

trierter Ferrocyanikaliumlösung fällt. Der feinkörnige, gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen, mit Natron die Base wieder freigemacht und im Dampfstrome abdestilliert. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisiert und sukzessive mit konzentrierter Sublimatlösung versetzt. Aus den erhaltenen Kristallfraktionen ließ sich durch vielfaches Umkristallisieren eine solche vom F. 158—160° in größerer Menge in Form kleiner, harter Kristalle isolieren. Diese enthielten 57,29% Hg — ber. für $C_8H_{11}N \cdot HCl + 2HgCl_2$ 57,18% Hg. Aus dem Salz wurde die Base regeneriert und aus dieser die zugehörige Säure dargestellt, die mit Hilfe ihres Kupfersalzes isoliert wurde. Die Säure erhielt ich in Form feiner, sehr kleiner Nadeln vom F. 228°. Sie ist in Wasser ziemlich löslich, färbt Eisenvitriollösung prächtig violettrot, die charakteristische Färbung der α - γ - α -Pyridintrikarbonsäure. Das Kupfersalz enthielt 31,25% Cu, ber. für $C_5H_2N(CO_2Cu)_3$ 31,41% Cu. Demnach ist die zugehörige Base das α - γ - α -Collidin. Dasselbe siedet bei 170—171° und bildet ein Pikrat in gelben Nadeln vom F. 155—156°.

Die weitere Untersuchung dieser und der übrigen Fraktionen wird Gegenstand einer späteren Veröffentlichung sein.

Von ungleich größerem Interesse, als die Isolierung der einzelnen Homologen, war für uns die Feststellung, ob Pyridinderivate mit einer größeren Seitenkette im Braunkohlenteer vorkommen. Ich beschränkte mich hierbei darauf, die Anwesenheit von α - und γ -Äthyl-, sowie von α -Propyl- und α -Isopropylpyridin zum Gegenstand der Untersuchung zu machen.

α -Äthylpyridin siedet bei 148°. Ich fraktionierte daher aus dem Basengemisch, das von 145—150° überging, sehr sorgfältig alle unter 146° siedenden Anteile heraus, wobei es mir vor allem darauf ankam, das α -Pikolin (Kp. 129°) völlig zu entfernen. Nach dreimaliger Destillation erhielt ich 15 g eines Basengemisches, das, mit n. Schwefelsäure titriert¹³⁾, eine Zusammensetzung zeigte, die 71% C_7H_9N und 29% C_6H_7N entsprach.

Die Basen wurden nunmehr mit einer berechneten Menge $KMnO_4$, wie oben beschrieben,

oxydiert und aus dem erhaltenen Säuregemisch die α -Pikolinsäure, die entstanden sein mußte, wenn α -Äthylpyridin vorhanden war, zu isolieren versucht. Das charakteristische blaurote, schon in der Kälte fallende Kupfersalz dieser Säure ließ sich aber nicht erhalten, woraus auf die Abwesenheit des α -Äthylpyridins geschlossen werden muß.

Zu einem ähnlichen Resultat gelangte ich hinsichtlich des γ -Äthylpyridins, das bei 164—166° siedet. Die Fraktion 160—165° wurde mit Ferrocyanikalium behandelt, wodurch γ -Äthylpyridin, nicht aber γ -Pikolin gefällt wird. Aus dem gelben Niederschlag wurden die Basen wieder frei gemacht und wie bekannt oxydiert. Auch hier ließ sich Isonikotinsäure, die durch ihr hellgrünes, schwerlösliches Kupfersalz ausgezeichnet ist, nicht nachweisen. Demnach konnte auch kein γ -Äthylpyridin vorhanden gewesen sein.

Mit gleichfalls negativem Erfolge versuchte ich, in der Fraktion 155—160° das α -Isopropylpyridin (Kp. 158—159°) und in der Fraktion 165—170° das α -Propylpyridin (Kp. 165—168°) nachzuweisen. In keinem Falle ließ sich nach der Oxydation in dem Säuregemisch α -Pikolinsäure nachweisen.

Aus der hierdurch bewiesenen Abwesenheit der genannten Pyridinabkömmlinge darf man wohl ohne weiteres den Schluss ziehen, daß im Braunkohlenteer überhaupt keine Pyridinderivate mit größeren Seitenketten vorhanden sind, ein Schluss, der mit den beim Steinkohlenteer gemachten Erfahrungen im Einklang steht, nachdem Lunge und Rosenberg¹⁴⁾ ziemlich einwandsfrei nachgewiesen haben, daß das γ -Äthylpyridin, das Oechsner de Coninck¹⁵⁾ aus dem Steinkohlenteer isoliert haben wollte, mit dem γ -Lutidin identisch ist.

Die Anregung zu der vorliegenden Arbeit verdanke ich Herrn Dr. Rosenthal, dem ich für die vielseitige Unterstützung, die ich bei der Durchführung derselben erfuhr, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten und verbindlichsten Dank sage.

Aus den Laboratorien
der Sächs.-Thür. Aktien-Gesellschaft
für Braunkohlenverwertung
zu Halle a./S. Fabrik Teuchern.

¹⁴⁾ Berl. Berichte 20, 136.

¹⁵⁾ Berl. Berichte 17, 100. Bll. Ass. Belg. 42, 252.

Sitzungsberichte.

✓ In der Sitzung des Naturwissenschaftlichen Vereins zu Darmstadt am 8/3. 1904, an welcher auch die Ortsgruppe Darmstadt des Oberrheinischen Bezirksvereins teilnahm, berichtete der Vorstand der bakteriologischen Abteilung der Merckschen Fabrik, Dr. med. Landmann, über seine bakteriologischen Untersuchungen des Bohnensalats, der in Darmstadt im Februar d. J. den Tod von elf Personen verursacht hatte. Die Untersuchungen, welche dadurch erschwert wurden, daß nur eine kleine

Menge Material, welches schon in einem Kohlen-eimer gelegen hatte, zur Verfügung stand, ergaben zunächst die Anwesenheit eines Giftes in der keimfrei gefilterten Spülflüssigkeit. Dieses Gift tötete in sehr kleinen Mengen Mäuse und Meerschweinchen innerhalb 1—3 Tagen unter den Symptomen des Botulismus (schlaffe fortschreitende Lähmung der gesamten Körpermuskulatur, Pupillenerweiterung usw.).

Kulturversuche ergaben die Anwesenheit eines anaerobwachsenden ziemlich plumpen

Stäbchens, das sich nach Gram färbe und am 3.—5. Tage bei 28—37° ovale, endständige Sporen bildete. Gelatine wurde verflüssigt, in traubenzuckerhaltigen Nährböden trat reichliche Gasbildung auf, während Milch- und Rohrzucker nicht vergoren wurden. Die Kulturen zeigten einen intensiven Geruch, der in den ersten Tagen an Limburger Käse später an Buttersäure erinnerte. Diese Kulturen wurden bereits am 8./2. im Ärztlichen Verein in Darmstadt demonstriert.

Es gelang nun weiter, mit Hilfe dieser Reinkulturen auf Traubenzuckerbouillon unter Sauerstoffabschluß ein Gift herzustellen, welches auf verschiedene Versuchstiere in derselben Weise wirkte, wie das in der Spülflüssigkeit des Bohnensalats nachgewiesene Gift. Mäuse starben auf 0,0001—0,001 ccm in 1—2 Tagen, Meerschweinchen auf etwas größere Dosen unter den oben angegebenen Symptomen. Kurzes Aufkochen, Zusatz von Säure und Alkali zerstörten das Gift, durch mehrtägigen Einfluß von Luft und Licht wurde es stark abgeschwächt. Bei Temperaturen über 30° bildete der Bazillus wenig Gift, obwohl er sich hier noch deutlich vermehrte und auch Sporen bildete.

Der Bazillus zeigte also die weitestgehende Ähnlichkeit mit dem von v. Ermengem zuerst beschriebenen, seither aber nur in Fleisch gefundenen Bac. botulinus, der jetzt als Ursache des Botulismus allgemein anerkannt ist. Durch Herstellung eines spezifischen Antiserums muß die völlige Identität der beiden Mikroben noch nachgewiesen werden. *Fl.*

Deutscher Verein für Ton-, Zement- und Kalkindustrie.

In der am 22.—24.2. stattgehabten Hauptversammlung berichtete Herr Dr. H. Mäckler über die Fortsetzung der im chemischen Laboratorium für Tonindustrie Prof. Dr. H. Seger und E. Cramer in Berlin vorgenommenen Versuche über die Ausblühungen von Ziegeln. Für die in Frage stehenden Untersuchungen sind Ziegel aus 14 Ziegeleien der verschiedensten Gegenden Deutschlands benutzt worden, und zwar entnahm man immer drei schwach-, drei mittel- und drei starkgebrannte Ziegel. Es hat sich ergeben, daß man Verfärbungen und Ausblühungen scharf voneinander zu trennen hat. Erstere entstehen im Ofen infolge von Verschmauchungen oder durch Salze im Rohton, die Ausblühungen unter der Einwirkung von Feuchtigkeit. Die letztjährigen Versuche haben ergeben, daß zwischen dem Gehalte an löslichen Salzen und den Ausblühungen keine Beziehungen bestehen. Letztere werden hervorgerufen durch die Sulfate des Magnesiums und des Natriums. Von Bedeutung sind dabei wahrscheinlich auch die Beschaffenheit, Größe und Gestalt der Poren. Bisher hatte man angenommen, daß scharfgebrannte Ziegel am wenigsten Ausblühungen aufweisen, doch kann infolge der größeren Feinheit der Poren auch gerade der umgekehrte Fall eintreten. Bei leicht sinternden Tonen werden durch eine Verglasung der löslichen Salze und der Kiesel-

säure die löslichen Salze verhindert, an die Oberfläche zu kommen. Eine untere Grenze für den Salzgehalt, bei dem Ausblühungen nicht mehr entstehen können, ließ sich nicht feststellen. Die Alkalien des Natriums sind bei weitem schädlicher als die des Kaliums. Gips scheint keine Ausblühungen hervorzurufen. Die Wassertränkungsmethode hat ermöglicht, Ausblühungen noch an solchen Ziegeln zu finden, die in der Praxis keine Ausblühungen zeigen. In der Diskussion riet Herr Prof. Gary, die Versuche fortzusetzen. Auch er war der Ansicht, daß die physikalische Beschaffenheit der Ziegel von großem Einfluß ist. Die Art der Hohlräume ist maßgebend, nicht die Menge. Auch dürften mikroskopische Untersuchungen weitere Aufschlüsse geben.

Herr Dr. Hirsch gab hierauf Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium für Tonindustrie Prof. Dr. H. Seger und E. Cramer in Berlin über das Verhalten von Ton- und Salzlösungen. Tone und Kaoline reißen nach den Ausführungen des Redners, wenn sie mit einer Salzlösung angerührt werden, beim Absetzen einen Teil des Salzes mit nieder. Sand oder gebrannter Ton haben diese Eigenschaft nicht, Feldspat und Marmor wenig. Hat sich der Ton abgesetzt, so ist der Prozeß des Niederschlags beendet, und die Zeit hat auf die Menge des mitgerissenen Salzes keinen Einfluß. Die Menge ist jedoch abhängig von dem Ton, dem Salz und der Höhe der Konzentration. Reichlich niedergerissen werden Baryum-, Blei- und Aluminium-, wenig Strontium-, Magnesium- und Calciumsalze. Die Chloride, Nitrates und Acetate werden reichlich mitgenommen, Sulfate wieder nicht. Alkalosalze werden mit Ausnahme der Carbonate nicht niedergerissen. Je nach der Höhe der Konzentration schwankt die Niederschlagsmenge des Salzes; bei schwacher Lösung kann alles Salz niedergerissen werden, bei starker Lösung erreicht die niedergerissene Menge ein Maximum. Jeder Ton reißt eine bestimmte Menge Salz aus einer Lösung nieder. Sind mehrere Salze anwesend, so werden die Prozesse verwickelt. Die Niederschlagsmenge des Chlorbaryums verringert sich bei Gegenwart von Alkalosalzen, Säuren und Basen und wird durch Aluminiumchlorid gänzlich aufgehoben. Sind Salze vorhanden, die nicht niedergerissen werden, und kommen andere Verbindungen hinzu, so treten Änderungen ein. Sulfate werden bei Gegenwart Ätzkalk und Säuren niedergerissen. Alkalichloride sind ohne Einfluß.

Sektion Kalk des Deutschen Vereins für Ton-, Zement- und Kalkindustrie.

Den Vorsitz in der am 26./2. in Berlin stattgehabten Versammlung führte Herr E. Hotop. Herr Dr. Kosmann gab den Bericht des Ausschusses über Kalkprüfung. Das Hauptziel bei diesen Arbeiten richtet sich darauf, einen Löschbrei herzustellen, der bei guter Konsistenz eine genügende Menge Wasser enthält. Die Bestimmung der Konsistenz und des Wassergehaltes ist nicht leicht, da bei dem Ablöschen Wasser verdampft, dessen Menge der Löschende

nicht beurteilen kann. Cramer hat folgendes Verfahren vorgeschlagen. Der Baukalk wird mit verschiedenen Mengen Wasser abgelöscht und der verrührte Kalkbrei durch ein feines Sieb gelassen. Hierauf tut man zwei Liter des Kalkbreies in einen Sack aus Filtertuch, verschnürt den Sack fest und legt ihn unter eine eiserne Platte von 50 kg Schwere. Durch den Druck der Platte fließt das überschüssige Wasser ab, und man hat auf diese Weise ein Mittel,

die Höhe des Kalkgehaltes festzustellen. Ein Kalk mit mehr CaO behält mehr Wasser in sich, als ein Kalk mit weniger CaO.

Herr Cramer besprach weiter die Temperaturen, bei denen man den Kalk brennt. In der Literatur findet man ungefähr 1000° angegeben. Neuere Versuche des Redners haben jedoch ergeben, daß die Brenntemperatur zwischen Segerkegel 10—14 liegt. Es wurde beschlossen, die Versuche weiter fortzusetzen.

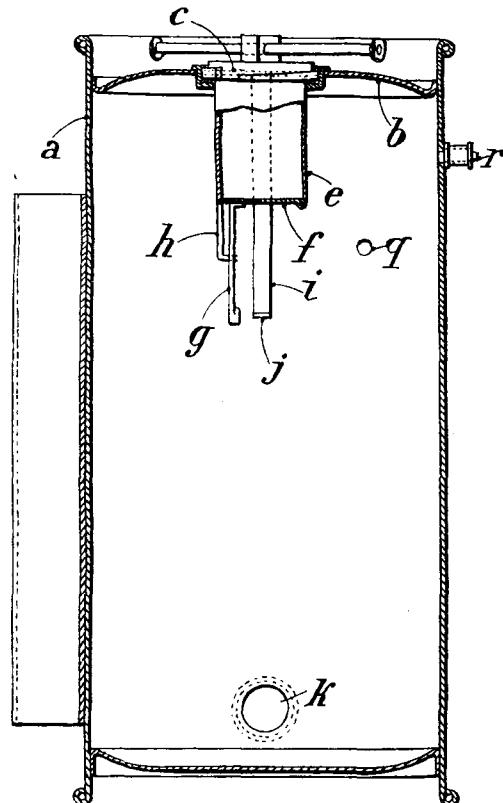
F.

Referate.

I. 3. Agrikultur-Chemie.

Vorrichtung zum Zerstäuben von Mitteln für die Vertilgung von Pflanzenschädlingen und zur Desinfektion, insbesondere für Acetylen in Lösung, allein oder in Mischung mit anderen Desinfektionsmitteln. (Nr. 148513. Kl. 451. Vom 23.5. 1902 ab. Joseph Choulet in Algier [Algerien].)

Patentanspruch: Vorrichtung zum Zerstäuben von Mitteln für die Vertilgung von Pflanzen-



schädlingen und zur Desinfektion, insbesondere für Acetylen in Lösung, allein oder in Mischung mit anderen Desinfektionsmitteln, mit einem das Mittel in Lösung aufnehmenden Behälter und einem Calciumcarbidbehälter, aus dem das Carbid durch Öffnen des beweglichen Bodens in die Lösung fällt, dadurch gekennzeichnet, daß ein gelenkig an dem Carbidbehälter (e) sitzender Hebel (g), durch welchen der bewegliche Boden (f) des Behälters (e) im Ruhezu-

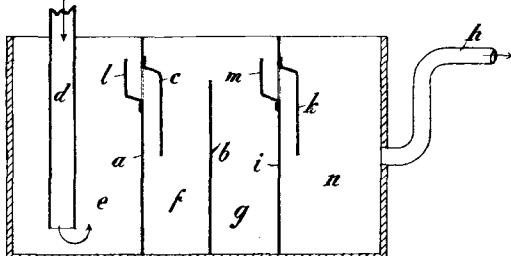
stand geschlossen gehalten wird, bei Drehung dieses Behälters im Deckel (b) des äußeren, das Mittel in Lösung aufnehmenden Behälters (a) gegen Anhaltestangen (i, j) stößt, durch welche er festgehalten wird, so daß er sich senkt und den beweglichen Boden (f) freigibt.

Karsten.

I. 4. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel. Wasserversorgung.

Kläranlage für Fäkalien und Abwässer. (Nr. 147966. Kl. 85c. Vom 29.6. 1902 ab. F. W. Dittler in Berlin. Längste Dauer: 4.3. 1916. Zusatz zum Patente 136164 vom 5.3. 1901.)

Patentansprüche: 1. Ausbildung der durch Patent 136164 und 136165 geschützten Kläranlage für



Fäkalien und Abwässer, dadurch gekennzeichnet, daß die der Zuflustelle zunächst befindliche, aufrechtstehende Wand (a) bis zur Decke vollständig durchgeführt ist und nur an einer Stelle die Durchgangsöffnung erhält, wobei vor derselben ein nicht bis zur Decke reichender, nach den Seiten die Öffnung umschließender, dagegen oben offener Vorbau (l) angeordnet ist, während auf der anderen Seite ein gleichfalls seitlich die Öffnung umschließender, nach unten offener Vorbau (c) sich befindet, zum Zweck, die in der ersten Kammer befindlichen schweren Abfallstoffe und Schwebestoffe möglichst lange zurückzuhalten und die Anbringung der die einzelnen Abteilungen trennenden Querwände zu vereinfachen.

2. Kläranlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei mehreren Querwänden die Durchgangsöffnungen schräg gegenüberliegend angeordnet werden.

Karsten.

Oscar Liebreich. Die Verwendung von Formalin zur Konservierung von Nahrungsmittern. (Therap. Monatsh. 18, 59—61. 1/2.) Bei der Besprechung des v. Behringschen