

an den Wänden, verblassten Tapeten, mattfarbigen Teppichen u. s. w. denkbar ohne Kachelofen! — Auf dem Gebiete des sogenannten Kunstgewerbes wird daher der Kachelofen noch lange Jahre glänzende Erfolge erzielen können, auf dem Gebiete der sparsamen Heizung niemals.

*Ferd. Fischer.*

### Brennstoffe.

Ammoniak- und Theergewinnung beim Koks-ofenbetriebe. W. Jicinsky (Österr. Zft. Bergh. 1888 S. 527) gibt einen geschichtlichen Überblick über die Gewinnung der Nebenproducte beim Koks-ofenbetriebe. Er meint, im Ostrau-Karwiner-Steinkohlenbezirke könne nur ein solches Flötz zur Gewinnung der Nebenproducte noch herangezogen werden, welches wenigstens 0,14 Proc. Ammoniak und 2,6 Proc. Theer liefert.

Eine Erdölspringquelle wurde am 28. Dec. 1888 bei Wietze (Proc. Hannover) in einer Tiefe von fast 200 m erschlossen; von dem ausfliessenden Erdöl konnten in den ersten 16 Stunden 38 Fass Öl aus dem Sande geschöpft werden (H. Cour. v. 31. Dec. 1888).

Einfluss des Cylinders auf die Lichtstärke und den Ölverbrauch bei Erdöllampen. B. Nebel (J. Gasbel. 1888 S. 1137) zeigt, dass der Erdölverbrauch für die Kerzenstunde bei dem Bauchcylinder von Wild & Wessel (D.R.P. No. 16 788) und dem gewöhnlichen Kniffcylinder gleich ist; die Wärmestrahlung bei ersteren ist aber grösser.

Die Heizung des Hamburger Krankenhauses beschreibt Th. Deneke (V. öff. Ges. 1888 S. 549). Es wird der Fussboden geheizt.

Zum Nachweis des Kohlenoxyds in der Luft leiten C. de la Harpe und F. Reverdin (Chemzg. 1888 S. 1726) die durch Glaswolle oder Baumwolle filtrirte Luft über reine trockene, auf 150° erhitzte Jodsäure und hierauf in eine Lösung von Stärkekleister in destillirtem Wasser. Kohlenoxyd wird hierbei zu Kohlensäure oxydirt und das gleichzeitig freiwerdende Jod bringt mit Stärkekleister die charakteristische Blaufärbung hervor. Am bequemsten wird folgendermaassen verfahren: Man bringt die

Jodsäure auf den Boden eines Fractionirkölbchens, welches sich in einem Ölbade befindet, und dessen zweckmässig gebogene Röhre in eine kleine Flasche taucht, welche die Stärkekleisterlösung enthält. Nun lässt man die Luft in einem gemässigten Strome über den Boden streichen. Beim Durchleiten von 9 l Luft, 1 bis 2 Hunderttausendstel Kohlenoxyd enthaltend, erhält man nach etwa 20 Minuten schon eine sehr deutliche Färbung. Wahrscheinlich kann man dasselbe Verfahren mit einem grösseren Volumen kohlenoxydärmerer Luft ebenfalls mit Erfolg anwenden.

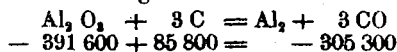
Bei der Untersuchung einer Luft, welche reducirende Gase, z. B. Schwefelwasserstoff, mitführt, muss dieselbe natürlich zunächst von denselben auf die bekannten Weisen befreit werden.

### Hüttenwesen.

Zur Herstellung von Aluminium will A. Winkler (D.R.P. No. 45 824) geschmolzene phosphorsaure Thonerde oder borsaure Thonerde zwischen Kohlenelektroden zerlegen unter beständigem Ersatz der zerlegten Thonerde. Er meint, man könne bei der Darstellung des Elektrolyten durch Zusammenschmelzen von Thonerde oder Kaolin mit Phosphorsäure und Borsäure das Verhältniss der Säuren zu einander nach Belieben abändern, ohne die Ausscheidung des Aluminiums zu beeinträchtigen; dagegen ist jeder Zusatz von Alkalien oder alkalischen Erden zu vermeiden, weil durch diese die Thonerde im Gesamtmolecül in Säurestellung gelangt und dann nicht Aluminium, sondern das Metall des Alkalis oder der alkalischen Erde am negativen Pol ausgeschieden wird. (Die praktische Ausführbarkeit dieses Vorschlages erscheint sehr zweifelhaft.)

Das Aluminiumwerk von Cowles (Z. 1888 S. 654) liefert (angeblich) täglich 750 bis 1000 k Ferroaluminium oder Aluminiumbronze mit 15 bis 17 Proc. Aluminiumgehalt. Der elektrische Kraftaufwand für 1 k Aluminium soll 50 Std.-Pferd betragen.

Die Zersetzung:



erfordert nach F. Fischer (Z. deutsch. Ing. 1889 S. 14) für 1 k Aluminium nur 305 800:55 = 5560 W.-E., während von der Maschine 635 × 50 = 31 750 W.-E. geliefert werden müssen. Werden diese 50 Std.-Pferd durch eine Dampfmaschine geliefert, so sind mindestens 75 k Kohlen entsprechend

etwa 560 000 W.-E. erforderlich. Wir hätten somit nur 1 Proc. der theoretischen Leistung.

Diese verhältnissmässig geringe Leistung des elektrischen Stromes macht es erklärlich, dass man neuerdings wieder eifriger die Herstellung des Aluminiums auf chemischem Wege versucht. (Vgl. Z. 1888 S. 142, 169, 170, 217, 442, 588, 604, 654, 705 u. 708.)

Um bei Herstellung von Aluminium das Natrium rasch untertauchen zu können, wird es nach A. B. Cunningham (Engl. P. 1887 No. 16727) mit Blei zusammengeschmolzen und so in die geschmolzene Aluminiumverbindung gebracht (vgl. Z. 1888 S. 706).

Zur Bestimmung von Kieselzinkerz in Galmei wird nach A. Voigt (Chemzg. 1888 S. 1727) das fein gepulverte Mineral bis zum leichten Sieden mit concentrirtem Ammoniak erhitzt und eine Zeit lang darin erhalten, wobei man besonders darauf zu achten hat, dass das überschüssige Ammoniak nicht vertrieben wird, da sich sonst das nun gebildete Ammoniumzinkat  $\text{Zn}(\text{ONH}_2)_2$  als äusserst schwer lösliche weisse Kruste an der Glaswand festsetzt. Die noch heisse Lösung wird sofort filtrirt und gründlich mit heissem Wasser ausgewaschen, worauf das erkaltete Filtrat nach dem Schaffner'schen Verfahren titirt wird.

Auf diese Weise geht alles Zinkcarbonat in Lösung, und ein vorheriges Glühen der Probe, um das Zinksilicat wasserfrei und unlöslich zu machen — wie es hie und da geschieht — ist unnöthig; denn auch das wasserhaltige Silicat ist in Ammoniak unlöslich. Wohl aber wird man in einigen Fällen gelöste Thonerde im Filtrat nachweisen können, welche jedoch das Resultat nicht beeinträchtigen kann.

Kalilauge oder Ammoniumacetat können nicht als Lösungsmittel angewandt werden, da das Silicat sehr leicht davon aufgenommen wird, wie auch metallisches Zink in Form von sog. Poussiére darin löslich ist. Bei der weiteren Ausführung der Analyse, d. h. zu der jetzt folgenden Titration mit Schwefelnatrium, ist noch zu bemerken, dass äusserst verdünntes Eisenchlorid sich als zuverlässigster Indicator erwiesen hat. Bei Anwendung von Nitroprussidnatrium liess sich die Endreaction nur unbestimmt erkennen, so dass häufig zu niedrige Resultate erzielt wurden, während frisch gefälltes Eisenoxyhydrat viel zu hohe Zahlen lieferte. Am besten gelangt man auf folgende Weise zum Ziele: Das ammoniakalische Filtrat wird bis zu 500 cc. verdünnt, so dass abgemessene

Theile zur Titration genommen werden können. Beim ersten Versuche gebraucht man Nitroprussidnatrium, bei dessen vorsichtiger Anwendung ein Übertitriren so gut wie ausgeschlossen ist. Sobald die Färbung auf dem Papiere sichtbar wird, setzt man ein Tröpfchen der verdünnten Eisenchloridlösung zu, so dass sich nur eine dünne Haut von Hydrat auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildet. Färbt sich diese nach einigen Sekunden nicht braun, so fährt man mit dem Hinzufügen von Schwefelnatrium fort, wobei nach Zusatz von je 0,5 cc dieselbe Behandlung wiederholt wird, bis die Reaction deutlich eintritt. Bei einem zweiten bez. dritten Controlversuche liess sich der Endpunkt genau feststellen.

Das auf diese Weise erhaltene Zink wird vom Gesamtzinkgehalte des Erzes abgezogen und die Differenz auf Kieselgalmei berechnet.

Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Stahles, insbesondere dessen Kohlenstoff auf die Brauchbarkeit der Schneidwerkzeuge. M. Böker (Mitth. Gewerbfl. Sitzb. 1888 S. 244) empfiehlt den Kohlenstoffstahl als Normalstahl für Werkzeuge anzusehen. Der Stahl soll so viel Kohlenstoff enthalten als zulässig ist, d. h. so viel als die Form des Werkzeuges, die Beanspruchung desselben im Gebrauch und die Geschicklichkeit des Vorarbeiters es gestatten. Dabei soll der Stahl so wenig wie möglich und nicht über einen bestimmten Gehalt an Phosphor haben.

Die Bergische Stahl-Industrie-Gesellschaft in Remscheid hat zuerst damit begonnen, den Kohlenstoffstahl als solchen zu bezeichnen; sie bezeichnet den Härtegrad des Stahles mit einer Zahl gleich der Anzahl Zehntelprocent des Kohlenstoffgehaltes.

Wie von bekannten Fabriken besten Werkzeugstahls ein bestimmter Kohlenstoffgehalt für bestimmte Zwecke eingehalten wird, weil er sich einmal als der passende und nothwendige herausgestellt hat zeigt nachfolgende Zusammenstellung des Kohlenstoffgehaltes des Stahles für

	Proc. Kohlenstoff
Schreinermeissel von Jossop . . . . .	1,04
- Seeborn & Dickstahl . . . . .	1,01
Hobeleisen von Jossop . . . . .	0,97
Drahtstiftmaschine v. Huntsmann . . . . .	0,94
- Seeborn & Dickstahl . . . . .	1,00
Gewindebohrer von Seeborn & Dickstahl . . . . .	1,04
- Gebr. Böhrer . . . . .	1,02
Mühlpicken von Huntsmann . . . . .	1,07
- Thomas Firth . . . . .	1,07
Rasirmesser von Hackwort & Elissen . . . . .	1,13
- L. und C. Wardlow . . . . .	1,11

	Proc. Kohlenstoff
10" Feilen von Seeborn & Dickstahl . . .	1,17
- - - Jonas & Colver . . .	1,20
Sägefeilen von Andrew & Co. . . . .	1,28
- - - Seeborn & Dickstahl . . .	1,30

Eine gute Feile sollte hergestellt sein aus gutem Tiegelsstahl, und zwar aus gutem Rohstoff, welcher nicht mehr als 0,04 Proc. Phosphor enthält und in einer Härte etwa wie folgt:

	Proc. Kohlenstoff
Vierkantige und flache Strohfeilen 6 Pfd. und schwerer sollen etwa enthalten . .	0,9
Strohfeilen bis 5 Pfd. und Vorfeilen sollen etwa enthalten . . . . .	1
Alle Feilen mit Schlichthieb sollen etwa enthalten . . . . .	1,1 bis 1,3

Selbstverständlich ist eine bestimmte chemische Zusammensetzung zwar Bedingung für ein gutes Werkzeug, aber kein Beweis. Der eine Stahlarbeiter kann aus dem besten Stahl kein gutes Werkzeug machen, der andere weiss aus einem minderwerthigen Stahl noch ein verhältnissmässig brauchbares Werkzeug herzustellen. Die physikalischen Eigenschaften, welche mehr oder weniger ja wohl mit der chemischen in Zusammenhang stehen werden, bilden eigentlich die beachtenswerthe Seite der Frage, sind aber in erster Linie wichtig für den Verarbeiter von Stahl. (Vgl. J. 1886. 148).

### Unorganische Stoffe.

Zur schnellen Bestimmung von Salpetersäure in Nitraten haben Frank, H. Morgan und Edes Bates (J. Anal. 1888 S. 384) das Pelouze'sche Verfahren in folgender Weise abgeändert. Aus einem gewöhnlichen Kipp'schen Kohlensäureentwickler mit den nöthigen Waschflaschen wird die Kohlensäure in einen 400 cc-Kolben geführt. Dieser ist zum Schutz gegen zurücksteigende Luft bei unvorhergesehener Abkühlung mit den Sicherheitsflaschen versehen, welche die Kohlensäure nach ihrem Austritt aus der Flasche zu durchziehen hat.

Als Reagentien dienen: eine Eisenchloridlösung (1 cc = annähernd 0,025 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) frei von Oxydul oder oxydirenden Stoffen und stark sauer. Ferner eine Zinnchlorürlösung a oder b, je nachdem man gewichtsanalytisch oder maassanalytisch bestimmen will: a) 75 g Zinn in 300 cc Salzsäure (1,2) zu 1000 cc Wasser und b) 25 g Zinn in 300 cc Salzsäure (1,2) zu 1000 cc Wasser.

Man gibt 50 cc oder 50 g der Eisenchloridlösung in den Kolben, spült mit 25 cc Salzsäure und 25 cc Wasser nach, kocht 5 Minuten lang unter Durchleiten

eines Kohlensäurestromes, entfernt dann während des Kochens das Kohlensäurezu-leitungsrohr, steckt durch die Öffnung im Kork die Spitze der Bürette und lässt schnell so lange Zinnchlorürlösung zulaufen bis der letzte grüne Schein verschwunden ist. Statt der Bürette wird nun wieder das Kohlensäurerohr eingesteckt und das Erhitzen unterbrochen.

Das Nitrat ist inzwischen in einem kurzen Röhrchen abgewogen und letzteres ver-mittels eines Platindrahtes in den Kolben gehängt. Während man den Kork lüftet muss natürlich ein lebhafter Kohlensäure-strom zugeleitet werden. Nach etwa 3 Mi-nuten lässt man das Rohr mit dem Nitrat ganz in die Flüssigkeit eintauchen und schüttelt bis alles aus dem Rohr ausgespült ist. Man fängt nun nach etwa 2 Minuten wieder an zu erwärmen und wenn nach etwa 5 Minuten die Flüssigkeit siedet, er-hält man dieselbe etwa 10 Minuten darin. Man entfernt dann wieder das Kohlensäure-rohr und titirt abermals mit Zinnchlorür.

B.

Darstellung von Bor. Nach S. G. Rawson (Chem. No. 58 S. 283) wird eine Mischung von 3,5 g  $\text{B}_2\text{O}_3$  und 11 g  $\text{CaF}_2$  in einem Kolben mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Das entwickelte Bor-fluorid wird durch ein Rohr aus hartem Glase geleitet, welches an mehreren Stellen zu Kugeln ausgeblasen ist. Diese Kugeln enthalten Stücke von Kalium und werden mässig erwärmt, während das Gas hindurch-streicht. Unter Bildung von Fluorkalium wird Bor abgeschieden. Die Masse wird schliesslich auf ein Filter gespült und bleibt das Bor darauf nach dem Auswaschen rein zurück.

Siliciumfluorid kann auf gleiche Weise zersetzt werden und liefert Silicium als braunes amorphes Pulver.

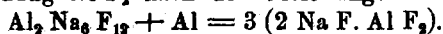
B.

Vertreibung von Arsenik bei Phos-phorbestimmungen. Nach E. D. Camp-bell (J. Anal. 1888 S. 370) wird das Erz durch Behandeln mit starker Salzsäure ge-löst, 2 g kryst. Oxalsäure zugesetzt und die Lösung zur Trockne verdampft. Die Arsen-säure wird auf diese Weise zu Arsensäure reducirt und durch die Salzsäure als Arsen-chlorür verflüchtigt. Die trockne Masse wird noch etwas erhitzt, in Salzsäure und Wasser gelöst, die Kieselsäure abfiltrirt und das Filtrat nach Übersättigen mit Salpeter-säure bis zur Verjagung der Salzsäure ein-gedampft. Nun kann man zur Bestimmung des Phosphors das Molybdänsäureverfahren

einschlagen. Arsenik wird, wenn der Gehalt desselben 1 Proc. nicht übersteigt, so gut wie vollständig vertrieben. B.

Darstellung von Natriumcarbonat. Der Apparat von M. R. Wood (D.R.P. N. 45714) wurde bereits Z. 1888 S. \*449 beschrieben.

Fluoraluminium. Nach W. Hampe (Chemzg. 1889 S. 1) bildet sich beim Schmelzen von Kryolith mit Aluminium die Verbindung  $\text{AlF}_3$  nach der Gleichung:



Bei der Untersuchung wurde etwa 1 g der äusserst feingeriebenen Probe dadurch aufgeschlossen, dass man sie in einem bedeckten Platintiegel längere Zeit mit Salpetersäure erhitzte, dann zweimal mit Schwefelsäure zur Trockne dampfte. Der Rückstand wurde mit Salzsäure digerirt und löste sich dann in Wasser auf. Aus der Lösung wurde die Thonerde in gewöhnlicher Weise gefällt und bestimmt, aus dem Filtrate das Natrium als Chlorverbindung oder Sulfat abgeschieden und gewogen.

Zur Bestimmung des Fluors wurde die Probe mit etwa der achtfachen Menge trockener Soda etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang im Platintiegel geschmolzen. Dann löste man die Masse in Wasser. blieb ein Rückstand, so filtrirte man diesen und behandelte ihn nochmals in gleicher Weise. Zu der Lösung von Natriumaluminat, Fluornatrium und überschüssigem kohlensauren Natrium setzte man anderthalbkohlensaures Ammon zur Ausfällung der Thonerde, dampfte im Wasserbade bis zur Trockne, nahm wieder mit Wasser auf, filtrirte und prüfte das Filtrat durch weitem Zusatz von anderthalbkohlensaurem Ammon und Eindampfen, ob die Fällung der Thonerde auch vollständig sei. Die abfiltrirte Thonerde erwies sich stets stark fluorhaltig. Sie wurde getrocknet und mit der achtfachen Menge Soda zum zweiten Male geschmolzen. Mit der Schmelze verfuhr man ganz so, wie vorhin. Nachdem die Thonerde zum zweiten Male durch kohlensaures Ammonium aus dem Natriumaluminat abgeschieden war, wiederholte man die Schmelzung, Auflösung und Fällung noch zweimal. Die Filtrate von den letzten beiden Fällungen ergaben nur noch sehr geringe Mengen von Fluor. Die Thonerde wurde schliesslich in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, und ausgewogen, zur Controle der ersten Thonerdebestimmung bei der Natriumermittlung.

Die Bestimmung des Fluors in den betreffenden Filtraten von der Thonerde erfolgte durch annäherndes Neutralisiren mit Salpeter-

säure, Versetzen mit Lösung von reinem Chlorcalcium, Aufkochen, Abfiltriren des Gemenges von gefällttem kohlensauren Kalk und Fluorcalcium, Auswaschen, Trocknen, Glühen des Niederschlages, Ansäuern mit Essigsäure in einer Platinschale, Eindampfen zur Trockne, Behandeln mit Wasser, Abfiltriren des Fluorcalciums vom gelösten essigsauren Kalk und Auswägen des ersteren.

Zur Wasseranalyse macht A. H. Allen (J. Ch. Ind. 1888 S. 795) Bemerkungen, die jedoch nichts Neues enthalten.

### Farbstoffe.

Francein. Georgesco und Mincou (Bull. chim. 50 S. 623) erhielten durch zehntägiges Erhitzen von 467 g des bei 35° schmelzenden und bei 246° siedenden Tetrachlorbenzols mit 1,5 cc Schwefelsäure ein neues Francein,  $\text{C}_{16}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_6$ . Dasselbe löst sich wenig in Alkohol, leicht in Alkalilauge mit dunkelrother Farbe.

Alkylierung von Rosanilinen durch Amidokohlenwasserstoffe. Nach O. Mühlhäuser (Dingl. 271 S. 25) lässt sich über die Darstellung der Phenylrosaniline wenig Allgemeingültiges sagen, weil für jeden einzelnen Fall erst die günstigsten Reaktionsbedingungen erforscht werden müssen.

Theorie des Anilinblauprocesses. R. Hirsch (Chemzg. 1888 S. 1725) glaubt, dass die Carbinolgruppe des Rosanilins an der Blaubildung einen Antheil hat, sei es, dass sie sich unmittelbar an derselben theiligt, oder dass sie den Amidgruppen des Rosanilins Fähigkeiten ertheilt, welche den Amidgruppen des Leukanilins abgehen.

Farbstoffe aus ätherificirten Oxydiphenylbasen von L. Casella & Cp. in Frankfurt a. M. (D.R.P. No. 46134). Wie in der Patentschrift No. 44209 (Z. 1888 S. 428 u. 551) angegeben ist, lassen sich die Äther des Diamidooxydiphenyls und des Diamidooxyphenyltolyls in Tetrazoverbindungen überführen, welche, mit Aminen oder Phenolen combinirt, eine Reihe von Azofarbstoffen liefern. Diese Farbstoffe zeichnen sich durch Echtheit und durch Verwandtschaft zur Baumwollfaser aus. Infolge der unsymmetrischen Structur, welche die genannten Basen besitzen, lassen sich besonders dadurch neue technische Wirkungen erzielen, dass man die beiden Azogruppen mit zwei verschiedenartigen Stoffen verbindet.

Gelbe Farbstoffe erhält man aus dem Phenol, dessen Sulfo- und Carbonsäuren, dem Kresol, sowie aus Anilin, Toluidin und deren Monosulfosäuren. Es werden z. B. 22,8 k Äthoxybenzidin. unter Zusatz von 60 k Salzsäure in Wasser gelöst und mit 14 k salpetrigsaurem Natron versetzt; die gebildete Tetrazoverbindung ist leicht löslich. Man lässt dieselbe in eine Lösung von 32 k salicylsaurem Natron, die mit Natronlauge alkalisch gehalten wird, einfließen. Nach etwa zwölfstündigem Stehen filtrirt man den ausgeschiedenen gelben Farbstoff ab. Derselbe löst sich leicht in Wasser.

Oder 21,4 k Methoxybenzidin werden wie oben diazotirt und mit einer neutral gehaltenen Lösung von 17,4 k Sulfanilsäure vermischt. Sobald keine freie Tetrazoverbindung mehr nachweisbar ist, setzt man zu dem gelben Niederschlag eine Lösung von 10 k Phenol oder 11 k Kresol in Natronlauge.

Rothe Farbstoffe bilden sich, wenn man die Tetrazoverbindungen der neuen Basen mit  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthylamin, deren Mono- und Disulfosäuren combinirt. Es werden z. B. 22,8 k Diamidomethoxyphenyltolyl diazotirt, diese Tetrazoverbindung mit einer Lösung von 50 k F-naphthylaminsulfosaurem Natron gemischt und mit essigsäurem Natron neutralisirt. Nach kurzem Stehen ist der Farbstoff fertig gebildet. Er ist gut wasserlöslich und färbt Baumwolle bläulichroth.

Oder die Tetrazoverbindung aus 22,8 k Äthoxybenzidin wird mit 25 k naphtionsaurem Natron zu einem in Wasser unlöslichen Zwischenproduct in neutraler Lösung vereinigt, dieses abfiltrirt und in eine verdünnte Lösung von 18 k salzsaurem  $\beta$ -Naphthylamin eingetragen. Nach zwölfstündigem guten Rühren ist die Bildung des Farbstoffes vollendet. Derselbe färbt auf Baumwolle ein schönes blaustichiges Roth.

Orangerothe Farbstoffe entstehen, wenn man ein Äquivalent der Tetrazoverbindungen der in Rede stehenden Basen mit einem Äquivalent der oben genannten Stoffe verbindet. Es wird z. B. die Tetrazoverbindung aus 25,2 k Diamidoäthoxyphenyltolyl mit 25 k Naphtionsäure zu einem unlöslichen Product vereinigt. Auf Zusatz von 10 k Phenol und nachdem man mit Lauge alkalisch gemacht hat, bildet sich sofort ein schön orangerother Niederschlag.

Blaue Farbstoffe entstehen, wenn man die Tetrazoderivate auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, deren Mono- und Disulfosäuren einwirken lässt. 25,2 k Diamidoäthoxyphenyltolyl werden diazotirt, die Lösung der Tetrazo-

verbindung wird in eine mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 50 k  $\alpha$ -naphthol- $\alpha$ -monosulfosaurem Natron eingetragen. Es entsteht sofort ein prachtvoll blauer, leicht löslicher Farbstoff. Oder diese Tetrazoverbindung wird mit einer Lösung von 36 k  $\beta$ -naphtholdisulfosaurem Natron R sauer vermischt und dann mit Soda neutralisirt. Es bildet sich ein dunkelrother Farbstoff, welcher mit einer Lösung von 25 k  $\alpha$ -naphthol- $\alpha$ -monosulfosaurem Natron unter Bildung eines grünblauen Farbstoffes reagirt.

Zu bordeauxrothen bis violetten Farbstoffen gelangt man, wenn man 1 Äq. der neuen Basen mit 1 Äq. der unter d) und 1 Äq. der unter a) und b) genannten Stoffe cuppelt (combinirt). Man lässt z. B. das Tetrazoäthoxydiphenyl aus 22,8 k Base auf 18 k m-amidobenzolsulfosaures Natron einwirken, die entstehende unlösliche Verbindung wirkt auf 25 k  $\beta$ -naphthol- $\beta$ -monosulfosaures Natron unter Bildung eines bordeauxrothen Farbstoffes ein. Oder diese Tetrazoverbindung lässt man auf 25 k Naphtionsäure einwirken und fügt dann eine Lösung von 25 k  $\alpha$ -naphthol- $\alpha$ -sulfosaurem Natron hinzu. Es entsteht ein violetter Farbstoff.

*Patent-Anspruch:* Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Äther des Tetrazooxydiphenyls und des Tetrazooxyphenyltolyls auf:

a) Phenol, Salicylsäure, Phenolsulfosäure, Kresol, Anilin, Toluidin, Anilinmonosulfosäure, Toluidinmonosulfosäure;

b)  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin, deren Mono- und Disulfosäuren;

c) ein Äquivalent der unter a) und ein Äquivalent der unter b) genannten Körper;

d)  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, deren Mono- und Disulfosäuren;

e) ein Äquivalent der unter d) genannten Körper und ein Äquivalent der unter a) und b) genannten Körper.

Herstellung von Gallussäuremethyläther und eines Farbstoffes aus demselben. Nach Kern u. Sandoz in Basel (D. R. P. No. 45 786) werden 20 k Gallussäure:  $C_6H_2(OH)_2COOH + H_2O$  in 50 l Methylalkohol in einem mit Rückflusskühler verbundenen Apparat heiss aufgelöst, dann wird trockenes Salzsäuregas eingeleitet, bis keine erhebliche Aufnahme mehr stattfindet. Lässt man nun erkalten und ruhig stehen, so krystallisirt ein Theil des Äthers in schönen, wasserfreien Krystallen aus. Zur Gewinnung der ganzen Menge Äther destillirt man den Methylalkohol ab und trocknet in einer offenen, auf dem Wasserbad erwärmten Schale. Die Reinigung geschieht durch Umkrystallisiren aus Wasser.

Entwässert man die Gallussäure vor dem Lösen in Methylalkohol und leitet nur 3 bis 5 Proc. trockenes Salzsäuregas ein, so tritt die Ätherificirung nach 2 bis 3 Tagen ebenfalls vollständig ein.

Am bequemsten ist folgendes Verfahren: 40 k krystallisirte Gallussäure und 80 k Methylalkohol werden mit 4 k concentrirter Schwefelsäure langsam vermischt und während 8 bis 10 Stunden am Rückflusskühler in schwachem Sieden erhalten. Man lässt dann über Nacht stehen, destillirt den Methylalkohol beinahe vollständig ab und vermischt den Rückstand mit 50 l kaltem Wasser, filtrirt, wäscht den schön krystallisirten Äther mit wenig kaltem Wasser aus und trocknet ihn bei 60 bis 80°.

Aus gutem Tannin erhält man, entgegen den Angaben von Ernst u. Zwenger (Lieb. Ann. 159 S. 27) den Gallussäuremethyläther ebenfalls in guter Ausbeute, wenn man eine methylalkoholische Lösung desselben mit trockenem Salzsäuregas oder concentrirter Schwefelsäure behandelt. Man verfährt in gleicher Weise wie oben unter Anwendung von 40 k Tannin, 80 k Methylalkohol und 12 k concentrirter Schwefelsäure.

Dieser Methyläther krystallisirt aus Methylalkohol in wasserfreien rhombischen Krystallen vom Schmelzp. 202°. Er löst sich in heissem Wasser leicht auf und krystallisirt daraus beim Erkalten in weissen, verfilzten Nadeln, welche bei 100 bis 110° Krystallwasser verlieren.

Zur Herstellung des Farbstoffes werden 10 k Gallussäuremethyläther, 12 k salzsaures Nitrosodimethylanilin und 80 k Methylalkohol in einem Apparat mit Rückflusskühler unter gutem Rühren 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Der sich bildende Farbstoff scheidet sich schon in der Wärme zum grössten Theil als salzsaures Salz in kleinen, braunen Nadeln krystallinisch aus. Nach dem Erkalten filtrirt man den Alkohol ab, wäscht mit solchem etwas nach und trocknet. Man kann den Farbstoff in Wasser lösen, filtriren und aus dem Filtrat aussalzen.

Den gleichen Farbstoff erhält man, wenn man Äthylalkohol anwendet oder wenn man mit wässriger Lösung arbeitet.

Der Farbstoff (Prune genannt) unterscheidet sich vortheilhaft von dem nach Patent No. 19 580 aus Gallussäure dargestellten durch seine Leichtlöslichkeit selbst in kaltem Wasser, durch seine grosse Verwandtschaft zu den gebräuchlichen Beizen. Da er sehr licht- und waschecht ist, eignet er sich besonders für die Baumwollfärberei.

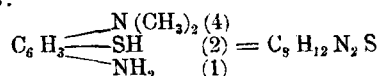
*Patent-Ansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von Gallussäuremethyläther, darin bestehend, dass

man eine methylalkoholische Lösung von Gallussäure oder Tannin mit Salzsäuregas oder concentrirter Schwefelsäure behandelt.

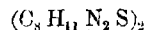
2. Darstellung eines Farbstoffes nach Patent No. 19 580, Anspruch 2., wobei an Stelle der dort angegebenen Gallussäure der Gallussäuremethyläther tritt, also durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf den Gallussäuremethyläther.

Herstellung von Schwefelabkömmlingen der Paradiamine und Umwandlung derselben in Methylenblau; Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (D. R. P. No. 45 839).

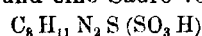
Wird das bei dem Methylenblau-Verfahren (Patent No. 1886) als Nebenproduct entstehende Methylenroth in saurer Lösung mit Zinkstaub, Schwefelwasserstoff oder ähnlichen Reductionsmitteln behandelt oder mit Alkali versetzt, so tritt bekanntlich Entfärbung ein. (Berichte 12, 594, Annal. 230, S. 165.) Die Untersuchung der entfärbten Lösungen hat nun ergeben, dass im ersten Falle das Mercaptan des p-Amidodimethylanilins:



sich bildet, und dass im zweiten Falle, also durch Alkali, eine Base von der Zusammensetzung:

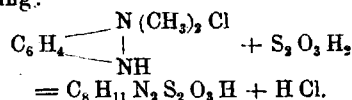


das „Bisulfid des p-Amidodimethylanilin-mercaptans“ und eine Säure von der Formel:



die „p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure“ entstehen, welche im Nachstehenden kurz als „Sulfid“ und als „Sulfonsäure“ bezeichnet werden sollen.

Es hat sich ferner gezeigt, dass dieselbe Sulfonsäure sich bildet, wenn das rothe, auf Salzsäurezusatz farblos werdende Oxydationsproduct des p-Amidodimethylanilins (Patentschrift No. 1886) mit Unterschwefligsäure zusammentrifft. Der Vorgang entspricht der Gleichung:



Die Sulfonsäure lässt sich durch Reduction mit Zinkstaub in saurer oder alkalischer Lösung in das Mercaptan und durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien in das Sulfid umwandeln. Andererseits geht das Sulfid durch Schwefligsäure glatt in die Sulfonsäure und durch Wasserstoffaufnahme in das Mercaptan über.

Die genannten neuen Schwefelabkömmlinge des p-Amidodimethylanilins besitzen

dieselbe grosse Reactionsfähigkeit wie das p-Amidodimethylanilin selbst und theilen insbesondere mit diesem die Eigenschaft, bei gemeinsamer Oxydation mit Aminen und Phenolen in Abkömmlinge des Diphenylamins überzugehen, welche sich aber von den bekannten durch ihren Schwefelgehalt und ihre Neigung auszeichnen, sich in Leukoverbindungen oder Farbstoffe der Methylenblaugruppe umzulagern.

Wird z. B. das Mercaptan in molecularem Verhältniss mit Dimethylanilin in kalter und neutraler oder nur freie Essigsäure enthaltender Lösung oxydirt, so bildet sich ein in Wasser mit grüner Farbe löslicher Farbstoff, das Tetramethylindaminsulfid, dessen Lösung allmählich beim Stehen in der Kälte und schnell beim Erwärmen die bekannte Färbung der Methylenblaulösungen annimmt.

Ähnlich verhalten sich Diäthylanilin und entspr. tertiäre Basen, auch Phenole, sowie primäre und secundäre aromatische Amine reagiren in gleicher Weise. So z. B. entsteht durch gemeinsame Oxydation des Mercaptans oder des Sulfids mit dem Phenol ein Schwefelabkömmling des „Phenolblau“, welches sich leicht in Methylenviolett umlagert.

Diese Bildungsweisen und Eigenschaften des Mercaptans, des Sulfids und der Sulfonsäure sind bei einer Reihe von Paradiaminen als typisch erkannt worden. Hier handelt es sich nur um eine neue Darstellungsweise des Methylenblaus aus dem p-Amidodimethylanilin und aus dem Methylenroth.

1. Die Darstellung des Methylenblaus aus dem p-Amidodimethylanilin zerfällt in:

1. Darstellung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure,

2. Umwandlung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure in das p-Amidodimethylanilimmercaptan bzw. in das Bisulfid des p-Amidodimethylanilimmercaptans,

3. Darstellung des Tetramethylindaminsulfids,

4. Umwandlung dieses wasserlöslichen grünen Farbstoffes in Methylenblau.

1. Darstellung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure. Die Sulfonsäure bildet sich, wie bereits erwähnt, beim Zusammentreffen von zwei sehr unbeständigen und reaktionsfähigen Verbindungen, der Unterschweifigsäure und dem rothen Oxydationsproduct des p-Amidodimethylanilins. Es müssen daher anderweitige, das Resultat beeinflussende Umsetzungen dieser Stoffe durch das Verfahren möglichst ausgeschlossen werden. Aus diesem Grunde darf man zunächst die zur Bildung des rothen Oxydationsproductes erforderliche Sauerstoffmenge

(1 At.) nicht überschreiten. Bei einer weitergehenden Oxydation des Paradiamins entstehen violette oder blaue Farbstoffe, welche zur Darstellung der Sulfonsäure untauglich sind. Man muss ferner die Gegenwart oder das Auftreten von freier Schwefel- oder Salzsäure bei der Oxydation vermeiden, da diese sehr schnell zersetzend wirken.

Die kurze Existenzdauer der Unterschweifigsäure erschwert die Anwendung derselben in völlig freiem Zustande. Man erhält aber sehr befriedigende Resultate, wenn man sie in Form ihrer stark sauer reagirenden und dennoch beständigen Thonerde- oder Chromoxydverbindungen auf das rothe Oxydationsproduct einwirken lässt.

Zweckmässig lässt man in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 10 k neutralem (dimethylanilinfreiem) p-Amidodimethylanilinsulfat (Berichte 16 S. 2235) in 100 l Wasser eine auf 10° abgekühlte Lösung von 5,5 k Kaliumdichromat in 60 l Wasser und 18 l Essigsäure von 50 Proc. unter fortwährendem Umrühren möglichst schnell in feinem Strahl einfließen. Die Bildung des Oxydationsproductes tritt augenblicklich ein, und bald scheidet sich dasselbe in Gestalt feiner bronzeglänzender Krystallnadelchen ab. Am Schlusse der Einwirkung ist ein Krystallbrei entstanden, von dem sich eine Probe in vielem Wasser mit rein rother Farbe lösen muss.

Man setzt dann sofort eine aus 22 k Natriumhyposulfid, 27 k krystallisirtem Thonerdesulfat und 70 l Wasser frisch bereitete Lösung von unterschweifigsaurer Thonerde hinzu und rührt anhaltend. Nach kurzer Einwirkung bei einer Temperatur von 10 bis 20° geht der Krystallbrei allmählich in Lösung und aus der klaren oder nahezu klar gewordenen und nur schwach gefärbten Flüssigkeit scheidet sich bald die Sulfonsäure in glänzenden schweren Kryställchen ab, deren Menge sich beim mehrstündigen Stehen und Abkühlen der Mischung auf 0° beträchtlich vermehrt. Man filtrirt dann und reinigt die Säure durch Auflösen in kalter verdünnter Sodalösung, Filtriren und Ausfällen mit Essigsäure.

In obiger Vorschrift lässt sich das Sulfat durch das Acetat, Chlorhydrat oder andere neutrale Salze des p-Amidodimethylanilins ersetzen. Wendet man die chlorzinkhaltige Lösung seines Chlorhydrats an, welche man nach dem Verfahren des Patentes No. 1886 aus dem mittels Natriumnitrits dargestellten salzsauren Nitrosodimethylanilin durch Reduction mit Zinkstaub erhält, so muss man dieselbe zuvor mit Soda neutralisiren oder mit Natriumacetat umsetzen.

Man kann ferner das nach dem vorstehenden Verfahren oder vermittels anderer Oxydationsmittel dargestellte rothe Oxydationsproduct unmittelbar nach seiner Darstellung abfiltriren, pressen und dann in die Lösung der genannten Thonerde- oder Chromoxydhyposulfite eintragen. Statt des Thonerdesulfats lassen sich alle löslichen Thonerde- und Chromoxydsalze verwenden.

Schliesslich kann man die Arbeit auch in der Weise ausführen, dass man die vorgeschriebene Menge der Kaliumdichromatlösung in die zuvor gemischten, stark sauer reagirenden Lösungen des p-Amidodimethylanilinsalzes und des Thonerde- bzw. Chromoxydhyposulfits schnell einlaufen lässt. Bei Anwendung des genannten Oxydationsmittels, welches an sich langsam auf Hyposulfite einwirkt, eilt dann die Bildung des rothen Oxydationsproductes der Oxydation der Unterschwefligsäure voran.

Die in der angegebenen Weise erhaltene p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure krystallisirt in farblosen, meist schwach grau oder bläulich gefärbten, harten, glänzenden Krystallen, welche sich in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem Wasser und sehr leicht in verdünnten ätzenden oder kohlensauren Alkalien lösen. Mineralsäuren erhöhen die Löslichkeit der Säure in Wasser. Mit Eisenchlorid entsteht in der wässrigen, sehr verdünnten Lösung eine prächtig purpurrothe, gegen Salzsäure unbeständige Färbung.

2. Umwandlung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure in das p-Amidodimethylanilinmercaptan bzw. in das Bisulfid des p-Amidodimethylanilinmercaptans. a) Die Darstellung des Mercaptans aus der Sulfonsäure beruht auf der Abspaltung der Sulfogruppe unter gleichzeitiger Wasserstoffaufnahme. Dieser Reduktionsvorgang findet, bei der Behandlung der Sulfonsäure mit Zinkstaub in saurer oder alkalischer Lösung statt. Aber auch andere Reduktionsmittel, z. B. Schwefelwasserstoff, bewirken eine gleiche Umwandlung.

Zur Darstellung des Mercaptans in der Form eines haltbaren Zinksalzes werden 10 k Sulfonsäure in 200 l Wasser und 90 k concentrirter Salzsäure von 1,18 spec. G. gelöst; dann werden, mit Vermeidung zu starker Temperaturerhöhung, nach und nach 18 k Zinkstaub oder so viel dieses Reduktionsmittels eingetragen, dass schliesslich das die Reduction begleitende Auftreten von Schwefelwasserstoff in eine lebhafte Wasserstoffentwicklung übergeht. Man filtrirt dann, verjagt aus dem Filtrat den noch gelösten

Schwefelwasserstoff durch kurzes Aufkochen, kühlt ab, neutralisirt nahezu durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Natronlauge und setzt Natriumacetat hinzu, bis durch dasselbe in einer filtrirten Probe keine fernere Fällung mehr eintritt. Der reichlich entstandene Niederschlag des Mercaptanzinksalzes wird filtrirt, gewaschen, gepresst und getrocknet. Im trockenen Zustande bildet dieses Zinksalz ein feines, weisses, meist aber schwach blau oder grün gefärbtes Pulver.

Das p-Amidodimethylanilinmercaptan besitzt sowohl basische, als auch schwach saure Eigenschaften, wie bereits aus der Beschreibung seiner Darstellung hervorgeht. Seine Verbindungen mit Säuren sind farblos und äusserst leicht in Wasser löslich. An der Luft oxydirt es sich schnell zu dem Sulfid, und bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, in saurer Lösung oxydirt, bildet es Methylenroth.

Eine schwefelwasserstofffreie, schwach salzsaure und stark verdünnte wässrige Lösung des Mercaptans zeigt auf Zusatz sehr geringer Mengen von Eisenchlorid zunächst eine schwach blaue Färbung, welche darauf schnell in ein missfarbiges unbeständiges Violettbraun umschlägt. Concentrirtere Lösungen werden durch allmählichen Zusatz von Eisenchlorid schliesslich blau gefärbt und gefällt.

b) Die Umwandlung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure in das Bisulfid des p-Amidodimethylanilinmercaptans erfolgt durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien. Bei diesem Vorgange findet Abspaltung von Schwefligsäure statt. So scheidet sich z. B. aus einer mit stark überschüssigem Natronhydrat bereiteten Lösung des sulfonsauren Natrons (10 k Sulfonsäure, 20 l Natronlauge, 1,24 spec. G., 50 l Wasser) beim 24stündigen Stehen in der Kälte oder bei kurzem Erwärmen das Sulfid ab. Ammoniak wirkt ähnlich, aber weniger kräftig.

Die Spaltung durch Säuren erläutert folgendes Beispiel: 10 k Sulfonsäure werden in 220 l Wasser und 34 k Salzsäure von 1,142 spec. G. gelöst und während ungefähr einer Stunde oder bis zum Aufhören der Schwefligsäureentwicklung auf 100° erhitzt. Aus der filtrirten und erkalteten, meist schwach grün gefärbten Lösung des chlorwasserstoffsäuren Sulfids scheidet sich dann die neue Base beim Übersättigen mit einem Alkali oder mit Natriumacetat als ein bei starker Abkühlung erstarrendes Öl aus.

Zur völligen Reinigung des so erhaltenen Sulfids kann man seine Eigenschaft benutzen, sich leicht in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und ähnlichen Lösungs-



mitteln zu lösen und diesen Lösungen durch Säuren wieder entzogen zu werden. Man laugt daher z. B. die mit Alkali übersättigte Sulfidlösung direct mit Äther aus, behandelt die ätherischen Auszüge wiederholt mit entwässertem Chlorcalcium, bis dieses sich nicht mehr blau oder grün färbt, und schüttelt die nunmehr rein gelb gefärbten Sulfidlösungen mit den erforderlichen Mengen von verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, Pikrinsäure u. dgl. aus. Auf diesem Wege erhält man die entsprechenden Salze des Sulfids in fester Form. Dieselben zeigen, mit Ausnahme des Pikrats und Rhodanats, keine Neigung zum Krystallisiren und nehmen leicht eine grünliche Färbung an.

Aus den Auflösungen der gereinigten Sulfidsalze wird das Sulfid als ein lebhaft gelber, aus Öltröpfchen bestehender Niederschlag durch Alkalien und alkalisch reagirende Salze ausgefällt. In wässriger Schwefligsäure tritt zunächst Lösung und dann schnelle Umwandlung des Sulfids in Sulfonsäure ein, welche sich in farblosen Krystallen ausscheidet.

Durch nascirenden Wasserstoff wird das Sulfid schnell zum Mercaptan reducirt. Schwefelwasserstoff wirkt in gleicher Weise. Wässrige und verdünnte Lösungen der Sulfidsalze nehmen auf Zusatz von Eisenchlorid, Kaliumdichromat, Mercuronitrat und ähnlichen Oxydationsmitteln eine intensive Rothfärbung an, welche gegen Salzsäure beständig ist.

3. Darstellung des Tetramethylindaminsulfids. ( $2 C_{16} H_{20} N_3 S Cl + Zn Cl_2$ ). Wie bereits erwähnt, bildet sich bei der gemeinsamen Oxydation gleicher Molecüle p-Amidodimethylanilinmercaptopan und Dimethylanilin ein in Wasser mit grüner Farbe löslicher Farbstoff, welcher zum Hinweis auf seinen Ursprung als Tetramethylindaminsulfid bezeichnet wurde. Ein Farbstoff von denselben Eigenschaften entsteht bei der gleichen Behandlung des Sulfids, nur ist in diesem Falle eine geringere Menge des Oxydationsmittels zur Farbstoffbildung erforderlich. In nachstehenden Beispielen wird die Darstellung dieses Farbstoffes aus dem Mercaptan und aus dem Sulfid beschrieben.

a) Zur Darstellung aus dem p-Amidodimethylanilinmercaptopan werden 10 k Mercaptanzinksalz und 6 k Dimethylanilin in 16 k Salzsäure von 1,18 spec. G. und 400 l Wasser gelöst. In die mit Natriumacetat bis zur bleibenden Trübung versetzte und dann mit Essigsäure wieder aufgehellte, auf 0° abgekühlte Lösung lässt man darauf eine Lösung von 10 k Kaliumdichromat in 150 l

Wasser unter beständigem Rühren einlaufen und salzt dann den entstandenen grünen Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz und Chlorzink aus. Der Niederschlag wird filtrirt, gepresst und bei möglichst niedriger Temperatur getrocknet. Im trockenen Zustande bildet der Farbstoff ein dunkel blaugrünes Pulver, welches sich leicht und vollständig in kaltem Wasser mit grüner Farbe löst. Diese Lösung wird durch Alkalien blau gefärbt und gefällt. Auf Tanninbeize fixirt sich der Farbstoff mit grüner Farbe.

b) Zur Darstellung aus dem Bisulfid des p-Amidodimethylanilinmercaptopans werden das aus 10 k Sulfonsäure dargestellte Sulfid und 6 k Dimethylanilin mit der zur Bildung ihrer neutralen Chlorhydrate erforderlichen Menge Salzsäure in 350 l Wasser gelöst. Die mit Natriumacetat und Essigsäure, wie oben, versetzte Lösung wird dann in der Kälte mit einer Auflösung von 4 k Kaliumdichromat in 60 l Wasser oxydirt.

4. Umwandlung des Tetramethylindaminsulfids in Methylenblau. Die Lösungen des grünen Farbstoffes zeigen den bereits erwähnten Farbumschlag in die bekannte Tönung des Methylenblaus schon bei 1- bis 2-tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade und fast sofort beim Aufkochen. Auch die auf der Faser durch Färben oder Drucken fixirte Tanninverbindung des grünen Farbstoffes geht beim Dämpfen schnell in eine Methylenblaufärbung über. Zur Darstellung des Methylenblaus aus dem Tetramethylindaminsulfid ist es daher nur erforderlich, die Lösung des letzteren während kurzer Zeit bis zum Kochen zu erhitzen und das Methylenblau dann auf bekannte Weise durch Kochsalz und Chlorzink abzuscheiden oder anderweitig aufzuarbeiten.

Zur Darstellung des Methylenblaus aus dem p-Amidodimethylanilin verbindet man zweckmässig die beschriebenen vier Arbeiten in der angegebenen Reihenfolge und ohne Abscheidung oder weitere Reinigung der Zwischenproducte (Mercaptan bzw. Sulfid, grüner Farbstoff). Man reducirt daher entweder die Sulfonsäure zum Mercaptan oder wandelt sie durch Behandlung mit Natronlauge bzw. durch Erhitzen mit Salzsäure in das Sulfid um, stellt dann neutrale oder nur freie Essigsäure enthaltende Salzlösungen dieser Producte dar, setzt ein neutrales Dimethylanilinsalz in molecularem Verhältniss hinzu, oxydirt die gemischten Salzlösungen zu dem wasserlöslichen grünen Farbstoff und beendet die Methylenblaubildung dann durch kurzes Aufkochen oder längeres Stehenlassen der grünen Farbstofflösung.

II. Darstellung von Methylenblau aus Methylenroth. Die eingangs erwähnte Thatsache, dass die durch Reduktionsmittel entfärbten Methylenrothlösungen als wesentlichen Bestandtheil das p-Amidodimethylanilinmercaptan enthalten, lässt sich mit Hinzunahme der im Vorstehenden geschilderten Eigenschaften dieses Schwefelderivates zu einer Überführung von Methylenroth in Methylenblau verwerthen. Man verfährt z. B. in der Art, dass man die in üblicher Weise mit Zinkstaub reducirten, farblosen und stark sauren Methylenrothlaugen der Methylenblaufabrikation durch einen Luftstrom von Schwefelwasserstoff befreit, filtrirt und dann durch vorsichtigen Zusatz von Kalkmilch oder Natronlauge und schliesslich von Sodalösung nahezu neutralisirt. Der sich ausscheidende, schwach bläulich gefärbte, fein flockige Niederschlag enthält dann neben Leukoverbindungen das Zinksalz des Mercaptans. Man filtrirt, löst das Zinksalz in verdünnter Salzsäure, setzt die durch eine Vorprobe ermittelte, zur Bildung des Tetramethylindaminsulfids erforderliche Menge einer neutralen Dimethylanilinchlorhydratlösung hinzu, und verfährt im Übrigen bezüglich der Darstellung des grünen Farbstoffes und dessen Umwandlung in Methylenblau, wie dies in der vorstehend beschriebenen dritten und vierten Operation des Methylenblauverfahrens näher angegeben ist.

*Patent-Ansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure, darin bestehend, dass man auf das in Wasser mit rother Farbe lösliche Oxydationsproduct des p-Amidodimethylanilins unterschweflige Säure, in freiem Zustande oder in der Form ihrer Thonerde- oder Chromoxydverbindungen, in der Art einwirken lässt, dass man entweder zuerst dieses rothe Oxydationsproduct darstellt, in Wasser suspendirt oder löst, und dann unterschweflige Säure oder ihre genannten Verbindungen (bezw. ein anderes Hyposulfit und die zu dessen Umsetzung erforderliche Menge einer stärkeren Säure oder eines löslichen Thonerde- bzw. Chromoxydsalzes) zusetzt, oder indem man zuerst die wässrige und neutrale Lösung eines p-Amidodimethylanilinsalzes mit einer Lösung von unterschwefliger Säure oder einer ihrer genannten Thonerde- oder Chromoxydverbindungen mischt und dann in diese gemischte Lösung sofort die zur Bildung des rothen Oxydationsproductes erforderliche Menge einer Chromatlösung (entsprechend der Oxydationswirkung von 1 At. Sauerstoff) schnell einfließen lässt.

2. Verfahren zur Darstellung des Bisulfids des p-Amidodimethylanilinmercaptans, darin bestehend, dass man entweder eine alkalische Lösung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure mit überschüssigem Alkalihydrat oder Ammoniak kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt oder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur bis zur beendigten Abscheidung des Bisulfids stehen lässt, oder indem

man eine Auflösung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure bis zum Aufhören der Schwefligsäure-Entwicklung erhitzt und aus der so erhaltenen sauren Lösung das Bisulfid durch Übersättigen mit einem Alkali abscheidet.

3. Verfahren zur Darstellung von p-Amidodimethylanilinmercaptanlösungen, darin bestehend, dass man entweder die p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure oder das Bisulfid des p-Amidodimethylanilinmercaptans in saurer oder alkalischer Lösung mit Reduktionsmitteln (Zinkstaub oder Schwefelwasserstoff) behandelt.

4. Verfahren zur Abscheidung des p-Amidodimethylanilinmercaptans aus seinen Lösungen, darin bestehend, dass man dieselben neutralisirt und das Mercaptan in Form eines in Wasser und verdünnter Essigsäure nahezu unlöslichen Zinksalzes ausfällt.

5. Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen grünen Farbstoffes (Tetramethylindaminsulfid), darin bestehend, dass man neutrale oder schwach essigsaure Lösungen des p-Amidodimethylanilinmercaptans oder des Bisulfids des p-Amidodimethylanilinmercaptans mit der neutralen Lösung eines Dimethylanilinsalzes in molecularem Verhältniss mischt, dann durch ein lösliches Chromat oxydirt und den so entstandenen grünen Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz oder Chlorzink abscheidet.

6. Verfahren zur Darstellung von Methylenblau, darin bestehend, dass man die wässrigen Lösungen des grünen Farbstoffes (Patent-Anspruch 5.) kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt oder bei gewöhnlicher Temperatur bis zum vollendeten Farbenumschlag stehen lässt und dann durch Kochsalz oder Chlorzink ausfällt.

7. Verfahren zur Umwandlung von Methylenroth in Methylenblau, darin bestehend, dass man die durch Reduktionsmittel (Zinkstaub oder Schwefelwasserstoff) entfärbten sauren Methylenrothlösungen nach Entfernung des gelösten Schwefelwasserstoffes und event. Zusatz von Chlorzink so weit neutralisirt, dass sich das Zinksalz des p-Amidodimethylanilinmercaptans abscheidet und dann letzteres nach den Verfahren der Patent-Ansprüche 5. und 6. in Methylenblau umwandelt.

Naphtylendiamin. Ewer & Pick in Berlin (D. R. P. No. 45 549) haben beobachtet, dass sich die Dioxynaphtaline durch Erhitzen mit Ammoniak oder Ammoniak entbindenden Stoffen sehr leicht in die entsprechenden Naphtylendiamine überführen lassen.

Zur Darstellung eines Naphtylendiamins aus dem  $\alpha$ - $\alpha$ -Dioxynaphtalin, erhalten aus der sogenannten Armstrong'schen  $\alpha$ - $\alpha$ -Naphthalindisulfosäure, erhitzt man 1 Th.  $\alpha$ - $\alpha$ -Dioxynaphtalin mit 5 Th. bei  $-10^{\circ}$  gesättigter bezw. mit 10 Th. käuflicher Ammoniaklösung im Druckgefäss anfänglich auf 150 bis 180 $^{\circ}$  und schliesslich auf 250 bis 300 $^{\circ}$ . Nach etwa 8 bis 10stündiger Einwirkungsdauer ist das Dioxynaphtalin in das entsprechende Naphtylendiamin übergeführt. Beim Oeffnen

des Druckgefäßes findet sich das Naphtylendiamin zum grössten Theil in feinen Nadeln auskrystallisirt. Das entstandene Naphtylendiamin. sublimirt in weissen Nadeln, welche bei 188 bis 190° schmelzen. Durch Einwirkung von Salpetrigsäure auf dieses Naphtylendiamin erhält man eine Tetrazoverbindung, welche mit Aminen und Phenolen werthvolle Farbstoffe ergibt.

Zur Herstellung einer neuen  $\alpha$ -Naph-toldisulfosäure werden nach Angabe der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin (D. R. P. No. 45776) 20 k Naphtalin unter Umrühren und Kühlung allmählich mit 100 k rauchender Schwefelsäure von 23 Proc. Anhydridgehalt versetzt, wobei das Naphtalin sich nach und nach auflöst. In diese Lösung, welche gut mit Eis ab-

Stellung der Amidogruppen	$\alpha_1 \alpha_2$	$\alpha_1 \alpha_3$	$\alpha_1 \alpha_4$	$\alpha_1 \beta_1$	
Literatur . . . .	Perkin, Ann. 137, 359. Liebermann. Dittler, Ber. 6, 945. Griess, Ber. 15, 2192.	Zinin, Ann. 85, 328. de Aguiar, Ber. 3, 27. Ber. 7, 306. Ladenburg, Ber. 11, 1651. Griess, Ber. 15, 2192.	de Aguiar, Ber. 3, 27. Ber. 7, 306. Atterberg, Ber. 10, 550. Ladenburg, Ber. 11, 1651. Griess, Ber. 15, 2192.	Griess, Ber. 15, 2192. Lawson, Ber. 18, 800 u. 2425. Kereff, Ber. 19, 179. Sellmann und Remy, Ber. 19, 801.	
Darstellungsweise	aus $\alpha$ -Nitronaphtylamin durch Reduction, aus Azoverbindungen des $\alpha$ -Naphtylamins	aus $\alpha$ -Dinitronaphtalin	aus $\beta$ -Dinitronaphtalin.	durch Reduction, aus Azoverbindungen des $\beta$ -Naphtylamins	aus $\alpha_1$ - $\alpha_3$ -Dioxynaphtalin
Krystallform . . .	Blättchen	Nadeln	Nadeln	Blättchen	Nadeln
Schmelzpunkt . .	120°	189,5°	66,5°	95°	189°
Chlorhydrat . . .	Blättchen	Nadeln (?)	—	Blättchen	Blättchen
Sulfat . . . . .	—	Nadeln	—	Blättchen	Nadeln
Verhalten des Chlorhydrats gegen Eisenchlorid	grüne Färbung	blaue Färbung, dann blauer Niederschlag	kastanienbrauner Niederschlag	grüne, dann gelbe Färbung, zuletzt brauner Niederschlag	blaue Färbung, dann Niederschlag
Verhalten gegen Salpetrigsäure	lösliche Tetrazoverbindung	lösliche Tetrazoverbindung	zinnoberrother Niederschlag	—	lösliche Tetrazoverbindung
Verhalten der Azofarbstoffe gegen ungeb. Baumwolle	färben nicht	färben	—	—	färben

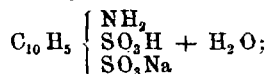
In vorstehender Tabelle sind die Eigenschaften des aus dem  $\alpha_1$ - $\alpha_3$ -Dioxynaphtalin erhaltenen Naphtylendiamins und diejenigen seiner Abkömmlinge mit den Isomeren verglichen. Es ergibt sich daraus, dass das so erzeugte Naphtylendiamin identisch ist mit demjenigen Naphtylendiamin, welches durch Reduction des  $\alpha$ -Dinitronaphtalins entsteht (Zinin, Ann. 52, S. 361). Charakteristisch ist der gleiche Schmelzpunkt, das Verhalten gegen Eisenchlorid, sowie die Töne der Azofarbstoffe, welche Baumwolle direct anfärben.

*Patent-Anspruch.* Verfahren zur Darstellung eines Naphtylendiamins durch Erhitzen des  $\alpha$ - $\alpha$ -Dioxynaphtalins aus der sogenannten Armstrong'schen  $\alpha$ - $\alpha$ -Naphtalindisulfosäure mit Ammoniak oder Ammoniak entbindenden Substanzen auf Temperaturen von 150 bis 300°.

gekühlt sein muss, lässt man sodann unter sorgfältigem Umrühren 14 k starke Salpetersäure (45° B.) einlaufen. Nach Beendigung der Reaction wird das erhaltene Product in 1 cbm Wasser eingetragen und mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Die vom Gyps abfiltrirte Lösung des Kalksalzes der Nitronaphtalindisulfosäuren wird etwas eingedampft, mit Schwefelsäure und Eisen reducirt, dann mit Kalkmilch versetzt und filtrirt. Die im Filtrat befindlichen Kalksalze der Amidonaphtalindisulfosäuren setzt man mit Soda in die Natronsalze um und dampft bis zur Krystallisation ein. Beim Erkalten scheidet sich das neutrale Natronsalz der in Patentschrift No. 40571 erwähnten Amidonaphtalindisulf-

säure aus. Nach dem Abfiltriren desselben versetzt man die Lösung mit überschüssiger Salzsäure, worauf sich das saure Natronsalz der neuen Naphtylamindisulfosäure abscheidet.

Um dasselbe in reinem Zustande herzustellen, wird es in 5 Th. heissem Wasser gelöst und die Lösung der Krystallisation überlassen. Man erhält es beim Erkalten in langen prismatischen Krystallen von der Zusammensetzung



durch Destillation mit Kalk wird es unter Abspaltung von  $\alpha$ -Naphtylamin zerlegt.

Zur Umwandlung der neuen  $\alpha$ -Amidonaphtalindisulfosäure in die entsprechende  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure wird die erstere zunächst in ihre Diazoverbindung übergeführt, welche sich hierbei in schwer löslichen farblosen Nadeln abscheidet. Nach dem Abfiltriren und Abpressen werden diese mit Wasser angeschlämmt und unter Zusatz von etwas Schwefelsäure gekocht. Nachdem die Ueberführung beendet ist, neutralisirt man mit Kalk, filtrirt den Gyps ab und setzt das in Lösung befindliche Kalksalz der neuen Naphtolsulfosäure mit Soda um. Die vom kohlensauren Kalk abfiltrirte Lösung des Natronsalzes wird hierauf zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Natronsalz in langen farblosen Prismen ab, zum Unterschiede von der Schöllkopf'schen  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure, deren Natronsalz in Blättern krystallisirt.

Das letztere enthält 1 Mol. Krystallwasser, während das entsprechende Salz der neuen Säure mit 6 Mol. Wasser krystallisirt. Während ferner die Schöllkopf'sche Naphtoldisulfosäure beim Erwärmen mit Salpetersäure in das schwer lösliche, sich abscheidende Brillantgelb glatt übergeht, wird aus der neuen Säure durch Salpetersäure keine Abscheidung erhalten, sondern die Säure wird mit Leichtigkeit in Oxydationsproducte umgewandelt. Die  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure des Pat. No. 32291, welche wahrscheinlich ein Gemenge von zwei isomeren Verbindungen ist, liefert mit Salpetersäure ein Gemenge von Dinitronaphtol und Dinitronaphtolsulfosäure der Patentschrift No. 10785.

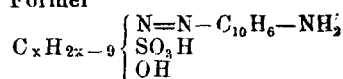
Ferner unterscheidet die neue  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure sich von den isomeren Säuren der Patentschriften No. 32291 und No. 40571 sehr erheblich dadurch, dass sie mit Diazobenzol und Diazonaphtalin Farbstoffe liefert, deren Reactionen von denen der isomeren Farbstoffe abweichend sind. Dieses Verhalten geht aus folgender Tabelle hervor:

mit	Lösung des Farbstoffes der Säure aus $\alpha$ -Naphtol	Lösung des Farbstoffes der Säure der Patentschrift No. 40571	Lösung des Farbstoffes der neuen Säure
Diazobenzol	alkalisch: orange, mit Essigsäure: roth.	alkalisch: roth, mit Essigsäure: gelber.	alkalisch: orange, mit Essigsäure: keine Veränderung.
Diazonaphtalin	alkalisch: roth, mit Essigsäure: braun.	alkalisch: blanroth, mit Essigsäure: gelber.	alkalisch: blauroth, mit Essigsäure: blau-roth.

Die neue Naphtoldisulfosäure ist ferner dadurch gekennzeichnet, dass sich mit Tetrazoverbindung des Diphenyls, Ditolyls, Stilbens u. s. w. Farbstoffe liefert, welche direct Baumwolle im Seifenbade färben.

*Patent-Anspruch:* Verfahren zur Darstellung einer neuen  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure durch Nitriren der aus Naphtalin und Schwefelsäuremonochlorhydrin oder rauchender Schwefelsäure erhaltenen rohen Naphtalindisulfosäure, Reduction der dabei entstehenden beiden isomeren Nitronaphtalindisulfosäuren, Trennung der Amidosäuren durch die Natronsalze und Umwandlung der das leicht lösliche Natronsalz bildenden Säure in die Naphtoldisulfosäure.

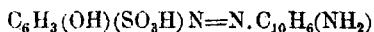
Disazofarbstoffe und Tetrazofarbstoffe. Nach K. Oehler in Offenbach (D. R. P. N. 45994) werden die Diazoverbindungen der Sulfosäuren der Amidophenole und Amidokresole mit  $\alpha$ -Naphtylamin unter Bildung von Disazofarbstoffen von der allgemeinen Formel



vereinigt, diese Farbstoffe, nochmals diazotirt und liefern dann durch Kupplung (Combination) mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtolsulfosäuren die neuen Tetrazofarbstoffe. Sämmtliche Farbstoffe dieser Klasse sollen sich durch grosse Lichtechtheit auszeichnen.

A. Farbstoffe aus Amidophenolsulfosäuren. Zur Darstellung des Farbstoffes aus Amido-p-phenolsulfosäure,  $\alpha$ -Naphtylamin und R-Salz (Patent No. 3229) wird eine mit 7 k Natriumnitrit versetzte wässrige Lösung von 21,5 k amido-p-phenolsulfosanrem Natron bei gewöhnlicher Temperatur langsam in überschüssige Salzsäure eingegossen. Nach vollendeter Bildung der Diazoverbindung gibt man zu der erhaltenen gelblich braunen Flüssigkeit eine Lösung von 20 k salzsaurem  $\alpha$ -Naphtylamin. Die anfangs klare Mischung trübt sich nach

einiger Zeit unter Abscheidung der Farbstoff-säure



Bei gewöhnlicher Temperatur und in stark verdünnter Lösung vollzieht sich die Kupplung langsam und nimmt einige Tage in Anspruch; durch Erwärmen der Reaktionsmasse auf 40 bis 50° wird die Bildung des Zwischenproductes beschleunigt. Sobald eine filtrirte Probe nach einigem Stehen oder bei gelindem Erwärmen keine Ausscheidung mehr liefert, wird der tief dunkelgrün gefärbte krystallinische Niederschlag, welcher sich in Ammoniak mit braunoranger Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, löst, abfiltrirt und mit Wasser, worin er unlöslich ist, ausgewaschen; darauf wird er noch feucht in 10 k (17 proc.) Ammoniak gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 7 k Natriumnitrit und giesst das Ganze in mit Eis auf 0° gehaltene Salzsäure. Die zunächst sich auscheidenden schwärzlichen Flocken des Zwischenproductes verändern mit der langsam fortschreitenden Diazotirung nach und nach ihre Farbe und erscheinen schliesslich rein braun. Sobald dieses geschehen ist, trägt man die Diazoverbindung in eine stets alkalisch gehaltene, mit Eis gekühlte Lösung von 38 k R-Salz ein. Der Farbstoff bildet sich rasch und scheidet sich als schwarzer Niederschlag ab. Er wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Zur Reinigung kann man ihn aus Wasser umlösen. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit blauer Farbe gelöst. Wolle wird durch den Farbstoff je nach der Stärke der Färbung violett bis violettsschwarz gefärbt.

Zur Darstellung der Farbstoffe aus Amido-p-phenolsulfosäure,  $\alpha$ -Naphthylamin und Schäffer'scher  $\beta$ -Naphtholsulfosäure bez.  $\alpha$ -Naphtholsulfosäure. (Es ist unter dieser Bezeichnung die Säure gemeint, welche nach Neville & Winther aus Naphthionsäure entsteht.) Verfäht man genau so, abgesehen davon, dass man schliesslich an Stelle von 38 k R-Salz 28 k Schäffer'sches  $\beta$ -naphtholsulfosaures Natron bez. ebenso viel  $\alpha$ -naphtholsulfosaures Natron verwendet.

Der erste dieser beiden Farbstoffe bildet ein bronzeglänzendes Pulver, welches sich in Wasser mit violetter Farbe löst; in dieser Lösung bewirkt Ammoniak einen Farbumschlag ins Blauviolette. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff grün. Der zweite Farbstoff ist dem ersten in seinen Reactionen sehr ähnlich.

B. Farbstoffe aus Amido-o-kresol-sulfosäuren. Wenn o-Kresol in der Wärme sulfurirt wird, so entsteht nach Hantke (Ber. deutsch. G. 1877 S. 3209) die o-Kre-

sol-p-sulfosäure. Aus dieser Säure kann man mit Hülfe des Kolbe'schen Verfahren der Nitrirung von p-Phenolsulfosäure (Beilstein, 2. Aufl., Bd. 2. S. 540) eine Nitro-o-kresol-p-sulfosäure darstellen, deren Kaliumsalz in dunkel fleischfarbenen, zu Warzen vereinigten, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirt. Reductionsmittel, wie z. B. Eisen und Salzsäure oder Schwefelnatrium, führen die Nitrosulfosäure in eine Amidosulfosäure über, welche aus Wasser, in dem sie in der Kälte schwer löslich ist, in derben Nadeln krystallisirt. Eisenchlorid färbt eine verdünnte wässrige Lösung derselben auf kurze Zeit violettroth.

Zur Darstellung des erforderlichen Zwischenproductes, des Amido-o-kresol-p-sulfosäureazo- $\alpha$ -naphthylamins, verfäht man, wie es im ersten Beispiel für die Gewinnung des Amido-p-phenolsulfosäure-azo- $\alpha$ -naphthylamins angegeben wurde; als Ersatz für 21,5 k amido-p-phenolsulfosaures Natron kommen 23 k amidokresolsulfosaures Natron zur Verwendung. Das Zwischenproduct bildet dunkelgrüne Krystalle, welche sich in Ammoniak mit bräunlich gelbrother, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen.

Zur Diazotirung des Zwischenproductes löst man 36 k desselben in 10 k (10 proc.) Ammoniak und 1000 k Wasser, versetzt die Flüssigkeit mit 7 k Natriumnitrit und giesst das Ganze in mit Eis gekühlte, verdünnte Salzsäure (21 k Salzsäure von 22,5° B. und 500 k Wasser). Nach etwa 4 Stunden hat sich die Diazotirung vollzogen und man kann die Schlussbindung ausführen. Dazu gebraucht man von Schäffer'schem  $\beta$ -naphtholsulfosaurem Natron 28 k, von  $\alpha$ -naphtholsulfosaurem Natron ebenso viel und von R-Salz 38 k.

C. Farbstoffe aus der Amido-p-kresolsulfosäure erhält man in derselben Weise wie bei den Farbstoffen aus o-Kresolsulfosäure, es finden dabei auch ganz dieselben Naphtholsulfosäuren Anwendung.

Die beim Nitriren von p-Kresolsulfosäure entstehende Nitrosulfosäure (wahrscheinlich schon von Armstrong u. Field. Ber. deutsch. G. 6, S. 974, erhalten) liefert ein in Wasser schwer lösliches Kalisalz, welches in glänzenden gelben Nadeln krystallisirt. Die Amido-p-kresolsulfosäure bildet farblose, derbe Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird in verdünnter, wässriger Lösung durch Eisenchlorid schwach grünlich gefärbt.

Ihre Diazoverbindung ist in Wasser leichter löslich als die Säure selbst. Das Zwischenproduct erscheint in Form kleiner, dunkelgrüner Krystalle, welche sich in con-

centrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen; sein Ammoniumsalz krystallisiert in braunen, glänzenden Blättchen. Die Diazoverbindung des Zwischenproductes ist braunroth gefärbt und gibt mit verdünntem Ammoniak eine grünliche Lösung, welche sich nach kurzer Zeit roth färbt.

Die Eigenschaften der in B. und C. aufgeführten Farbstoffe sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

während einer Unterbrechung des Processes oder unter Zusatz der folgenden Azoverbindungen, Azoxyverbindungen und Hydrazoverbindungen: Azoxybenzol, Azobenzol, Hydrazobenzol, p-Oxyazobenzol, p-Dioxyazobenzol (symm.), bei Beginn des Processes, in jedem Falle aber mit oder ohne Zusatz von wasserentziehenden Mitteln.

(45888) Überführung der nach dem durch Patent No. 45887 geschützten Verfahren gewonnenen unlöslichen Farbkörper in wasser- oder alkalilösliche Form durch Behandeln mit Sulfurierungsmitteln.

Eigen- schaften	Farbstoffe aus Amido-o-kresol-p-sulfosäure und			Farbstoffe aus Amido-p-kresol-p-sulfosäure und		
	Schäffer'sche $\beta$ -Naphtholmono- sulfosäure.	R-Salz.	$\alpha$ -Naphtholsulfo- säure von Neville und Winther.	Schäffer'sche $\beta$ -Naphtholmono- sulfosäure.	R-Salz.	$\alpha$ -Naphtholsulfo- säure von Neville und Winther.
Farbe des festen Farbstoffes	Grünlich schwarz mit Metallglanz	Bräunlich violett mit Metallglanz	Bräunlich schwarz mit Metallglanz	Grünlich schwarz mit Metallglanz	Dunkelbraun mit Bronzeglanz	Dunkelgrün mit Metallglanz
Farbe der Lösung des- selben	Rothviolett	Blauviolett	Blauviolett	Blauviolett	Ebenso	Violett
Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Blauviolett	Blau	Rothviolett	Blau	Ebenso	Ebenso
Dieselbe mit Zusatz von Salzsäure	Rothviolett	Blauviolett	Rothviolett	Ausscheidung dunkelviolet- ter Flocken	Ausscheidung violetter Flocken	Violett
Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Dunkelgrün	Ebenso	Ebenso	Dunkelgrün	Ebenso	Ebenso

**Patent-Anspruch:** Verfahren zur Darstellung von neuen Disazofarbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindungen der Amido-p-phenol, der Amido-o-kresol- und Amido-p-kresolsulfosäuren auf  $\alpha$ -Naphthylamin und Verwendung dieser sogenannten Zwischenproducte zur Darstellung von neuen Tetrazofarbstoffen, indem dieselben mit der Schäffer'schen  $\beta$ -Naphtholsulfosäure, mit R-Salz und mit  $\alpha$ -Naphtholsulfosäure combinirt werden.

Schwefelhaltige Farbstoffe. C. Ben-  
nert in Hebrun-on-Tyne. (D.R.P. Nr. 45887,  
45888 und 45889).

**Patent-Ansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen organischen Farbkörpern durch Einwirkung entweder von Schwefeldioxyd oder von schwefliger Säure auf eines der nachfolgenden aromatischen Amine oder Gemische mehrerer derselben: Anilin, p-Amidophenylsulfosäure, m-Nitranilin, m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, o-Amidophenol, p-Amidophenol, m-Amidobenzoesäure,  $\alpha$ -Naphthylamin, Amidoazobenzol, bei höherer Temperatur in geschlossenem Gefäss mit oder ohne Zusatz von wasserentziehenden Mitteln.

2. Bei dem unter 1. angegebenen Verfahren der Zusatz der folgenden Nitroverbindungen: Nitrobenzol, o-Nitrophenol, p-Nitrophenol, m-Nitrobenzoesäure,  $\alpha$ -Nitronaphtalin, bei Beginn oder

(45889) 1. Verfahren zur Darstellung von braunen Farbkörpern durch Einwirkung von Salpetersäure auf die nach Patent No. 45887 erhaltenen und darin als Thiamine bezeichneten Farbkörper.

2. Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen durch Einwirkung von Salpetersäure auf die nach Patent No. 45887 erhaltenen und nach Patent No. 45888 mit Sulfurierungsmitteln behandelten und in letzterem als Thiaminsulfosäuren bezeichneten Farbstoffe.

3. Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen durch Einwirkung von Sulfurierungsmitteln auf die nach Anspruch 1. erhaltenen Farbkörper.

### Stärke, Zucker.

Raffinose in Zuckerrüben. Zur Prüfung der Frage, ob bei der Auswahl der Samenrüben durch Polarisirung eine unverhältnissmässige Anhäufung von Raffinose in der Nachzucht hervorgerufen wird, wurde von A. Herzfeld (Z. Zucker, 1888 S. 1197) der aus 2 bis 3 Rüben hergestellte Rübenbrei mit 96 proc. Alkohol ausgelaut. Die alkoholischen Auszüge wurden mit schwacher Alkalität, welche durch wenig Soda erzielt

wurde, zu Füllmassen eingedampft und diese nach dem Inversionsverfahren auf Raffinose untersucht. Es ergab sich, dass Raffinose in nachweisbaren Mengen in den Füllmassen nicht vorhanden ist, dieselbe also auch bei der Auswahl der Samenrüben durch Alkoholpolarisation in den vorliegenden Fällen keinen Einfluss ausgeübt haben, somit auch nicht unbewusst angehäuft worden sein kann.

Unabhängig davon ist die Frage, ob überhaupt Raffinose bez. andere hochpolarisirende Nichtzucker in den Rüben vorhanden waren; das scheint bis zu einem gewissen Grade der Fall zu sein, denn bei der Untersuchung des durch Pressen gewonnenen, nicht mit Bleiessig geklärten Saftes ergab die Inversionspolarisation grössere Abweichungen von der directen Polarisirung, ob dieselben aber gerade durch die Anwesenheit von Raffinose oder die anderer bekannter Nichtzucker hervorgerufen worden sind, kann zur Zeit leider nicht entschieden werden.

Es wird sich empfehlen, mittels des hier zur Anwendung gekommenen Verfahrens weiterhin Samenrüben und solche Rüben zu prüfen, welche raffinoseverdächtig sind, da das vorliegende Material noch nicht umfangreich genug ist, um diese Frage der Anhäufung der Raffinose in den Samenrüben endgültig zu beantworten; die vorläufige Antwort ist die, dass die Furcht vor solcher Anhäufung durch das jetzige Auswahlverfahren der Samenrüben nach Polarisirung unbegründet ist.

Frische Diffusionsrückstände enthalten nach A. Morgen (J. Landw. 36 Heft 3) den Stickstoff ausschliesslich in Form von Eiweiss, während die gesäuerten Rückstände bis zu 24 Proc. des Gesamtstickstoffes als Nichteiweiss enthalten. Das Alter der Diffusionsrückstände, auch der Säuregehalt ist ohne Einfluss auf den Gehalt an Nichteiweissstoffen; vielleicht hängt derselbe von der Art des Einmietens, dem Luftabschluss u. dgl. ab. Der Säuregehalt der eingemieteten Diffusionsrückstände ist sehr hoch; 20 Proben enthielten zwischen 4,7 und 29 Proc. Säure auf Trockensubstanz berechnet, die frischen Rückstände aber nur 0,8 bis 1,4 Proc. Letztere bilden daher ein werthvolleres Futtermittel als die eingesäuerten. Die Verdaulichkeit des Stickstoffes in Diffusionsrückständen beträgt im Mittel 76 Proc. Durch Trocknen bei mässiger Temperatur oder Einsäuern wird diese Verdaulichkeit nicht vermindert.

Entzuckerung des Scheideschlammes. A. Herzfeld (Z. Zucker. 1888 S. 1231)

untersuchte Scheideschlamm, ausgelaugt und unausgelaugt, welche nach dem Neutralisiren mit Essigsäure 3 und 5,7 Proc. Zucker zeigten. Die Proben wurden in Wasser vertheilt, mit Kohlensäure gesättigt, 1 Stunde mit Dampf gekocht, filtrirt, der Rückstand nochmals mit Wasser tüchtig ausgekocht und die vereinigten Filtrate mit schwacher Alkalität in einem kleinen Vacuum eingedampft. Auf diese Weise wurden aus beiden Schlammproben Füllmassen gewonnen, welche mit folgendem Resultat analysirt wurden.

1. Füllmasse aus unausgelaugtem Schlamm.

Zuckergehalt, polarisirt . . . . .	65,45 Proc.
Zuckergehalt nach Clerget . . . . .	65,45
Wasser . . . . .	15,89
Alkali-Asche . . . . .	3,46
Kalk-Asche . . . . .	3,88
Organischer Nichtzucker . . . . .	11,32
Quotient 77,8	

2. Füllmasse aus ausgelaugtem Schlamm.

Zucker, polarisirt . . . . .	59,85 Proc.
Zuckergehalt nach der Raffinoseformel . . . . .	58,70
Raffinose, berechnet . . . . .	0,60
Wasser . . . . .	13,97
Alkali-Asche . . . . .	3,90
Kalk-Asche . . . . .	5,90
Organischer Nichtzucker . . . . .	16,93
Quotient 69,9	

Diese Zahlen zeigen, dass es gerechtfertigt ist, Schlamm von der vorliegenden Zusammensetzung soweit als irgend möglich auszulaugen, da nennenswerthe Mengen activer Nichtzuckerstoffe darin nicht vorhanden sind. Es geht dieses daraus hervor, dass im ersten Falle die Clerget'sche Formel genau soviel Zucker ergibt, wie die directe Polarisirung; im zweiten Falle berechnet sich zwar nach der Raffinoseformel eine geringe Abweichung gegenüber der directen Polarisirung, die Menge des vorhandenen activen Nichtzuckers mit 0,6 Proc. auf 58,7 Proc. Zucker (also 0,4 auf 100 Zucker) ist jedoch äusserst gering und würde noch niedriger erscheinen, wenn die Resultate, statt unter der willkürlichen Auffassung, dass neben Zucker Raffinose zugegen sei, in der Annahme berechnet wären, dass das noch stärker rechtsdrehende Galactan vorhanden sei.

Es liegt also kein Grund vor, den Zucker aus dem vorliegenden Schlamm nicht soweit als möglich auszulaugen, aus Furcht, fremde, optisch active Stoffe statt Zucker zu gewinnen, im Gegentheil sind die wahren Quotienten der aus dem Schlamm gewonnenen Füllmassen mit 77,8 bez. 69,9 hoch genug, um gegen das Zurückführen der Absässer in die Säfte kein Bedenken aufkommen zu lassen.

Lävulose und Invertzucker. Nach M. Hönig und L. Jesser (Monat. Chem. 1888 S. 562) kann Lävulose sowohl im

wasserfreien als auch im wasserhaltigen Zustande leicht krystallisirt erhalten werden. Der letzteren kommt die Zusammensetzung  $2(C_6H_{12}O_6) + H_2O$  zu.

Das specifische Drehungsvermögen der wasserfreien Lävulose beträgt bei  $20^\circ$  — 113,963 und ändert sich in wässrigen Lösungen sowohl mit der Concentration als auch der Temperatur. Die Abhängigkeit des optischen Ablenkungsvermögens von dem Procentgehalte an Lösungsmittel wird bei  $t = 20^\circ$  durch die Gleichung

$$(a)_D^{20} = -113,9635 + 0,25831 q,$$

jene von der Temperatur durch

$$(a)_D^t = -a + 0,67142 t$$

ausgedrückt.

Das Reduktionsvermögen des Fruchtzuckers gegen alkalische Kupferlösung ist für alle Concentrationen bis zu 1 Proc. bei einer Kochdauer von 2 Minuten kleiner als das der Dextrose, und die reducirte Kupfermenge (y) wird aus der angewendeten Zuckermenge (x) durch die Gleichung

$$y = -5,372 + 1,91856x - 0,0007605x^2$$

gefunden.

Das specifische Gewicht der wasserfreien Lävulose ist bei  $17,5^\circ = 1,6691$ .

Invertzucker besteht aus gleichen Theilen wasserfreier Lävulose und Dextrose.

A. Herzfeld (Z. Zucker 1888 S. 1040) macht Bemerkungen dazu, indem er sich gegen den Vorwurf verwahrt, dass die von ihm früher untersuchte Lävulose nicht rein gewesen sei.

Reaction auf Dextrose. Zum Nachweis der Dextrose verwenden R. Gans und B. Tollens (Inauguraldiss. Göttingen) die Bildung von Zuckersäure. Es wurden 5 g Dextrose mit 30 cc Salpetersäure von 1,15 sp. G. auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme zum dicken Syrup eingedampft. Der Syrup wurde wieder in 20 cc Wasser gelöst und diese Lösung in der Wärme vorsichtig mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, wobei sich die Lösung dunkel färbte. Ein grösserer Überschuss von Alkali ist zu vermeiden, da derselbe nachtheilig wirkt. Sodann setzte man etwas Essigsäure zu, dampfte zum Syrup ab und versetzte mit noch einigen Tropfen Essigsäure. Es schied sich bald darauf das saure zuckersaure Kalium ab. Dasselbe wurde auf poröses Porzellan gebracht, hierauf wieder in wenig Wasser gelöst und nach dem Auskrystallisiren abermals auf poröses Porzellan gebracht und hier mittels eines Verstäubungsapparates mit etwas Wasser übersprüht. Dies wurde so

oft wiederholt, bis das saure zuckersaure Kalium vollkommen frei von Oxalsäure war, welche sich immer bei den Oxydationen bildete.

Um nun die Zuckersäure als solche leicht zu erkennen, wurde das Silbersalz hergestellt, indem man das saure zuckersaure Kalium abermals in Wasser auflöste, mit Ammoniak neutralisirte und eine Höllesteinlösung, welche das  $1\frac{1}{2}$ -fache Gewicht des sauren zuckersauren Kaliums an salpetersauren Silber enthielt, hinzusetzte. Bei tropfenweisem Zusatz erfolgt zuerst kein Niederschlag, da sich anfangs wohl ein lösliches Doppelsalz bildet. Bei weiterem Zusatz fällt jedoch das neutrale zuckersaure Silber,  $Ag_2C_6H_8O_6$ , als ein milchiger bei längerem Umrühren pulverig werdender Niederschlag aus.

Weitere Versuche ergaben, dass Raffinose aus Galactose, Lävulose und Dextrose zusammengesetzt ist.

### Gährungsgewerbe.

Glycerinbestimmung im Wein. Nach L. Weigert (Mith. d. Versuchsstat. Klosterneuburg; vgl. Z. 1888 S. 598) werden 100 cc nichtsüsser Wein durch Verdampfen auf dem Wasserbade in einer geräumigen, nicht flachen, mit stark angebogenem Ausgusschnabel versehenen Porzellanschale bis auf ungefähr 3 bis 5 cc (je nach dem Extractgehalte des Weines) gebracht, erkalten gelassen und sodann mit annähernd 3 bis 5 g fein gepulverten gelöschten Kalkes versetzt. Man verrührt diesen möglichst innig und behandelt diesen Rückstand mit 50 bis 80 cc eines 90- bis 96proc. Weingeistes, indem man die Schale auf ein Wasserbad stellt und den Weingeist einige Minuten kochen lässt. Hierauf giesst man die Lösung durch ein Filter ab, zerreibt mit Hilfe eines Pistilles den in der Schale verbliebenen krümeligen Rückstand, kocht nun nochmals mit 40 bis 50 cc desselben Weingeistes unter stetigem Umrühren auf dem Wasserbade aus und bringt so gut als möglich den ganzen Rückstand auf das Filter. Sodann wäscht man mit kleinen Mengen desselben erhitzten Weingeistes auf dem Filter aus, wozu 50 bis 80 cc in der Regel hinreichen. Das weingeistige Filtrat (welches zweckmässig in einem Kölbchen von 230 bis 250 cc Inhalt und 14 cm Höhe — bei einer Halsweite von 1,8 bis 2 cm Durchmesser aufgefangen wird) verdunstet man im Wasserbade bis zur zähflüssigen Consistenz. (Das Abdestilliren der Hauptmenge des Weingeistes im Wasserbade ist ohne Ein-



fluss auf die Genauigkeit der Bestimmung und daher zulässig.)

Der Rückstand wird mit 10 bis 20 cc absoluten Weingeist aufgenommen, mit 15 bis 30 cc Äther versetzt, bis zur Klärung im verschlossenen Gefässe stehen gelassen und die klar abgossene, erforderlichenfalls filtrirte Flüssigkeit in das zu wägende Glasgefäss gebracht (das am zweckmässigsten wieder jene Form hat, welche oben angegeben wurde, d. i. ein Kölbchen von 230 bis 250 cc Inhalt und 14 cm Höhe — Halslänge 5 bis 6 cm, Durchmesser der Halsöffnung 1,8 bis 2 cm). Der Rückstand und nöthigenfalls das Filter wird mit der aus 1 Vol. absoluten Alkohol und 1,5 Vol. Äther bestehenden Flüssigkeit ein- bis zweimal nachgewaschen.

Die so erhaltene Lösung des Glycerins wird im Wasserbade vom Alkoholäther befreit (auch hier ist ein Abdestilliren der Hauptmenge des Alkoholäthers im Wasserbade nicht ausgeschlossen), bis der Rückstand dickflüssig zu werden beginnt und nun trocknet man im Wassertrockenschrank so lange, bis ein halbstündiges weiteres Trocknen nur einige Milligramme Differenz in der Wägung ergibt; bei Anwendung obiger Kölbchen ist dies meist nach 2½ Stunden der Fall.

Bei Süssweinen (über 5 g Zucker in 100 cc Wein) werden 50 oder 100 cc in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zur Syrupdicke eingedampft, die noch warme Flüssigkeit in einen Kolben gebracht mit Hilfe von etwas erwärmtem 96proc. Alkohol, die in der Schale bleibenden Flüssigkeitsreste noch hinzugefügt und wird so viel Alkohol zugegeben, dass die gesammte Weingeistmenge gegen 100 cc beträgt. Nun erwärmt man am Wasserbade ganz wenig, dass sich die ganze Masse löst, setzt nach dem Abkühlen das 1½fache Vol. Äther zu, schüttelt gehörig und lässt in der Kälte absetzen. Hierauf giesst man die alkoholätherische Lösung ab und wiederholt die Extraction des Glycerins nochmals mit kleineren Mengen Alkohols unter Zusatz der 1½fachen Menge Äthers. Die zu vereinigenden alkoholätherischen Auszüge werden vom Alkoholäther durch Abdestilliren befreit und der Rückstand im Kolben selbst oder in der Porzellanschale unter Zusatz von Kalk wie oben behandelt. Das erhaltene Glycerin ist in diesem Falle stets auf Zucker quantitativ zu prüfen und dieser beziehungsweise in Abzug zu bringen.

Beziehungen zwischen den Angaben eines Volumen- und eines Gewichts-

alkoholometers. Mit der bevorstehenden Einführung des Gewichtsalkoholometers in den steuerlichen Verkehr, wird der Gebrauch von Volumalkoholometern voraussichtlich mehr und mehr zurücktreten. Folgende Tabelle gilt nun nach den Mitth. d. K. Normal-Aichungs-K. 1888. No. 8. nicht die den wahren Volumprocenten entsprechenden wahren Gewichtsprocente, sondern sie gibt nur zu Volumprocenten, welche bei irgend einer Temperatur an einem Volumenalko-

Volumenprocente	Gewichtsprocente	Volumenprocente	Gewichtsprocente
0	0,04	51	43,58
1	0,85	52	44,53
2	1,66	53	45,48
3	2,47	54	46,44
4	3,27	55	47,40
5	4,08	56	48,37
6	4,88	57	49,35
7	5,69	58	50,33
8	6,50	59	51,32
9	7,31		
	0,81	60	52,31
10	8,12	61	53,31
11	8,94	62	54,32
12	9,75	63	55,33
13	10,57	64	56,35
14	11,39	65	57,37
15	12,22	66	58,40
16	13,05	67	59,44
17	13,88	68	60,48
18	14,72	69	61,53
19	15,55		
	0,84	70	62,59
20	16,39	71	63,66
21	17,23	72	64,74
22	18,08	73	65,83
23	18,92	74	66,92
24	19,76	75	68,02
25	20,60	76	69,18
26	21,44	77	70,26
27	22,28	78	71,39
28	23,13	79	72,53
29	23,99		
	0,86	80	73,68
30	24,85	81	74,84
31	25,71	82	76,00
32	26,57	83	77,18
33	27,43	84	78,37
34	28,29	85	79,58
35	29,16	86	80,80
36	30,03	87	82,03
37	30,90	88	83,28
38	31,78	89	84,54
39	32,66		
	0,88	90	85,92
40	33,54	91	87,12
41	34,43	92	88,44
42	35,33	93	89,79
43	36,23	94	91,16
44	37,13	95	92,56
45	38,04	96	93,99
46	38,94	97	95,45
47	39,86	98	96,95
48	40,78	99	98,51
49	41,71		
	0,93	100	100,18
50	42,64		
	0,94		

holometer abgelesen sind, die Gewichtsprocente, wie sie an einem Gewichtsalkoholometer bei gleicher Temperatur abgelesen werden würden; d. h. also, die den scheinbaren Volumenprocenten bei gleicher Temperatur entsprechenden scheinbaren Gewichtsprocente.

Zum Gebrauch der Tafel wird Folgendes bemerkt.

Ist die Ablesung des Volumenalkoholometers in ganzen Procenten geschehen, so geht man mit dieser Ablesung in die Spalte „Volumenprocente“ ein und entnimmt der Spalte „Gewichtsprocente“ die auf gleicher Zeile stehende Zahl. Demgemäss ergeben sich z. B. für die Ablesung 74 Volumenprocente . . . . 66,92 Gewichtsprocente.

Hat die Ablesung des Volumenalkoholometers ganze Procente und Bruchtheile eines Procents ergeben, so wird zu der den ganzen Procenten zugehörigen, der Tafel entnommenen Zahl Gewichtsprocente noch das Product aus dem abgelesenen Bruchtheil des Procents und derjenigen Differenz hinzugefügt, welche in der Spalte „Gewichtsprocente“ zwischen der entnommenen Zahl und der ihr nächstfolgenden besteht. Diese Differenzen sind zur Erleichterung der Rechnung in der Spalte „Gewichtsprocente“ zwischen den Zeilen in kleineren Ziffern beigesetzt.

Es sei z. B. die Ablesung am Volumenalkoholometer  $76\frac{1}{4}$  Procent. Nun gehören zu 76 Volumenprocenten 69,13 Gewichtsproc.

Die Differenz dieser	
Procentangabe	69,13
und der nächstfolgenden	
beträgt	70,26
der Bruchtheil an Volumenprocenten beträgt $\frac{1}{4}$ ,	1,13;
beide Zahlen multiplicirt	
geben	0,28
Die Summe	69,41

bezeichnet die Gewichtsprocente, welche zu der Ablesung  $76\frac{1}{4}$  Volumenprocente gehören.

Zur Ermittlung der wahren Stärke nach Gewichtsprocenten aus den so gefundenen Gewichtsprocenten scheinbarer Stärke dienen die alkoholometrischen Tafeln in der Ausgabe für Gewichtsalkoholometer. Bevor man aber in diese Tafeln eingeht, hat man dem Umstande Rechnung zu tragen, dass die Volumenalkoholometer Thermometer nach Graden der achtzigtheiligen Skale (Réaumur) haben, während die godachten Tafeln nach Graden der hunderttheiligen Skale (Celsius) angeordnet sind. Hat man daher an dem Thermometer des Volumenalkoholometers die Wärmegrade abgelesen, so muss man diese Grade zunächst in Grade der hunderttheiligen Skale umrechnen; eine solche Umrechnung geschieht am einfachsten, indem man die abgelesene Zahl um den vierten Theil ihres Betrages erhöht. Erst mit der so gefundenen Temperatur geht man in die vorgedachte Tafel nach den allgemeinen Regeln ein.

Es bedarf kaum der Hervorhebung, dass die Ableitung der Stärke nach Gewichtsprocenten aus Ablesungen eines Volumenalkoholometers wegen der nöthigen Umrechnungen nicht immer die Genauigkeit sichert, welche die unmittelbare Be-

nutzung eines Gewichtsalkoholometers zu gewähren vermag. Die Verwendung von Volumenalkoholometern zu dem hier bezeichneten Zweck wird daher immer nur für ausnahmsweise Bedürfnissfälle in Frage kommen können.

## Nahrungsmittel.

Die Haltbarkeit von Milchproben, welche zu späterer Untersuchung längere Zeit aufzubewahren sind, erreicht H. D. Richmond (Anal. 1889 S. 2) durch Zusatz von 0,5 Proc. Fluorwasserstoffsäure (gewöhnliches Handelsproduct). Wenn auch das Casein im Augenblicke der Mischung gefällt wird, so genügt einiges Schütteln, um sofort wieder eine gute Emulsion herzustellen.

Die analytischen Belege zeigen nur geringe Abweichungen in den Resultaten mit frischer und durch Fluorwasserstoff haltbar gemachter Milch, welche 32 bis 347 Tage gestanden. Es ist zu beachten, dass die Milch frisch sein muss. Hat bereits eine Zersetzung begonnen, so wird dieselbe durch Fluorwasserstoff nicht aufgehalten.

B.

Bestimmung des Fettes in Milch. Wenn nach F. G. Short (J. Anal. 1888 S. 371) Mischung von Milch und starkem Alkali eine Zeit lang auf  $100^{\circ}$  erhitzt wird, so wird das Fett verseift und das Casein löslich gemacht. Nach zweistündigem Erhitzen hat das Gemisch eine braune Farbe angenommen. Auf Zusatz von Säure werden die Fettsäuren abgeschieden und steigen nach oben, während Casein u. dgl. Stoffe erst gefällt und dann gelöst werden. Die unlöslichen Fettsäuren können direct gemessen werden und beträgt ihre Menge annähernd 87 Proc. des Gesamtfettes der Milch.

B.

## Fettindustrie, Leder u. dgl.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von mit Seifen verdickten Ölen führt W. F. K. Stock (Anal. 1889 S. \*2) auf folgende Weise aus: Nachdem ein Wenig der zu untersuchenden Probe an der Quecksilberkugel eines Thermometers befestigt ist, wird dieses in ein enges Proberöhrchen, dessen innerer Durchmesser nicht über 4 mm grösser als der des Thermometers ist, befestigt. Dieses engere Rohr wird dann in ein weiteres befestigt und das Ganze in ein mit klarem Schmelzöl gefülltes Becherglas eingesenkt. Dieses steht auf einer Eisenplatte und kann durch einen Brenner erhitzt werden. Sobald die an der Quecksilberkugel befindliche Probe in Form eines klaren

Tropfens daran hängt, liest man den Stand der Quecksilbersäule als Schmelzpunkt ab.

B.

Seifenriegelhobelmaschine beschreibt A. Krull (Seifenf. 1888 S. \*610).

Antiseptik in der Gerberei. W. Eitner (Gerber 1888 S. 232 u. 279) empfiehlt die Verwendung antiseptischer Stoffe in der Gerberei, denn:

1. Sobald die in Gährung befindliche Haut mit Tannin in Berührung kommt, verwandelt sich dieses in Gallussäure, welche selbst wieder zerstört wird. Diese Vernichtung des Tannins kann auch sofort, ohne das Zwischenproduct der Gallussäure, die nicht in der Gerberei nutzbar ist, zu bilden, eintreten.

2. Jede frische Haut, welche mit Tannin zusammengebracht wird, ruft dessen Gährung und in Folge dessen Vernichtung hervor.

3. Jede Haut, welche gährt, verliert von ihrer Leimsubstanz, indem diese durch die Bacterien flüssig gemacht wird und die Fähigkeit, mit Tannin zu coaguliren, verliert.

4. Reines Tannin zersetzt sich von selbst unter dem Einfluss von Mikroorganismen, ohne dass eine gährungsfähige Substanz anwesend zu sein braucht; es zerfällt am häufigsten in Gallus-, Butter- und Ellagsäure.

5. Sobald eine Haut mit Quecksilberjodid behandelt wird, werden die Gährungskeime, welche sie enthält, getödtet; alle ihre Bestandtheile bleiben unversehrt und sie bringt auch keine Fermente in die Gerbstoffbäder hinein.

6. Werden die Gerbstoffbäder mit Quecksilberjodid versetzt, bleibt deren Gehalt unverändert; in den Extracten bleiben auch die anderen aufnahmefähigen Stoffe, Phosphate, Chloride, Gummi unverändert. Wo kein Antisepticum vorhanden ist, geht immer Gährung vor sich, welche thierische Stoffe und Tannin zerstört. Wo aber dies Antisepticum da ist, kann nie Gährung stattfinden, folglich auch kein Verlust an thierischem Stoffe oder Tannin.

7. Die anzuwendende Menge des Antiseptiums ist wechselnd, je nachdem gährungsfähige Stoffe vorhanden sind; die antiseptische Eigenschaft kann übrigens durch Zusatz einer Säure vervielfacht werden.

8. Es ist zu vermuthen, dass bei Gegenwart des Antiseptiums gegerbtes Leder ebenfalls vor jenen Unfällen, die auf gewöhnliche Weise gegerbtes Leder treffen, geschützt ist.

Nach neueren Versuchen von B. Collin und Benoist (Halle aux cuirs 1888; Gerber 1888 S. 267) ist die bisher für die Gerbung als unerlässlich gehaltene Gährung nicht nur unnütz, sondern schädlich, denn sie schwächt das Tanninbad und verursacht einen Verlust an Gelatine. Die Haut kann normal schwellen in neutralem Bade, wenn der K. k. sei es auf mechanischem Wege, sei es mittels einer geeigneten Mineralsäure

— wenn man Zeit und Arbeit sparen will — ausgeschieden ist. Die Säuren, welche sich auf Kosten des Tannins und der Gelatine bilden, sind also nutzlos. In der heutigen Industrie bewirkt die Säure der Brühen das Entkälken, eine Säure, welche von der Gährung des Tannins herrührt, welches sich in Milchsäure und Buttersäure verwandelt. Daher Schwellung durch die Berührung mit sauren Brühen und künstliche Ausdehnung der Zellen durch die Gährung, bald gefolgt von nicht wieder ausgleichender Schwächung. Das Tannin kann vollständig und schneller verwendet werden, wenn die Entstehung von Gallussäure vermieden wird, welche, weit davon entfernt, gerbende Eigenschaften zu besitzen, sich mehr oder weniger der Verbindung des Tannins und der Gelatine entgegensetzt.

### Dünger, Abfall.

Knochenmehl. E. Heiden und G. Kühn (Landw. Vers. 35 S. 437) unterscheiden folgende Arten Knochenmehle:

1. Rohes, gestampftes Knochenmehl (aus rohen oder ausgekochten Knochen).
2. Gedämpfte Knochenmehle (aus gedämpften Knochen oder Knochentheilen),
  - a) wenig (entleimte mit 6,5 Proc. Abtrennbarem),
  - b) stark entleimte,
  - c) entleimte mit stickstoffhaltigen Zusätzen.
3. Entfettete Knochenmehle,
  - a) entfettete, unentleimte Knochenmehle (aus entfetteten ganzen Knochen),
  - b) entfettete Knochenmehle (mit bis 8 Proc. Abtrennbarem),
  - c) entfettete Knochenmehle mit stickstoffhaltigen Zusätzen.
4. Gemachte Knochenmehle.

In den Begründungen dieser Eintheilung wird hervorgehoben, als reines Knochenmehl sei nur das Mehl zu bezeichnen, welches aus fabrikmässig gereinigten Knochen oder Theilen derselben ohne jede anderweitigen Zusätze und nur unter Entnahme von Fett und Leim hergestellt ist.

Somit sind die käuflichen Knochenmehle einzutheilen in:

1. Gestampfte, rohe Knochenmehle, hergestellt durch Stampfen roher, bez. gekochter Knochen; dieses Knochenmehl wird nur in verhältnissmässig geringen Mengen hergestellt.

2. Gedämpfte Knochenmehle. Diese Knochenmehle sollen ihrer Bezeichnung nach aus Knochen oder Knochentheilen dargestellt sein, denen mehr oder weniger Fett und Leim, letzteres durch Behandlung mit gespannten Wasserdämpfen, entzogen ist. Hier nach sollten nur zwei Sorten vorkommen,

und zwar a) wenig entleimte, b) stärker entleimte. Im Handel kommen aber vor:

a) wenig entleimte Knochenmehle mit 3 bis 3,5 Proc. Stickstoff und 22 bis 24 Proc. Phosphorsäure; leider ist die Menge dieser unter den Knochenmehlen, welche als gedämpft bezeichnet werden, die geringere;

b) stark entleimte oder kurz entleimte Knochenmehle mit 1,5 bis 2 Proc. Stickstoff und 27 bis 30 Proc. Phosphorsäure. Diese Knochenmehle sind durchaus empfehlenswerthe Fabrikate für alle die Felder, denen man durch die Düngung vor allem Phosphorsäure zuführen will. Die Phosphorsäure in denselben ist durch das starke Dämpfen fast zur Hälfte citratlöslich.

c) scheinbar wenig entleimte Knochenmehle mit einem garantirten Gehalte von 3,5 Proc. Stickstoff und 21 bis 22 Proc. Phosphorsäure. Von diesen Knochenmehlen ist ein grosser Theil keineswegs nur durch Zerkleinerung wenig entleimter Knochen oder Knochentheile, sondern in der Art hergestellt, dass zu aus stark entleimtem Knochenmaterial dargestelltem Mehl einerseits Zusätze von Horn-, Blut-, Ledermehl-, Leimkalk u. dgl., andererseits ausser diesen zuweilen noch Zusätze von Gips, Austernschalenmehl, Sand u. s. w. gemacht sind. Diese Mehle verdienen den Namen „Knochenmehl“, worunter der Landwirth stets nur aus Knochen oder Knochentheilen hergestelltes Mehl versteht, nicht mehr, noch viel weniger aber die Bezeichnung „reines Knochenmehl“, unter welcher sie noch recht oft im Handel vorkommen. Dieselben können richtig nur als Knochenmehl mit Zusätzen bezeichnet werden, wobei die Natur der Zusätze anzugeben ist, also z. B. „Knochenmehl mit stickstoffhaltigen Zusätzen“ u. dgl. Dass diese Knochenmehle den Werth von wirklich reinem Knochenmehl nicht haben, bedarf hier des Nachweises nicht.

3. Entfettete, unentleimte Knochenmehle werden aus durch Benzin oder ähnlich wirkenden Mitteln entfetteten ganzen Knochen dargestellt und enthalten an Stickstoff 4,5 Proc. und an Phosphorsäure 22 Proc. Es sind dies zur Zeit die am meisten empfehlenswerthen Knochenmehle.

4. Rohe Knochenmehle. Unter diesem Namen kommen zur Zeit im Handel auch die auf folgende Weise gewonnenen Knochenmehle vor. Die Knochen dienen zunächst zur Knochenschrot-Fabrikation, die Rückstände hiervon werden mit Benzin (u. dgl.) entfettet, die entfettete Masse wird zerkleinert und als rohes Knochenmehl verkauft. Dass diesen Mehlen die unrichtige Bezeichnung „roh“ beigelegt wird, hat seinen Grund darin, dass die Landwirthe, nachdem sie mit den

sogenannten gedämpften Mehlen vielfach schlechte Erfahrungen gemacht haben, wieder rohes Mehl anwenden wollen, in dem Glauben, unter dieser Bezeichnung wirklich rohes Mehl, wie früher, zu erhalten. Den Namen rohes Knochenmehl kann das so dargestellte Mehl aber nicht führen, da es aus stark entfetteter Knochenmasse dargestellt ist und ihm daher das Hauptmerkmal des wirklich rohen Mehles fehlt.

Zur Unterscheidung des Knochenmehles von andern beigemischten Stoffen, Hornmehl, Blutmehl u. dgl. dient das Chloroform, auf welchem letztere Stoffe schwimmen. Reines Knochenmehl soll nur 5, höchstens aber 6,5 Proc. durch Chloroform abscheidbare Stoffe enthalten. Die bisher im Handel als rohe vorkommenden Knochenmehle, thatsächlich aber entfetteten sollen höchstens bis 8 Proc. Abtrennbares enthalten.

Phosphorsäurebestimmung. G. Linnossier (Bull. chim. 50 S. 353) säuert die Lösung eines Phosphates mit Salpetersäure, welche weder Chlor noch Schwefelsäure enthalten darf, an, erhitzt in einer Porzellanschale beinahe zum Sieden und fällt die Phosphorsäure mit überschüssigem Wismuthnitrat. Das Wismuthphosphat setzt sich sehr rasch ab; man giesst durch ein Filter, auf welches man nur möglichst wenig vom Niederschlag gelangen lässt, und wäscht diesen selbst durch Decantiren völlig aus. Das Filter übergiesst man mit Schwefelwasserstoffwasser, ebenso erwärmt man damit wiederholt den Niederschlag in der Schale und giesst durch das nämliche Filter, auf dem schliesslich alles entstandene Schwefelwismuth gesammelt und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen wird. Aus dem Filtrat wird durch Kochen der Schwefelwasserstoff vertrieben, und darin unmittelbar die Phosphorsäure mittels Zehntelnormal-Natronlauge titirt. Dazu ist jedoch ein geeigneter Indicator zu wählen, wie Orange III von Poirrier. Dessen Farbenänderung ist jedoch in verdünnten Lösungen nicht scharf zu erkennen, so dass man sich beim Titriren zweckmässig eine Musterflüssigkeit hinstellt, welche die zu erreichende Färbung angibt. Phenolphthalein eignet sich nicht. Das Verfahren soll sehr genaue Ergebnisse liefern.

Um gewöhnliche Phosphate in sogenannte Thermophosphate zu verwandeln, werden dieselben nach L. R. Bazin (Engl. Pat. 1887 No. 15 237) in Retorten auf 1300 bis 1500° erhitzt. Durch diese Behandlung sollen die Phosphate auch ohne Säurezusätze für die Pflanzen leicht assimilirbar werden.

# Neue Bücher.

R. Nietzki: Chemie der organischen Farbstoffe. (Berlin, Julius Springer). Preis geb. 7 M.

Vorliegendes Buch ist im Wesentlichen eine Erweiterung der vor fast 3 Jahren von dem. Verf. für Ladenburg's Handwörterbuch geschriebenen Abhandlung. Für Jeden, welcher einen raschen Überblick über die Chemie der Farbstoffe haben will, ohne sich eingehend mit der technischen Herstellung zu befassen, ist dieses Buch bestens zu empfehlen.

F.

J. Bolz: Die Pyrometer.

Man ist wohl mit Recht gewöhnt, in jedem neuen Buche mindestens einen neuen Gedanken oder einige neue Thatsachen seitens des Verf. ausgesprochen bez. eine selbstständige kritische Behandlung bereits bekannter Gegenstände zu finden. Nichts von dem hält Bolz für nothwendig. Er begnügt sich damit durch ein ebenso anmaassendes, nie unzutreffendes Vorwort und eine ebenso eigenthümliche Schlussbetrachtung seinen Gedankenreichtum zu erschöpfen. Einleitung und Anfangsbetrachtung entnimmt Bolz Wort für Wort einem Aufsatz des Unterz. in der Rigaschen Ind. Zeit. (1885 No. 14 u. 15) ohne Quellenangabe. Das Gleiche geschieht S. 38 bis 41, 51 bis 54 und 57 bis 65. Also ist  $\frac{1}{3}$  des ganzen Werkes einfaches Plagiat.

J. Spohr.

Zu obiger Einsendung sei noch bemerkt, dass das Buch von Bolz auch nicht annähernd vollständig ist. (Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe.) Es ist schwer begreiflich aus welchen Gründen diese Schrift „preisgekrönt“ ist.

F.

L. Mann: Der Feuerstoff. (Berlin, H. Steinitz) Preis 2 M.

Der „Feuerstoff“ ist eine verworrene Neuauflage des „Phlogistons“. An den Verf. dieser sonderbaren Schrift sind die Fortschritte, welche die Chemie seit 100 Jahren gemacht hat, spurlos vorübergegangen.

F.

C. F. Rammelsberg: Chemische Abhandlungen 1838—1888 (Berlin, C. Habel). Preis 10 M.

Th. Weyl: Die Theerfarben mit bes. Rücksicht auf Schädlichkeit und Gesetzgebung. 1. Liefer. (Berlin, A. Hirschwald.) 80 S. Preis 2,60 M.

G. Kraus: Grundlinien zu einer Physiologie des Gerbstoffes. (Leipzig, W. Engelmann.) 131 S. Preis 3 M.

A. Fock: Einleitung in die chemische Krystallographie. (Leipzig, W. Engelmann.) 126 S. Preis 3 M.

A. W. Hofmann: Aus Justus Liebig's und Friedrich Wöhler's Briefwechsel in den Jahren 1829—1873 (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn). 2 Bd. Preis 16 M.

A. Wigand: Das Protoplasma als Fermentorganismus. Nach dem Tode des Verfassers vollendet und herausgegeben von E. Dennert (Marburg, N. G. Elwert). 294 S. Preis 7 M.

O. Lehmann: Molecularphysik mit besonderer Berücksichtigung mikroskopischer Untersuchungen und Anleitung zu solchen, sowie einen Anhang über mikroskopische Analyse. 1. Bd. (Leipzig, W. Engelmann.) 852 S. Preis 22 M.

## Verschiedenes.

Den Schwefelkiesbergbau bei Meggen an der Lenne bespricht M. Braubach (Z. Bergh. 1888 S. 215). Die Förderung dieser und der Schwelmer Gruben im Vergleich zur Gesamtschwefelkiesförderung Deutschlands zeigt folgende Tabelle:

Jahr	Meggen t	Schwelm t	Deutschland	
			Menge t	Werth Mark
1853	594	147	—	—
1854	1474	21	—	—
1855	1906	330	—	—
1856	2281	—	—	—
1857	5312	—	—	—
1858	6776	—	—	—
1859	6595	—	—	—
1860	9892	—	26888	240210
1861	13776	1160	31539	321402
1862	14850	942	27036	258112
1863	28696	311	39613	348387
1864	29115	28	37357	343980
1865	33993	326	40226	354267
1866	50876	—	58214	974622
1867	71835	218	79612	1373445
1868	90100	—	97930	1704687
1869	64789	3000	77777	1075944
1870	92043	700	102742	1218267
1871	110432	1383	122401	1434249
1872	143476	1840	152916	1882719
1873	123002	8285	131712	2835720
1874	120209	7300	131619	2482932
1875	110587	8785	126443	2612431
1876	88186	13249	113703	2145833
1877	61197	25579	107661	1610814
1878	59920	26495	101089	1309653
1879	60241	28460	100509	1095833
1880	62301	37760	112238	1164151
1881	76418	34915	125057	1279366
1882	111159	29790	158418	1805622
1883	109863	26890	149520	1360284
1884	109585	30325	150130	1301241
1885	84970	18726	116212	959130
1886	81285	14400	113655	899181

**Ausstellung für Verhinderung von Infectionen in der Brauerei mit Berücksichtigung der Hefereinzzucht und Ersetzung des Kühlschiffes.**

1. Der Zweck der Ausstellung besteht in der Vorführung von Apparaten zur Verhütung der Infection in der Brauerei.

2. Die Ausstellung findet zur Zeit der Generalversammlung des Vereins „Versuchs- und Lehr-Anstalt für Brauerei in Berlin“, der Genossenschafts-Versammlung der Brauerei- und Mälzerei-Berufsgenossenschaft und der „Deutschen Allgemeinen Ausstellung für Unfallverhütung, Berlin 1889“ statt.

Die Ausstellung wird eröffnet am Sonnabend, den 15. Juni 1889 und währt bis Sonntag, den 23. Juni einschl.

3. Die Ausstellung findet im Wintergarten des Central-Hotels zu Berlin statt.

Das Bureau befindet sich bis zum Montag, den 10. Juni 1889 einschl. im Hause des Vereins „Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin“ Berlin N., Invalidenstrasse 42.

Vom Dienstag, den 11. Juni an befindet sich das Bureau im Ausstellungslokal selbst.

4. Jeder Aussteller erhält für seine Firma sowie für seinen Vertreter je eine Freikarte.

5. Zur Ausstellung werden zugelassen:

I. Sämtliche Apparate, welche eine Infection im Brauereibetrieb in den verschiedenen Fabricationsstadien verhindern sollen (z. B. Kühl- und Lüftungsapparate, Staubfänger, staubfreie Putzmaschinen, Gerstenwaschmaschinen, Vormaischer, Wasserfilter, Wasserbehälter, Luftfilter, Ventilatoren u. dgl.). Jedoch werden, da die Räumlichkeiten beschränkt sind, diejenigen Vorrichtungen zunächst berücksichtigt werden, welche das Kühlschiff ersetzen und zwar in Bezug auf

a) Kühlung,

b) Klärung,

c) Lüftung.

II. Ferner solche Apparate, welche zur Reingung und Reinerhaltung der Hefe dienen, als: Hefewaschvorrichtungen und Hefereinzzuchtapparate.

#### Vorläufige Übersicht über die Ergebnisse der Rübenzuckerfabrikation in dem Betriebsjahre 1888/89.

Hiernach wurden bis Ende November 1888 versteuert . . . . .	hk	54 192 753,
Die muthmasslich noch zur Verarbeitung kommende Rübenmenge beträgt . . . . .		24 569 840,
mitlin Gesamtmenge des gegenwärtigen Betriebsjahres . . . . .		78 762 593.

Die bis Ende November dieses Jahres gewonnene Füllmasse betrug 7 989 167 hk oder 14,74 Proc.

Verglichen mit den drei vorhergegangenen Betriebsjahren betrug

	die Rübenmenge	die Füllmasse	die wirkliche Ausbeute
	nach der Schätzung	in Wirklichkeit	bis Ende November im ganzen Jahre des ganzen Jahres
1887/88	69 753 674	69 639 606	15,62 — 12,91
1886/87	81 721 701	83 066 712	14,68 15,00 11,87
1885/86	70 728 314	70 703 168	14,02 14,51 11,48

Das Verhältniss der Ausbeute zu der bis Ende November gewonnenen Füllmasse stellt sich hiernach für

1887/88 auf . . . . .	82,65 Proc.
1886/87 auf . . . . .	80,86 —
1885/86 auf . . . . .	81,53 —

Das ist im dreijährigen Durchschnitt . . . 81,68 Proc.

Für das laufende Betriebsjahr wird man jedoch bei dem starken Rückgang der Ausbeute nur etwa 80 Proc. in Anwendung bringen dürfen, was bei der auf 78 762 593 hk geschätzten Verarbeitung und einer Füllmasse von 14,74 Proc. bis Ende November an Zucker ergeben würde . . . 9 287 685 hk

Hierzu der von Melasseentzuckerfabriken und Raffinerien gewonnene Zucker bei einer mit 1 300 000 hk angenommenen Menge entzuckerter Melasse und einer Ausbeute von 36 Proc. mit . . . 468 000 —

stellt sich die Gesamtzuckergewinnung für das Betriebsjahr 1888/89 auf . . . 9 755 685 hk

wohingegen dieselbe für das Betriebsjahr 1887/88 sich belief auf . . . 10 156 800 —

### Angelegenheiten der Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie.

Zu Mitgliedern werden vorgeschlagen:

Edmund Jensch, Chemiker, Beuthener Hütte bei Morgenroth, O.-Schl. (durch F. Fischer).

Dr. Fritz Regelsberger, Betriebschemiker, Niederschönweide bei Berlin (durch F. Fischer).

Der Vorstand  
v. Marx.