Berberin zu enthalten¹ und deshalb wie das Rhizom der *Coptis Teeta* gebraucht zu werden. Die unterirdischen Theile des in Baden und im Elsass verbreiteten *Thalictrum flavum* L. geben einen Auszug, in welchem sich die für Berberin bezeichnende und so höchst empfindliche Reaction hervorrufen lässt, welche wir dem allzu früh verstorbenen Klunge verdanken.² Es wäre freilich nochmals zu prüfen, ob sie in der That nur für Berberin unbedingt beweisend ist oder auch dem „*Macrocarpin*“ zukommt. Die von Klunge angegebene recht empfindliche Reaction besteht darin, dass eine berberinhaltige, mit einer reichlichen Menge ($\frac{1}{2}$ Volum) concentrirter Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit auf Zusatz von Chlorwasser oder Bromwasser sehr schöne rothe Farbe annimmt.

Aus der lehrreichen Zusammenstellung im Archiv der Pharmacie 225, S. 156 und 158—159 geht hervor, dass Berberin in mehreren Pflanzenfamilien reichlich vorkommt, darunter stehen in erster Linie die Berberidaceen, so wie die Abtheilung *Xanthoxyleae* in der Familie der *Rutaceae* im weiteren Sinne, ferner die *Ranunculaceae*.

Bedenkt man, dass allein das Genus *Berberis* 100 Arten in der alten und in der neuen Welt zählt, und dass es auch ungefähr 80 *Xanthoxylum*-Species gibt, so darf wohl die Erwartung ausgesprochen werden, dass sich noch viele andere Pflanzen berberinhaltig erweisen werden. Das fragliche Alkaloid wird vermuthlich dasjenige sein, welches von der grössten Zahl verschiedener Pflanzen erzeugt wird. Welche Bedeutung mag demselben im Pflanzenleben zukommen?

Beiträge zur Kenntniss des Schwefels.

Von Dr. Oskar Rössler in Heidelberg.

Die Anwendung des Schwefels zum Zerstören von Pilzen, besonders des Traubenpilzes (*Erysiphe Tuckeri*) veranlasste mich, eine Untersuchung der verschiedenen Schwefelsorten vorzunehmen, da

1) Pharmacographia 5. Vergl. auch über *Th. foliolosum* Lecoyer, Monogr. des *Thalictrums*. Bull. de la Soc. roy. de Bot. de Belgique XXIV (1885) 190.

2) Flückiger, Pharmakognosie 385.

ich keine genügende Erklärung über die Wirkung des Schwefels in der mir zugänglichen Literatur finden konnte.

Da wie längst bekannt schweflige Säure eine grosse Zerstörungskraft gegen lebende Pflanzenzellen zeigt, so vermuthete ich von Anfang, wie auch schon verschiedentlich angedeutet ist, in ihr die wirkende Kraft des Schwefels.

Infolge dessen erstreckte sich meine Untersuchung hauptsächlich auf die Spuren von Säuren, die dem Schwefel anhängen. Soweit es möglich und wichtig war, suchte ich auch eine quantitative Bestimmung dieser Säurespuren vorzunehmen. Der Untersuchung habe ich Stangenschwefel, Schwefelblumen und Schwefelmilch unterworfen.

I. Stangenschwefel.

Der Stangenschwefel, der seine Form durch Eingiessen des geschmolzenen Schwefels in befeuchtete hölzerne Formen erhält, ist fast durchweg, wie schon längst bekannt, verunreinigt durch Selen und Arsen, die stete Begleiter des vulkanischen Schwefels sind. Je nach der Herkunft kann dieser Schwefel noch andere Stoffe enthalten, von denen ich Erdrückstände und bituminöse Stoffe erwähnen möchte. Dieser Schwefel soll nun nach Dumas, Planche und M. A. Gélis noch Gas absorbirt enthalten.

Dumas sagt in seinem Aufsatz „Sur la densité de la vapeur de quelques corps simples“ vom Jahre 1832 (Ann. Chim. et Phys. 50. 176), dass der Schwefel $\frac{1}{1000}$ oder $\frac{1}{2000}$ Wasserstoff enthalte; im geschmolzenen Schwefel soll allerdings keine bemerkenswerthe Menge vorhanden sein. Er hat Wasserstoff nachgewiesen, als er Kupfer mit Schwefel verband und weiss für die Anwesenheit von Wasserstoff im Schwefel keine weitere Erklärung, als die, dass der Wasserstoff von Schwefelwasserstoff herrühren müsse, der sich im festen Schwefel finde.

M. A. Gélis (Comptes rend. 56. 1016), der im Jahre 1863 Untersuchungen des Schwefels vornahm, meinte, dass die „matière étrangère“, die der Schwefel enthalte, Wasserstoffsupsulfür sein könne, ohne dass er jedoch im Stande war, für seine Ansicht irgend welche Beweise beizubringen.

Ist nun, wie Dumas vermuthet, Schwefelwasserstoff im Schwefel vorhanden, so ist anzunehmen, dass es möglich ist, diesen mit alkalischem Wasser auszuziehen. Wasserstoffsupsulfür dagegen,

das sich bekanntlich sehr leicht in Schwefelwasserstoff und Schwefel zersetzt, würde hierbei, besonders da die Flüssigkeit alkalisch ist, zerfallen und sich wenigstens theilweise in dem alkalischen Wasser als Sulfhydrat finden. Die Untersuchung des wässerigen, sowie eines alkoholischen Auszuges des höchst fein gepulverten Schwefels ergab, dass kein Schwefelwasserstoff, also auch kein Wasserstoffsupersulfür vorhanden war. Wohl fanden sich aber Spuren von Salzsäure und Schwefelsäure (wohl durch Oxydation aus schwefliger Säure entstanden).

Höchst verdünnte Jodlösung wurde nicht entfärbt, woraus man auf die Abwesenheit von schwefliger und unterschwefliger Säure schliessen konnte.

Um zu sehen, an welche Basen die Säuren gebunden sind, wurde Schwefel abgebrannt. Es verblieb ein kohligter Rückstand, der aus Kohle und Natron bestand, wie durch nähere Untersuchung nachgewiesen wurde. Eine spektralanalytische Untersuchung ergab ferner, dass ausser Natrium kein Metall vorhanden war, das in der Bunsenflamme am haarfeinen Platindraht ein Spektrum giebt. Schmilzt man nun diesen Schwefel und saugt durch Schwefelsäure und Chlorkalcium getrocknete Luft darüber, so ergiebt sich eine geringe Schwefelwasserstoffentwicklung, auf welche schon vor langer Zeit (Payen, Journ. Pharm. 8. 371) aufmerksam gemacht wurde. Auf die Erklärung dieser Erscheinung will ich bei der Schwefelmilch zurückkommen.

II. Schwefelblumen.

Um Schwefel in fein zertheiltem Zustand zu erhalten, verdampft man ihn und lässt ihn in grossen Kammern sich condensiren. Da die Luft bei solchen technischen Operationen bekanntlich nicht ganz ausgeschlossen werden kann, so ist es klar, dass etwas Schwefel verbrennt und mit den Schwefeldämpfen als schweflige Säure in die Condensationskammern geht.

Da nun feste Körper mit grosser Oberfläche unter geeigneten Umständen bedeutende Mengen gasförmiger Körper verdichten, oder absorbiren, wie man auch oft sagt, so müssen die auf diese Art dargestellten Schwefelblumen mit schwefliger Säure verunreinigt sein. Bei längerem Aufbewahren wird die schweflige Säure sich oxydiren und wir werden neben ihr noch Schwefelsäure finden müssen. Da der Rohschwefel, welcher zur Darstellung der Schwefelblumen

dient, Wasser und organische Substanzen enthält, wovon die letzteren sich beim Verbrennen in Wasser und Kohlensäure (von Stickstoffverbindungen etc. darf ich wohl absehen) zersetzen, so muss nothwendiger Weise hierbei auch Schwefelwasserstoff entstehen. Den Beweis, dass Schwefel mit Wasserdampf Schwefelwasserstoff liefert, hat zuerst Girard (Comptes rend. 56. 797) erbracht und Myers (Journ. f. prakt. Chemie 108. 23) behauptet, dass man durch Ueberleiten von Wasserdampf über schmelzenden Schwefel ausser Schwefelwasserstoff noch Pentathionsäure erhalte.

Doch, wenn nun, wie es möglich sein wird, sich Schwefelwasserstoff gebildet hat, so muss er sich sofort wieder zersetzen, da durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel Wasser gebildet wird.

Pentathionsäure oder etwaige andere Säuren des Schwefels werden entweder zersetzt oder müssen sich später in den Schwefelblumen finden.

Das Ausziehen der Säuren aus den Schwefelblumen bietet einige Schwierigkeiten, da dieselben ausserordentlich fest an den Schwefeltheilchen haften.

Durch Schütteln mit reinem oder mit Kohlensäure imprägnirtem Wasser erhält man nur wenig ausgezogen.

Stärkere Auszüge erhält man mit mit kohlensaurem Ammoniak versetztem Wasser und mit Alkohol. Letztere Lösung ist jedoch wenig geeignet zu Reactionen, da der Alkohol immer etwas Schwefel auflöst. Die meisten Reactionen werden der kleinen Mengen wegen am besten auf ausgesprengten Uhrgläsern vorgenommen und die Reagentien nur mit dem Capillarfaden zugesetzt.

In den durch Ausziehen der Schwefelblumen erhaltenen Flüssigkeiten liessen sich nun Schwefelsäure und schweflige Säure einzeln und allein nachweisen.

1) Schwefelsäure. Die Säure wurde durch Chlorbaryum nachgewiesen und war in ziemlicher Menge vorhanden.

2) Schweflige Säure. Diese Säure wurde dadurch erkannt, dass der Niederschlag mit Chlorbaryum sich theilweise in Salpetersäure löste und dass selbst der wässrige Auszug sehr verdünnte Jodlösung deutlich entfärbte.

Die Abwesenheit von Schwefelwasserstoff wurde nachgewiesen durch den negativen Ausfall der Reactionen mit essigsauerm Blei und salpetersauerm Silber.

Unterschweflige Säure und Pentathionsäure konnten ebenfalls nicht vorhanden sein, da die reine wässrige Lösung keine Reaction mit Silber gab.

Eine quantitative Bestimmung der schwefligen Säure versuchte ich auf verschiedenen Wegen, konnte aber, wie vorausszusehen, zu keinen genauen Resultaten gelangen. Da es mir jedoch wichtig schien, wenigstens eine ungefähre Bestimmung der schwefligen Säure aus später zu erörternden Gründen vorzunehmen, so wandte ich hierzu die schärfste aller bekannten Methoden, nämlich die jodometrische Methode von Bunsen an. Die Jodlösung enthielt in einem Cubikcentimeter nur 0,00004501 g Jod. Bezeichnen wir diese Jodmenge mit α und die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Jodlösung mit t , so erhalten wir die vorhandene schweflige Säure nach folgender Formel:

$$x = \frac{SO_2}{J} \cdot \alpha t.$$

Die Auszüge der Schwefelblumen wurden nun unter Anwendung verschiedener Vorsichtsmaassregeln mit der Jodlösung titirt. Auch Auszüge, deren Wasser vorher (nach F. Mohr) mit einigen Tropfen kohlsaurem Ammoniak versetzt waren, wurden titirt und ergaben stets grössere Mengen schwefliger Säure wie die nicht damit versetzten Auszüge. Doch zeigte ein Controlversuch, dass kohlsaures Ammoniak auch im Stande ist kleine Mengen Jod zu entfärben, so dass man auf diese Weise einen kleinen Fehler begeht.¹

Sehr gute Resultate erhielt ich auch mit Wasser, das mit Kohlensäure imprägnirt war und womit in einem mit Kohlensäure gefüllten Gefäss der Schwefel ausgeschüttelt wurde.

Auch zeigte sich, dass das Resultat der Titration wesentlich von der Länge der Extraction abhing.

Wie ich schon angedeutet habe, liess das Resultat der quantitativen Bestimmung der schwefligen Säure sehr zu wünschen übrig.

1) Topf, Zeitschr. f. Analyt. Chemie 1887. S. 163 hat diesen Fehler genau bestimmt. Der vorliegende Theil der Arbeit war schon vor der Veröffentlichung der Arbeit Topf's beendet.

Man muss eben hierbei bedenken, dass man es mit einem gewöhnlichen Handelsproduct zu thun hat, von dem man aus naheliegenden Gründen nie ein gleichmässiges Resultat erwarten kann. Ich möchte hier nur daran erinnern, von welchem Einfluss die Art und Weise der Aufbewahrung auf den Gehalt an schwefliger Säure sein kann.

Als Mittel von zahlreichen Untersuchungen ergab sich, dass 100 g der von mir untersuchten Schwefelblumen 0,0090 g schweflige Säure enthielten, was 3,142 ccm gasförmiger schwefliger Säure entspricht. Diese dem Schwefel anhängende Säure ist nun, wie bekannt, ausserordentlich schwer auszuwaschen, trotz der grossen Löslichkeit derselben in Wasser.

So lässt sich mit der verdünnten Jodlösung, mit der ich gearbeitet habe, leicht im Sulfur depuratum noch schweflige Säure nachweisen.

Diese Thatsache, ebenso die verhältnissmässig lange Widerstandskraft dieser schwefligen Säure gegen weitere Oxydation, dürfte auf Capillarattraction zurückzuführen sein.

Da wir in neuester Zeit durch die Arbeiten Bunsen's über capillare Kräfte etwas Näheres erfahren haben, so will ich deren Resultate kurz erwähnen, da wir es hier wohl mit gleichen Kräften zu thun haben. Bunsen (Wiedemann's Annal. N. F. **20.** 545; **22.** 145; **24.** 321) hat gezeigt, dass jeder feste Körper eine Capillarattraction ausübt, die ausserordentlich gross ist, sich aber nur auf minimale Entfernungen (ca. $\frac{1}{10\,000\,000}$ mm) erstreckt.

Hierbei kann eine Wasserschicht mitwirken, die die Theilchen umgiebt.

Die Kräfte, die hier wirken, sind so gross, dass selbst Kohlensäure als flüssig angenommen werden darf. Die Schicht flüssiger Gase, die die Theilchen umgiebt, ist aber ausserordentlich dünn, da die Capillarkraft mit der Entfernung schneller abnimmt als ungefähr in der 30. oder 40. Potenz.

Bunsen hat diese Versuche mit Glasfäden und Kohlensäure vorgenommen.

Schwefelblumen bieten ebenso wie Glasfäden eine grosse Oberfläche zur Verdichtung von Gasen dar. Und was für Kohlensäure gilt, dürfte auch für schweflige Säure gelten, und die Annahme, dass wir es mit flüssiger schwefliger Säure zu thun haben, die die Schwefeltheilchen umgiebt, ist um so mehr berechtigt, da deren

Kochpunkt bekanntlich nur bei -10° liegt, während Kohlensäure bei $-78,18^{\circ}$ C. siedet.

III. Schwefelmilch.

Das dritte Handelsproduct des Schwefels, die Schwefelmilch, habe ich ebenfalls einer Untersuchung auf die ihr anhängenden Säuren unterworfen. Die Auszüge wurden, wie bei den Schwefelblumen, auf verschiedene Weise bewerkstelligt. Das Resultat der qualitativen Analyse verschiedener Proben ergab nur die Anwesenheit von unterschwefliger Säure, die ich durch nachfolgende Reactionen bestimmt habe.

1) Durch die Silberreaction, wie Flückiger sie schon nachgewiesen hat (Pharm. Vierteljahrsschr. **12**. 322 resp. Jahres-Ber. 1863. S. 149).

2) Durch die Entfärbung von Jod, das bekanntlich die unterschweflige Säure in Tetrathionsäure überführt.

3) Durch die Quecksilberchloridreaction (nach Rose).

Man giebt in einem Uhrgläschen zu einem Ueberschuss von Quecksilberchloridlösung mittelst eines Capillarfadens einige Tropfen der Lösung, die unterschweflige Säure enthält: es entsteht ein weisser Niederschlag, der selbst durch Kochen seine Farbe nicht verändert.

4) Auch verhält sich der Niederschlag, den man mit Chlorbaryum erhält, vollständig wie unterschwefligsaurer Baryt: er löst sich in einem Ueberschuss von Wasser langsam (hierbei bleiben kaum sichtbare Spuren von schwefelsaurem Baryt ungelöst zurück).

Versuche, die unterschweflige Säure durch Jod zu titriren, führte ich auch aus, konnte aber noch weniger wie bei den Schwefelblumen zu günstigen Resultaten gelangen.

Einige Bestimmungen ergaben, dass 100 g Schwefelmilch ca. 0,15 g unterschweflige Säure enthielten; andere Versuche ergaben noch grössere Mengen.

Wasserstoffsupersulfür und Schwefelwasserstoff konnte ich nicht nachweisen.

H. Rose (Poggend. **47**. S. 166. (1839)) nimmt an, dass die Schwefelmilch geringe Mengen von Schwefelwasserstoff, wohl als Wasserstoffsupersulfür, enthält und giebt an, dass dieser durch Wasser nicht fortgenommen werden könne. Er begründet die Annahme

der Anwesenheit von Schwefelwasserstoff mit der ziemlich bedeutenden Entwicklung von Schwefelwasserstoff, die statthat, wenn man Schwefelmilch schmilzt. Leitet man einen Luftstrom über den schmelzenden Schwefel und saugt diesen dann durch eine Lösung von essigsauerm Blei, so entsteht in dieser ein Niederschlag von Schwefelblei.

Ich habe die Versuche von Rose wiederholt und kann seine Resultate nur bestätigen. Ich fand, dass die erste Entwicklung von Schwefelwasserstoff dann stattfindet, wenn der Schwefel noch nicht ganz geschmolzen ist; mit dem weiteren Erhitzen nimmt die Gasentwicklung zu und erreicht ihren Höhepunkt, wenn der Schwefel vom dickflüssigen Zustande in den dünnflüssigen übergeht (ca. 360° C.).

Den gleichen Versuch wiederholte ich mit Schwefelmilch, die ich 4 Tage lang bei 105° in einem Kochsalzthermostaten getrocknet hatte und sog über den schmelzenden Schwefel einen Luftstrom, der durch Schwefelsäure und durch ein ein Meter langes Chlorcalciumrohr getrocknet war.

Ich fand, dass die Schwefelwasserstoffentwicklung hierbei bedeutend geringer war, als bei dem ersten Versuche. — Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff beim Schmelzen von Schwefel möchte ich darauf zurückführen, dass

1) geschmolzener Schwefel durch Ueberleiten von Wasserdämpfen Schwefelwasserstoff (neben Pentathionsäure) bildet. (Myers, Journ. f. prakt. Chem. **108**. 23) und

2) dass unterschweflige Salze resp. unterschweflige Säure durch Kochen mit Schwefel und Wasser das Wasser unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzen (Pelouze, Ann. Chim. et Phys. **79**. 86).

Ausserdem werden organische Substanzen, die in dem Handelsproduct vorkommen, auch bei ihrer Zersetzung zur Schwefelwasserstoffbildung beitragen.

Gélis (Compt. rend. **56**. 104) hat, nachdem Girard (Compt. rend. **56**. 797) behauptet, dass beim Kochen von Schwefel mit Wasser sich Schwefelwasserstoff entwickle, die Behauptung aufgestellt, dass reines Wasser durch reinen Schwefel nicht zersetzt würde. Wohl soll aber die Gegenwart fremder Körper, wie Asche, Kalk, Alkali aus dem Glas die Schwefelwasserstoffentwicklung be-

dingen. Unbeschadet der Gélis'schen Behauptung kann ich meine Ansicht über die Ursache der Schwefelwasserstoffentwicklung aufrecht erhalten, da sich in den von mir untersuchten Proben Schwefelmilch (zwei verschiedenen Apotheken entnommen) Natrium in sehr geringer Menge und Kohle (vielleicht auch Kieselsäure) nachweisen liess.

Was andere Säuren anbelangt, so konnte ich keine weitere (abgesehen von minimalen Mengen Schwefelsäure) nachweisen. Es ist nicht unmöglich, dass Polythionsäuren vorhanden sind, doch da wir über diese selbst nicht ganz im Klaren sind, so wäre es ein gewagtes Unternehmen, sie beim Schwefel, wo sie nur in ausserordentlich kleinen Mengen vorhanden sein können, zu suchen. Denn schon Gélis sagt in seiner Arbeit: *Toutefois il ne faut pas oublier qu'il ne s'agit ici que de traces de matière, et que dans ce cas il est toujours très difficile de se prononcer.*

IV. Unterschweiflige Säure.

In Betreff der unterschweifligen Säure möchte ich bemerken, vorausgesetzt, dass es möglich ist, unterschweifligsaures Salz durch Salzsäure vollständig zu zersetzen, dass mir ihre Löslichkeit in Alkohol viel grösser zu sein scheint als in Wasser.

Was die Beständigkeit der unterschweifligen Säure in verdünnten Lösungen anbelangt, so kann ich hier nur die Angabe Rose's und Flückiger's bestätigen. Ferner war es mir möglich nachzuweisen, dass durch Einwirkung von Anziehungskräften die Widerstandsfähigkeit der unterschweifligen Säure vergrössert wird. Dieser Nachweis wurde folgendermaassen geführt:

Man zersetzt eine Lösung von unterschweifligsaurem Natron, in der man Schwefelblumen suspendirt hat, mit Salzsäure, filtrirt nach einiger Zeit die Hälfte ab und bewahrt beide Theile, die neben schwefliger Säure noch die unterschweiflige Säure enthalten, in verschlossenen Gefässen unter genau denselben Bedingungen auf. Unterwirft man die Flüssigkeiten der Titration, so findet man, dass in der Flüssigkeit, die mit dem Schwefel in Berührung war, weit langsamer Zersetzung stattfindet, als in der andern, welche schon nach einiger Zeit einen feinen weissen Absatz von Schwefel zeigt, der wohl von der Zersetzung der unterschweifligen Säure herührt.

Beleganalysen:

Datum	5 ccm der Lösung, die nicht mit dem Schwefel in Berührung ist, brauchen:	5 ccm der Lösung, die frisch vom Schwefel abfiltrirt sind, brauchen:
20. Juni	16 ccm Jodlösung	21 ccm Jodlösung
22. -	11,5 - -	20,5 - -
24. -	9,0 - -	20,3 - -
28. -	4,5 - -	16,5 - -
	(Die Silberreaction zeigt wenig unterschweflige Säure an.)	(Die Silberreaction zeigt viel unterschweflige Säure an.)

Es ergibt sich hieraus, dass die unterschweflige Säure unter dem Capillardruck des suspendirten Schwefels der Zersetzung stark widersteht; der gleichen Kraft werden wir es auch zuzuschreiben haben, dass die Säure, die der Schwefelmilch anhaftet, fast unverändert sich lange Zeit hält.

Stellt man sich eine Lösung von unterschwefliger Säure dar, indem man unterschwefligsaures Natron mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure versetzt und in einem verschlossenen Gefäss etwa einen Tag von dem ausgeschiedenen Schwefel absetzen lässt, so erhält man nach dem Filtriren eine klare Lösung, die die Säure enthält. Erhitzt man diese Lösung auf 55—60°, so trübt sie sich unter Abscheidung von Schwefel; die unterschweflige Säure hat sich zersetzt in schweflige Säure und Schwefel. Hat also beim Versetzen des unterschwefligsauren Salzes mit Salzsäure wirklich eine Umsetzung stattgefunden, so kann die vorhandene unterschweflige Säure bis auf 55° erhitzt werden, ohne dass sie zerfällt.

Es wäre also möglich, die unterschweflige Säure bei der Darstellung der Schwefelmilch durch Erwärmen zu zerstören; doch wahrscheinlich würde man damit die Wirkung der Schwefelmilch verändern, da sich aus der unterschwefligen Säure schweflige Säure bilden muss, die medicinisch eine viel stärkere Wirkung hat als erstere.

V. Verwendung des Schwefels zum Zerstören des Traubenpilzes.

Ausser zu medicinischen Zwecken findet der Schwefel noch eine grosse Anwendung zum Vertilgen des Traubenpilzes (*Erysiphe Tuckeri*), der seit Mitte dieses Jahrhunderts dem Weinbau in allen Ländern Europas grossen Schaden thut.

Ich war bestrebt zu erfahren, wie die Weinbauer und Botaniker die Wirkungen des Schwefels, der in Tirol zuerst mit gutem Erfolg angewendet worden sein soll, erklären.

Da mir leider die hierauf bezügliche Literatur nicht zu Gebote steht, so war ich hauptsächlich auf das Werk A. v. Babo's, Handbuch des Weinbau's und der Kellerwirthschaft, Berlin 1881, angewiesen. Babo zieht allen Mitteln, die zum Vertilgen des Traubenpilzes angegeben worden, den Schwefel vor.

Er empfiehlt das Schwefeln an windstillen, warmen, sonnigen Tagen, nach Abtrocknen des Thau's vorzunehmen. Man soll nach dem Schwefeln einen deutlichen Schwefelgeruch wahrnehmen, der am meisten dem Geruche ähnelt, den der auf 40—50° C. erwärmte Schwefel hat, oder der beim Reiben von Schwefel mit einem warmen Glasstabe entsteht.

Er giebt zu, dass die Wirkung des Schwefels eine chemische sein müsse und sagt, dass die Mycelfäden des Pilzes durch die feinen Schwefeltheilchen bei der hohen Temperatur, welche die directen, auf Blätter und Beeren fallenden Sonnenstrahlen hervorbringen, geradezu zerstört werden. Traubenbeeren, die stark mit Schwefel bedeckt waren, sollen nach längerer Einwirkung ganz geschwärzt, wie verbrannt erscheinen. Einige wollten diese Wirkung des Schwefels der Bildung von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff zuschreiben.

Der Schwefel, der hierzu verwendet werde, müsse möglichst rein und auf's Feinste gepulvert sein; je feiner der Schwefel sei, desto wirksamer sei er.

Da, wie ich oben nachgewiesen habe, der Stangenschwefel keine wirksamen chemischen Verbindungen enthält, so dürfte von dem noch so fein gepulverten Stangenschwefel nur eine mechanische Wirkung zu erwarten sein, da eine Oxydation oder sonstige Zersetzung des Schwefels an der Luft nicht nachgewiesen ist. Da wohl meistens Schwefelblumen zum Schwefeln benutzt werden, so ist die Wirkung dieser wohl auf die verhältnissmässig grosse Menge schwefliger Säure, die diesen anhängt, zurückzuführen. Die ausserordentliche Zerstörungskraft der schwefligen Säure auf zarte Pflanzenzellen ist hinlänglich bekannt. Hefepilze und andere Mikroorganismen, die sich in den Fässern finden, werden ja seit langer Zeit durch Auschwefeln zerstört und unter den Desinfectionsmitteln hat die schweflige Säure stets einen hervorragenden Rang eingenommen.

Ich glaube, dass, so lange keine mechanische Wirkung des Schwefels nachgewiesen ist, hier einzig und allein die schweflige Säure wirkt, die von den Schwefelpartikelchen durch die Feuchtigkeit losgelöst wird; diese Säure wirkt zerstörend auf das feine Pilzgewebe ein, wobei sie sich zu Schwefelsäure oxydirt, die ihrerseits wieder, allerdings weniger kräftig, weiter wirkt.

Die Blätter und Beeren des Weinstocks sind nicht besonders gefährdet durch die schweflige Säure, da die Blätter durch Haare und Cuticula, die Beeren durch Wachsaussonderungen und eine $\frac{3}{1000}$ — $\frac{6}{1000}$ mm dicke Cuticula geschützt sind. Nur wenn Traubenbeeren längere Zeit mit viel Schwefel bedeckt waren, zeigen sie Spuren der Einwirkung des Schwefels.

Ob auch wirklich der Schwefelwasserstoff hierbei keine Rolle spiele, suchte ich auf folgende Weise zu erfahren. Ich brachte in den Reagircylinder A Schwefelblumen und setzte in diesen den genau passenden Reagircylinder B ein, der unten zu einem Capillarfaden ausgezogen war und dessen Ende etwa 3 cm vom Boden des Reagircylinders A abstand. Der Capillarfaden wurde mit essigsaurer Bleilösung gefüllt, der Cylinder B mit einem Kork verschlossen und der ganze Apparat der Sonne ausgesetzt. Die essigsaurer Bleilösung, die durch doppelte Oberflächenspannung im Capillarfaden festgehalten war, zeigte sowohl bei Schwefelblumen, als auch bei Schwefelmilch keine Schwefelwasserstoffentwicklung an.

Den gleichen Versuch wiederholte ich, nachdem ich mit Schwefelblumen bestäubte Weinblätter in den Reagircylinder A gegeben hatte. Nach 24 Stunden war noch nicht die geringste Schwefelwasserstoffentwicklung bemerkbar geworden. Da das Auftreten von Schwefelwasserstoff nicht nachgewiesen ist, so bleibt die schweflige Säure einzig und allein als die zerstörend wirkende chemische Verbindung übrig.

Viele Versuche, die ich mit höchst verdünnten Lösungen von schwefliger Säure an Pflanzen anstellte, die von Parasiten befallen waren, zeigten die hohe Zerstörungskraft derselben gegen die einfach organisirten niedern Pflanzen. Gesunde Theile der höheren Pflanzen scheinen wenig oder gar nicht von der sehr verdünnten schwefligen Säure angegriffen zu werden, während kranke Theile, an denen sich Pilze angesiedelt haben, durch das Behandeln mit

der Säure von diesen befreit werden und sich dann später weniger zum Nährboden für Schmarotzer zu eignen scheinen.

Ich glaube, dass Versuche, die in dieser Richtung hin gemacht werden sollten, schöne und für den Obstbau wichtige Ergebnisse liefern dürften.

VI. Resultat.

1) Stangenschwefel.

Stangenschwefel ist fast frei von Säuren. Die sehr kleinen Mengen von Salzsäure und Schwefelsäure, die er enthält, dürfte ihn kaum geeignet machen zur Verwendung als Mittel gegen den Traubenpilz (*Erysiphe Tuckeri*), vorausgesetzt, dass Schwefel nicht auch mechanisch auf zarte Pilzgebilde wirkt.

Schwefelwasserstoff und Wasserstoffsupsulfür waren nicht nachzuweisen, ebensowenig schweflige Säure und unterschweflige Säure.

2) Schwefelblumen.

Sie enthalten schweflige Säure in ziemlicher Menge (100 g ca. 3,142 ccm), die theilweise schon zu Schwefelsäure oxydirt sein kann. Die schweflige Säure ist auf den einzelnen Partikelchen durch Capillarkräfte verdichtet, weshalb sie auch ausserordentlich dem Auswaschen widersteht.

Zur Zerstörung von Pilzen auf Pflanzen dürften sie am besten von allen Schwefelsorten geeignet sein, da sie allein schweflige Säure enthalten, die bekanntlich sehr zerstörend auf lebende Pflanzenzellen wirkt. Die Wirkung der schwefligen Säure dauert lange an, da nur allmählich durch den Regen und Thau die schweflige Säure losgelöst werden kann; in Folge dessen ist auch eine gründliche Zerstörung des Pilzes möglich.

In medicinischer Beziehung müssen auch, wie schon lange praktisch festgestellt ist, Schwefelblumen die wirksamste Form des Schwefels sein, da sie allein die selbst in kleinen Mengen kräftig wirkende schweflige Säure enthalten.

3) Schwefelmilch.

Sie enthält verhältnissmässig viel unterschweflige Säure (100 g ca. 0,15 g unterschweflige Säure). Ihre Darstellung geschieht aus Schwefelmetallen, die stets unterschwefligsaures Salz enthalten, woher auch die unterschweflige Säure stammt. Diese hält sich in der

Schwefelmilch, wohl in Folge des Capillardruckes, unter dem sie steht, sehr lange.

Die Wirkung der Schwefelmilch muss in Folge dessen eine ganz andere, viel schwächere sein, als die der Schwefelblumen.

Zur Zerstörung von Pilzen kann sie überhaupt wegen ihres höheren Handelspreises nicht in Betracht kommen. Schwefelwasserstoff und Wasserstoffsupersulfür konnte ich nicht nachweisen.

4) Unterschweiflige Säure.

Unterschweiflige Säure scheint in Alkohol besser löslich zu sein, wie in Wasser. Die verdünnte Säurelösung, aus unterschweifligsaurem Salz dargestellt, zersetzt sich erst bei 55 — 60° C. Die mit Schwefelblumen versetzte Lösung hält sich länger als die rein wässerige.

Indem ich diese Arbeit der Oeffentlichkeit übergebe, bin ich mir wohl bewusst, dass man durch ähnliche Untersuchungen bei andern Schwefelsorten zu etwas anderen Resultaten gelangen kann, da die Beschaffenheit der Schwefelsorten von der Art des Ausgangsmaterials und von der Art der Darstellung abhängen.

So hat Flückiger im Jahre 1863 (Jahresberichte 1863, S. 149) angegeben, dass Schwefelblumen (sowohl das Handelsproduct, als auch solche, die solange ausgewaschen waren, dass keine saure Reaction mehr zu erkennen war), gefällter Schwefel, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirter Schwefel, ja selbst Stangenschwefel unterschweiflige Säure enthalte.

Meine Untersuchungen können unterschweiflige Säure nur für Schwefelmilch bestätigen.

Lösung des Bleis in den Röhren der Wasserleitungen.

Von E. Reichardt in Jena.

Die Frage ist wiederholt besprochen und beurtheilt worden, ohne den nothwendigen klaren Einblick zu gewähren und die Ursachen des Einflusses von Wasser auf Bleiröhren festzustellen.

In der bei weitem grössten Zahl von Wasserleitungen, welche Bleiröhren und namentlich zu den Hausleitungen benutzen, ist selbst bei langanhaltendem Gebrauch kein gesundheitlicher Nachtheil beobachtet worden, so dass ein Einspruch gegen die Verwendung unbe-