und bis zum Kochen erhitzt werden, dann 140 Theile Salpetersäure von 40° Baumé zugesetzt, darauf noch 200 Theile Wasser und noch 10 Minuten gekocht, es scheidet sich sehr rasch salpetersaurer Baryt ab. Nach dem Erkalten wird decantirt, die Flüssigkeit bis zum Volum der angewandten Salpetersäure concentrirt, wobei sich fast aller noch gelöster salpetersaurer Baryt abscheidet.

Man verjagt die in der Flüssigkeit enthaltene Salpetersäure, indem man zur Trockne verdampft, wieder in Wasser löst, wieder verdampft und diese Operation so oft wiederholt, bis ein mit Ammoniak benetzter Glasstab darüber gehalten, keine weissen Nebel mehr erkennen lässt. Die Chromsäure krystallisirt dann aus der hinreichend concentrirten Flüssigkeit in schwarzen Krusten, welche höchstens noch $\frac{1}{2}$ Procent salpetersauren Baryt enthalten. Will man diesen Barytgehalt auch noch entfernen, hat man nur nöthig, die Säure wieder in Wasser zu lösen und die Lösung in der Siedehitze mit verdünnter Schwefelsäure auszufällen.

Duvillier hält sein Verfahren geeignet zur Darstellung der Chromsäure im Grossen; den Baryt erhält man als salpetersaures Salz wieder und dient derselbe zur Darstellung neuer Mengen chromsauren Baryts und um die im Ueberschuss angewandte Salpetersäure wieder zu gewinnen, soll man in einem geeigneten Destillirapparat arbeiten.

Ueber Schimmelbildung in den wässrigen Lösungen der organischen Säuren.

Von J. C. Blass, Apotheker in Felsberg.

(Mit 3 Abbildungen.)

Nach der Pharmacop. germanic. soll Potio Riveri aus Acid. citric. und Natr. carbonic. bereitet werden. Eine citronensaure Lösung, welche ich zu dem Zwecke vorrätig hielt, um jede kleine Quantität bequem dispensiren zu können, bedeckte sich nach einiger Zeit mit einer dichten Schimmeldecke. Die

untere Fläche dieses Schimmels, welche unter Wasser war, war gelblich und lederartig; die über der Fläche des Wassers weissgrünlich und Sporen tragend. Ich entfernte den Schimmel durch Filtration der Flüssigkeit, welche fast wasserhell und geruchlos war. Die Schimmelbildung entstand nach einiger Zeit wieder und bedeckte, so oft ich dieselbe abnehme, die Lösung.

Wittstein beobachtete schon diesen Schimmel und folgerte aus seinen Versuchen, da er den Gehalt der Lösungen an Citronensäure zu verschiedenen Zeiten nicht abweichend fand, dass keine Selbstzersetzung der Säure stattfände, wohingegen Strecker in seiner organischen Chemie sagt, Citronensäure, in wässriger Lösung sich selbst überlassend, zersetzt sich unter Schimmelbildung.

Mir war die stete, starke Schimmelbildung, ohne dass Citronensäure verzehrt oder zersetzt werden sollte, auffällig und stellte ich mir seit November folgende Fragen zur Beantwortung. 1) Ob die Concentration der Lösung Einfluss auf die Schimmelbildung habe, 2) ob die Schimmelbildung eintrete, wenn die Lösungen gekocht und sofort gut verstopft würden, 3) ob die Säure durch die wiederholte Schimmelbildung zersetzt resp. als solche von den Schimmelpilzen aufgenommen werde und 4) ob andere organische Säurelösungen derselben Schimmelbildung unterworfen wären unter Aufnahme der Säure als solche oder ob eine Zersetzung derselben eintrete.

Werner theilt im Juniheft das Verhalten einiger organischer Säuren zur Vegetation der Schimmelpilze mit. Diesen Beobachtungen mögen sich die meinigen anschliessen. Weitere Versuche und Beobachtungen werden nöthig sein und behalte ich mir vor.

Citronensäure.

1) Eine vollkommen klare, kaltbereitete Lösung von 3 Thln. Säure in 100 Thle destill. Wasser, welche mit einem Korkpfropfen gut verschlossen war, schied am 4. Tag weisse Flocken ab, welche nach und nach zunahmen und nach 6 Wochen die ganze Lösung mit einer fruchttragenden Schim-

meldecke überzogen. Der Schimmel wurde durch Bewegen des Glases unter die Flüssigkeit gesenkt, so dass er, davon getränkt, sich theilweise am Boden absetzte, theilweise in der Flüssigkeit umherschwamm. Fünf Tage nachher fing die Flüssigkeit an, sich von neuem mit Schimmel zu überziehen. Die Decke wurde immer dicker, bis sie nach 3 Wochen Früchte trug. Sie wurde abermals in die Flüssigkeit versenkt und eine Erneuerung des Schimmels trat so lange auf, als der entstandene zum Untertauchen gebracht wurde. Vom November v. J. bis heute ist das Glas von Schimmeldecken angefüllt. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist etwas gelb gefärbt, reagirt stark sauer und ist frei von allem Geruch und bedeckte sich nach einigen Tagen Ruhe abermals mit Schimmel.

Werner beobachtete, dass das Wachsthum der Pilze in der Citronensäure-, Bernsteinsäure-Lösung zwar rasch vorwärts schreite, aber dass nach circa 8 Wochen ein Stillstand in der Entwicklung eintrete. Ferner fand er nur Pilze am Boden der Flasche.

Einen Stillstand der Vegetation in obiger Lösung konnte ich nur dann bemerken, wenn die Entwicklung der Pilze bis zur Fructification vorgeschritten war. Die Lösung war alsdann dicht mit Schimmel überzogen, die untere, die Flüssigkeit berührende Fläche, das Mycelium, lederartig geworden und die Sporen tragenden Fruchtfäden, trocken und staubig. Durch Wegnahme der Schimmeldecke trat die Berührung der Sporen mit der Flüssigkeit und umgekehrt der in der Flüssigkeit enthaltenen Sporen mit der Luft ein, so dass eine Weiterentwicklung stattfand. Das Verhalten schwächerer Lösungen, wie Werner sie anwandte, werde ich später besprechen.

Die abfiltrirte Flüssigkeit, mit Ammoniak schwach übersättigt und Chlorcalcium versetzt, blieb klar und schied beim Kochen einen weissen Niederschlag aus, welcher sich in Essigsäure löste und durch Ammoniak in der Kälte nicht mehr gefällt wurde. Ein Tropfen, auf einem Glas freiwillig verdunstet, liess unter dem Mikroskop schöne wasserhelle Säulen von Citronensäure erkennen. Fig. I.

2) Eine klare Lösung von 5 Thln. Säure in 100 Thle Wasser wurde einige Minuten gekocht, verstopft und dann ruhig bei Seite gestellt. Wenn sich auch wenige weisse Flocken ausgeschieden hatten, so war doch die Lösung nach 6 Monaten mit keinem Schimmel überzogen.

Fig. I.

3) Eine kalte und klare Lösung von 10 Thln. Säure in 100 Thle Wasser schied am 6. Tag weisse Flocken ab, welche in der Flüssigkeit schwammen und nach und nach die Oberfläche mit einer Schimmeldecke wie Nr. I überzogen.

4) Eine mehrere Minuten lang gekochte Lösung von demselben Gehalt blieb klar und unverändert.

5) Auf stärkeren Lösungen, welche 20, 30, 40 und 50% Säure enthielten, entwickelten sich ebenfalls Pilze, jedoch je concentrirter dieselbe war, desto mehr nahm die Schimmelbildung ab. In den gekochten Lösungen war nach Monaten nicht der geringste Schimmel zu entdecken.

6) In einer Lösung von 0,5 g. in 1000 g. dest. Wasser bildeten sich nach kurzer Zeit weisse Flocken, welche zunahmen und nach 6—8 Wochen aufhörten, sich zu vermehren. Sie schwammen entweder in der Lösung herum oder waren auf dem Boden des Glases abgelagert. Die Oberfläche der Lösung war von Schimmel frei. Bei wiederholtem Abfiltriren entstanden dieselben Flocken. Die Lösung reagirte, nach dem mehrmaligen Abfiltriren, nach der wiederholten Flockenbildung sauer und wurde durch Reagentien sowohl als durch die Krystallisation Citronensäure nach 4 Monaten nachgewiesen.

7) In einer gekochten Lösung von derselben Stärke war nach Monaten keine Schimmelbildung (Flocken) wahrzunehmen.

8) Eine kalte und eine gekochte Lösung von 1 g. Säure in 1000 g. dest. Wasser zeigt dieselben Erscheinungen wie die Lösungen 2, 6 u. 7.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich in verdünnten Lösungen der Citronensäure Schimmel entwickelt, welcher aber nie die Oberfläche der Lösung bedeckt, und dass die Schimmelbildung, wovon die Lösung mehr als 20 % Säure enthält, abnimmt. Bei den schwachen Lösungen schweben die Pilze in der Flüssigkeit, kommen nicht an der Oberfläche zur Fructification, die concentrirteren, spec. schwereren Lösungen heben die Flocken empor, überziehen die Flüssigkeit und tragen Früchte. Die concentrirten, also sehr sauren Lösungen sind dagegen der Entwicklung von Pilzen entgegen.

Fig. II 500 f. Vergröss.

Fig. II.

Oxalsäure.

Eine Lösung, welche vergangenen Herbst gemacht worden war und in 1000 Theilen 0,4 Theile Oxalsäure enthielt, reagirt nicht mehr sauer und war, abgesehen davon, dass wenige weisse Flocken (Schimmel) abgeschieden waren, vollkommen klar und farblos. Die Flocken gaben unter dem Mikroskop dasselbe Bild wie der Schimmel der Citronensäurelösung. Lösliche Kalksalze sowohl als Kalkwasser (frisches) brachten nicht den geringsten Niederschlag oder Trübung hervor; ebenso verhielten sich alle

anderen Reagentien auf Oxalsäure indifferent. Tropfen, auf ein Glas verdunstet, liessen unter dem Mikroskope nicht die geringste Krystallbildung oder Rückstand erkennen.

Die Oxalsäure war also verschwunden. Die Schimmelflocken schwammen in der Lösung und lagerten auf dem Boden, waren aber im Verhältniss zu dem Schimmel der Citronensäure so gering, dass ich unmöglich folgern kann, dass durch den Schimmel die Oxalsäure zersetzt oder die Oxalsäure von dem Schimmel als solche aufgenommen sei.

Eine Vermehrung des Schimmels, nachdem chemisch keine Oxalsäure in der Flüssigkeit mehr nachzuweisen war, konnte ich nicht bemerken; der Schimmel muss demnach nur die Bedingungen seiner Entwicklung, seines Wachstums in der sauren Lösung finden, und muss, da er auch in anderen sauren Lösungen vegetirt, wie wir gesehen haben, nicht von der Oxalsäure allein abhängig sein.

Der Schimmel scheint ausserdem wie in der Citronensäurelösung am liebsten in Lösungen von 1—10 Theilen Säure in 100 Theile Wasser sich zu entwickeln. Concentrirte, sowie gekochte Lösungen waren seiner Entwicklung entgegen.

Bernsteinsäure.

Eine Lösung von 1 % Bernsteinsäure schied vom 5. Tage weisse Flocken ab. Dieselben, unter dem Mikroskope betrachtet, hatten dieselbe Zeichnung wie oben. Eine andere Species mit anderen Eigenschaften war nicht zu unterscheiden. Die Flocken schwebten nicht allein am Boden des Gefässes, sondern legten sich auch auf der Oberfläche an, und trugen dann Früchte. Nach 10 Wochen war eine Vermehrung des Pilzes eingetreten, die Oberfläche der Lösung war mit Schimmel überzogen. Ein weiteres Wachsthum war erst dann zu erkennen, als die Schimmeldecke untergetaucht, sich von neuem Schimmel auf der Oberfläche, wie bei der Citronensäurelösung, ablagerte. Wurde Lackmuspapier

auch noch geröthet, so war die Färbung keineswegs so intensiv, als bei der frischen Lösung. Eisenchlorid brachte in der neutralen Lösung einen hellbraunen Niederschlag hervor, welcher sich in Säuren löste, und ein Gemisch aus Weingeist, Ammoniak und Chlorbarium gab einen weissen Niederschlag. Ein Tropfen, auf einem Glase freiwillig verdunstet, gab farblose, aus prismatischen Krystallen bestehende Krusten.

Fig. III.

In einer gekochten Lösung von derselben Stärke war nach 6 Wochen keine Schimmelbildung wahrzunehmen.

Eine Lösung von 0,1% Bernsteinsäure schied nur wenige Schimmelflocken aus und konnte nach 10 Wochen noch Bernsteinsäure nachgewiesen werden.

Weinsteinsäure.

Eine kalte Lösung von 1 : 1000 Theilen schimmelte bald. Das Wachsthum der Pilze war bedeutender als bei der Oxalsäurelösung und muss ich verneinen, dass die Weinsäure den Pilzen nicht geschmeckt haben sollte, wie Werner sagt. Der Pilz selbst konnte als keine abweichende Species von den obigen angesehen werden und wurde seine Entwicklung in wenige Minuten gekochten Lösungen unterdrückt. Wurde der Schimmel durch Filtration entfernt, so lagerten sich bei verdünnten sowohl als concentrirten Lösungen wiederholt Schimmelflocken ab; bei concentrirten Lösungen waren Pilze auf der Oberfläche wahrzunehmen, welche Früchte trugen. Weinsteinsäure konnte ich in allen Lösungen nachweisen.

Wie durch Versuche festgestellt ist, schreibt man die Entwicklung anderen Organismen in Wasser bei längerem Stehen theils den im Wasser enthaltenen, theils den in der Luft sich befindenden, im Wasser eben zum Keimen kommen-

den Sporen zu. Sie entwickeln sich nur dann, wenn die Bedingungen der Keimung gegeben sind. In kochendem Wasser verlieren sie die Keimfähigkeit, sodass auch keine Entwicklung von Pilzen in den Säurelösungen, welche gekocht waren, eintrat, wenn dieselben sofort verschlossen wurden. Wir finden eingemachte Früchte mit Schimmel bedeckt, wenn dieselben nicht vorher sorgfältig mit Wasser abgewaschen, wenn die Flüssigkeit (der Saft) nicht hinlänglich eingedampft, sofort in erwärmte Gefässe kochend aufgenommen und mit Blase luftdicht verschlossen werden. Dieser Schimmel durchdringt nicht das Obst, sondern ist nur auf der Oberfläche entwickelt. Vorsichtig abgenommen, entwickelt sich derselbe von neuen, ohne den Früchten einen unangenehmen Geschmack mitzutheilen. Man kann diese Schimmeldecke gleichsam als eine schützende Decke betrachten, welche entsteht, wenn stickstofffreie organische Stoffe zersetzt werden, wenn die Vorbedingungen der Gährung, Zutritt der Luft, Wärme und Feuchtigkeit vorhanden sind. Wären die Keime organisirter Wesen die nächste Veranlassung der Gährung, der Zersetzung, so tritt meist eine Gasentwicklung auf und die vorhandenen und sich gebildeten organischen Säuren, als Weinsäure, Aepfelsäure, Traubensäure, Citronen- und Essigsäure werden durch die Schimmelbildung dadurch, dass sie die Luft abhält, welche neue Keime zuführen könnte, nicht weiter zersetzt. Denn zu einer bestimmten Umsetzung bedarf ein jeder Körper eines eigenthümlichen Fermentes in einem bestimmten Zustande der Zersetzung.

Auf Oxalsäure, Citronen-, Weinstein- und anderen organischen Säurelösungen bildet sich Schimmel, ohne dass eine Gährung, ohne dass eine Zersetzung mit irgend einer Gasentwicklung wahrgenommen wird, und dennoch ist die Oxalsäure wenigstens, da ich ein Gleiches von den anderen organischen Säuren vorläufig noch nicht sagen kann, vollständig verschwunden. Jedenfalls aber ist die Zersetzung der Oxalsäure nicht von dem Schimmel abhängig zu machen; in einer gekochten Lösung war nach 4 Monaten keine Schimmelbildung wahrzunehmen.

und darin ebensowenig Oxalsäure nachzuweisen, als wie in einer kalten Lösung.

Vergleicht man ausserdem die unbedeutende Schimmelbildung einer Oxalsäurelösung mit der einer Citronensäurelösung, welche so massenhaft auftritt, so kommt man unwillkürlich zu dem Schlusse, dass die Oxalsäure in wässriger Lösung allein zersetzt werden müsse.

Fernere Versuche werden nöthig sein, um mit Bestimmtheit die Zersetzung der wässrigen Lösungen der organischen Säuren durch den gebildeten Schimmel zu begründen. Ich werde später darauf zurückkommen und versuchen, ob der Schimmel die Ursache der Zersetzung der Säuren ausser der Oxalsäure ist, oder ob er sich in Folge der Zersetzung bildet, sodass der wässrigen Lösung die Zersetzung allein zuzuschreiben ist; ferner ob der Schimmel die Säuren als solche aufnimmt und in welcher Weise und nach welcher Zeit die Aufnahme der Zersetzungsproducte erfolgt.

Ueber die Zusammensetzung des Cascarillins.

Von C. Mylius und E. Mylius.

Bekanntlich enthält *cortex Cascarillae* einen krystallisirbaren Bitterstoff, welcher von seinem Entdecker Duval Cascarillin genannt worden ist. Derselbe wurde seit seiner Entdeckung nur noch einmal erwähnt. R. V. Tusow nemlich bemerkt (Chem. Soc. Journ. (2) II, 195), dass das Cascarillin mit dem von ihm entdeckten Ricinin, einer Base, welche in dem Samen von *Ricinus communis* enthalten ist, grosse Aehnlichkeit besitze. Er ist zu dieser Annahme augenscheinlich nur dadurch veranlasst worden, dass sowohl *Ricinus* als *Croton eluteria*, die Stammpflanze des *cortex Cascarillae*, den Euphorbiaceen angehören und sowohl Ricinin wie Cascarillin einen bitteren Geschmack besitzen. Im Uebrigen ist aber zwischen beiden Körpern nicht die geringste Aehnlichkeit vorhanden.