

kelsozin, eine durch Fällung eines Glycerin- auszuges von Tuberkelbacillen mit Natriumwismutjodid erhaltene Verbindung.

Unter Paratoxin<sup>127)</sup> versteht man ein zur Behandlung der Tuberkulose von Gérard und Lemoin empfohlenes Leberantitoxin. Daselbe wird innerlich und subcutan verabreicht und soll bei der Behandlung sehr günstige Erfolge gezeigt haben. Die Substanz wird aus der Galle, dem Sekret der Leber, gewonnen, ihre physiologische Wirksamkeit wird aus der antitoxischen und baktericiden Wirkung der Leber erklärt. Der Auf fassung über diese Wirkung bei der Galle stehen allerdings Untersuchungen der letzten Zeit im Wege. Über die Darstellung des Tuberkulins T. R. macht W. G. Ruppel<sup>128)</sup>, Vorstand der bakteriologischen Abteilung der Höchster Farbwerke, einige Mitteilungen. Hiernach werden die getrockneten Bacillen mit steriles Wasser völlig verrieben, dann wird die Masse zentrifugiert. Die so gewonnene Flüssigkeit wird mit T. O., der unlösliche Rückstand mit T. R. I. bezeichnet. Der Rückstand wird getrocknet und wiederholt mit Wasser behandelt und zentrifugiert, wodurch mehrere Lösungen erhalten werden, die schließlich vereinigt und auf einen bestimmten Wirkungswert eingestellt werden und so das Tuberkulin T. R. bilden. Das Allergin von Kremel in Wien ist ein zur Tuberkulosediagnose bestimmtes Reagens, das in verschiedenen Stärken in Lymphröhren steril ab gefüllt im Handel erscheint und ebenfalls nichts anderes als sterile Alttuberkulinlösung darstellt.

Als eine der neuesten Methoden der Tuberkulosebekämpfung ist die präventive Immunisierung mit Bovovaccin<sup>129)</sup> von Behring zu nennen. Der Impfstoff wird den Tieren, z. B. Kälbern intravenös einverlebt und soll dieselben widerstandsfähig gegen die natürliche Infektion mit Tuberkulose machen. Zur operationslosen Behandlung der Drüsentuberkulose wird die Kochsche Bacillenemulsion unter dem Namen Phthysosremid<sup>130)</sup> empfohlen. Die Emulsion wird entweder subcutan injiziert oder innerlich in Form keratinierter Leimkapseln gegeben. Über das Tuberkulol Merck siehe diese Z.<sup>132)</sup>.

Ein aus Syphilissekret hergestelltes Mittel, das Luesan, soll in zwei Modifikationen innerliche und äußerliche Verwendung in der Syphilisbehandlung finden.

Über das Deutschemannsche Serum, das eine Sonderstellung dadurch einnimmt, daß ihm einerseits der spezifische Charakter der anderen Serumprodukte abgeht, während es andererseits nicht aus Spaltpilzen, sondern aus Heefe gewonnen wird, ist in dieser Z.<sup>132)</sup> bereits berichtet worden.

<sup>127)</sup> Pharm. Ztg. 1908, Nr. 104.

<sup>128)</sup> Deutsche Med. Wochenschr. Nr. 5; durch Pharm. Ztg.

<sup>129)</sup> Berl. Tierärztl. Wochenschr. 1908, Nr. 33.

<sup>130)</sup> Apothekerztg. 1908, 399.

<sup>131)</sup> Diese Z. 21, 699 (1908).

<sup>132)</sup> Diese Z. 21, 2080 (1908).

## Über die Bildung von Hydrocellulose mittels Schwefelsäure.

Von CARL G. SCHWALBE.

Eingeg. d. 6/4. 1909.

In einer neuerlichen Veröffentlichung<sup>1)</sup> behaupten Büttner und Neumann, daß mittels der Elementaranalyse die Frage entschieden werden könne, ob ein Produkt von der Zusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_xH_2O$  vorliegt. Diese Frage kann nach Büttner und Neumann nicht durch die Bestimmung der Kupferzahl beantwortet werden. Unter der Voraussetzung, daß ein einheitlicher Stoff oder ein Gemisch von konstanter Zusammensetzung vorliegt, wird die Höhe der Kupferzahl auch einen Rückschluß auf die quantitative Zusammensetzung gestatten. Da vorderhand aber einheitliche oder konstant zusammengesetzte, stets wieder erhältliche Hydrocellulosen nicht vorliegen — dies geben Büttner und Neumann selbst zu —, vermag die Kupferzahl nur Aufschluß darüber zu geben, ob Hydro- oder Oxycellulosen in merklicher Menge im Untersuchungsmaterial enthalten sind.

Wie steht es nun aber mit dem Nachweis der Einheitlichkeit der Hydrocellulosen durch die Elementaranalyse, selbst unter der Voraussetzung, daß Gemenge von konstanter Zusammensetzung mit einheitlichen Hydrocellulosen zu vergleichen wären? Es soll im folgenden gezeigt werden, daß die Elementaranalyse nur Aufschluß über die Einheitlichkeit einiger weniger Hydrocellulosen zu geben vermag.

Büttner und Neumann berechnen für eine<sup>2)</sup> ihrer Hydrocellulosen die Formel  $(C_6H_{10}O_5)_6H_2O$ .

Theorie: 43,64% C, 6,26% H	Gefunden: 43,89, 43,83% 6,58, 6,24%
	Mittel: 43,86% 6,41%

Für reine Cellulose hat Ost<sup>3)</sup> in neuerer Zeit folgende Werte angegeben:

C 44,20, 44,44, 44,39	Mittel: 44,26
H 6,15, 6,29, 6,31	6,25

Vergleicht man die Mittelwerte für Hydrocellulose und Cellulose, so ergibt sich eine Differenz von nur 0,4% C und 0,16% H, das sind Werte, die nahezu innerhalb der Fehlergrenze für Elementaranalysen liegen.

Es soll nun aber der Fall vorliegen, daß ein zu analysierendes Produkt zur Hälfte aus der von Büttner und Neumann angenommenen Hydrocellulose, zur anderen Hälfte aber aus reiner Cellulose besteht. Man wird dann als Mittelwerte erhalten: 44,06% C und 6,33% H. Hier liegen die Werte jedenfalls denen für reine Cellulose so nahe, daß durch Elementaranalyse nichts über die Einheitlichkeit des untersuchten Stoffes ausgesagt werden kann. Hat man freilich eine Hydrocellu-

<sup>1)</sup> Diese Z. 22, 585 [1909].

<sup>2)</sup> Diese Z. 21, 2610 (1908).

<sup>3)</sup> Diese Z. 19, 998 (1906).

lose von der Zusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot H_2O$ , so werden die gefundenen Werte (Büttner und Neumann im Mittel 42,80% C und 6,41% H<sup>4</sup>) genügend weit von denjenigen der reinen Cellulose abweichen, um mittels der Analyse über die Einheitlichkeit dieser Hydrocellulose eine Entscheidung zu treffen. Es scheinen aber Hydrocellulosen vom Typus  $(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot H_2O$  häufiger zu sein; so hat z. B. Ost<sup>5</sup> eine solche schon früher beschrieben und analysiert.

Ost<sup>6</sup> hat jüngst in einer Arbeit über Hydratcellulosen dargelegt, daß man mittels der Elementaranalyse noch bei einem Verhältnis von  $1/10$  Mol.  $H_2O$  zu 1 Mol.  $C_6H_{10}O_5$  eine Kohlenstoffdifferenz von 0,49% finden müsse. Man wird aber als Durchschnittswert für reine Cellulose nicht, wie errechnet 44,44, sondern nur 44,26 in Rechnung setzen dürfen, dann ist diese Differenz nur noch 0,31. Mit weiter zunehmendem Molekulargewicht nähern sich die Kohlenstoffwerte für  $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot H_2O$  sehr denjenigen für  $C_6H_{10}O_5$ , wie sich aus folgender von Frankimont<sup>7</sup> vor längerer Zeit veröffentlichten Tabelle ergibt:

$C_6H_{10}O_5$	C 44,44	H 6,17
$C_6H_{12}O_6$	40,00	6,66
$C_{12}H_{22}O_{11}$	42,10	6,43
$C_{18}H_{32}O_{16}$	42,80	6,34
$C_{24}H_{42}O_{21}$	43,24	6,30
$C_{30}H_{52}O_{26}$	43,47	6,28
$C_{36}H_{62}O_{31}$	43,63	6,26
$C_{54}H_{92}O_{46}$	43,90	6,23
$C_{72}H_{122}O_{61}$	44,03	6,21
$C_{108}H_{182}O_{91}$	44,17	6,20
$C_{144}H_{242}O_{121}$	44,23	6,19
		24

Aus dieser Tabelle ist deutlich ersichtlich, daß nur für den Fall eines sehr kleinen Molekulargewichts die Unterschiede in den Prozentzahlen groß genug sind, um mittels der Elementaranalyse Entscheidungen über die Zusammensetzung treffen zu können. Nun ist man sich aber im allgemeinen darüber einig, daß das Molekulargewicht der Cellulose sicherlich recht hoch ist. Bumcke und Wolffstein<sup>8</sup> haben es zu  $(C_6H_{10}O_5)_{12}$  angenommen, Skraup<sup>9</sup> rechnet  $(C_6H_{10}O_5)_{34}$  und Nastukoff<sup>10</sup>  $(C_6H_{10}O_5)_{40}$ . Es muß also das große Molekül in einer Hydrocellulose weitgehend abgebaut sein, wenn die Elementaranalyse den Unterschied in der prozentualen Zusammensetzung ausdrücken soll.

Nun ist es aber des weiteren sehr fraglich, ob man  $(C_6H_{10}O_5)_n$  als Molekularformel der Cellulose annehmen darf. Frankimont hat sich in der schon zitierten Arbeit gegen diese Formel gewendet und empfohlen, die mutmaßliche Entstehung der Cellulose durch Anhydrisierung von Glucosemolekülen durch  $n(C_6H_{12}O_6) - (n-1)H_2O$  zum Ausdruck zu bringen. Auch Kilianni<sup>11</sup> hat in

<sup>4)</sup> Diese Z. 21, 2610 (1908).

<sup>5)</sup> Diese Z. 19, 994 (1906).

<sup>6)</sup> Ost und Westhoff. Chemiker-Ztg. 33, 197—198 (1909).

<sup>7)</sup> Rec. trav. chim. des Pays-Bas 2, 244 (1883).

<sup>8)</sup> Berl. Berichte 32, 2493 (1899).

<sup>9)</sup> Wiener Monatshefte 26, 1415 (1906).

<sup>10)</sup> Berl. Berichte 33, 2241 (1900).

<sup>11)</sup> Chem.-Ztg. 32, 366 (1908).

neuerer Zeit sich für eine derartige Formulierung ausgesprochen:



Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß bei höherem Molekulargewicht sich die Unterschiede in den Prozentzahlen verwischen, wird es auch schwierig, wenn nicht unmöglich sein, auf dem Wege der Elementaranalyse darzutun, daß bei den sogen. „Hydratcellulosen“ tatsächlich jeder Gehalt an Konstitutionswasser ausgeschlossen ist, wie Ost und Westhoff<sup>12</sup>) auf Grund eines großen und sorgfältigen Analysenmaterials angenommen haben. Ost und Westhoff haben gefunden, daß die Elementaranalyse keinen Unterschied in der prozentualen Zusammensetzung von Cellulose, mercerisierte Cellulose und junger Viscose erkennen läßt; sie haben gefolgert, daß den Hydratcellulosen die Formel  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , also die gleiche wie für Cellulose, zukommt. Die Tabelle von Frankimont ergibt ohne weiteres, daß eine geringe Menge von Konstitutionswasser durch die Analyse nicht zu erkennen ist. Wohl aber reichen die Zahlen von Ost und Westhoff völlig dazu aus, um zu beweisen, daß die mercerisierte Cellulose nicht die Formel  $2C_6H_{10}O_5 + H_2O$  haben kann, wie Gladstone, Mercer und nach diesen viele andere behauptet haben. Diese Unterschiede in dem Wassergehalt hätten sich durch Elementaranalyse feststellen lassen. Es besteht also immerhin noch die Möglichkeit, daß in einem sehr großen Molekül Cellulose auf viele  $C_6H_{10}O_5$  Einheiten 1 Mol. Wasser käme. Gerade sehr wahrscheinlich ist freilich diese Annahme nicht, wenn man berücksichtigt, worauf ich vor kurzem hingewiesen habe<sup>13</sup>), daß die wesentlichen Merkmale der Mercerisation auch von Salzlösungen, wie Hübner und Pöpe gefunden haben, hervorgerufen werden können. Eine Wasseraufnahme wird man sich leicht vorstellen können, wenn starke Säuren und Alkalien einwirken, nicht aber bei Gegenwart von Neutralsalzen.

Zum Schluß möchte ich noch betonen, daß es mir ganz fern liegt, den Wert der Elementaranalysen für das Cellulosegebiet gänzlich bestreiten zu wollen. Wenn man, wie Ost<sup>14</sup>) es getan, aus einer reinen Cellulose eine Hydrocellulose darstellt und bei der Verbrennung findet, daß man stets mehr Wasser erhält, als bei Verbrennung von Cellulose, so ist der Schluß berechtigt, daß Hydrocellulosen durch Wasseraufnahme aus den Cellulosen hervorgehen. Wenn ferner Ost durch Analyse der Celluloseacetate findet, daß die Werte gut auf Abkömmlinge von Hydrocellulosen, nicht aber von Cellulosen stimmen, so darf man, wie Ost es getan, in den Zahlen ein wertvolles Argument sehen für die Auffassung, daß dem Acetylierungsvorgange eine Hydrolyse voraufgeht. Wenn endlich bei der Verbrennung von Oxycellulosen mehr Sauerstoff gefunden wird als bei der Verbrennung von Cellulose, so ist die Annahme berechtigt, daß die Bildung von Oxycellulosen einen Oxydationsprozeß bedeutet, aber es bleibt bestehen, was Noel-

<sup>12)</sup> A. a. O.

<sup>13)</sup> Diese Z. 22, 197 ff. (1909).

<sup>14)</sup> Diese Z. 19, 993ff. (1906).

ting<sup>15)</sup> bei den ersten Analysen der Oxyzellulosen schrieb: Ich weiß nicht, ob man aus diesen Zahlen schwerwiegende Schlußfolgerungen ziehen darf; eins aber erscheint mir sicher, daß der neue Körper mehr Sauerstoff und weniger Kohlenstoff als Cellulose enthält. Auch Franchimont hat ein dringlich davor gewarnt, den Resultaten der Elementaranalyse bei Bestimmungen der Zusammensetzung von Cellulosepräparaten besonders großen Wert beizulegen.

So scheinen mir denn Büttner und Neumann von der Elementaranalyse mehr zu verlangen, als diese auf dem schwierigen Gebiet der Cellulosechemie leisten kann. Sie ist kein Universalmittel; sie allein reicht weder zum Aufbau von Molekularformeln noch zur Erkennung der Einheitlichkeit von Cellulosepräparaten aus.

## Über die Zersetzung von kolloid veranlagten Stoffen.

Von P. ROHLAND.

(Eingeg. d. 18.3. 1909.)

In Nr. 8 dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> findet sich eine Arbeit von W. Funk über die Zersetzung des Feldspats, in der berichtet wird, daß Teilchen des gefeinten Feldspats wochenlang im Wasser schweben und kolloidale Zersetzungprodukte des Feldspats enthalten. Die Untersuchung der bei 120° getrockneten Kolloide ergab im Mittel:

Wasser. . . . .	5—15%
SiO <sub>2</sub> . . . . .	40—60%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	11—18%
K <sub>2</sub> O . . . . .	17—22%

Der Kalifeldspat ist der Hydrolyse, auch schon bei Zimmertemperatur, unterworfen, ein Vorgang, der bei der Kaolinitierung aus den granitischen Gesteinen von Bedeutung ist.

Ferner wurde beobachtet, daß bei Einleitung von CO<sub>2</sub> sich die feinsten Teilchen zu Boden setzen.

Ich habe dieselbe Beobachtung schon früher<sup>2)</sup> am Kalifeldspat gemacht und gefunden, daß besonders ein Zusatz von CaCl<sub>2</sub> auf Feldspatsuspensionen sedimentationsbeschleunigend wirkt.

Ich vermute, daß zwei Ursachen dem Verhalten der Zusätze zugrunde liegen; die elektrostatische Anziehung zwischen den Teilchen des suspendierten Stoffes, die von einer kolloidalen Hülle, welche die Schwebefähigkeit verursacht, umgeben sind, und den Ionen des Zusatzes, welche die entgegengesetzte elektrische Ladung tragen; außerdem die Entziehung des Kolloidwassers.

Diejenigen Substanzen nämlich, die wasseranziehende Eigenschaften haben, wie CaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, wirken am intensivsten, indem sie das Kolloidwasser, das nach der Analyse von W. Funk

<sup>15)</sup> Bll. ind. Rouen **11**, 170 (1883).

<sup>1)</sup> Diese Z. **22**, 145. 1909. Beitrag zur Kenntnis der Zersetzung des Feldspats durch Wasser.

<sup>2)</sup> P. Rohland. Über das Verhalten von suspendierten Stoffen im Krystalloid- und Kolloidzustand. Phys.-chem. Zentralblatt. Vorläufige Mitteilung VII, 1909.

5—15% betragen kann, an sich ziehen, wodurch die Zersetzung der kolloidalen Hülle und die Sedimentation der suspendierten Substanz erfolgt.

Die stundenlange Schwebefähigkeit ist aber nicht auf den Feldspat beschränkt; sie besitzen ferner, wie ich beobachtet habe, Suspensionen von Talk, Ton, Ultramarin, Zement.

Suspensionen von Talk, Mg<sub>3</sub>H<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, werden durch Zusatz von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub> rasch sedimentiert, Ton suspensionen durch Zusätze, die OH<sup>-</sup> Ionen in größerer Konzentration enthalten, NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub><sup>3)</sup>.

Auf Suspensionen von Ultramarin wirken ebenfalls OH<sup>-</sup>-Ionen, ferner die Chloride NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, CaCl<sub>2</sub>, die Sulfate Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, die Carbonate (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ein. Eine Ultramarin-suspension hielt sich ca. 10 Stunden schwebend, durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurde sie in 90', durch NaCl in 25', durch NaNO<sub>3</sub> in 10', durch (NH<sub>4</sub>)OH in 6' sedimentiert.

Auf Zementsuspensionen sind von Einfluß OH<sup>-</sup>-Ionen, die Chloride CaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, ferner Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; Zementsuspensionen, die sich 6—7 Stunden schwebend hielten, wurden durch Zusatz von AlCl<sub>3</sub> und FeCl<sub>3</sub> in 2—3' sedimentiert.

Im Gegensatz zu diesen Substanzen halten sich Suspensionen von ebenso feinstens zerteilten Stoffen, wie Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat schwebend nur kurze Zeit, allenfalls eine Stunde; auch ist der Zusatz von Elektrolyten auf sie ohne jegliche Wirkung; die Teilchen verharren schwebend und sinken nicht zu Boden.

Dieser Unterschied im Verhalten dieser Stoffe ist darin begründet, daß die letzteren, wie CaCO<sub>3</sub> usw., krystalloider Natur sind, während die andern, Talle, Tone usw., eine Eigenschaft besitzen, die die Bezeichnung kolloid veranlaßt für sie sehr passend erscheinen läßt; d. h. sie bilden in Berührung mit Wasser Stoffe im Kolloidzustand, Kieseläure, Tonerde, Eisenoxyhydrat; je mehr Kolloidstoffe eine Substanz dabei zu bilden vermag, um so deutlicher tritt das Phänomen der langdauernden Schwebung auf.

Dieses Verhalten kann geradezu als Reagens daraufhin betrachtet werden, ob ein solcher feinstens verteilter Stoff in Berührung mit Wasser krystalloid oder kolloid veranlagt ist.

Die Unterscheidungsmerkmale zwischen krystalloiden und kolloiden Stoffen sind durch dieses abweichende Verhalten um ein weiteres bereichert.

Ältere Forscher<sup>4)</sup>, die ähnliche Erscheinungen an fein verteilten, suspendierten Stoffen beobachtet hatten, haben nicht erkannt, daß sie nur bei Kolloiden oder kolloid veranlagten Substanzen anzutreffen sind.

### Stuttgart.

Institut für Elektrochemie und technische Chemie der Technischen Hochschule.

<sup>3)</sup> P. Rohland, Z. anorg. Chem. **41**, 325 (1904).

<sup>4)</sup> Th. Scheerer. Pogg. Ann. **82**, 419, (1851). — F. Schulze. Ebendorf **129**, 366 (1866). — Ch. Schlösing. Compt. rend. **70**, 1345 (1870). — G. Quincke. Ann. d. Physik [4] **7**, 94, (1902).