanz bekannt ist, wie bei der Inversion des Rohrzuckers, empfiehlt er jedoch als Fermenteinheit diejenige Menge zu bezeichnen, die in der Zeiteinheit in 1%-iger Lösung des zu verdauenden Körpers die Gefrierpunktserniedrigung gerade verdoppelt.

Um Untersuchungen dieser Art in grosser Zahl und rascher Aufeinanderfolge ausführen zu können, hat Verf. den Beckmann'schen Apparat für die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung abgeändert. Er hat das Beckmann'sche Thermometer durch ein solches ersetzt, das absolute Grade trägt, und zwar ist es von +1° bis –5°, jeder Grad in 50 Theile, getheilt. Die abgelesene Temperatur giebt direkt die Ge-

frierpunktserniedrigung an. Zu einer Bestimmung sind nur 6 ccm Flüssigkeit nöthig (früher 25 ccm). Der Gefrierzylinder trägt keinen Luftmantel, sondern taucht direkt in eine Kältemischung, die ohne Anwendung von Eis und Schnee durch Auflösen von Salzen hergestellt wird (am besten nimmt man Ammoniumnitrat oder Rhodankalium). Ein Versuch, auf diese Weise angestellt, erfordert nur 6 Min. Zeit gegenüber 45 Min. bei den früheren Apparaten. Wärmeschutzmantel und mechanisches Rührwerk sind bei der geringen Dauer eines Versuches völlig entbehrlich. Der Fehler der Bestimmungen mit dem neuen Apparat beträgt etwa 3–5 %.

Max Müller.

J. Katz: Ein einfacher und billiger Gasentwicklungsapparat. — Pharm. Ztg. 1899, 44, 852.

Durch den mittleren Tubus einer dreihalsigen Woulf'schen Flasche führt ein etwa 7 mm weites Glasrohr bis auf den Boden der Flasche, das mit dem Säurebehälter, einer Medicinflasche, deren Boden abgesprengt ist, mittelst Kork verbunden ist. Durch den zweiten Hals führt gleichfalls ein Glasrohr bis auf den Boden der Flasche, dieses dient dazu, die verbrauchte Säure abzuhebern; durch den dritten Hals führt das Gasleitungsrohr mit Schlauch und Quetschhahn. Die Flasche ist 4–5 cm hoch mit Glasstückchen gefüllt, auf der Oberfläche derselben ruht eine gegen das Heberrohr geneigt erstarrte Paraffinschicht, durch welche die beiden oben erwähnten Rohre hindurchführen, und die als Unterlage für das Gasentwicklungsmaterial dient.

J. Mayrhofer.

Wilh. Büttner: Vereinfachter Extraktionsapparat. — Pharm. Centr. 1899, 40, 781–783.

Verf. hat seinen einfachen Extraktionsapparat (Vierteljahresschr. Nahrungs- und Genussm. 1893, 8, 448) insofern verändert, als er in den äusseren Cylinder etwa 7 bis 8 cm vom Boden entfernt und statt der früheren Einschnürung 3 Narben anbringt, auf welchen der Einsatzcylinder, der das Extraktgut aufzunehmen hat, aufsitzt (Fig. 29). Dadurch ist so viel Raum zwischen beiden Cylindern gewonnen, dass der längere Schenkel des Heberöhrchens nicht mehr gebogen, sondern gleichfalls gerade sein kann.

J. Mayrhofer.

Fig. 29.

O. Lohse: Ueber Asbestfilter. — Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1899, 32, 2142 bis 2145.

Verf. bespricht die Geschichte der Asbestfilter und weist auf die Vorzüge und Nachteile der bislang im Gebrauch stehenden Filter hin, Röhrchen sowohl als Gooch'scher Tiegel. Die bekannten, vielseitig empfundenen Nachtheile veranlassten ihn eine neue Form zu ersinnen und gleichzeitig eine Reihe von Hilfsapparaten zu empfehlen. Die Röhrchen sind 12 cm lang und besitzen im unteren Theile eine lichte Weite von 15 mm, im oberen von 20 mm, der Boden ist mit einem Siebkranz von 7 Löchern, die seitlich angebracht sind, versehen. Die obere Erweiterung des Röhrchens dient als Trichter und zugleich als Widerlager beim Einhängen in ein Exsikkatorgestell (siehe unten). Die Röhrchen werden aus weissem und farbigen Natronglas, wie auch aus bestem böhmischen Glas, mit oder ohne Stopfen hergestellt (Firma Hugershoff in Leipzig). Zwecks Filtration werden dieselben in die Erweiterung eines Trichterrohres,

welches mit den Saugkolben in Verbindung steht, wie solche auch vielfach für die Gooch'schen Tiegel verwendet werden, luftdicht eingesetzt. Um die in den Röhren gesammelten Niederschläge in einem Gasstrom bequem glühen zu können, werden die Röhren mittelst Stopfen an der Gaszuleitung befestigt, um 2 Röhren zu gleicher Zeit glühen zu können, verwendet Verf. ein Gabelrohr.

Als Exsikkator benutzt Verf. ein grosses cylindrisches Gefäss mit einem tischförmigen Einsatz, in dessen durchlöchernte Platte die Röhren mit ihrer kropfförmigen Erweiterung eingehängt werden können. Dieser Exsikkator kann mit der Hempel'schen Trockenvorrichtung versehen sein. Eine besonders konstruierte Zange dient zum Entfernen gebrauchter Asbestpolster, eine Bürste mit entständigen Borsten zum Reinigen der Röhren.

Als Bezugsquelle für kurzfasrigen Asbest empfiehlt Verf. die Firma E. Merck in Darmstadt.

Die Asbestpolster stellt man dar, indem man den feuchten Asbest mit der Zange in die Röhre schiebt und mit einem abgeflachten Glasstab festdrückt; die Höhe des Polsters betrage 10—12 mm und werde vor dem Trocknen bei 150° mit 200 ccn heissem Wasser gewaschen.

Analysenangaben sollen folgen.

J. Mayrhofer.

Christ. Kob & Co.: Verbesserter Soxhlet'scher Rückflusskühler aus Glas. — Zeitschr. anal. Chem. 1899, 38, 442—443.

Der Kühler, dessen Einrichtung aus Fig. 30 ersichtlich ist, ist nach dem Princip der Soxhlet'schen Kugelkühler konstruiert, nur dass die äussere Kühlung, welche bei Soxhlet durch die Luft des Arbeitsraumes stattfindet und vielfach ungenügend ist, durch eine solche mit Wasser ersetzt wird, wozu das für die innere Kühlung benutzte Wasser verwendet wird. Dasselbe fliesst aber nicht frei über die Aussen-seite wie bei Aston (Chem. News 1899, 79, 217; Chem.-Ztg. 1899, 23, 165.) ab, sondern ist in eine dritte, über den Kühler gelegte Kugelschale eingeschlossen, so dass der neue Kühler aus 3 konzentrisch übereinander liegenden Kugeln besteht, von welchen die mittlere mit dem Destillationsraum verbunden ist.

Um den Kühler auch als Ablaufkühler für gewöhnliche Destillationszwecke verwenden zu können, ist an demselben ein Vorstoss angebracht um eine bequeme Verbindung mit dem Destillationskolben zu ermöglichen.

Auch beim Ablaufkühler Liebig'scher Form haben Verff. dieses Princip doppelter Kühlung angewendet. [Siehe übrigens Ferd. Evers Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1891, 24, 3950. — Ref.]

J. Mayrhofer.

Fig. 30.

F. Allihn: Ein vereinfachter Bunsenbrenner. — Chem. Ztg. 1899, 23, 996—997.

Bei dem ursprünglichen Bunsenbrenner und seinen zahlreichen Modifikationen tritt das Gas durch das seitliche Zuleitungsrohr nicht direkt in das Brennerrohr ein, sondern durch irgend eine Zwischenleitung. Verf. verlegt den Gaseintritt direkt an die Wand des Brennerrohres und zwar an die Stelle, wo das Schlauchstück an das

Brennerrohr angesetzt ist, verengt jedoch dasselbe derart, dass das Gas nur durch eine schiefgebohrte enge Oeffnung in das Brennerrohr einströmen kann, welches unten offen ist und der Luft den nöthigen Zutritt gewährt. Dieser Brenner wird auf einen Fuss aufgeschraubt, kann aber auch ohne Fuss benutzt werden. Der Brenner besteht nur aus zwei Theilen, dem Fuss und dem Rohr, und ist daher leicht zu reinigen; Reparaturen sind fast vollständig ausgeschlossen. Im Ansatzrohr befindet sich in der Axe des schrägen engen Glasröhrchens eine kleine, durch eine Schraube verschlossene Oeffnung, um, wenn nöthig, die Ausströmungsöffnung reinigen zu können. Dieser Brenner kostet ohne Fuss 0,80 mit Fuss 1,00 Mark.

J. Mayrhofer.

G. Benz: Wasserbad mit Destillireinrichtung in Verbindung mit einem Trockenschrank mit Quecksilberverschluss. — Süddeutsche Chem.-Ztg. 1899, No. 1.

Verf. beschreibt den von der Firma F. A. Wolff & Söhne in Heilbronn a. N. hergestellten Apparat, über welchen günstige Erfahrungen bereits vorliegen. Das Wasserbad bezw. der Dampfkessel ist ein viereckiger Metallkasten, der mit einer Messingplatte verschlossen ist, welche die üblichen mit Einzelnringen verschliessbaren Oeffnungen besitzt. Auf eine dieser Oeffnungen ist ein kleiner Destillirhelm aufgesetzt, der den Dampfraum mit der Kühltonne verbindet. Das Wasserbad steht auf einem Tischchen und wird mit einem Gassparbrenner erhitzt. Die Einrichtung kann auch für Kohlenfeuerung getroffen werden. Ausserdem ist der Dampfraum mit zwei Trockenschränken verbunden, von welchen der eine, wie dies bei Destillirapparaten zumeist üblich ist, zwischen Destillirkessel und Kühlschlange eingeschaltet, auf Temperaturen von etwa 96° erwärmt werden kann. Der zweite Trockenschrank, und das ist das Neue, wird auf andere Weise geheizt. Auf dem Boden des Wasserbades befindet sich ein mehrfach gewundenes Kupferrohr, dessen beide, aus dem Wasserbade hervorragende Enden durch Verschraubungen in den von Gantter (Forschungsber. 1897, 4, 154) beschriebenen Wassertrockenschrank nach Art der Niederdruckdampfheizung einmünden. Die Füllung des Schrankes nebst Rohrleitung geschieht durch das an der aufgesetzten Birne angebrachte Trichterrohr; als Heizflüssigkeit kann Wasser oder Glycerinlösung verwendet werden. Wird das Wasserbad erhitzt, so erwärmt sich die in der am Boden liegenden Schlange befindliche Flüssigkeit und geräth in Cirkulation, wobei die Temperatur des Trockenschrankes etwa auf 95—98° steigt. Ist dies geschehen, so wird der Zuflusshahn geschlossen und eine unter dem Schranke angebrachte Gasflamme angezündet, wodurch, da das Ganze von der Luft abgeschlossen ist, also unter Druck steht, und die Heizflüssigkeit bis auf 115° erwärmt werden kann. Zur Temperaturregulirung dient ein Quecksilbermanometer.

J. Mayrhofer.

A. E. Shuttleworth: Methode und Apparat zur Veraschung pflanzlicher und thierischer Stoffe. — (Auszug aus der Inaug. Dissert. Göttingen 1899, mitgetheilt von B. Tollens). — Journ. Landwirthsch. 1899, 47, 173—200.

Der Apparat, bezüglich dessen Konstruktion wir auf die Patentschrift (Vergl. unten S. 554) verweisen, soll die gewöhnlichen Fehlerquellen bei Aschenbestimmungen vermeiden helfen, welche Verf. in eingehender Weise bespricht und durch vergleichende Versuche festlegt, in welchen er die Veraschung in gewöhnlicher Weise und mit dem neuen Apparat ausgeführt hat. Als wesentlich zu berücksichtigende Punkte ergeben sich folgende: Bei der nach üblicher Weise kaum zu vermeidenden Ueberhitzung tritt neben Verflüchtigung der Chloride, Schmelzung oder Sinterung der Asche ein, wodurch eine

Umsetzung der freien Kieselsäure (Sand etc.) mit den Aschensalzen u. s. w. veranlasst werden kann, der zufolge solche Aschen nicht mehr vollständig durch Salzsäure aufgeschlossen und die Menge der darin befindlichen Kieselsäure daher nicht mit Sicherheit bestimmt werden kann. Rohe Kieselsäure, aus geschmolzener oder gesinterter Asche kann Basen in chemischer Verbindung, wahrscheinlich als Doppelsilikate enthalten. Sinterung und Schmelzung der Asche, selbst wenn bei starker Hitze verascht wird, wird verhindert, wenn das zu veraschende Material mit einer Lösung von essigsaurem Kalk versetzt wird, auch bewirkt dieser Zusatz eine Beschleunigung des Processes. Mit dem vom Verf. angegebenen Apparat und Anwendung von Calciumacetat kann eine Substanz in weniger als 4 Stunden ohne Schmelzung und Verflüchtigung verascht werden, der Apparat bietet ferner den Vortheil, dass die Asche darin, ohne aus der Luft Wasser anzuziehen, gewogen und wenn nöthig die Kohlensäure der Asche, ohne diese aus dem Apparat nehmen zu müssen, in demselben bestimmt werden kann. (Vergl. das folgende Referat und D.R.P. 105 053 Seite 554.) *J. Mayrhofer.*

G. M. Tucker: Ein neuer Apparat zur Herstellung von Pflanzenaschen für die Analyse. — Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1899, **32**, 2083—85.

Verf. verbessert den Apparat von Shuttleworth (siehe oben), indem er die Luft in den Apparat nicht einpresst, sondern aus demselben ansaugt, so dass die austretenden Gase durch Wasser gewaschen werden und etwa mitgerissene Stoffe sich darin absetzen können. Durch diese Abänderung wird der Apparat von Shuttleworth nicht nur verbilligt und vereinfacht, sondern es ist auch die Kontrolle darüber, ob Verflüchtigungen stattgefunden haben, ermöglicht.

Der Apparat (Fig. 31) besteht aus einem Platinkessel (a) mit gut schliessendem Deckel, welcher zwei Oeffnungen besitzt, eine centrale mit angelöthetem auf den Boden des Platinkessels gehenden Rohr (b), durch welches der Platinrührer (c) führt und einer etwas seitlich gelegene Oeffnung (e), an welcher ein Platinrohr (f) befestigt ist. Dieses Platinrohr ist mit Schlauch in ein Glasrohr gefügt, welches in eine kleine Gaswaschflasche (g) aus Platin oder Glas führt, in der sich etwas Wasser befindet. Eine Platinkappe (d), welche die Oeffnung (e) lose verschliesst, verhindert das mechanische Verstreuen der Asche durch den Luftstrom. Mit einem Aspirator wird während der Verbrennung durch die Waschflasche und den Platintiegel Luft gesaugt. Platinkessel und Rührer haben der gleichmässigeren Erhitzung der Wände wegen konische Form erhalten. Das Erhitzen geschieht wie bei Shuttleworth zuerst im Sandbade und nachher auf einer durchlöcherten Asbestplatte (h) über freier Flamme.

Fig. 31.

J. Mayrhofer.

Armand Gautier: Absorptions- und Waschflasche für Gase. — Bull. Soc. Chim. 1900 [3], **23**, 141—144.

Mit dem beistehend abgebildeten Apparat (Fig. 32) hat der Verf. sehr gute Resultate bei der Analyse der Rauchgase erhalten. So absorbirten z. B. 8 ccm Kalilauge (spec. Gew. 1,3) in diesem Apparat die Kohlensäure besser, als ein Liebig'scher Kaliapparat mit

5 Kugeln und damit verbundener 80 cm langer, mit Perlen gefüllter Röhre, welche mit Kalilauge befeuchtet waren. Das Aethylen lässt sich in diesem Apparat leicht mit rauchender Schwefelsäure, das Acetylen mit Bromjod in wässriger Lösung, das Kohlenoxyd mit ammoniakalischem Silbernitrat oder Palladiumchlorür, selbst in Gegenwart sehr grosser Mengen anderer Gase, zur Absorption bringen. Ferner bietet der Apparat den Vortheil, dass er jeder Zeit leicht auf einer analytischen Waage gewogen werden kann.

Das zu untersuchende Gas tritt durch die Röhre a bei b in die untere Kugel, welche mit dem Absorptionsmittel gefüllt ist, und drückt einen Theil desselben in das Schlangenrohr, welches an der Verbindungsstelle mit der Kugel eine sehr enge Oeffnung hat, damit das Gas gezwungen ist, in kleinen Blasen durch die Flüssigkeit zu steigen. Das Schlangenrohr mündet in die obere Kugel, von wo die in dieselbe gedrückte Flüssigkeit durch das 8–10 cm lange Rohr c wieder in die untere Kugel gelangt, während das gewaschene Gas durch d entweicht. Es findet in dem Apparat eine fortwährende Cirkulation und gründliche Waschung des Gases statt, indem immer neue Mengen der Absorptionsflüssigkeit mit dem Gas in Berührung kommen.

Fig. 32.

A. Hebebrand.

Otto N. Witt: Neue Apparate. — Chem. Ind. 1899, **22**, 509. Chem.-Ztg. 1899, **23**, Rep. 357.

1. Modificirter Centrifugalrührer nach Witt. Der vom Verf. angegebene Rührer (Vierteljahresschr. Nahrungsm. 1893, **8**, 321) ist nicht brauchbar, um Flüssigkeiten verschiedenen spec. Gewichtes, die sich nicht mischen, oder feste Körper, die leichter als die Flüssigkeiten sind, in welchen sie vertheilt werden sollen, homogen zu verrühren. Der zu diesem Zwecke konstruirte neue Rührer enthält ebenfalls das kleine birnförmige Gefäss, welches aber mit dem bauchigen Theil nach unten, mit seiner abgeschnittenen Spitze nach oben gerichtet ist. In die untere zugeschmolzene Kuppe ist ein starkwandiges Glasrohr eingesetzt, welches da, wo es aus der abgeschnittenen Spitze heraustritt, an einen Glasstab von gleichem Durchmesser angelöthet ist. Es entsteht so um die Achse des Rührers herum eine ringförmige Spalte, welche als Saugöffnung dient. Die durch diese hereinstürzende Flüssigkeit wird in derselben Weise wie beim alten Rührer aus den 4 in dem bauchigen Theil der Birne angeordneten Auswurföffnungen radial ausgeschleudert. Der Rührer arbeitet in entgegengesetzter Weise wie der alte. Bedingung für richtige Wirkung ist rasche Bewegung, etwa 5000 Umdrehungen in der Minute.

2. Filtrirvorrichtung von Witt. Um beim Filtriren mit der Saugpumpe das Filtrat in einem beliebigen Gefässe direkt auffangen zu können, empfiehlt Verf. eine Anordnung, die zwar nicht neu, aber praktisch ist. An den unteren Theil eines Exsikkators ist seitlich das Saugrohr angeschmolzen, in dem tubulirten Deckel desselben ist der Trichter eingeschliffen. In den cylindrischen Untersatz können beliebige Gefässe eingesetzt werden.

J. Mayrhofer.

E. W. Lucas: Laboratoriums-Notizen. — Pharm. Journ. 1899, [4], **9**, 623.

Es werden mehrere kleine Vorrichtungen beschrieben, wie sich solche den jeweiligen Umständen anpassend in verschiedensten Abänderungen in den Laboratorien vorfinden.

1. Filtriren unter Druck. Wenn nur ganz geringe Mengen Filtrat vorhanden sind, so sind die Filtrirkolben in der That ihrer Grösse wegen unpraktisch. Man hilft sich daher in mancherlei Art, indem man den Trichter wie gewöhnlich in den Saugkolben einführt in welchen ein Reagensgläschen auf irgend eine Weise so festgehalten wird, dass das Filtrat in dem kleinen Gläschen aufgefangen werden kann. Verf. verwendet als Saugkolben ein gewöhnliches Pulverglas mit eingeschnürtem Hals; auf der Einschnürung liegt lose eine Korkplatte, in welcher ein Reagensgläschen steckt, in dem oberen Theil des Halses ist ein zweifach durchbohrter Stopfen, Trichter und Saugrohr eingesetzt. Je nach den Umständen benutzt Verf. als Filtermaterial ein mit Asbest an den Trichter gut eingesetztes poröses Thonstück; soll unter bestimmtem niederen Druck filtrirt werden, so schaltet er zwischen Pumpe und Trichter bzw. Saugflasche ein T-Stück ein, dessen nach abwärts gerichteter Schenkel in Quecksilber taucht.

2. Erhitzen des Aetherkolbens bei Fettextraktion. An einer Blechbüchse geeigneten Inhaltes (etwa Konservenbüchse) sind nahe dem Boden und dem oberen Rand zwei Röhrchen angesetzt, durch das untere wird von einer in sicherer Entfernung sich befindenden Kochflasche Wasserdampf in die Büchse geleitet, welcher die Erhitzung der Extraktionsflüssigkeit bewirkt. Die Blechbüchse besitzt einen Blechdeckel mit ziemlich weitem Rohraufsatz, in welchen mittelst eines passenden in 2 Hälften zerschnittenen Korkes der Flaschenhals fest eingesetzt werden kann.

J. Mayrhofer.

C. G. Hopkins: Die elektrische Glühlampe als Quelle für Wärme bei der Aether-Extraktion. — Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, **21**, 645.

Stanislaus Epstein: Ein neues Wasserstrahlgebläse für Niederdruck. — Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, **2**, 497—498.

Patente.

W. C. Heraeus in Hanau: Platinapparat zur Aschebestimmung. — D.R.P. 105 053 vom 16. September 1898. — Patentbl. 1899, **20**, 811.

Der Platinapparat (Fig. 33) hat den Zweck, die Veraschung organischer Substanzen in einfacher Weise ohne grösseren Zeit- und Substanzverlust zu ermöglichen. Derselbe besteht aus

Fig. 33.

einem Gefäss f mit einem in ein cylindrisches centrales Halsstück auslaufenden Deckel d, welcher noch einen äusseren Mantel b trägt. Durch die Mitte dieses Halsstückes führt ein Rührerschaft, der aus einem unteren Theil e und einem oberen Theil c zusammengesetzt ist. Der obere Theil c trägt eine runde Scheibe mit nach unten und oben überstehendem Rande, welche nach unten einen Deckel für das Halsstück d, nach oben eine Rinne bildet, welche mit Wasser gefüllt wird.

Die in das Gefäss f mündende Oeffnung des Halsstückes wird durch eine oben am Theil e des Rührerschaftes befindliche Scheibe abgeschlossen, während ein Deckel a, welcher über den Mantel b greift, den oberen Abschluss bildet.

Bei der Veraschung wird unter fortwährendem Rühren Luft durch den hohlen Rührerschaft auf die Substanz geleitet. Die dabei entweichenden Dämpfe nehmen ihren Weg in der in der Figur angegebenen Pfeilrichtung, wobei etwa verflüchtigte mineralische Bestandtheile in dem vermittelst der mit Wasser gefüllten Rinne kalt und feucht gehaltenen oberen Theile des Aufsatzes wieder verdichtet werden, so dass ein Substanzverlust vollends ausgeschlossen ist.

Johannes Michael Erhard Riedel und **Otto Frederik Johannes Grahl** in Fort Wayne, Indiana, V. St. A.: Filtrirtrichter. D.R.P. 110 011 vom 12. März 1899. — Patentbl. 1900, **21**, 711.

Bei diesem Filtrirtrichter wird einerseits das Anlegen des Filtrirpapiers an die Trichterwandungen vermieden, andererseits ein Verstopfen des Trichterhalses durch die Spitze des Filters verhindert. Dies wird dadurch erreicht, dass zwischen dem eigentlichen Trichterkörper und dem Abflussrohr des Trichters, welcher der ganzen Länge nach mit Längsrippen und mit zwischen diesen befindlichen kurzen Längs- und Diagonalrippen versehen ist, eine kugelartige Erweiterung angeordnet ist, so dass an der Stelle, an welcher die tiefen Längsrippen zusammentreffen, eine Verengung vermieden wird. Die Längsrippen sind abwechselnd bis an das obere und untere Ende der Erweiterung durchgeführt. *O. Oelker.*

Gewürze.

Carl Mann: Ueber quantitative Bestimmung ätherischer Oele in Gewürzen. — Chem.-Ztg. 1900, **24**, 124.

Die zu prüfenden gemahlene Gewürze wurden mit Bimssteinstückchen gemischt und im Wasserdampfstrom der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde im graduirten Cylinder aufgefangen, mit Kochsalz gesättigt und mit Rhigolen ausgeschüttelt, welches alles ätherische Oel aufnimmt. Ein aliquoter Theil des Rhigolens wurde abpipettirt und im Wägegläschen durch Durchsaugen eines getrockneten Luftstromes zur Verdunstung gebracht. Durch die hierbei entstehende Temperaturerniedrigung wird ein Verflüchtigen des ätherischen Oeles möglichst verhindert. Indem man die abgesaugte, mit Rhigolendämpfen geschwängerte Luft durch eine nicht leuchtende Gasflamme leitet und diese auf solche Weise karburirt, kann man den Moment beobachten, in dem alles Rhigolen verdunstet ist. Man stellt nun die Saugpumpe ab, schliesst das Wägeglas und wägt. Aus der gefundenen Menge ätherischen Oeles berechnet man unter Berücksichtigung der angewandten Substanzmenge und der abpipettirten Menge der Ausschüttelflüssigkeit den Procentgehalt an ätherischem Oele. *H. Röttger.*

A. L. Winton, A. W. Ogden und **W. L. Mitchell:** Chemische Zusammensetzung reiner Gewürzproben und Gewürzfälschungsmittel. — 23. Jahresbericht der Connecticut Agric. Experim. Stat. für 1899. 2. Theil. Nahrungs- und Futtermittel. New Haven, Conn. 1899, 100—105.

Ueber den 1. Theil dieser verdienstvollen Arbeit berichteten wir in dieser Zeitschrift 1899, **2**, 939. Dort sind auch die Methoden der Untersuchung aufgeführt. Dem 2. Theile entnehmen wir umstehende Tabelle (S. 556 u. 557), welche das Untersuchungsergebniss von 25 ganzen Gewürzproben und von 2 Fälschungsmaterialien enthält. *H. Röttger.*

Jos. Vanderplanken: Verfälschung der Muskatnüsse. — Ann. Pharm. 1900, **6**, 1; Chem.-Ztg. 1900, **24**, Rep. 31.

Neuerdings im Handel vorkommende gefälschte Muskatnüsse werden in der Weise hergestellt, dass man ein Gemisch von pulverisirten schlechten Nüssen mit erdigen Substanzen in eine Form presst. Beim Durchschneiden der Nüsse sieht man, dass jede vegetabilische Struktur fehlt. Behandelt man die Nuss drei Minuten mit kochendem Wasser, so wird sie weich und lässt sich zwischen den Fingern zerreiben. Der Aschengehalt beträgt 11—18 %, der der echten Nuss 2—3 %; die gefälschten Nüsse sind im Allgemeinen schwerer. *H. Röttger.*

Nähere Bezeichnung der Gewürze etc.	Gewicht von 100 Körnern g	Wasser %	Asche			Aetherextrakt	
			Ge- sammt. asche %	in Wasser löslich %	in Salz- säure unlös- %	flüchtig %	nicht- flüchtig %
Schwarzer Pfeffer ¹⁾							
Mangalore	8,57	11,61	4,23	2,19	0,19	1,50	9,08
Singapore	5,25	11,50	3,70	1,42	0,20	1,44	7,49
Malabar	5,74	9,47	3,45	2,26	0,09	1,04	6,10
Weisser Pfeffer ¹⁾							
Coriander oder Aleppy . . .	4,21	9,47	1,05	0,25	0,04	0,55	7,28
Tellicherry	6,67	11,13	0,97	0,22	0,00	0,64	6,68
Paprika							
Ungarischer	621,0	8,77	6,45	5,05	0,11	1,12	7,74
Cayennepfeffer							
Chili Colorado	180,0	15,96	6,19	5,13	0,04	0,36	15,45
Natal	112,0	13,58	5,51	4,57	0,07	0,85	16,00
Nepaul	50,8	5,71	6,07	4,54	0,05	0,85	20,46
Zanzibar	4,45	5,18	6,13	4,29	0,15	0,56	15,63
Ingwer							
Gebleichter Jamaika (gekalkt) .	—	9,72	5,28	2,60	0,24	1,25	2,47
Gewaschener Jamaika	—	10,11	3,18	2,24	0,15	0,97	2,58
Gebleichter*Cochin (gekalkt) .	—	9,14	4,99	3,52	0,09	1,60	3,61
Zimmt							
Ceylon, extra fein	—	6,54	5,23	1,62	0,07	1,94	1,73
Cassia-Zimmt							
Penang	—	7,04	4,53	2,03	0,08	5,84	3,07
Travencore	—	8,06	5,72	1,81	0,00	4,18	1,14
Malabar	—	8,57	4,80	1,79	0,03	3,25	1,30
Nelken							
Penang	10,78	7,91	5,44	3,30	0,04	19,71	5,12
Bencoolen	9,88	6,73	6,00	3,80	0,03	20,09	5,14
Muskatnüsse							
Braun Penang 54s	944,0	7,69	1,85	0,85	0,04	5,03	31,26
- - 80s	572,0	9,40	1,88	0,76	0,00	2,64	34,80
Macis							
Mit der Hand gesammelt . .	—	10,71	1,56	0,87	0,02	5,79	23,30
Penang	—	9,41	1,67	0,92	0,03	8,65	21,23
Banda	—	7,82	1,74	1,00	0,00	10,80	23,82
Batavia	—	8,89	2,49	1,26	0,21	13,03	22,00
Verfälschungsmaterial							
Extrahierte Cubeben	—	5,60	10,38	6,32	0,77	1,32	8,58
- Piment	—	7,69	4,50	2,59	0,00	0,42	6,07

¹⁾ Das Litergewicht betrug bei schwarzem Pfeffer: 574, 530 bzw. 570 g; bei weissem

Alkohol extrakt	Fehling'sche Lösung re- ducierende Substanzen nach der In- version, be- rechnet als Stärke	Stärke nach der Diastase- methode	Roh- faser	Gesamtnick- stoff weniger Stickstoff im nichtflüchtigen Aetherextrakt > 6,25	Stickstoff		Theile Stickstoff in 100 Theilen nicht flüchti- gem Aether- extrakt
					Gesamt- Stickstoff	im nicht- flüchtigen Aether- extrakt	
%	%	%	%	%	%	%	
9,97	—	34,93	10,00	11,87	2,24	0,35	3,46
8,54	—	33,19	10,58	12,06	2,21	0,25	3,29
6,94	—	44,83	9,68	12,56	2,26	0,24	3,86
8,05	—	57,60	4,54	12,44	2,31	0,31	4,25
7,55	—	60,41	3,94	12,12	2,24	0,28	4,18
21,24	—	3,93	22,59	14,56	2,33	—	—
30,42	—	1,38	13,93	11,94	1,91	—	—
24,95	—	—	19,12	16,81	2,69	—	—
23,78	—	1,46	24,25	14,87	2,38	—	—
19,92	—	1,46	27,65	14,62	2,34	—	—
3,31	—	61,76	2,72	9,19	1,47	Kaltwasser- extrakt 15,47	Kalk (Ca O) 1,33
2,61	—	56,31	2,43	11,12	1,78	15,85	0,13
3,53	—	64,18	3,42	6,06	0,97	7,72	1,61
16,73	22,86	—	33,26	4,56	0,73	—	—
6,07	23,76	—	20,09	4,75	0,76	—	—
12,02	22,05	—	20,69	4,25	0,68	—	—
11,97	23,22	—	22,27	4,50	0,72	—	—
15,92	—	2,25	8,74	6,31	1,01	—	—
15,23	—	2,62	9,60	6,12	0,98	—	—
10,49	—	30,09	2,40	6,19	0,99	—	—
11,71	—	26,16	2,70	7,12	1,14	—	—
24,72	—	24,19	2,57	5,87	0,94	—	—
26,04	—	31,61	3,22	6,06	0,97	—	—
27,02	—	27,17	3,10	6,81	1,09	—	—
27,07	—	22,68	4,01	7,87	1,26	—	—
10,82	—	8,55	27,64	11,25	1,80	—	—
8,64	—	7,42	22,89	6,44	1,03	—	—

F. Ranwez: Analyse von künstlichen Muskatnüssen. — Ann. Pharm. 1900, 6, 1; Chem.-Ztg. 1900, 24, Rep. 31.

Verf. hat die im vorstehenden Referat (S. 555) beschriebenen verfälschten Muskatnüsse genauer untersucht. Die Grösse und äussere Form der Nüsse ist derjenigen der echten Nüsse ähnlich, Geruch und Geschmack sind nicht normal. Die organoleptischen Eigenschaften lassen hier im Stiche, allein ein einfacher Schnitt durch die Nuss genügt, besonders unter Zuhilfenahme des Mikroskopes, um die Fälschung zu entdecken. Reine (nicht mit weissem Pulver bestäubte) falsche Nüsse ergaben bei der Analyse folgende Zahlen, gegenüber echten Nüssen (nach König):

	Falsche Nüsse	Echte Nüsse
Feuchtigkeit	11,09 %	7,38 %
Asche	11,34 -	2,70 -
In Salzsäure unlösliche Asche	3,90 -	- -
Aetherextrakt (Muskatbutter)	15,42 -	34,27 -
Aetherisches Oel	1,76 -	3,05 -
Cellulose	8,24 -	9,92 -

Verfasser untersuchte auch selbst reine Muskatnüsse und erhielt

	Ganze Nüsse			Gepulverte Nüsse	
Feuchtigkeit	15,53 %	14,54 %	15,47 %	8,59 %	9,09 %
Asche	1,72 -	3,29 -	2,73 -	1,78 -	4,88 -
Aetherextrakt (Muskatbutter)	31,38 -	33,40 -	37,62 -	39,60 -	32,02 -

Vergl. auch den Ministerialerlass in Preussen unten S. 590.

H. Röttger.

F. Ranwez: Verfälschung des Muskatpulvers durch die Muskatschalen. — Ann. Pharm. 1900, 6, 139; Chem.-Ztg. 1900, 24, Rep. 149.

Verf. fand bei der Analyse verschiedener Muster von Muskatpulver eine anormale Zusammensetzung. Unter dem Mikroskope wurden zahlreiche Theilchen von holzartiger Beschaffenheit beobachtet, welche nicht vom Muskatkern herrühren konnten, weshalb die Pulver in pharmakognostischer und chemischer Hinsicht weiter untersucht wurden. Die holzartigen Theilchen entstammten den Muskatschalen.

Verf. giebt einige Analysen von reinem Muskatpulver und von solchem, dem das Pulver von Schalen beigemengt ist, sowie eine Analyse der Schalen allein. Bei dem verfälschten Pulver ist der Gehalt an Cellulose bedeutend erhöht, der Fettgehalt im Verhältniss zur Menge der beigemengten Schalen verringert. Auch Stärke und ätherisches Oel dürften im verfälschten Pulver eine Verminderung erfahren.

H. Röttger.

William C. R. Kynaston: Untersuchung von Cayenne-Pfeffer. — Chem. News 1900, 81, 109; Chem.-Ztg. 1900, 24, Rep. 87.

Verf. fand bei der chemischen Untersuchung von 3 Proben Cayenne-Pfeffer folgende Zahlen:

	Gemahlene Chillies	Gemahlener japanischer Cayenne-Pfeffer	Cayenne-Pfeffer von bekannter Reinheit (Marktwaare)
Feuchtigkeit	9,90 %	8,90 %	9,12 %
Aetherextrakt	21,08 -	20,91 -	20,97 -
Alkoholextrakt	9,54 -	10,43 -	15,12 -
Holzfaser	22,09 -	25,30 -	17,96 -
Gesamt-Asche	6,27 -	6,50 -	5,66 -

	Gemahlene Chillies	Gemahlener japanischer Cayenne-Pfeffer	Cayenne-Pfeffer von bekannter Reinheit (Marktware)
Unlösliche Asche	1,22%	1,51%	1,10%
Sand	0,11 -	0,06 -	0,16 -
Alkalinität der Asche als K ₂ O	1,79 -	1,91 -	1,53 -
Procentgehalt der Alkalinität als K ₂ O in der Gesamttasche	28,55 -	29,38 -	27,03 -

H. Röttger.

H. Lemke: Die Kultur der Vanille in Mexiko. -- Tropenpfl. 1900, 130; Apoth.-Ztg. 1900, 15, 262.

William Stair Weakley: Safran und einige Fälschungsmittel desselben. — Amer. Journ. Pharm. 1900, 72, 119—125.

Tabak.

J. Behrens: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Tabakpflanze. -- Landw. Vers.-Stat. 1899, 52, 213—246 und 431—454.

In Fortsetzung seiner Arbeiten über den Tabak (Landw. Vers.-Stat. 1895, 46, 163) berichtet der Verf. zunächst über seine Untersuchungen der Umstände, welche die Zugfestigkeit und Geschmeidigkeit des Tabaks bedingen, Eigenschaften, welche besonders der zu Um- und Deckblatt bestimmte Tabak haben muss. Es zeigte sich, dass der sogenannte „todte“ Tabak weniger Wasser, wasserlösliche Stoffe, Wachs und besonders weniger Aepfelsäure enthielt als die normalen Blätter. Diese Erscheinung ist auf die Behinderung der Assimilation durch Beschattung in erster Linie zurückzuführen. Es empfiehlt sich daher auch aus diesem Grunde für den Tabak eine grössere Pflanzweite, um dem Lichte überallhin den Zutritt zu ermöglichen.

Der Einfluss der Düngung auf das Faulen des Tabaks bildete den Gegenstand der weiteren Untersuchungen des Verfassers. Nach der Meinung von Fachleuten soll der mit künstlichem Dünger, besonders Chilisalpeter, gezogene Tabak weit mehr zum Faulen neigen als anderer. Die diesbezüglichen Versuche des Verf. haben diese empirisch gefundene Thatsache bestätigt. Der geerntete Tabak hat, während er am Dach zum Trocknen hängt und später bei der Fermentation Gelegenheit zum Faulen. Nach früheren Untersuchungen des Verf. (Zeitschr. f. Pflanzenkrankheiten 3, 82; Centrbl. Bakteriologie II. Abth., 1896, 2, 525) ist zu unterscheiden zwischen Pilzfäule und Bakterienfäule. Die erstere wird besonders bewirkt durch den grauen Traubenschimmel (*Botrytis cinerea*) und die *Sclerotinia Libertiana*, welche besonders das Faulen am Dach hervorrufen. Die Untersuchungen des Verf. über die Beziehungen zwischen der Pilzfäule und den künstlichen Düngemitteln (Kalisalzen und Salpeter) haben nun das nachstehende Resultat ergeben: Die Fäulnisorganismen können nur gedeihen, wenn und solange der Wassergehalt des Tabaks einen bestimmten minimalen Werth, der für *Botrytis* bei etwa 30% liegt, überschreitet. Die Salzdüngung hat in erster Linie zur Folge, dass die für die Trocknung am Dach nothwendige Zeit eine längere ist, womit die Gefahr eines Ausbruchs und Umsichgreifens der Fäulnis grösser wird. Ferner kommt in Betracht, dass die mit Salzen gedüngten Blätter ein etwas günstigeres Nährsubstrat für Fäulnisserreger bilden.

Des Weiteren berichtet der Verf. über Untersuchungen betreffend die Braunfärbung des Tabaks. Für die Werthschätzung des Tabaks ist die Färbung von allerhöchster Bedeutung. Der Sitz der Braunfärbung ist das Mesophyll. Im dachreifen

Blatt ist das Protoplasma der Mesophyllzellen mit braunem Farbstoff imprägnirt; im fermentirten Blatt kommen dazu noch die von Schimper und von Molisch erwähnten gelbgefärbten Sphärokrystalle. Die Braunfärbung scheint auf der Oxydation eines Chromogens zu beruhen, das aber im frischen Blatt noch nicht vorhanden ist, sondern sich erst beim Trocknen bildet. Das Chlorophyll scheint bei der Braunfärbung keine Rolle zu spielen, vielmehr ist es wahrscheinlich, dass die Abspaltung des Chromogens aus einem Glykosid erfolgt. Die Gegenwart eines solchen (oder mehrerer) sowie von Emulsin wurde vom Verf. nachgewiesen.

Die vom Verf. zur Erforschung der Ursache der „Mauche“ genannten rostartigen Erkrankung des Tabaks angestellten Versuche haben ein positives Resultat nicht ergeben. Organismen sind mit grosser Wahrscheinlichkeit nicht die Ursache der Krankheit. Dagegen hat sich gezeigt, dass der Boden der Saatbeete der Träger der Mauche ist, woraus für die Praxis folgt, dass der Schädigung, wo sie auftritt, relativ leicht durch Wechsel der Saatbeete, bezw. der Erde in den Saatbeeten abgeholfen werden kann.

Am Schlusse seiner Mittheilungen theilt der Verf. einige Beobachtungen und Resultate von Anbauversuchen mit, welche mit spontanen Varietäten des Tabaks vorgenommen wurden. Hierbei hat sich gezeigt, dass die spontan aufgetretene sogen. Hirschzungenform des Tabaks in hohem Grade erblich ist. Aus den Versuchen ist zu folgern, dass die Auswahl von Pflanzen mit vorzüglicher Blattform und sonstigen guten Eigenschaften eine der wichtigsten Maassregeln bildet, um den Tabakbau auf seiner Höhe zu erhalten. Die Versuche, aus den Seitentrieben der *Nicotiana tabacum* normale Tabakpflanzen zu erziehen, missglückten.

A. Hebebrand.

Oscar Loew: Sind Bakterien die Ursache der Tabakfermentation? — Centrbl. Bakteriolog. II. Abth., 1900, 6, 108—112.

Das fermentirende Tabakblatt übt auf Fäulnismikroben eine auffallend ungünstige Wirkung aus; ein inficirtes Stück Fleisch in ein solches Blatt gewickelt, zeigte nach mehreren Tagen keine Fäulnisserscheinungen. Der in fermentirtem Tabak vorhandene Ammoniakgehalt ist daher nicht auf einen Fäulnissvorgang zurückzuführen. Beim Fermentiren des Tabaks wirken nach der Ansicht des Verf. überhaupt Mikroorganismen nicht mit, sondern diese Art Gährung, bei welcher sich das spezifische Tabakaroma bildet, ist der Wirkung der in den Tabaksblättern vorhandenen oxydirenden ungeformten Fermente zuzuschreiben. Wohl finden sich in den fermentirenden Tabakhaufen einzelne Mikroben, besonders *Bacillus subtilis*, dieselben bilden aber keine Kolonien und keinen Belag. Die Verwendung Bakterien enthaltender ammoniakalischer Flüssigkeiten zur Beförderung der Fermentation ist in Amerika nicht im allgemeinen Gebrauch. Viele Fabrikanten verwenden hierzu frisch bereitete Lösungen von kohlensaurem Ammoniak. Der Ammoniakgehalt der fermentirenden Tabakblätter rührt wahrscheinlich von zersetztem Nikotin her.

A. Hebebrand.

H. Thoms: Ueber die Rauchprodukte des Tabaks. — Ber. Deutsch. Pharm. Ges. 1900, 10, 19—30.

Der Verf. hat bei der Fortsetzung seiner Arbeiten (Diese Zeitschr. 1899, 2, 798) über die Rauchprodukte des Tabaks in Berichtigung früherer Mittheilungen gefunden, dass im Tabakrauche auch Blausäure, wenn auch in einer für den Organismus nicht in Betracht kommenden Menge, enthalten ist. Die Rauchprodukte wurden bei diesen Versuchen in einer Anzahl von Absorptionsgefässen, die mit Natronlauge, Schwefel-

säure, Blut und Watte gefüllt waren, aufgefangen. Zur Bestimmung des Nikotins erwies sich die Methode von C. C. Keller (Ber. Deutsch. Pharm. Ges. 1898, 8, 145 bis 152; diese Zeitschr. 1899, 2, 523) als am zweckmässigsten. Auch mit Hilfe von Kaliumwismuthjodid kann man, wie der Verf. gefunden hat, das Nikotin vom Ammoniak trennen. Des Weiteren ergaben die Versuche des Verf., dass beim Verrauchen der sogenannten Patentcigarren, in denen das Nikotin nach dem Verfahren von Gerold unschädlich gemacht sein soll, dasselbe dennoch zum grössten Theil unzersetzt in den Tabakrauch gelangt.

A. Hebebrand.

Fr. Wahl: Ueber den Gehalt des Tabakrauchs an Kohlenoxyd. — Pflüger's Archiv 1899, 78, 262—285.

Ueber die Bedeutung und Menge des Kohlenoxyds im Tabakrauche gehen die Ansichten der Forscher auseinander. Der Verf. giebt eine Uebersicht über die einschlägige Litteratur und theilt dann seine eigenen Versuche mit Cigarren und Pfeifentabak und deren Resultate mit. Das beim Rauchen gebildete Kohlenoxyd wurde durch Kupferchlorür absorbirt und nach Hempel gasanalytisch bestimmt. Beim Verrauchen der Cigarren und des Tabaks mit Hilfe eines Aspirators, wobei ungefähr dieselben Luftmengen der Pfeife und der Cigarre zugeführt wurden, ergaben sich 1,3 bis 2,2% Kohlenoxyd beim Tabakrauch und 2,9 bis 4,0% beim Cigarrenrauch. Beim Sammeln des Rauches vom Verf. selbstgerauchter Cigarren und Pfeifentabaks über einer Quecksilber- oder Wassersäule, wobei das Ausstossen der Expirationsluft soviel wie möglich vermieden wurde, ergaben sich für den Tabakrauch 2,0 bis 2,7% und für den Cigarrenrauch 5,7 bis 7,6% Kohlenoxyd. Der Verf. berechnet unter der Annahme, wonach eine Cigarre höchstens 5000 ccm Rauch mit 500 ccm Kohlenoxyd liefert, dass in einem Zimmer von 64 cbm Rauminhalt schon 20 Cigarren geraucht werden müssen, ehe man den mit Bestimmtheit nachzuweisenden Procentsatz von 0,0156 Kohlenoxyd erhält. Vierstündiges Verweilen in einem stark mit Tabakrauch geschwängerten kleinen Zimmer hatte weder für den Verf. noch für Kaninchen üble Folgezustände, geschweige denn Vergiftungserscheinungen verursacht. Bei den nach diesen Versuchen geschlachteten Kaninchen war das Kohlenoxyd im Blut spektroskopisch nicht nachzuweisen, wohl aber nach der Gerbsäureprobe. Diese letztere besteht darin, dass man eine gesättigte Lösung von Tannin in gleichen Mengen zu natürlichem wie auch zu Kohlenoxydblut von derselben Verdünnung hinzufügt. Hierbei behält letzteres seine rosarothte Farbe noch Jahre lang, während das natürliche Blut schon nach wenigen Stunden schmutzig grau wird.

Der Verf. schliesst aus seinen Untersuchungen, dass man vom hygienischen Standpunkt aus, was den Kohlenoxydgehalt des Tabakrauches angeht, von einer Schädlichkeit des Rauchens unter den gewöhnlichen Verhältnissen nicht wohl reden kann.

A. Hebebrand.

Gährungserscheinungen.

E. Buchner und R. Rapp: Alkoholische Gährung ohne Hefezellen. — Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1899, 32, 2086—2094.

Verff. behandeln einige Detailfragen, welche mit der zellenfreien Gährung zusammenhängen. Bei fraktionirtem Auspressen zerriebener Hefe zeigen die zuerst erhaltenen Partien viel geringere Gährkraft, wahrscheinlich deshalb, weil sie durch aussen an den Zellen haftendes Wasser verdünnt sind. Da die letzten Partien von ausgepresstem Saft sogar besonders starke Gährkraft bewiesen, entsteht die Ver-

muthung, dass möglicherweise nicht alle in den Hefezellen vorrätthige Zymase sich im wässrigen Zellsaft gelöst findet, sondern vielleicht ein Theil erst in Folge der Wasserzusätze beim Auspressen in Lösung geht. Beim Filtriren von Presssaft durch Biskuitporzellan ist eine ausserordentlich rasche Abnahme der Gährkraft bereits von der ersten zur zweiten Partie nachweisbar. Von dem Phänomen von Sirotinin (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1898, **31**, 209) liess sich nichts bemerken.

Für Rohrzucker sind bei Toluolzusatz und 23° C. Konzentrationen von 15–30 % nahezu gleich günstig; wie weit dieses Resultat durch das gleichzeitige Spiel der verschiedenen Enzyme des Presssaftes von Zymase, Invertase und proteolytischen Enzymen bedingt ist, für welche vielleicht verschiedene Optima gelten, lässt sich nicht beurtheilen. Verff. schlagen vor, als Gährkraft eines getrockneten Presssaftes die Gewichtsmenge Kohlendioxyd zu bezeichnen, welche 1 g des Presssaftes gelöst in 7 ccm Wasser unter Einhaltung einer bestimmten, angegebenen Versuchsanordnung und einer bestimmten Temperatur, in 24 Stunden liefert. Eine starke Beeinflussung der Gährversuche durch den Presssaft allein ist nicht zu befürchten.

Eine geringe Gährwirkung gegenüber Stärke ist bereits früher konstatiert; die neuen Versuche, bei erhöhter Temperatur angestellt, haben auch nicht mehr Kohlensäure geliefert. Es mangelt demnach der untergährigen Bierhefe ein diastatisch wirkendes Enzym in ausreichender Menge. Sogenannte lösliche Stärke und Dextrin verschiedener Herkunft werden durch Presssaft zum Theil ziemlich lebhaft vergohren.

Trauben- und Fruchtzucker werden durch Hefepresssaft gleich schnell vergohren; hierin schien ein gewisser Gegensatz zum Verhalten von lebender Hefe zu bestehen, denn letztere sollte nach mehreren Autoren Glukose rascher als Fruktose vergähren. Zur Klarstellung haben Verff. frische Münchener untergährige Bierhefe unter denselben Bedingungen einerseits auf Trauben-, andererseits auf Fruchtzucker einwirken lassen und nahezu gleiche Kohlendioxydzahlen erhalten. Die gegentheiligen Ergebnisse früherer Forscher mögen ihren Grund zum Theil darin haben, dass dabei Gemenge der beiden Kohlenhydrate gleichzeitig mit Hefe in Berührung gebracht wurden, wobei dann Glukose (vielleicht wegen ihrer labileren chemischen Natur) zuerst verschwand, oder sie sind auf die besondere Natur der verwendeten Hefenrassen zurückzuführen.

Verff. kommen zum Schluss noch auf die unregelmässige Wirkung von Arsenitzusatz zurück und glauben nun, die verschiedenen Beobachtungen auf die gleiche Ursache zurückführen zu können. Während durch Verdünnen des Presssaftes mit einem Volumen Wasser die Gährkraft nicht wesentlich herabgesetzt wird, sinkt dieselbe bei gleichzeitigem Zusatz von 2 % Kaliummetarsenit fast auf Null; wird dagegen nur 1 % Arsenit zugegeben, so ist wieder die Abnahme der Gährwirkung keine sehr starke. Die Erhaltung der Gährkraft hängt demnach bei Arsenitzusatz von dem quantitativen Verhältniss zwischen Pressstoffen und Arsenit ab. Voraussichtlich mussten es die Eiweisskörper sein, welche die Zymase durch eine Art von Schutzwirkung gegen den schädlichen Einfluss des Arsenits schützen; in der That haben zwei ausführliche Versuchsreihen gezeigt, dass es einen grossen Unterschied bedingt, ob der Presssaft mit Wasser verdünnt wird oder mit Hefepresssaft, welcher durch kurzes Erhitzen gährunwirksam gemacht wurde, oder mit Blutserum; in beiden letzteren Fällen wirken 2 % Arsenit viel weniger schädigend.

Man wird wohl annehmen müssen, dass die schädliche Wirkung des Arsenits auf die Zymase in einer Art chemischer Bindung besteht, dass aber bei Gegenwart

von geeigneten Eiweisskörpern das Arsenit zuerst mit diesen in Reaktion tritt und die Zymase verschont.

Auch Zuckerzusatz übt eine ähnliche Schutzwirkung aus; es zeigte sich, das 2% Kaliummetarsenit den Presssaft vollständig unwirksam machen, sobald man den Zuckerzusatz 2 Stunden verzögert; bei gleichzeitigem Zusatz von Zucker und Arsenit tritt dagegen lebhaft Gährung ein. Auch hier ist wohl eine Art Bindung zwischen Zucker und Arsenit anzunehmen, wodurch letzteres gehindert wird, sich auf die Zymase zu stürzen.

Glukose erwies sich, im Gegensatz zu früheren Versuchsergebnissen, durch Presssaft bei Arsenitzusatz vergährbar. Die angeführten Versuche verdienen vielleicht insofern Interesse, als sie zeigen, welch mannigfache Gift- und Schutzwirkungen schon für einfache Enzyme bestehen; wieviel complicirtere derartige Vorgänge mögen sich erst bei lebenden Organismen, am Thierkörper abspielen. *H. Will.*

R. Albert: Ueber künstliche Anreicherung der Hefe an Zymase. — Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1899, **32**, 2372–2374. — Vergl. auch das folgende Referat.

Der bei der Herstellung aus untergähriger Bierhefe der Berliner Versuchsstation für Brauerei gewonnene Hefepresssaft stand trotz gleicher Herstellungsweise, an Gährwirkung meist bedeutend gegen den von E. Buchner und R. Rapp aus Münchener Hefe gewonnenen zurück. Verf. suchte daher durch zweckmässige Behandlung der Hefe eine Steigerung des Zymasegehaltes herbeizuführen. Bei der Verarbeitung nach Hayduck regenerirter Hefe auf Presssaft übertraf der erhaltene Rest stets den aus der ursprünglichen Hefe sehr bedeutend an Gährkraft; in vielen Fällen erwies er sich noch gährwirksamer als der Münchener.

Ein längeres Stehenlassen der Hefe mit der Nährlösung sowie Herabsetzung der Temperatur während der Gährung beeinflusst den Erfolg nicht. Unterbricht man hingegen den Process, bevor die Gährung beendet ist, so wird die Gährkraft des Saftes erheblich vermindert. Die Hefe, welche zur Zeit ihrer höchsten Gährthätigkeit auf Presssaft verarbeitet wird, liefert den gährschwächsten Saft. Nach 15 Stunden Regenerationsdauer wird eine Zunahme und nach 24 Stunden ein Maximum an Gährkraft des Saftes erreicht. Während der höchsten Gährthätigkeit ist also ein geringerer Zymasevorrath in der Hefezelle anzunehmen, als nach Ueberschreitung des Höhepunktes. Steigert man den Gehalt der Nährlösung über 8% Saccharose, so lässt sich eine weitere Zunahme des Saftes an Gährkraft erzielen. Nach Hayduck erstreckt sich bei dem Regenerationsprocess die Veränderung lediglich auf die Zusammensetzung des Zellinhaltes der ursprünglich verwendeten Hefemasse. In Uebereinstimmung mit dieser Erfahrung konnte Verf. nachweisen, dass in den einzelnen Stadien des Regenerationsvorganges die Zahl der glykogenhaltigen Zellen sehr verschieden gross war. Nach 4 Stunden ist eine Zunahme an Glykogen noch kaum festzustellen. Nach 8 Stunden erwies sich etwa ein Drittel aller Hefezellen als stark glykogenhaltig, nach 24 Stunden ist nahezu sämmtliches Glykogen wieder verschwunden. Unterbleibt das Durchleiten von Luft während der Gährung, so ist die Glykogenzunahme noch erheblicher, nach 8 Stunden zeigt etwa die Hälfte aller Zellen die Jodreaktion, nach 24 Stunden ist aber auch hierbei kaum noch eine glykogenhaltige Zelle zu finden.

Verf. ist der Anschauung, dass sich die künstliche Anreicherung der Hefezellen, an gährwirksamer Substanz eher mit der Enzymtheorie als mit der Plasmahypothese in Einklang bringen lasse. *H. Will.*

R. Albert: Erfahrungen bei der Herstellung von Hefepresssaft aus untergähriger Bierhefe der Versuchs- und Lehrbrauerei zu Berlin. — *Wochenschrift Brauerei* 1899, 16, 485–488.

Wenngleich nach den bisherigen Beobachtungen sich alle untergährigen, im Brauereibetrieb verwendeten Hefen zur Herstellung von gährkräftigem Presssaft eignen, war doch vorauszusehen, dass die verschiedene Herkunft und Beschaffenheit der Hefe sich auch in der Zusammensetzung und in dem Verhalten des Presssaftes geltend machen würde. Verf. theilt seine Erfahrungen mit, welche er bei der Verarbeitung von untergähriger Bierhefe, wie sie im Betrieb der Versuchs- und Lehrbrauerei zu Berlin abfällt, gewonnen hat. Schon die ersten Pressversuche lieferten gährwirksamen Saft, der jedoch an Ausbeute sowohl als an Gährkraft hinter dem aus Münchener untergähriger Hefe erhaltenen erheblich zurückblieb. Vergleicht man die Schlusszahlen der bei den Gährversuchen nach Meissl erhaltenen Zahlen, so ergeben sich sehr grosse Schwankungen hinsichtlich der Gährkraft des Saftes, woraus hervorgeht, dass selbst Hefe, welche derselben Bezugsquelle entnommen ist, von sehr wechselndem Gehalt an Zymase sein kann. Selbst die höchsten hier erreichten Zahlen stehen noch hinter den von E. Buchner und R. Rapp mit Münchener Presssaft erreichten zurück. Der mittelst Wasserzusatz erhaltene zweite Antheil der Pressung ist gährschwächer; bezüglich der spezifischen Gewichte ergaben sich keine erheblichen Differenzen.

Die Abnahme der Gährkraft des Saftes beim Lagern erfolgt sehr schnell. Noch weit erheblicher war jedoch der Verlust an Gährkraft beim Eintrocknen des Presssaftes. Trotz genauer Einhaltung aller Vorsichtsmaassregeln wurde aus recht gährwirksamem Saft eine völlig unwirksame Trockensubstanz erhalten. Durch 3–4-monatliches Lagern hat die Trockensubstanz nicht weiter an Gährkraft eingebüsst. Die starke Abnahme der Gährkraft sowohl beim Lagern des frischen Saftes als auch beim Eindampfen lässt auf einen verhältnissmässig hohen Gehalt an sehr wirksamen proteolytischen Enzymen schliessen, welche die Zymase rasch zerstören.

Neutralisation des stark sauer reagirenden Presssaftes bis zur schwach alkalischen Reaktion vermindert die Gährkraft noch mehr als ohne Sodazusatz. Setzt man hingegen Anfangs nur soviel Soda zu, dass der Saft noch schwach sauer und erst nach dem Eindicken neutral reagirt, so war die Abnahme der Gährkraft gleich der des nicht mit Sodazusatz eingedampften Produktes.

Wie aus den mitgetheilten Gährkraftbestimmungen von mit pulverisirtem Thymol eingedampftem Presssaft hervorgeht, ist die Abnahme der Gährwirkung trotz Thymolzusatz noch eine recht erhebliche, obgleich ein ungünstiger Einfluss unverkennbar ist.

Im Presssaft konnte Ameisensäure nachgewiesen werden. Im Filtrat von Silberniederschlag befindet sich ausserdem noch eine beständige Silberverbindung, welche sich beim Erkalten abscheidet und auf die Anwesenheit höherer Fettsäuren schliessen lässt. Die Anwesenheit von Ameisensäure im Presssaft findet Verf. auffällig¹⁾. Die reducirende Eigenschaft frischen Presssaftes ist wahrscheinlich auf die Anwesenheit freier Ameisensäure zurückzuführen.

¹⁾ Vergl. die Angaben über das Vorkommen von nicht unbedeutenden Mengen von Ameisensäure und ameisenurem Aethyl-Aether in allen Würzegährungen bei Rayman und Kruis, Mittheilung der Versuchsstation für Spiritusindustrie in Prag, 1894, Heft 1. — Ref.

Hayduck fand, dass im Brauereibetrieb unbrauchbar gewordene Hefe die Fähigkeit, Würze in normaler Weise zu vergähren, dadurch wieder erlangt, dass man sie eine an stickstoffhaltigen Substanzen arme Zuckerlösung vergähren lässt. Es erschien daher von Interesse, festzustellen, in welcher Weise sich diese Regeneration der Hefe auf die Beschaffenheit des daraus gewonnenen Presssaftes geltend macht.

Eine durch Regeneration erfolgte, nicht unerhebliche Anreicherung der Hefe an Zymase wurde bei einer grossen Zahl von Versuchen stets bestätigt; gleichzeitig hat Verf. festgestellt, inwiefern durch geeignete Modifikationen von Hayduck's Verfahren sich noch günstigere Resultate erzielen liessen. Eine Herabsetzung der Temperatur ist nicht von Einfluss, dagegen äussert sich eine Steigerung des Zuckergehaltes sehr bemerkenswerth. In noch auffallenderer Weise ändert sich der Zymasegehalt des Presssaftes, wenn man den Regenerationsprocess unterbricht, bevor die Vergärung der Zuckerlösung beendet ist. Zur Zeit der höchsten Gährthätigkeit der Hefe ist sie am zymaseärmsten; mit Abnahme der Gärung ist eine Steigerung des Zymasegehaltes verbunden, und nach 24 Stunden hat derselbe ein Maximum erreicht; längeres Stehenlassen ist ohne Einfluss.

Die Gärkraft lebender Hefe reiner Zuckerlösung gegenüber scheint weniger von ihrem augenblicklichen Zymasegehalt als von ihrem mehr oder minder grossen Wachstumsvermögen und der Fähigkeit, neue Zymase zu bilden, abhängig zu sein. Die stickstoffreiche Hefe wächst in einer Zuckerlösung wahrscheinlich auf Kosten ihres eigenen Stickstoffgehaltes sehr rasch, während die stickstoffarme Hefe, in Folge von Stickstoffmangel, im Wachstum gehemmt wird.

Jedenfalls spricht die Möglichkeit, die Hefe durch veränderte Ernährungsweise an Zymase anreichern zu können, mehr für die von E. Buchner vertheidigte Enzymtheorie als für die Plasmahypothese, man müsste denn annehmen, dass es verschiedene Arten von Plasma giebt. Dass der Regenerationsprocess einen Einfluss auf die Zusammensetzung des Zellinhaltes ausübt, liess sich leicht durch die Jodreaktion nachweisen.

A. Will.

M. Cremer: Ueber Glykogenbildung im Hefepresssaft. — Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1899, **32**, 2062—2064.

Aus möglichst frischer Hefe bereiteter Presssaft hat in der Regel einen merklichen Glykogengehalt. Ueberlässt man den Presssaft 6—12 Stunden sich selbst, so schwindet diese Glykogenreaktion. Verf. hat nun solchen glykogenfreien bzw. -armen Presssaft mit 10 und mehr Procent gährungsfähigem Zucker versetzt und nach 12 bis 24 Stunden wieder untersucht. In 4 Fällen trat die Glykogenreaktion wieder auf. Das beste Resultat erhielt Verf. nach Zusatz von 30 % Schering'scher Lävulose und ca. 60-stündiger Versuchsdauer. Das neu aufgetretene Glykogen zeigt als besondere Eigenthümlichkeit geringere Opalescenz als das im ursprünglichen frischen Presssaft vorhandene; die letztere kann auch fehlen.

Für die Theorie der Vorgänge im Presssaft dürfte Folgendes sich ergeben: Lebt der Presssaft in irgend einer Weise, so sind die Versuche des Verf. ohne Weiteres verständlich. Enthält er aber nur gelöste Substanzen, so zwingen dieselben zur Annahme synthetisirender Enzyme. Auf alle Fälle kann im Presssaft über die Glykogenstufe eine Umwandlung von Lävulose in Dextrose stattfinden. Dies ist nicht unwichtig mit Rücksicht auf die früher vom Verf. geäusserte Meinung, dass möglicherweise die Dextrose (bzw. Derivate derselben) allein zu gähren vermöge.

H. Will.

A. Wróblewski: Ueber den Buchner'schen Hefepresssaft. — Centrbl. Physiol. 1899, 10, 284–297.

Verf. verwendete zu seinen weiteren Studien und für beinahe alle in der vorliegenden Mittheilung angeführten Angaben gepresste Reinkultur-Bierhefe der Wiener Brauer-Akademie.

Formaldehyd hebt die Gährfähigkeit des Saftes auf. Nach dem Versetzen des Saftes mit neutraler Lösung des salzsauren Hydroxylamins wird die Reaktion nach einiger Zeit sauer und es entsteht ein Niederschlag, wobei die Gährfähigkeit des Saftes erlischt; das geschieht nach dem Zusatz von 1,0 % des Reagenses. Das Gährvermögen der lebenden Hefe wird durch den Zusatz von 0,7 % salzsauren Hydroxylamins fast aufgehoben. Bei Einwirkung des letzteren wird wahrscheinlich die Säure frei und wirkt auf die Zymase ein.

Nach dem Zusatz von 3,4 bzw. 5 % Natriumnitrit entstand bald lebhafte Gasentwicklung. Es entwickelte sich jedoch kein Kohlendioxyd, sondern reiner Stickstoff, der durch die Reduktion des Nitrits entstanden war. Daraus ist ersichtlich, dass der Hefesaft aus den Nitriten freien Stickstoff zu entwickeln vermag, dass er in Bezug auf die Nitrite denitrificirend einwirkt. Da im Hefesaft neben den reducirenden Stoffen noch Amidosäuren und kleine Mengen von Ammonsalzen vorhanden sind, so erklärt sich die denitrificirende Wirkung des Saftes als ein einfacher chemischer Vorgang.

Der gekochte und von den koagulirten Proteinstoffen abfiltrirte Saft entwickelt nach Zusatz von Nitrit reichliche Mengen freien Stickstoffs. Da nach dem Zusatz grösserer Mengen des Nitrits zum gährenden Saft fast keine Kohlensäureentwicklung stattfindet, so folgt daraus, dass die Gährfähigkeit des Saftes durch das Nitrit aufgehoben wird.

Auch die lebenden Hefezellen sind auf den Nitritzusatz sehr empfindlich. Aus den angeführten Daten ist ersichtlich, dass der Hefesaft noch bei Anwesenheit von 0,25 % Natriumnitrit zu vergähren vermag, während die Gährfähigkeit der Hefezellen schon durch 0,035 % des Reagenses zum Stillstand gebracht wird.

Freie salpetrige Säure wirkt noch mehr hemmend auf die Gährung als ihre Salze. Bei dem Zerfall des Salzes wird Natronhydrat frei, die Reaktion wird alkalisch und dies umsomehr, je grössere Mengen an Nitrit zugesetzt worden sind. Die alkalische Reaktion kann schon für sich auf die Gährung wirken. Der Inhalt der Hefezellen wirkt also auf Nitrite denitrificirend.

Nitrate werden weder vom Saft noch von den lebenden Hefezellen reducirt. Auf die Gährfähigkeit des Saftes wirken sie nur in grösseren Mengen hemmend, was auch für Kochsalz und für Ammonsulfat beobachtet wurde. In Bezug auf das Molekulargewicht der Neutralsalze lassen sich keine bestimmten Beziehungen nachweisen. Es ist bemerkenswerth, dass ein Zusatz sehr kleiner Mengen der Neutralsalze die Gährfähigkeit des Presshafes wie auch der lebenden Hefe zu steigern scheint. Alkohol stört die Gährung nur in dem Falle, wenn er in grossen Mengen zugesetzt wird. Diese Vorgänge treten deutlicher bei der Temperatur von 28° hervor.

Verf. hat früher das Invertin durch Aussalzen mit Ammonsulfat zu reinigen versucht. Es war jedoch bemerkenswerth, dass auch die Mutterlauge der Salzfüllung invertirend wirkte. Im Niederschlag war nur ein kleinerer Theil, namentlich das mitgerissene Invertin vorhanden. Das Invertin ist nicht aussalzbar; es kann demnach nur den proteose- oder peptonartigen Proteinstoffen zugehören.

Zur Isolirung des Enzyms wurden Versuche mit der partiellen Fällung durch

Essigsäure vorgenommen. Die Hauptmenge des Invertins befand sich auch in diesem Falle im letzten Filtrate. Um dieselbe herauszubekommen, wurde zur Fällung mit Alkohol geschritten. Das Invertin befand sich in den Niederschlägen I und II. Bei direkter partieller Fällung mit Alkohol fand sich die Hauptmenge des Invertins in dem Niederschlag II und III.

Essigsäure übt keinen schädlichen Einfluss auf das Invertin aus, im Gegentheil verstärkt sie die invertirende Wirkung. Sogar 4%-ige Essigsäure wirkt nicht sehr schädlich. Alkali wirkt dagegen, auch in geringen Konzentrationen angewendet, auf das Invertin schädlich. Das Invertin wird weder durch das im Saft befindliche proteolytische Enzym noch durch das Trypsin angegriffen.

Verf. stellt zum Schluss noch theoretische Betrachtungen an. Es scheint schon möglich zu sein, auf Grund der spärlichen, über den Chemismus der Zymase erworbenen Kenntnisse die Frage zu diskutieren, ob dieselbe ein Enzym ist. Eine wenn auch nur wenig präzise Definition der Enzyme würde lauten: Enzyme sind chemische Substanzen, den Proteosen und Peptonen nahestehende Proteinkörper, welche in sehr kleinen Quantitäten angewendet, die katalytische Fähigkeit besitzen, sehr grosse Mengen gewisser anderer Substanzen hydrolytisch zu spalten. Sie wirken besser in verdünnten Lösungen und unter Zusatz von mässigen Salzmengen als in konzentrierten Lösungen und ohne Salzzusatz, sie dialysiren schwer, gehen aber durch die Thonzelle hindurch.

Der Zymase müssen ganz andere Eigenschaften zugeschrieben werden; sie steht der Gruppe von Proteosen und Peptonen schon deshalb nicht nahe, weil sie durch die Thonzelle nicht durchdringen kann. Ihre Wirkung wird durch Zusatz von $1\frac{1}{2}$ %-igen Neutralsalzen aufgehoben, sie wirkt nur in konzentrierten Lösungen. Eine Reihe von Versuchen hat gezeigt, dass beim Verdünnen des Saftes seine Gährungsfähigkeit sich rasch vermindert und schon bei zehnfacher Verdünnung so gut wie aufgehoben ist. Die Zymase kann demnach den Enzymen nicht eingereiht werden. Sie steht dem Protoplasma viel näher, und ihr Verhalten gegen Neutralsalze und gegen das Verdünnen scheint auf osmotische Vorgänge hinzuweisen. Sie ist zwar ein Ferment, nicht aber ein Enzym.

Verf. kommt dann noch auf die Vertheilung der Stoffe im Protoplasma zu sprechen und reproducirt die schon früher (Bull. internat. de l'académie des sciences de Cracovie, März 1899; diese Zeitschrift 1900, 3, 259) aufgestellte Hypothese. H. Will.

Th. Bokorny: Einiges über das Pepton in der Hefe. — Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 1899, 3441.

Es ist seit den Untersuchungen von Loew und Nägeli bekannt, dass die Presshefe Pepton enthält, und zwar ca. 2% (auf Trockensubstanz berechnet). Auch Verf. konnte den Peptongehalt in der käuflichen Presshefe deutlich nachweisen.

Extrahirt man abgetödtete Hefe mit wenig heissem Wasser, so geht das Pepton in die Lösung über. Die Lösung giebt mit Phosphorwolframsäure einen starken Niederschlag, obwohl eigentliche Eiweissstoffe, Albumosen und andere mit jenem Reagens ausfallende Substanzen nicht vorhanden sind; also ist Pepton anwesend.

Der Peptongehalt der Hefe ist besonders deswegen auffallend, weil im übrigen ganzen Pflanzenreiche sonst Peptone nicht oder nur wenig nachgewiesen sind.

Albumosen konnte Verf. bei seinen Untersuchungen über Hefe nicht auffinden.

Verf. wirft zum Schluss noch die Frage auf, wie das Pepton in der Hefe entsteht. Es ist nicht unmöglich, dass dasselbe synthetisch gebildet wird und eine Vor-

stufe bei der Eiweissbildung darstellt. Mit demselben Recht kann es aber auch als Abkömmling des Eiweisses betrachtet werden. In Analogie mit dem Thierorganismus dürfte wohl letzterer Vorstellung der Vorzug gegeben werden.

Salz des Peptons in der Hefezelle ist jedenfalls der Zellsaft.

Pepton im Bier kann also nur von abgestorbener Hefe oder aus dem Malz stammen. H. Will.

C. Becker: Ueber Schichtung und Färbbarkeit der Membrane der Hefezellen. — Zeitschr. ges. Brauw. 1899, **22**, 597–599.

Casagrandi fand bei seinen Untersuchungen unter anderem, dass die Membrane der Blastomyceten nicht von einer einschichtigen Kapsel, sondern von zwei oder mehr Schichten gebildet wird, die nicht nur bei den alten, sondern auch bei den jungen Zellen vorkommen. Ausserdem beobachtete derselbe, dass sich die Membrane der Hefezellen durch verschiedene Anilinfarbstoffe färben liess.

Verf. hat auf Veranlassung des Ref. diese Angaben nachgeprüft und benutzte derselbe zu seinen Versuchen in erster Linie Hefen mit dickerer Zellmembrane, also solche, welche zur Vergährung hochprocentiger Würzen benutzt waren (Salvator- und Bockbierwürzen), daneben aber auch gewöhnliche Betriebshefe.

Nach 14 Tagen konnte bei keiner dieser Hefen Schichtung konstatirt werden, dagegen zeigte die mit 1%-iger Chromsäure behandelte Salvatorhefe nach ca. 3 Wochen bei einzelnen Zellen deutliche Schichtung, ebenso die mit 1%-iger Osmiumsäure behandelte, zwar nicht ganz so deutlich und in etwas weniger zahlreichen Fällen. Die Bockbierhefe verhielt sich ebenso; nur die mit 1%-iger Chromsäure und 1%-iger Osmiumsäure behandelte Hefe zeigte manchmal Schichtung, jedoch konnten in allen Fällen stets nur 2 Schichten unterschieden werden.

Bei der gewöhnlichen Betriebshefe war Schichtung überhaupt nicht nachzuweisen; ausserdem wurde in keinem Falle Schichtung bei jüngeren Zellen wahrgenommen. Eine Schichtung ist im Gegensatz zu den Angaben von Casagrandi auch dann nicht nachzuweisen, wenn man die Hefe nacheinander mit Alkohol, Aether und Chloroform, Alkohol und Chlorzinkjod behandelt, dann auswäscht und mit Jodgrün und Fuchsin färbt. Es ist also wahrscheinlich, dass die Membrane der Hefezellen für gewöhnlich nicht geschichtet ist, sondern dass eine Schichtung nur im Falle eines Dickenwachsthums derselben erfolgt, wie es bei der Ausbildung der Dauerzellen und bei Hefen, die hochprocentige Würzen vergohren haben, der Fall ist.

Im Gegensatz zu Casagrandi bekam Verf. in keinem Falle direkt Färbung der Membrane, jedoch nach ca. 3 Wochen mit Ranstein'schem Anilin. Bemerkenswerth war, dass der Farbstoff durch mehrmaliges Zufließenlassen und Absaugen von Wasser leicht abwaschbar war, leichter noch mit verdünntem Alkohol, der ihn augenblicklich entfernte.

Möglicherweise vermeinte Casagrandi dort eine Membranfärbung zu sehen, wo sich die Membrane deutlicher vom Zellinhalt abhob und, in der Farbflüssigkeit liegend, selbst gefärbt erschien. H. Will.

Arthur Stern: Ueber die Ernährung der Hefe. — Journ. Chem. Soc. 1899, 201 und Journ. Federat. Inst. Brew. 1899, **5**, 399; Wochenschr. Brauerei 1899, **16**, 687 bis 688. — Vergl. auch diese Zeitschrift 1899, **2**, 531.

Im ersten Theil der Arbeit wird der Einfluss festzustellen gesucht, den eine Veränderung des Gehalts an anorganischen und stickstoffhaltigen Bestandtheilen auf die

Hefe sowie auf die Aufnahme von Stickstoff und die Vergärung von Zucker in einer bestimmten Zeit ausübt.

Bei normalem oder überflüssigem Gehalt an Mineralnahrung hat eine erhöhte Menge Stickstoffnahrung sehr wenig Einfluss auf die Menge des aufgenommenen Stickstoffs; eher ergab sich eine Minderung desselben. Ist dagegen die Menge der Stickstoffnahrung unter normal, so ist die Stickstoffaufnahme viel geringer. Der Procentsatz des aufgenommenen Stickstoffs ist ein grösserer, wenn die Stickstoffgabe am geringsten ist. Der Stickstoffgehalt der Hefe bleibt unverändert, wenn der Zusatz an Stickstoff normal oder darüber ist; ist jedoch die Stickstoffgabe geringer, so ist der Stickstoffgehalt der Hefe niedriger.

Im Allgemeinen wechselt die Menge des vergohrenen Zuckers nur wenig bei normaler Stickstoffgabe; ist dagegen die Mineralnahrung nur in normaler, der Stickstoff aber unter normaler Menge vorhanden, so ist die Menge des nicht vergohrenen Zuckers bedeutend. Die Hefenernte wird praktisch nicht beeinflusst, nur dort, wo viel unvergohrener Zucker übrig bleibt, ist auch die Hefenernte geringer.

Ist die Stickstoffmenge unter normal, so hat eine Vermehrung der Mineralnahrung wenig Einfluss auf die Aufnahme von Stickstoff. Bei normaler Stickstoffmenge bewirkt jedoch eine erhöhte Mineralnahrung eine erhöhte Aufnahme von Stickstoff. Ist die Stickstoffgabe über normal, so ist die Erhöhung der Mineralnahrung nur von geringem Einfluss. Bleibt die Stickstoffmenge in der Gährflüssigkeit unter normal, so bewirkt eine Steigerung der Mineralnahrung eine Abnahme des Stickstoffgehaltes der Hefe. Ist die Stickstoffnahrung normal oder über normal, so hat eine Zunahme der Mineralnahrung wenig Einfluss.

Die Hefenernte steigt mit der Zunahme der Mineralnahrung bis auf 0,25 g auf 100 ccm; die Wirkung ist am auffälligsten bei geringem Gehalt an Stickstoffnahrung.

Die Zunahme der Nahrung über eine gewisse Grenze hinaus ist ohne Einfluss sowohl auf die Menge des von der Hefe aufgenommenen Stickstoffs, als auch auf den Stickstoffgehalt der Hefe und der Hefenernte, sowie auf die Menge des vergohrenen Zuckers.

Im zweiten Theil seiner Arbeit, welche im Journ. of the Federat. Inst. of Brewing veröffentlicht ist, beschäftigt sich der Verf. mit dem Geruch der sich während der Gärung entwickelnden Gase.

Aus den Versuchen ging hervor, dass der Gehalt der Gährflüssigkeit an schwefelsaurem Salz von entschiedenem Einfluss ist auf den Verlauf der Gärung, auf die Hefenausbeute und die Stickstoffaufnahme. Das schwefelsaure Salz spielt also eine wichtige Rolle als Hefenahrung, und durch sein Fehlen werden die Funktionen der Hefe wesentlich beeinträchtigt. Malzwürzen entwickeln keine übelriechenden Gase. Verf. vermuthete also, dass dieselben eine Schwefelverbindung enthalten, die als Hefenahrung dient, ohne jedoch Schwefelwasserstoff oder seine Derivate zu erzeugen.

Weder Sulfkarbamid noch Rhodankalium und Sulfonat sind jedoch im Stande, die schwefelsauren Salze als Hefenahrung zu ersetzen. Bei Benutzung dieser Körper war die Vergärung des Zuckers unvollständig und die Hefenausbeute sowie die Stickstoffaufnahme und der Gehalt an Stickstoff der Hefe gering. Bei Verwendung von unterschwefligsaurem Salz war die Vergärung ziemlich vollständig und die Hefenernte, die Stickstoffaufnahme und der Stickstoffgehalt der Hefe praktisch derselbe wie bei der Benutzung schwefelsaurer Salze. Bei Benutzung freien Schwefels waren die Ergebnisse nicht ganz so günstig, aber doch fast so gut. In diesem Falle enthielten

die Gährungsgase grosse Mengen Schwefelwasserstoff, während bei der Benutzung unterschwefligsauren Salzes Merkaptan entwickelt wurde.

Für die Erzeugung des unangenehmen Geruches mussten daher andere Gründe gesucht werden. Da die Umwandlung der Schwefelsäure in Schwefelwasserstoff einen starken Sauerstoffverbrauch bedingt, so konnte es möglicherweise der letztere sein, welchen die Hefe braucht. Verf. ersetzte daher die Sulfate durch sauerstoffreiche Radikale, z. B. chlorsaure und salpetersaure Salze. Die Annahme erwies sich auf Grund der Versuche als nicht stichhaltig.

Zum Schluss wirft der Verf. noch die Vermuthung auf, ob es nicht das Asparagin sein könne, das Anlass zur Bildung der unangenehmen Geruchsstoffe gab. Das Asparagin wurde also durch Leucin, Thyrosin, Harnstoff und Alloxan ersetzt. Die während der Gährung entwickelten Gase waren frei von Schwefelwasserstoffgeruch; jede Stickstoffsubstanz entwickelte in der Gährflüssigkeit ein charakteristisches Aroma, aus welchem man die Stickstoffsubstanz, die zugesetzt worden war, erkennen konnte. Es entwickelte Asparagin: Schwefelgeruch, Leucin: angenehm ätherischen Geruch, Harnstoff: sehr schwachen ätherischen Geruch, Tyrosin: keinen charakteristischen Geruch, Alloxan: schwach teigigen Geruch.

Die Verwendung von Leucin an Stelle des Asparagins verändert fast nichts in den Ergebnissen, bei der Verwendung von Harnstoff war die Vergährung des Zuckers ebenso vollständig als die Hefenausbeute, die Menge des aufgenommenen Stickstoffes und der Stickstoffgehalt waren bedeutend geringer. Dasselbe gilt vom Tyrosin. Bei Verwendung von Alloxan blieb viel Zucker unvergohren zurück, auch die Hefenausbeute war gering; es wurde wenig Stickstoff aufgenommen und assimiliert, sodass man sagen kann, das Alloxan eignet sich nicht zur Hefenernährung.

Der Verf. schliesst demnach, dass unter sonst gleichen Verhältnissen der Geruch der Gährung durch die verwendete Stickstoffsubstanz verursacht wird, ferner viele Stickstoffkörper die Hefe befähigen, den Zucker nahezu vollständig zu vergähren, dass sie sich aber unterscheiden in den Ergebnissen bezüglich der Hefenernte, der Stickstoffaufnahme und des Stickstoffgehaltes der Hefe.

H. Will.

J. Laborde: Ueber die Veränderungen in der Produktion von Glycerin während der alkoholischen Gährung des Zuckers. — *Compt. rend.* 1899, 129, 334—347.

Wird ein weisser Traubenmost mit einem Gehalt von 180 g Zucker pro Liter durch verschiedene Hefenarten vergohren, so beobachtet man, dass die Menge des gebildeten Glycerins pro 100 g zersetzten Zuckers zwischen 2,5 und 7,75 g schwankt. Die Mehrzahl der Hefen giebt eine mittlere Zahl von 3 % Glycerin. Die Produktion von Glycerin scheint in umgekehrtem Verhältniss zur Aktivität der Hefe zu stehen. Die Menge des gebildeten Glycerins wächst mit der Konzentration der Zuckerlösung, ferner mit der Zunahme der natürlichen Acidität durch Zusatz von Weinsäure, ebenso mit der Temperatur. Im letzteren Falle kann sie bei gewissen Hefen zwischen 15 und 35° um das Doppelte zunehmen. Unter den verschiedenen Zuckern, die durch eine und dieselbe Hefe in Gährung versetzt werden, finden sich solche, die verschiedene Mengen von Glycerin produciren. So gaben Galaktose und invertirte Laktose mit einer Weinhefe 3,15 %, Glukose, Lävulose, Saccharose und Maltose gleichmässig 2,45 % Glycerin. Bei anderen Hefen, z. B. einer Bierhefe, steht Maltose hinter Glukose, Lävulose oder Saccharose zurück. Die Glycerinmenge differirte zwischen 2,27 und 2,84 %.

Mit einer sehr aktiven Laktosehefe lieferte der invertirte Zucker 3,16 und die Laktose nur 1,75 % Glycerin.

In Uebereinstimmung mit Effront fand Verf., dass das Verhältniss des Glycerins zum vergohrenen Zucker im Verlaufe der Gährung fortwährend schwankt. Das kann auf zweierlei Weise erklärt werden. 1. Die Produktion von Glycerin ist in einer bereits alkoholhaltigen Flüssigkeit geringer als in einem alkoholfreiem Stadium. 2. Das Glycerin ist ein Rückstand des zum Aufbau der Hefezellen verwendeten Zuckers, dieser Rückstand muss dann um so bedeutender sein, je mehr Zucker zum Aufbau verwendet wird, was thatsächlich bei Beginn einer kräftigen Gährung der Fall ist. *H. Will.*

C. J. Lintner: Studien über die Selbstgährung der Hefe. — Centrbl. Bacteriol. II. Abth. 1899, 5, 793–800.

Unter Selbstgährung der Hefe versteht man bekanntlich die Erscheinung, bei welcher die Hefe aus ihrer eigenen Körpersubstanz ohne Zuckerezufuhr von aussen Alkohol und Kohlensäure zu bilden vermag. Das Material für die Selbstgährung der Hefe ist in erster Linie in dem Glykogen derselben zu suchen. Wenn nun auch das Glykogen unzweifelhaft an der Selbstgährung betheiligt ist, so ist es doch möglich, dass auch noch andere Kohlenhydrate der Hefe, etwa Dextrose, derselben dienen, während die Hefecellulose wohl kaum in Betracht kommt. Das Glykogen wird bei der Selbstgährung augenscheinlich zuerst in Zucker, jedenfalls Traubenzucker, übergeführt. Die Alkoholausbeute, welche bei der Selbstgährung von frischer, untergähriger Hefe in zwei unter Zusatz von Natriumsulfat ausgeführten Versuchen nach 42 Stunden erzielt wurde, betrug 5,6 und 7,7 % der Hefetrockensubstanz. Bemerkenswerth ist der mehr oder weniger intensive Fruchtäthergeruch, welchen die Hefe bei der Selbstgährung verbreitet. Vermuthlich handelt es sich hierbei um das Auftreten von Estern höherer Alkohole, und es ist am Ende nicht unwahrscheinlich, dass die Selbstgährung der Hefe eine Quelle für das Auftreten höherer Alkohole im Rohspiritus bildet. Beachtenswerth erscheint ferner der Umstand, dass die zuckervergärende Kraft der Hefe durch die Selbstgährung keine Beeinträchtigung erfährt; es hat sich vielmehr wiederholt gezeigt, dass mehrere Tage aufbewahrte Hefe eine bessere Gährkraft nach Hayduck aufwies, als dieselbe Hefe in frischem Zustande. [Ref. hat die gleiche Beobachtung gemacht.] Verf. hat bei Gelegenheit von Versuchen über die Darstellung von möglichst kräftigem Invertin aus Hefe mittelst Plasmolyse die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass gewisse Salze eine intensivere Selbstgährung auslösten, während andere eine solche verhinderten.

Aus den diesbezüglichen Versuchen ergab sich Folgendes:

1. Chloride verhinderten durchweg die Selbstgährung.
2. Sulfate übten nach der Natur der Basis eine fördernde oder verzögernde Wirkung auf die Selbstgährung aus. Aufgehoben wurde dieselbe durch das Monokaliumsulfat und zwar dürfte diese Wirkung auf die saure Reaktion dieses Salzes zu rückzuführen sein. Bemerkenswerth ist, dass das Zinksulfat ebenso stark anregend wirkt, wie Magnesiumsulfat. Auch Ferrosulfat übte eine fördernde Wirkung aus, während Kupfersulfat und noch mehr Mangansulfat hemmend wirkten.
3. Von den Phosphaten wirkte das alkalisch reagirende Dinatriumphosphat hemmend, das sauer reagirende Monokaliumphosphat in hohem Maasse fördernd.
4. Die Ammonsalze wirkten durchweg hemmend.
5. Auch die Nitrate scheinen verzögernd zu wirken.

6. Destillirtes Wasser wirkte anfangs entschieden verzögernd.

Bei den Versuchen mit kleineren Salzmengen zeigte sich durchweg ein fördernder Einfluss gegenüber den Versuchen, welche mit einem Zusatz von destillirtem Wasser oder ohne jeden Zusatz ausgeführt wurden. Während indessen das Natriumsulfat fast gleich intensiv wirkt, ob man es in grossem Ueberschuss andwendet oder ob es in kleineren Mengen in Lösung ist, ist dies beim Zinksulfat merkwürdiger Weise nicht der Fall. Letzteres erregte in Lösung eine erheblich schwächere Gährung als in grossem Ueberschuss mit der Hefe vermischt. Wenn wir uns fragen, wie ist wohl diese eigenthümliche Wirkung der Salzlösungen zu erklären, so sehen wir uns zunächst vor die Frage gestellt: wie verhält es sich mit der Selbstgährung überhaupt? Ist dieselbe ein physiologischer Vorgang von der Thätigkeit des lebenden Plasmas ausgehend, oder ist dieselbe als ein enzymatischer Vorgang, wie E. Buchner die Gährung auffasst, zu betrachten? Bisher hat man die Selbstgährung als eine Art extramolekulare Athmung aufgefasst und als einen biologischen Vorgang betrachtet, durch welchen für die Lebensvorgänge verwendbare Kräfte frei gemacht werden. Nach dem Dafürhalten des Verf. ist diese Anschauung auch heute noch die natürlichere. Der Einfluss der Salze auf die Hefe dürfte vielleicht so zu erklären sein, dass durch die Wasserentziehung, welche die Salze in verschiedenem Grade bewirken, einerseits eine Reizwirkung auf das Plasma ausgeübt und dasselbe dadurch zu einer lebhafteren Thätigkeit angeregt wird, andererseits eine lähmende Wirkung ausgeübt wird, wenn die Wasserentziehung ein gewisses Maass überschreitet (Chloride). Gewisse Salze üben wohl auch direkt eine Giftwirkung aus.

II. Will.

Carl Böttiger: Studien über Hefe. — Chem.-Ztg. 1899, 23, 645.

Verf. hat in seiner zweiten Mittheilung „Studien über die Weinbildung“ (diese Zeitschrift 1899, 2, 435) die Frage aufgeworfen nach der Ursache des Nicht- oder verspäteten Eintrittes der organischen Gährung schimmelnder Säfte aus unreifen Trauben bezw. nach der Beeinflussung dieses Vorganges durch den Zuckergehalt derselben. Es wurde daher unfiltrirter Traubensaft in zwei Portionen getheilt, von welchen die eine pro Kubikcentimeter 0,1 g chemisch reinen Traubenzucker erhielt. Die Originalprobe schimmelte früher und viel mächtiger als der gezuckerte Saft. Trotz wiederholter Zerstörung der Schimmeldecken war die Gasentwicklung beider Proben so gering, dass sie erst vom 16. Tage ab augenfällig wurde. Am 20. Tage konnte Alkohol eben noch nachgewiesen werden. Der gezuckerte Saft wich mehr in physikalischer Hinsicht als im chemischen Verhalten von dem Originalsaft ab.

Die aus Traubenzuckerlösung abgeschiedenen Krystalle von Weinstein überziehen sich nach wenigen Tagen am Grund der Flüssigkeit mit einer Pilzwucherung, während die aus dem Wasser herausgekommenen Krystalle noch nach 12 Tagen ihre scharfen Umrisse bewahrt haben. Verf. hat ausserdem noch den Einfluss folgender Stoffe auf den Verlauf der Gährung untersucht: 1. Glyoxalsäure, 2. Brenztraubensäure, 3. Paraldehyd, 4. Aceton, 5. Essigsäure, 6. Benzaldehyd, 7. Glykolsäure, 8. Weinsäure, 9. Oxalsäure, 10. Citronensäure.

Die Luft hatte zu den mit Presshefe versetzten Versuchen Zutritt. Die meisten Proben überzogen sich nach mehr oder weniger langer Zeit mit einer mehr oder weniger dichten Rahmhaut, von welcher bald Bestandtheile niedersanken, wodurch die natürliche Trübung noch verstärkt wurde. Frei von dieser Erscheinung blieben die Proben mit Benzaldehyd, Brenztraubensäure und Glykolsäure. Sämmtliche Säuren

entwickeln Geruch, jedes Mal von anderer Tönung und Intensität. Brenztraubensäure, Glyoxalsäure und Benzaldehyd scheinen wie mit Zucker, so mit dessen Umwandlungsprodukten und mit Hefebestandtheilen eine besondere Art von Verbindungen einzugehen. Die Glyoxylsäure verwandelt sich zum kleinen Theil zu Oxalsäure. Sie hat eine so grosse Verwandtschaft zu den ihr dargebotenen Stoffen, dass nur ein kleiner Theil wiedergewonnen wird.

Verf. hat die Resultate der Versuche, welche sich auf den bei 100° getrockneten Extrakt, den in Methylalkohol-Aether löslichen Theil, den in demselben enthaltenen reducirenden Zucker und die Aetherfällung aus der Methylalkohollösung beziehen, in einer Tabelle zusammengestellt.

H. Will.

F. Schönfeld: Einige Versuche zur Fortzüchtung verschiedener Sarcinen-Rassen. — Wochenschr. Brauerei 1899, 16, 485—489.

Verf. untersuchte vergleichend 18 Arten bzw. Rassen von Sarcina, welche aus der Luft, Wasser und Bier stammten. Von den sämtlichen auf Fleischsaftgelatine gut gedeihenden Arten wurden Abimpfungen auf 12%-ige Hefewassergelatine gemacht. Das Wachsthum derselben zeigte mannigfache Verschiedenheiten, sowohl hinsichtlich der Vermehrungsfähigkeit und Form der Gliederung als auch der dadurch hervorgerufenen Veränderung des Nährbodens, so dass auf Grund dieser Züchtungsmethode sich 3 Gruppen unterscheiden liessen, welche näher charakterisirt werden. Bei der Untersuchung der in Hefewasser gewachsenen Sarcinen wurden mannigfache Unterschiede hinsichtlich Form und Grösse zwischen den verschiedenen Arten gefunden, gleich wie auch unter den einzelnen Arten Uebergänge zwischen verschiedenen Grössen und Formen der einzelnen Individuen zu beobachten waren. Einzelne Arten bilden ausschliesslich kleine *Pediokokus*-Formen, andere neben diesen um das dreifach grössere, kleinen *Torula*hefen ähnliche Formen u. s. w.

Verf. beschreibt die Wachsthumerscheinungen der einzelnen Rassen bei der Kultur in Hefewasser und auf Hefewassergelatine, welche mit Hefewasser übergossen wurde. Es treten auch hier mannigfache Unterscheidungsmerkmale auf.

Die Formenausbildung unterliegt innerhalb der einzelnen Arten nicht selten mehr oder minder stark auffälligen Gliederungen, welche sowohl bei fortwährender Züchtung von Kultur zu Kultur derselben Nährlösung als auch bei Wechsel der Kulturflüssigkeiten bzw. der Nährböden eintreten können.

Verf. klassificirt die einzelnen von ihm untersuchten Arten, je nachdem dieselben durch ihre kubischen, paketartigen Aufschichtungen von regelmässig gegliederten, kreuzweise eingeschnürten Formen charakterisirt sind (echte Sarcinen), oder selbst in Heuabkochung keine Würfelform annehmen und sich nur in der *Pediokokus*-Form vermehren. Bedingungsweise werden in die erste Gruppe solche Arten eingereiht, welche in Heuabkochung neben einzelnen Tetraden auch zu Haufen und Klumpen vereinigte Tetraden ausbilden. Die Farbe der Bodensätze bzw. der Riesenkolonien der einzelnen Art schwankt in verschiedenen Nuancen zwischen dem reinsten Weiss und Gelb; eine Art ist orangeroth gefärbt. Diese rothe Farbe geht aber bei mehrmaligem Ueberimpfen schliesslich in weiss über; eine Rückbildung der rothen Farbe ist ausgeschlossen.

Die Fortzüchtung von Sarcinen von Kultur zu Kultur war mit manchen Schwierigkeiten verknüpft, die schliesslich dahin führten, dass die Sarcinen dem Verf. nach und nach gleichsam unter den Händen eingingen.

Der Grund für das allmähliche Absterben dürfte in dem zu reichlichen Sauerstoffzutritt zu den Kulturflüssigkeiten bestehen, welche nur in wenigen Kubikcentimetern die Auffruchtungsfläschchen füllten. Als weiteres ungünstiges Moment kommt hinzu, dass die Kulturen unter Umständen Monate lang stehen bleiben mussten. Bei der Züchtung von Sarcinen von Hefewassergelatine auf Hefewassergelatine blieben 3 Arten erhalten, und zwar diejenigen, welche die Gelatine nicht verflüssigten und zu ziemlich grossen gut differenzirten, den Riesenkulturen der Hefen ähnlichen Gebilden auswuchsen.

Verf. erwähnt noch einen interessanten Fall von einem etwas feuchten Malz, welches längere Zeit in einer geschlossenen Glasflasche stehen blieb und sich dann mit schneeweissen Belägen überzog. Diese weisse Schicht war ausschliesslich von Sarcina-Vegetation mit den schönsten Tetraden-Formen gebildet.

H. Will.

F. Schönfeld: Studien über eine Bier-Sarcina. — Wochenschr. Brauerei 1899, 16, 665—670.

In Ergänzung früher veröffentlichter Untersuchungen bringt Verf. einige weitere Versuche zur Erforschung der Vegetationsbedingungen dieses für das Bier unter Umständen sehr gefährlichen Mikroorganismus. Frühere Beobachtungen hatten ergeben, dass selbst das am schwächsten gehopfte Bier, welches kaum die Hälfte der für milde Biere der Praxis üblichen Hopfengabe erhalten hatte, nicht trübe wurde. Diese Tatsache konnte wohl nur auf den Umstand zurückgeführt werden, dass durch die Art der Versuchsanstellung bei der Gährung und Lagerung verhältnissmässig sehr wenig Hopfenharz ausgeschieden wurde und das im Bier verbleibende Harz im höchsten Grade hemmend auf die Virulenz und theilweise auf die Vermehrung einwirkt.

Um über die Wirkung des Hopfens eingehendere und sichere Beweise zu erbringen, wurde Lupulin in steigenden Dosen zu Flaschenbier gesetzt und letzteres pasteurisirt und dann mit Sarcinen geimpft. Die Vermehrung der Sarcina wurde durch Lupulin nur in geringem Maasse gehemmt, die Virulenz dagegen in ganz erheblichem Grade unterdrückt. Hierin liegt eine Bestätigung der Reichard'schen Versuche. Die Auflösung des Weichharzes kann, was mit den Untersuchungen von Hayduck nicht übereinstimmt, als ein intensiv wirkendes Gift gegen die Sarcina angesehen werden, deren Virulenz sowohl als auch Wachstum in der ruhenden Form bei Gegenwart von im Bier gelöstem Weichharz in erheblichem Grade eingeschränkt bezw. unterdrückt wird. Auf diese antiseptische Eigenschaft des Weichharzes dürfte somit die dem Hopfen als solchem zugeschriebene Bakterien hemmende und unterdrückende Wirkung allein zurückgeführt werden.

Pilsener Biere konnten durch eingeimpfte Sarcinen nicht sarcinakrank gemacht werden, da die Sarcinen ihre Wirkung in diesem Bier verloren.

Die von der Sarcina erzeugten Giftstoffe sowie die aus dem Hopfen extrahirten Harze, ausserdem Alkohol und der atmosphärische Sauerstoff hemmen viel leichter und wirksamer die Virulenz als die Vermehrung an sich. Die Virulenz muss daher gegen Giftstoffe sehr viel empfindlicher sein als die absolute Vermehrungsfähigkeit.

Bier, welches sehr stark durch Sarcina-Krankheit befallen, aber wieder klar geworden ist, ist unter Umständen immun gegen fernere Sarcina-Krankheit. Kohlensäure-Überdruck schränkt die Entwicklung der Sarcina ein. In kleistertrüben Bieren entwickelt sich die Sarcina schneller und kräftiger als in normalen Bieren. Peptonreiche Flüssigkeiten sind günstiger für die Vermehrung der Sarcina als amidreiche. Auf die Virulenz wirken beide in gleicher Weise.

H. Will.

Müller-Thurgau: Einfluss der zugespitzten Hefe (*Saccharomyces apiculatus*) auf die Gärung der Obst- und Traubenweine. — Weinbau und Weinhandel 1899, 17, 389—390.

Unter den die Weingärung nachtheilig beeinflussenden Organismen nimmt die zugespitzte Hefe eine hervorragende Stellung ein, schon deshalb, weil sie sowohl die Gärung hemmt, als auch die Qualität des Weines beeinträchtigt. Noch erhöht wird ihre Bedeutung durch den Umstand, dass sie sich in den Obst- und Traubensäften nicht etwa nur ausnahmsweise, sondern ganz regelmässig vorfindet und bei der üblichen Art der Gärung auch stets zur Wirkung gelangt. Verf. hat schon früher Versuche angestellt, um den Einfluss des *Saccharomyces apiculatus* auf verschiedene Hefen kennen zu lernen und theilt zunächst das Schlussresultat derselben mit.

Saccharomyces apiculatus verursachte in allen Versuchsreihen eine starke Verzögerung der Gärung. Je schwächer die Weinhefe an und für sich ist, desto intensiver macht sich der hemmende Einfluss geltend. Es geht dies nicht nur aus dem ganzen Gärungsverlauf hervor, sondern auch aus der Dauer der Gärung.

Die durch die *Apiculatus*-Hefe verursachte Verzögerung der Gärung ist nicht allein auf die geringere Menge der gebildeten Hefe zurückzuführen, sondern es wird auch die Gährkraft der einzelnen Zellen beeinträchtigt. Die flüchtige Säure des Weines hat überall da, wo *Apiculatus*-Hefe gegenwärtig war, mehr abgenommen als in den mit Weinhefewasser allein vergohrenen Weinen. Diese Fähigkeit die organischen Säuren zu zerstören bzw. zu verarbeiten kommt den Reinkulturen der *Apiculatus*-Hefe in höherem Maasse zu als den eigentlichen Weinhefen.

Für das weitere Verhalten des Weines und seiner Haltbarkeit dürfte es nicht ohne Bedeutung sein, dass bei Gegenwart von *Apiculatus*-Hefe nach Abschluss der Gärung meist ein etwas grösserer Rest von Zucker verbleibt. Es äussert also diese Hefe auch einen ungünstigen Verlauf auf den Vergährungsgrad; ob allein durch die gebildete flüchtige Säure oder aber durch noch andere Stoffe, lässt sich aus den vorliegenden Versuchsergebnissen nicht erkennen.

Die Alkoholgehalte wurden da, wo *Apiculatus*-Hefe mitwirkte, meist etwas geringer befunden, was zu einem kleinen Theil auf den niedrigen Vergährungsgrad zurückzuführen ist.

Die Säureabnahme beginnt nicht etwa erst dann, wenn kein Zucker mehr zur Verfügung steht; hieraus darf geschlossen werden, dass die Hefe die organischen Säuren und vor allem die Aepfelsäure nicht bloss als Ersatz des fehlenden Zuckers zu ihrer Ernährung benutzt oder in ihren Stoffwechsel einbezieht.

Möglicherweise vermag die *Apiculatus*-Hefe auch dann noch organische Säuren zu verzehren, wenn ihre eigentliche Gährthätigkeit schon abgeschlossen ist und noch die eigentlichen Weinhefen weiter gären.

In Birnwein vermochte die *Apiculatus*-Hefe etwas mehr Alkohol zu erzeugen als im Traubenwein. Im Birnwein sind offenbar der *Apiculatus*-Hefe günstigere Lebensbedingungen geboten; dementsprechend ist der Verlauf der Gärung rascher und der Vergährungsgrad höher als im Traubenwein.

Als ein Hauptresultat der Versuche ist jedenfalls hervorzuheben, dass die *Apiculatus*-Hefe selbst von der stärksten Reinhefe nicht vollständig unterdrückt wird, sondern beim Zusammenwirken mit solcher stets sich geltend macht durch Verzögerung der Gärung und einen unbefriedigenden Vergährungsgrad, welcher letzterer ungünstig auf die Haltbarkeit des Weines einwirkt. Ebenso ist die durch die Hefe ver-

ursachte Verminderung der Säure, weil nicht regulirbar und in bestimmten Grenzen verbleibend, ebenfalls als nachtheilig zu bezeichnen. Endlich beeinflusst sie durch die Bildung von flüchtiger Säure und anderen Ausscheidungsprodukten das Bouquet und den Geschmack des Weines.

Die schädigende Einwirkung der Apiculatus-Hefe kann durch Zusatz einer raschwüchsigen, gährkräftigen Hefe wesentlich eingeschränkt werden.

Klarheit und Farbe der Getränke werden durch Apiculatus-Hefe nicht direkt nachtheilig beeinflusst.

Weitere Versuchsreihen, die bezweckten die Einwirkung einer verschieden starken Beimischung von Apiculatus-Hefe zu der eigentlichen Weinhefe zu erforschen, ergaben, dass die gährungshemmende Wirkung nur bis zu einem gewissen Grad der Beimischung gesteigert wird.

Versuche zur Prüfung von 7 verschiedenen Rassen von Apiculatus-Hefe ergaben bis jetzt folgendes Resultat: Im Gährverlauf zeigen sich grosse Unterschiede, namentlich in der anfänglichen Vermehrung der Hefe. Die Alkoholbildung schwankte zwischen 1,5 und 3,8 Gewichtsprocent. Wie schon die Durchschnittszahlen, noch deutlicher aber die tabellarische Darstellung der Gährverläufe zeigen, lässt sich wohl die ungleiche Gährkraft der Rassen, nicht aber ein verschiedenartiger Einfluss der Weinsäure und der Aepfelsäure auf die Thätigkeit der Apiculatus-Hefe erkennen. *II. Will.*

Richard Meissner: Ueber einige Ursachen des Trübwerdens der Weine. — Weinbau u. Weinhandel 1899, 17, 419—420.

Die Ursache des Trübwerdens der Weine liegt darin, dass im vorher klaren Wein nach und nach sich entweder Organismen stark vermehren oder sonst in den Wein gelangen, oder chemische Verbindungen in fester Form sich ausscheiden. Die Veranlassung hierzu kann in einer nicht sachgemässen Weinbehandlung oder einer solchen chemischen Zusammensetzung des Weines liegen, die eine Bildung der trübenden Bestandtheile ermöglicht.

Hat man sich in erster Linie Klarheit über das Wesen der Trübung verschafft, so lässt sich schon aus dem mikroskopischen Befund allein in vielen Fällen die weitere Behandlung des trüben Weines zwecks Klärung angeben. Verf. erläutert dies näher, indem er sich auf solche Fälle beschränkt, in welchen der mikroskopische Befund Hefe als Veranlasser des Umschlagens der Weine ergab.

1. Die mikroskopische Untersuchung ergibt die Gegenwart von sprossender und sich vermehrender Hefe. Die chemische Zusammensetzung des Weines hatte Bildung der Hefe zur unmittelbaren Folge. Durch Schönen, Filtriren und Pasteurisiren wird die Sache noch schlimmer gemacht, indem die grösseren Hefezellen aus dem Wein zum grössten Theil entfernt wurden, so dass er blank erscheint. Die zurückbleibenden Zellen vermehren sich wieder, da sie die Entwicklungsfähigkeit im Wein vorfinden. Ist der Wein durch Lüftung, welche die Entwicklung der Hefe befördert, oder durch Zusatz von Reinhefe vollständig vergohren, so wird derselbe nach einer Filtration oder Schönung dauernd klar bleiben.

2. Die mikroskopische Untersuchung ergibt abgestorbene und sich zersetzende Hefe. Um solche trübe Weine wiederherzustellen, müssen sie mit einem anderen Weine verschnitten bzw. mit frischem Most vermischt und einer erneuten Gährung mittelst Reinhefe unterworfen werden.

3. Die Trübung des Weines ist durch ruhende und hungernde Hefe verursacht.

Durch Schönen oder Filtriren wird dieselbe zum allergrössten Theil entfernt. Hier giebt schon die mikroskopische Untersuchung allein den richtigen Weg der Behandlung an.

4. Zwei klare Weine werden mit einander verstopfen. Der Verstopf bleibt eine Zeit lang klar, schlägt aber dann um. Die Trübungsursache ist sprossende Hefe. In der Praxis geschieht es meist so, dass ein alkoholreicher Wein mit einem kleinen alkoholarmen verschnitten wird. In dem letzteren war die Durchgährung eine vollständige und er wäre dauernd klar geblieben. Der alkoholreiche Wein hatte noch geringe Mengen von Zucker. Wegen des hohen Alkoholgehaltes konnte sich aber die Hefe nicht weiter entwickeln und die letzten Reste von Zucker verzehren. Werden beide Weine vermischt, so wird der Alkoholgehalt des alkoholreichen Weines um ein Bedeutendes herabgesetzt, und nun ist es der Hefe wieder möglich, sich zu entwickeln und den Wein zu trüben.

H. Will.

Th. Bokorny: Ueber die Konzentrationsgrenze der Nährstoffe für Pilzernährung. — Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 1899, 553.

Die Kohlenstoff- und Stickstoffquellen pflegen bei der Pilzernährung in relativ grosser Konzentration angewandt zu werden. Die Versuche des Verf. über die Verdünnungsgrenze der organischen Stoffe bei der Pilzernährung haben gezeigt, dass man unterscheiden müsse.

Für die Mineralstoffe hat Verf. schon früher bei einigen Bakterien sowie auch bei Algen die Verdünnungsgrenze festgestellt, bei der sie noch ernährend wirken. Es zeigte sich ein bedeutender Unterschied zwischen den Algen und den Bakterien.

Offenbar haben die Bakterien einen zu raschen Stoffwechsel, als dass ihnen aus der hochverdünnten Lösung 0,001 % noch genügend Mineralstoffe in gegebener Zeit zuströmen können.

Um auch bei Hefe (ferner bei Fäulnisbakterien) zu sehen, ob ähnlich wie bei den Pilzversuchen, eine relativ grosse Konzentration der Nährstoffe, speciell des Kaliums und Magnesiums, nöthig sei zum Gedeihen, stellte Verf. Versuche an, welche die sonstigen gewöhnlichen Nährstoffe im richtigen Maasse, aber in ungewöhnlich grosser Verdünnung enthielten (Ia, Ib, Ic, Id; nur I enthält alle Stoffe in genügender Konzentration). Die Menge der zu jedem der folgenden Versuche angewandten Nährlösung betrug 50 ccm, also genug, um eine Vermehrung der eingesäten Hefe- oder Bakterien- oder Pilzspur bis zur deutlichen Menge selbst bei grosser Verdünnung einzelner Nährstoffe zu gestalten.

Nährlösung I. 0,2 % Dikaliumphosphat + 0,1 % Magnesiumsulfat + 0,5 % weinsaures Ammoniak. Ein Stück reines, geronnenes Hühnereiweiss gerieth in baldige lebhaftes Fäulniss. Hefe vermochte sich in dieser Nährlösung zu vermehren; trübte sich bald von junger Hefe.

Nährlösung Ia. 0,02 % Dikaliumphosphat + 0,1 % Magnesiumsulfat + 0,5 % weinsaures Ammoniak + 0,1 % Dinatriumphosphat. Ein hereingebrachtes Stückchen gereinigtes koagulirtes Hühnereiweiss gerieth in schwache Fäulniss, die aber bald aufhörte. Hefe kam in dieser Nährlösung nicht fort, letztere blieb klar trotz Zusatz einer Spur von Hefe.

Nährlösung Ib. 0,005 % Dikaliumphosphat + 0,1 % Magnesiumsulfat + 0,5 % weinsaures Ammoniak + 0,1 % Dinatriumphosphat. Ein hereingebrachtes Stück koagulirtes, gut ausgewaschenes Hühnereiweiss entwickelte binnen 8 Tagen bei Bruttem-

peratur keinen erheblichen Fäulnisgeruch, immerhin war schwache Bakteriendecke da. Hefe kam in dieser Nährlösung nicht fort.

Nährlösung I c. 0,2 % Dikaliumphosphat + 0,01 % Magnesiumsulfat + 0,5 % weinsaures Ammoniak + 0,1 % Kaliumsulfat. Hefe kam in dieser Nährlösung nicht auf; die Lösung blieb 8 Tage lang klar, als eine Spur reiner Hefe zugesetzt worden war.

Nährlösung I d. 0,2 % Dikaliumphosphat + 0,005 % Magnesiumsulfat + 0,5 % weinsaures Ammoniak + 0,1 % Kaliumsulfat. Ein hereingebrachtes Stück reinen geronnenen Hühnereiweisses gab schwachen Fäulnisgeruch und Bakterientrübung; die Fäulnis blieb aber stehen. Hefe kam in dieser Nährlösung nicht auf, es bildete sich keine Hefetrübung trotz Zusatz einer Spur von reiner Hefe.

Es zeigt sich somit auch bei der Hefe die Nothwendigkeit einer relativ grossen Konzentration der Nährstoffe wie bei den anderen Pilzen. Kaliumsalz ist schon bei 0,02 % nicht mehr konzentriert genug, um der Hefe das Gedeihen zu ermöglichen; Magnesiumsalz ist bei 0,01 % zu stark verdünnt, die Hefe ist also noch empfindlicher gegen Verdünnung der Mineralnahrung als Bakterien.

H. Will.

H. Gillot: Hydrolyse der Raffinose durch die Schimmelpilze. — Bull. Assoc. Belge Chim. 1899, 13, 496—506.

Von der Thatsache ausgehend, dass jedesmal, wenn ein Zucker mit komplexerem Molekül einem Schimmelpilz als Nahrung dienen soll, dieser durch eine spezielle Diastase hydrolysiert wird, welche der Schimmelpilz zu diesem Zweck absondert, hat Verf. soweit als möglich die Umbildung der Raffinose durch den *Aspergillus niger* verfolgt. Die Saccharose wird von diesem Pilz in Invertzucker durch die Sukkose umgewandelt. Dabei entsteht als intermediäres Produkt Oxalsäure. Deshalb nimmt auch die Acidität der Kulturflüssigkeit in demselben Maasse, als der Zucker umgebildet wird, zu. Schliesslich nimmt die Lösung aber neutrale Reaktion an, da die Oxalsäure von dem Pilz wieder verbrannt wird. Verf. legte sich also die Frage vor, ob der *Aspergillus niger* die Raffinose als Kohlenstoffquelle benutzen kann und ob letztere in Invertzucker umgewandelt werden wird. Eine weitere Frage war die, ob die Umwandlung nur bis zur Melibiose geht und ob auf Kosten der Raffinose Oxalsäure gebildet wird. Endlich sollte noch festgestellt werden, welchen Einfluss dieser Zucker auf die Erntemenge ausübt.

Als Nährflüssigkeit wurde die Kaulin'sche mit Zusatz von Raffinose benutzt, welche bei den entscheidenden Versuchen mit Hülfe von Chamberland-Filtern sterilisiert war, um den Einfluss der Weinsäure in der Lösung auf den Zucker auszuschliessen.

Jeden Tag bis zur vollständigen Entwicklung des Pilzes wurde der Invertzucker sowie die nicht zerlegte Raffinose bestimmt. Ausserdem stellte Verf. die Acidität der Lösung fest, in welcher der *Aspergillus* wuchs. Die Kulturen wurden bei 30—32° C. gehalten.

Aus den Versuchen geht hervor, dass:

1. der *Aspergillus niger* eine Diastase erzeugt, welche die Raffinose invertiert. Die Inversion bleibt nicht bei der Melibiose stehen, was beweist, dass eine Diastase erzeugt wird, welche die Melibiose in Dextrose und Galaktose zerlegt;
2. die Raffinose von dem *Aspergillus niger* völlig ausgenutzt wird, indem er sie in nahezu gleicher Zeit wie die gleiche Menge Saccharose zum Verschwinden bringt;
3. der *Aspergillus niger* auf Kosten der Raffinose Oxalsäure erzeugt, welche dazu beiträgt, die Acidität der Kulturflüssigkeit zu erhöhen.

H. Will.

Bienstock: Untersuchungen über die Fäulniss. — Ann. Inst. Past. 1899, **13**, 854—864.

Verf. hatte in einer früheren Arbeit (Zeitschr. f. klin. Med. 1884, 8) in den Fäces einen Bacillus gefunden, der Sporen bildete, die die Form von Trommelstöcken besaßen, Fibrin verflüssigte und es unter Bildung von Fäulnisprodukten zersetzte. Diesen Bacillus konnten andere Forscher nicht wiederfinden, und auch dem Verf. gelang dies nicht, als er in vorliegender Arbeit von Neuem die Einwirkung der verschiedensten aeroben und anaeroben als Fäulnisserreger bekannten Bakterien auf Fibrin untersuchte und zugleich die freiwillige Fibrinfäulnis studirte. Dagegen fand Verf. einen Bacillus, der aus Eiter gezüchtet, Fibrin verflüssigt und zersetzt. Diesen Bacillus nennt Verf. *Bac. putrificus*. Auf Grund der mit diesem Bacillus ausgeführten Versuche gelangt Verf. zu der Ansicht, dass die Fibrinfäulnis nur der Thätigkeit anaerober Bakterien wie des *Bac. putrificus* und des *Bact. clostridium foetidum* zugeschrieben werden könne. Die aeroben Bakterien dagegen scheinen nicht im Stande zu sein, die Fäulnis hervorzurufen, sondern nur dazu zu dienen — wie auch Pasteur annahm —, eine Sauerstoff entziehende Substanz zu bilden, die zur Entwicklung anaerober Bakterien geeignet ist. Verf. fand ferner, dass Fibrin schnell in Fäulnis übergeht, wenn es in sterile Milch gebracht und mit einer Reinkultur von *Bac. putrificus* oder mit einem Gemenge dieses *Bac.* und einer Anzahl vom Verf. einzeln aufgeführter aerober Bakterien versetzt wird. Andererseits gelang es nicht, in steriler, mit Fibrin versetzter Milch Fäulnis hervorzurufen, wenn man den *Bac. putrificus* in Gemeinschaft mit *Bac. coli* oder *Bac. aerogenes lactis* hineinbrachte. Verf. glaubt dies Verhalten einer besonderen antagonistischen Kraft zuschreiben zu sollen die den beiden genannten Bakterien eigen ist. Im Uebrigen ist er der Überzeugung, dass der von ihm früher beschriebene Trommelstockbacillus keine Reinkultur gewesen, sondern mit einem aeroben Bacillus vermischt war.

Max Müller.

Konservierungsmittel.

M. Gruber: Gutachten des k. k. obersten Sanitätsrathes über die Zulässigkeit der Verwendung von Chemikalien zur Konservierung von Lebensmitteln. — Oesterr. Sanitätswesen 1900, **21**, 61—63. Vergl. diese Zeitschrift 1900, **3**, 374.

R. Kayser: Aeltere und neuere Konservierungsmittel von Nahrungsmitteln und deren Beurtheilung. — Zeitschr. öffentl. Chemie 1899, **5**, 431—434.

Das leichte Verderben vieler Nahrungsmittel führte schon vor langer Zeit zu Versuchen, den Eintritt des Verderbens zu verhüten. Die ältesten Konservierungsverfahren sind Trocknen und Räuchern, ferner das Pökeln; hierher gehören auch das Schwefeln des Weines und das Hopfen des Bieres. Ergebnisse wissenschaftlicher Forschung sind die Gefrierverfahren, die Sterilisierungs- (Pasteurisirungs-) Verfahren und die Anwendung von Chemikalien, wie Salicylsäure, Borsäure, Benzoëssäure, schwefeliger Säure, in neuerer Zeit auch Formaldehyd, Fluorverbindungen u. s. w. Ein brauchbares Konservierungsmittel soll das konservirte Nahrungsmittel nicht oder nur wenig in seiner äusseren Beschaffenheit (Farbe, Geruch, Geschmack u. s. w.) verändern, den Nährwerth nicht herabsetzen und dem konservirten Nahrungsmittel keine gesundheitsschädlichen Eigenschaften verleihen. Die sanitäre Zulässigkeit eines Konservierungsmittels kann beurtheilt werden auf Grund empirischer Beobachtungen oder besonderer

physiologischer Versuche. Bei den älteren Konservierungsverfahren entschied ausschliesslich die Erfahrung. Die Gefrier- und Sterilisirverfahren für Fleisch haben den Nachtheil, dass ihre Wirkung nur so lange dauert, als das Fleisch gefroren ist bzw. steril bleibt; sobald diese Umstände aufhören, ist die Gelegenheit zum Verderben des Fleisches gegeben. Die chemischen Konservierungsmittel wirken dagegen dauernd konservirend. Dieselben sollten als technische, wirtschaftliche und sanitäre Errungenschaften ersten Ranges beurtheilt werden. Vielfach nimmt man ihnen gegenüber jedoch von vornherein eine feindliche Stellung ein. Man verlangt von ihnen, sie sollten auch in viel grösseren Gaben, als sie zur Konservierung angewandt werden, völlig indifferent sein. Aber auch Kochsalz, Salpeter, Kreosot (im Rauch), Hopfenharze u. s. w. sind in grösseren Mengen keineswegs indifferent. Noch niemals sind bisher Gesundheitsschädigungen durch den Genuss von Nahrungsmitteln beobachtet worden, die mit Salicylsäure, Benzoessäure oder Borsäurepräparaten konservirt waren; die Unschädlichkeit der letzteren ist neuerdings von O. Liebreich (Diese Zeitschr. 1899, 2, 894) bewiesen worden. Die möglichst allgemeine Anwendung wirksamer Konservierungsmittel für Fleisch und Fische ist im Interesse der öffentlichen Gesundheitspflege sehr erwünscht, da hierdurch die jetzt zahlreich vorkommenden Fleisch- und Fischvergiftungen verhütet würden; ihre Verwendung sollte daher thunlichst gefördert und empfohlen werden, auch im Interesse der allgemeinen Ernährungsmöglichkeit. Konservierungsmittel, die verdorbenen Nahrungsmitteln den Schein des Nichtverdorbenhenseins verleihen, sind natürlich auszuschliessen.

K. Windisch.

Oskar Liebreich: Bemerkungen über den fortgesetzten Gebrauch kleiner Mengen Borsäure. — Zeitschr. öffentl. Chemie 1899, 5, 492—496.

Verf. wendet sich gegen eine Abhandlung von H. E. Annett „Borsäure und Formalin als Milch-Konservierungsmittel“ (Lancet 1899, 1282). Es wird gezeigt, dass die von Annett beigebrachten Beobachtungen und Versuche für die Schädlichkeit der Borsäure nicht beweiskräftig sind. Im Anschluss daran wird ein Fütterungsversuch an Hühnern mitgetheilt, die 1—2 g Borsäure ohne jede Beschwerde vertrugen.

K. Windisch.

L. C. Jones: Eine jodometrische Methode zur Bestimmung der Borsäure. — Zeitschr. anorg. Chem. 1899, 21, 169—176.

Verf. hat in einer kürzlich erschienenen Arbeit (Silliman's Amer. Journ. Science 1899, 7, 147) ein Verfahren zur alkalimetrischen Bestimmung von Borsäure angegeben, welches darauf beruht, dass sich beim Zusatz eines mehrwerthigen Alkohols zu einer Borsäurelösung eine stark saure Verbindung bildet. Bei weiterem Studium dieses Verfahrens hat Verf. nun gefunden, dass die durch die Einwirkung von Mannit auf Borsäure entstehende Säure unter ganz bestimmten Bedingungen aus einem Gemisch von Kaliumjodid und -Jodat quantitativ eine Menge Jod abscheidet, die der in der Lösung vorhandenen Menge Metaborsäure (BOOH) äquivalent ist, wenn man annimmt, dass diese letztere auf das Jodid-Jodatgemisch genau wie eine einbasische Mineralsäure einwirkt ($5 \text{ KJ} + \text{KJO}_3 + 6 \text{ BOOH} = 3 \text{ J}_2 + 6 \text{ BOOK} + 3 \text{ H}_2\text{O}$). Nach Ausführung einer grossen Anzahl angestellter Versuche giebt Verf. zur Bestimmung der Borsäure folgende Vorschrift:

„Man löst das Borat in möglichst wenig Salzsäure zu einem möglichst geringen Volumen, schüttelt tüchtig durch, um etwa vorhandene Kohlensäure zu entfernen und verdünnt soweit, dass beim Zusatz des Jodat-Jodidgemisches auf je 25—30 ccm der

Lösung 0,1 g Borsäure (B_2O_3) vorhanden ist. Der grössere Theil der in der Lösung befindlichen freien Salzsäure wird mit Natriumhydroxyd unter Anwendung von Lackmuspapier fast neutralisirt, doch muss die Flüssigkeit deutlich saure Reaktion behalten. Hierauf fügt man Kaliumjodid (3–5 ccm einer 40 %igen Lösung) und Kaliumjodat (5 bis 10 ccm einer 5 %igen Lösung) hinzu, und zwar im Ueberschuss, so dass bei der Jodausscheidung die vorhandene Salzsäure und die Borsäure völlig in Reaktion treten können. Das durch die Salzsäure frei gemachte Jod wird durch eine starke Thiosulfatlösung entfärbt und sodann wird zu der Lösung nach tüchtigem Durchschütteln wieder Jod bis zur schwachen Gelbfärbung hinzugesetzt. Man sättigt hierauf die Flüssigkeit mit Mannit — für 50 ccm sind ungefähr 10–15 g erforderlich — und fügt einen gemessenen Ueberschuss einer Thiosulfatlösung von bekanntem Gehalt (8–10 ccm über die theoretisch erforderliche Menge) hinzu, um das durch den Mannit freigemachte Jod sofort zu binden. Die Lösung wird, wenn nothwendig, nochmals mit Mannit gesättigt und bleibt dann in der Kälte 40–60 Min. stehen. Hierauf titrirt man das überschüssige Thiosulfat mit Jodlösung zurück.“

Max Müller.

Bornträger: Die Beurtheilung des Zusatzes schwefligsaurer Salze zum Fleische vom sanitätspolizeilichen Standpunkte. — Gesundheit 1899, **24**, 461–468.

Am 25. Nov. 1899 wurden 112 Danziger Fleischer wegen Zusatz eines schwefligsaures Natrium enthaltenden Präservesalzes zum Fleisch vom dortigen Schöffengericht zu Geldstrafen verurtheilt. Verf., der als Sachverständiger in diesem Processe vernommen wurde, urtheilt über den Zusatz schwefligsaurer Salze zum Fleisch wie folgt:

1. Die schweflige Säure ist für Menschen und Thiere ein Gift, auch wenn sie in Lösung in den Magen gebracht wird (nicht nur wenn sie eingeathmet wird).

2. Der fortgesetzte Genuss kleiner Mengen schwefligsaurer Salze, auch in den Gaben, wie sie dem Hackfleisch beigefügt werden, bewirkt bei Thieren schwere Organschädigungen, auch ohne dass äusserlich denselben etwas Krankhaftes anzumerken ist.

3. Manche Menschen (Wöchnerinnen, Kranke) erleiden schon beim Genuss minimaler Mengen schweflicher Säure (0,01 g) oder schwefligsaurer Salze (0,04 g) deutliche Störungen des Wohlbefindens und es ist anzunehmen, dass diese bei genügender Beachtung sich häufiger als bisher nachweisen lassen werden; ferner aber auch, dass leichte Organschädigungen öfter auch dort vorkommen, wo Trübungen des Gesundheitsbewusstseins nicht wahrgenommen werden.

Hieraus ergibt sich, dass die Hygiene die Fernhaltung aller Zusätze von schweflicher Säure oder schwefligsaurer Salze von Nahrungsmitteln, insbesondere also auch von Hack-, Schab- und Wurstfleisch, fordern muss.

Die Behauptungen der Metzger, ein Zusatz von schwefligsaurem Natrium zum Fleisch sei nothwendig, um demselben längere Haltbarkeit und besseres Aussehen zu verleihen, seien hinfällig. Auch hat Verf. durch Versuche festgestellt, dass reines Rindfleisch, zu Hackfleisch verarbeitet, bei kühler Aufbewahrung sich ungefähr 24 Stunden frisch erhält. Die Fleischer könnten sich deshalb leicht dahin verständigen, dass sie nur zu bestimmten Tageszeiten Hackfleisch zum Verkauf stellen. Eine Duldung des Präservesatzes würde der Unsauberkeit und der Verwerthung minderwerthigen Fleisches die Wege ebnen, deshalb fordert Verf. von den Behörden eine Bestrafung aller Fleischer, die zur Herstellung von Hack-, Schabe- und Wurstfleisch schwefligsaures Konservesalz verwenden, denn dieser Zusatz ist unnöthig, ge-

sundheitsschädlich, täuscht über die wahre Beschaffenheit der Waare und führt zu weiterer Unsicherheit im Verkehr mit Nahrungsmitteln, besonders mit Fleischwaaren, während eine grössere Sicherheit im hygienischen und volkswirtschaftlichen Interesse dringend geboten erscheint.

Max Müller.

Marpmann: Die baktericide Wirkung des Fluornatriums und der Nachweis desselben in Nahrungsmitteln. — Centrbl. Bakteriöl., I. Abth., 1899, 25, 309–311.

Schon seit längerer Zeit werden Fluorsalze in den Gährungsgewerben angewendet, da sie die Entwicklung der Spaltpilze unterdrücken, die Hefe aber bis zu gewissen Konzentrationen nicht schädigen. Die Fluorsalze wirken in sauren Lösungen am energischsten; sie wirken weniger stark auf Bakterien, die in sauren Flüssigkeiten zu wachsen gewöhnt sind oder die selbst Säuren erzeugen. 0,5 g Fluornatrium auf 1 l Harn macht diesen fast steril; 0,1 g Fluornatrium reicht hin, um 1 l Harn von vorgeschrittener Zersetzung nach einigen Tagen steril zu machen. Nach Zusatz von 0,2 g Fluornatrium zu 1 l Milch, Most, Wein und Bier hielten sich diese Flüssigkeiten 2 Tage unverändert; die Milch trennte sich am 3. Tage, am 4. Tage bekam der Most eine trübe Haut, das Bier wurde am 10. Tage trübe, der Wein war auch nach dieser Zeit noch unverdorben. Weiter wurde Nährgelatine mit bestimmten Mengen Fluornatrium versetzt und mit verschiedenen Bakterienarten geimpft; die Nährböden mit 0,3 bzw. 0,4 ‰ Fluornatrium blieben nach 10 Tagen sämtlich steril. Gegenversuche mit einem neuen Präparat, dem Aluminiumlaktat (Liquor alumini lactici), ergaben dieselbe Wirkung erst in Mengen von 4 ‰. — Zum Nachweise der Fluorsalze in Nahrungsmitteln werden diese verascht und mit geschmolzenem Phosphorsalz in einer offenen Glasröhre geglüht; es entwickelt sich Flusssäure, welche Fernambukholz strohgelb färbt. Auf diese Weise konnten Fluorsalze zweimal in konservirtem Most (alkoholfreiem Wein), einmal in frischem Most, fünfmal in frischem Hackfleisch und einmal in Wurst nachgewiesen werden. Hiernach scheinen Fluorverbindungen in ausgedehntem Maasse zur Konservierung von Nahrungsmitteln Verwendung zu finden. Die Giftigkeit der Fluorverbindungen hält Verf. nicht für bedeutend. Das Fluornatrium gehört zu den am wenigsten schädlichen Fluorsalzen; Mengen von 0,2 g desselben auf 1 l Flüssigkeit seien auch bei längerem Gebrauche unbedenklich.

K. Windisch.

M. Gruber: Gutachten des k. k. obersten Sanitätsrathes über die Zulässigkeit der Verwendung der Fluoride zur Konservierung von Lebensmitteln. — Oesterr. Sanitätswesen 1900, 12, 53–55. — Vergl. diese Zeitschrift 1900, 3, 374.

A. S. Koslowski: Ueber die Anwendung von Formalin zum Konserviren von Lebensmitteln. — Dissert. St. Petersburg; Wratsch 1899, 20, 245; Chem.-Ztg. 1899, 23, Repert. 285.

Frisches, mit Formalindämpfen konservirtes Fleisch hält sich nur kurze Zeit und verändert bald Aussehen und Geschmack. Gekochtes Fleisch, Eier, Fisch, Kartoffeln können 6 Tage in sehr geringen Mengen Formalin, 0,01 g in 1 l, aufbewahrt werden. In einer grösseren Menge trocknen sie ein; Eier bekommen eine knorpelige Festigkeit. 0,01 g Formalin in 20 Litern tötet in 3 Stunden Typhus- und Cholera-bacillen auf Lebensmitteln; in grösseren geschlossenen Räumen (0,5 cbm) ist viel mehr Formalin, 0,5 g in 500 l, nöthig. Bouillon und Milch werden selbst von bedeutenden Mengen Formalin nicht geschützt, da dasselbe auf Schimmel und Hefen nur schwach einwirkt.

K. Windisch.

G. Bruni: Ueber die physiologische Wirkung des Formaldehyds. — *Annali Farmacoterapia e Chim.* 1899, 324—45.

Verf. bespricht zuerst die einschlägigen Arbeiten von Löw, Trillat, Berlioz und Trillat, Aronson, Gegner, Blum, Schmitt, Abba und Bonvelli, Mosso und Paoletti und beschreibt darauf die von ihm mit einigen Versuchsthiere (Hunde, Ratten, Frösche, Kaninchen) und Mikroorganismen (*Staph. pyog. aur.*, *Bac. Eberth*, *Bac. pyocyaneus*) unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten zahlreichen Untersuchungen, deren Ergebnisse er in folgenden Schlussätzen zusammenfasst:

1. Der Thierkörper verträgt einen Formaldehyd von neutraler Reaktion ganz gut, den Formaldehyd des Handels dagegen, der saure Reaktion zeigt, sehr schlecht. 2. Der Formaldehyd verursacht, selbst in sehr verdünnten Lösungen, in den Magen gebracht, Erbrechen. 3. Formaldehyd ruft, selbst in sehr verdünnten Lösungen und in kleinen an und für sich unschädlichen Mengen längere Zeit verabreicht, eine Verhärtung derjenigen Gewebe hervor, mit denen er in Berührung kommt. 4. Neutrale Formaldehydlösungen üben auf Bakterien nur eine geringe abschwächende Wirkung aus, dagegen wirken saure Lösungen weit energischer. 5. Bakterienkulturen können selbst durch sehr kleine Mengen Formaldehyd steril gemacht werden; letzterer besitzt übrigens unbedingt eine viel grössere Sterilisationskraft als Borsäure. *Max Müller.*

O. Blank und H. Finkenbeiner: Ueber die quantitative Bestimmung von Formaldehyd mit Wasserstoffsuperoxyd. — *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 1899, 32, 2142.

A. Harden hatte in seiner Arbeit „Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Formaldehyd (*Proceedings Chem. Soc.* 15, 158—159; *Chem. Centrbl.* 1899, II, 248) angegeben, dass die Oxydation des Formaldehyds in alkalischer Lösung nur dann vollständig vor sich gehe, wenn der Aldehyd im Ueberschuss vorhanden sei und dass sich daher die Methode der Verf. zur Bestimmung des Formaldehyds nicht eigne. Demgemäss verweisen Verf. auf ihre ausführliche Abhandlung über diesen Gegenstand (*Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 1898, 31, 2979—2981) und halten alle darin gemachten Angaben, die inzwischen von ihnen wiederholt auf ihre Brauchbarkeit geprüft wurden, vollkommen aufrecht. *Max Müller.*

G. H. A. Clowes: Analytische Methode zur Nachweisung und Bestimmung von Formaldehyd sowohl im freien Zustande als auch in seinen Verbindungen. (Mitgetheilt von B. Tollens.) — *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 1899, 32, 2841—2848.

Zur Bestimmung des freien Aldehyds giebt es bereits zahlreiche Methoden (siehe die Zusammenstellung von C. E. Smith in *Amer. Journ. Pharm.* 1898, 70, 86), jedoch fehlte es bisher an einer Vorschrift, den Formaldehyd in seinen Verbindungen d. h. Methylen, das durch 2 Sauerstoffverbindungen mit anderen Substanzen verbunden ist, schnell quantitativ zu bestimmen. Dies ist nun dem Verf. durch Erhitzen der betreffenden Substanzen mit Phloroglucin und Salzsäure gelungen. Verf. prüfte zuerst das Verhalten des freien Formaldehyds zu Phloroglucin und Salzsäure und verwandte dabei 2,5 ccm einer verdünnten 40 %-igen Formaldehydlösung (1 ccm der Lösung = 0,0206 g Formaldehyd) und 0,3—0,35 g Phloroglucin. Letzteres war vorher unter Erwärmen in 15 ccm Wasser und 15 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und filtrirt worden. Das Gemisch wurde 2 Stunden auf 70—80° erwärmt und am nächsten Tage der Niederschlag in einem mit Asbest beschickten Gooch'schen Tiegel abfiltrirt, mit 60 ccm Wasser gewaschen,

4 Stunden bei 100° getrocknet und darauf die sehr hygroskopische Substanz in ein Wägegläschen gebracht und gewogen. Da hierbei aus 30 Theilen Formaldehyd 135 bis 136 Theile Phloroglucin geliefert wurden (0,0515 g Formaldehyd gaben 0,2317 und 0,2330 g Phloroglucin), so ergibt sich hieraus, dass die Reaktion unter Kondensation von gleichen Molekülen Formaldehyd und Phloroglucin unter Abspaltung von Wasser verlaufen ist, denn nach der Gleichung $C_6H_6O_3 + CH_2O = C_7H_6O_3 + H_2O$ sollen auf 30 g Formaldehyd 138 g Phloroglucid gebildet werden. Man ist somit im Stande, den Formaldehyd quantitativ in Form eines Kondensationsproduktes — Methylenphloroglucin — zu bestimmen. Dieses Phloroglucid ist in Alkohol schwer, in konzentrierter Kalilauge leicht löslich, wird von Ammoniak angegriffen und durch Salzsäure aus Lösungen ausgefällt. Bei 100° getrocknet, hält es geringe Spuren Wasser zurück, die erst bei 110° entweichen.

Bei der Prüfung verschiedener Methylen-derivate auf ihren Gehalt an Methylen oder Formaldehyd zeigte es sich, dass die Spaltung der Methylenverbindungen durch Säuren verchieden leicht ausführbar ist. Bei den meisten der beschriebenen Versuche genügte ein Gemisch von konzentrierter Salzsäure und Wasser, bei einigen musste aber Schwefelsäure angewendet werden. Verf. schlägt daher vor, dass man die betreffende auf Methylen oder Formaldehyd zu prüfende Substanz zuerst mit 5 ccm Wasser und einem Gemische bestehend aus 15 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,19), 15 ccm Wasser und etwas überschüssigem Phloroglucin (2 g) 2 Stunden im Wasserbade bei 70–80° erhitzen soll. Das Filtrat von dem ausgeschiedenen Phloroglucid versetzt man mit etwas konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt wieder; fällt jetzt noch Phloroglucid aus, so ist die Salzsäuremischung nicht genügend gewesen, um eine Zersetzung des Methylen-Derivates herbeizuführen. Man muss dann den Versuch wiederholen, indem man zu der Substanz 5 ccm Wasser fügt und darauf ein Gemisch hinzugeibt, das aus 0,3 g Phloroglucin, 10 ccm Wasser, 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure hergestellt und nach einstündigem Stehen klar abgesaugt ist. Man erhitzt nun 3 Stunden in einem Kölbchen mit Steigrohr auf dem Wasserbade, wobei schon nach einigen Minuten eine Trübung und bald darauf ein Niederschlag eintritt. Ist dies nicht der Fall, so erwärmt man über freier Flamme bis zum Auftreten der Trübung und verfährt im Uebrigen dann weiter wie bei der Bestimmung des freien Aldehyds. Bei einigen Versuchen reichte die Konzentration der Schwefelsäure zur Bestimmung nicht aus, Verf. erhöhte deshalb in diesen Fällen den Schwefelsäurezusatz auf 20 ccm. Zur Berechnung der vorhandenen Menge Formaldehyd bezw. Methylen dividirt man das Gewicht des gegen 100° getrockneten Phloroglucids durch 4,6 bezw. 9,85.

Max Müller.

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Fleisch und Fleischwaren.

Deutsches Reich. Gesetz, betreffend die Schlachtvieh- und Fleischbeschau.
Vom 3. Juni 1900.

Wir Wilhelm, von Gottes Gnaden deutscher Kaiser, König von Preussen etc. verordnen im Namen des Reichs nach erfolgter Zustimmung des Bundesraths und des Reichstages, was folgt:

§ 1. Rindvieh, Schweine, Schafe, Ziegen, Pferde und Hunde, deren Fleisch zum Genusse für Menschen verwendet werden soll, unterliegen vor und nach der Schlachtung einer