

von uns ganz unabhängig mehrmals mit reinem Natriumcarbonat, dann auch gewichtsanalytisch durch Fällung mit Silbernitrat bestimmt, alles natürlich mit peinlichster Sorgfalt. Wir glauben, dass diese Säure auf $\pm 0,02$ Proc. des Gesamtgehaltes richtig bestimmt ist, während man bei gewöhnlicher, sonst auch als genügend sorgfältig angesehener Arbeit nicht leicht auf grössere Sicherheit als $\pm 0,1$ Proc., d. h. einem Tausendstel des Gehaltes, kommt. Ähnlich genau war natürlich das Kali gestellt.

Trotz aller Vorsichtsmassregeln kamen bei den höchsten Concentrationen Abweichungen der einzelnen Bestimmungen bis zu $\frac{1}{4}$ Proc. vor, und musste eine Anzahl der zuerst gefundenen Werthe, weil augenscheinlich ausserhalb der richtigen Curve stehend (und zwar sämmtlich etwas zu niedrig), ganz verworfen und durch neue Bestimmungen ersetzt werden. Die Schwierigkeit dieser anscheinend so einfachen Arbeit ist wirklich grösser, als man es denken sollte, und ist bei den höheren Concentrationen die Genauigkeit kaum höher als $\pm 0,12$ Proc., bei den niedrigeren auf $\pm 0,05$ Proc. anzuschlagen.

Tabelle der specifischen Gewichte von Ammoniaklösungen bei 15° nach Lunge und Wiernik.

Spec. Gew. bei 15°	Proc. NH ₃	Ein Liter enthält NH ₃ bei 15°	Correction des spec. Gew. für + 1°	Spec. Gew. bei 15°	Proc. NH ₃	Ein Liter enthält NH ₃ bei 15°	Correction des spec. Gew. für + 1°
1,000	0,00	0,0	0,00018	0,940	15,63	146,9	0,00039
0,998	0,45	4,5	0,00018	0,938	16,22	152,1	0,00040
0,996	0,91	9,1	0,00019	0,936	16,82	157,4	0,00041
0,994	1,37	13,6	0,00019	0,934	17,42	162,7	0,00041
0,992	1,84	18,2	0,00020	0,932	18,03	168,1	0,00042
0,990	2,31	22,9	0,00020	0,930	18,64	173,4	0,00042
0,988	2,80	27,7	0,00021	0,928	19,25	178,6	0,00043
0,986	3,30	32,5	0,00021	0,926	19,87	184,2	0,00044
0,984	3,80	37,4	0,00022	0,924	20,49	189,3	0,00045
0,982	4,30	42,2	0,00022	0,922	21,12	194,7	0,00046
0,980	4,80	47,0	0,00023	0,920	21,75	200,1	0,00047
0,978	5,30	51,8	0,00023	0,918	22,39	205,6	0,00048
0,976	5,80	56,6	0,00024	0,916	23,03	210,9	0,00049
0,974	6,30	61,4	0,00024	0,914	23,68	216,3	0,00050
0,972	6,80	66,1	0,00025	0,912	24,33	221,9	0,00051
0,970	7,31	70,9	0,00025	0,910	24,99	227,4	0,00052
0,968	7,82	75,7	0,00026	0,908	25,65	232,9	0,00053
0,966	8,33	80,5	0,00026	0,906	26,31	238,3	0,00054
0,964	8,84	85,2	0,00027	0,904	26,98	243,9	0,00055
0,962	9,35	89,9	0,00028	0,902	27,65	249,4	0,00056
0,960	9,91	95,1	0,00029	0,900	28,33	255,0	0,00057
0,958	10,47	100,3	0,00030	0,898	29,01	260,5	0,00058
0,956	11,03	105,4	0,00031	0,896	29,69	266,0	0,00059
0,954	11,60	110,7	0,00032	0,894	30,37	271,5	0,00060
0,952	12,17	115,9	0,00033	0,892	31,05	277,0	0,00060
0,950	12,74	121,0	0,00034	0,890	31,75	282,6	0,00061
0,948	13,31	126,2	0,00035	0,888	32,50	288,6	0,00062
0,946	13,88	131,3	0,00036	0,886	33,25	294,6	0,00063
0,944	14,46	136,5	0,00037	0,884	34,10	301,4	0,00064
0,942	15,04	141,7	0,00038	0,882	34,95	308,3	0,00065

Wir geben dennoch die zweite Decimale der Procente, wie sie durch graphische Interpolation aus unseren 24 Versuchsreihen sich ergeben haben.

Zum Gebrauche der vorstehenden Tabelle haben wir nur noch hinzuzufügen, dass man die mit einem genauen Thermometer gefundenen Temperaturen durch die in der letzten Spalte stehenden Correctionsziffern, welche die hinzuzufügende oder abzuziehende Zahl direct angeben, auf 15° bringen muss, dass aber die Beobachtungstemperatur nicht erheblich unter oder über 15° sein darf, weil sonst die Ausdehnungscoefficienten vermuthlich andere sein werden. Hat man also z. B. bei 13° das spec. Gew. = 0,900 gefunden, so muss man für 15° dasselbe um $2 \times 0,00057$, also um 0,001 niedriger ansetzen, also = 0,899, wodurch der Gehalt um $\frac{1}{3}$ Proc. höher herauskommt.

Brennstoffe, Feuerungen.

Zersetzung der Fette beim Erhitzen unter Druck. Nach C. Engler (Ber. deutsch. G. 1889 S. 592) wurden Fischthran und Ölsäure einmal unter gewöhnlichem Druck, das anderemal unter Überdruck aus Glasröhren der Destillation unterworfen, die dabei entstehenden Gase aufgefangen und untersucht. Fischthran vom Menkaden-Fisch ergab:

	bei Destillation unter gewöhnlichem Atmosphärendruck (Mittel aus 4 Analysen)	bei Destillation unter Überdruck (Mittel aus 5 Analysen)
Sumpfgas	25,2	38,3 Vol.-Proc.
Olefine	11,4	7,8 - -
Kohlensäure	26,7	17,4 - -
Kohlenoxyd	34,9	34,5 - -
Unexplodirbarer Rest .	1,8	2,0 - -

Ölsäure:

	bei gewöhnlichem Atmosphärendruck (Mittel aus 5 Analysen)	bei Überdruck (Mittel aus 4 Analysen)
Sumpfgas	9,3	43,6 Vol.-Proc.
Olefine	12,5	2,9 - -
Kohlensäure	37,2	26,0 - -
Kohlenoxyd	38,6	25,5 - -
Unexplodirbarer Rest .	2,4	2,0 - -

Somit liefert die Destillation unter Überdruck stets verhältnissmässig grössere Mengen Sumpfgas, dagegen geringere Mengen Kohlensäure. Ist gegenüber der Thatsache, dass in vielen natürlichen Erdölgasen Kohlenoxyd nachgewiesen worden ist, das Auftreten dieses Gases als Zersetzungsproduct der Fettstoffe nicht auffällig, so ist es dagegen die grosse Menge derselben; denn

die meisten Erdgase enthalten zwar Kohlenoxyd, fast immer jedoch weniger als 1 Proc.; die grösste gefundene Menge beträgt 37 Proc., was darauf hindeutet, dass bei diesen Versuchen die Temperatur noch zu hoch, der Druck aber zu gering war gegenüber den bei der Entstehung des natürlichen Erdöles stattgehabten äusseren Bedingungen. Letzteres hat übrigens schon an und für sich sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich, denn wenn auch eine directe Messung des Druckes nicht ausgeführt wurde, so konnte doch aus dem Volumen des ausgetretenen Gases im Verhältniss zum leeren Theil der Röhre und der Temperatur bei stärkster Gasbildung ein Druck von höchstens 25 Atm. berechnet werden, wobei noch nicht berücksichtigt ist, dass die Gase sich bei dem starken Druck in der Flüssigkeit theilweise auflösen und also nicht mit ihrer vollen Expansion zur Wirkung kommen.

Aus dem Siedekölbchen destillirt der Thran bei Atmosphärendruck und mit eingesenktem Thermometer in der Hauptsache zwischen 360 und 420° über, aus der geschlossenen Glasröhre, also unter starkem Überdruck, zwischen 365 und etwa 425°, d. i. also bei etwas höherer Temperatur, als früher angegeben wurde. Immerhin geht auch hieraus wiederum hervor, wie es nicht bloss die höhere Temperatur sein kann, welche die Paraffinirung des Thranes bewirkt, sondern dass hierbei insbesondere der Druck mitwirkt.

Triolein destillirt bekanntlich im luftverdünnten Raum ohne erhebliche Zersetzung, und auch unter gewöhnlichem Luftdruck geht der grösste Theil desselben unzersetzt über; der Rest bildet Acrolein u. a. Zersetzungsproducte. Ähnlich verhält sich der Thran, nur zersetzt er sich etwas leichter. Destillirt man beide unter Druck (Z. 1888 S. 411), so erhält man schon bei einmaligem Übertreiben den Haupttheil in Gestalt von Kohlenwasserstoffen im Destillat und durch Wiederholung der Destillation kann fast das gesammte Fett paraffinirt werden. Aus dem theerigen Rückstand lässt sich nach Öffnen der Röhren durch Erhitzen auf freiem Feuer noch eine erhebliche Menge Kohlenwasserstofföl gewinnen. Folgende Zusammenstellung enthält die Resultate, welche bei Destillation von Thran vom Menkaden-Fisch und von synthetischem Triolein unter Überdruck erhalten wurden: Tab. folg. Spalte.

Das Wasser, dessen Auftreten deutlich wahrzunehmen ist, konnte nicht genau quantitativ bestimmt werden; seine Menge kann jedoch nur gering sein, da unter Annahme

	Fischthran
Gase (siehe oben)	8,9 Proc.
Flüssiges Druckdestillat	63,0
Destillat des Rückstandes	16,5
Koks- und Asphalt-rückstand	11,6
	Triolein
Gase (siehe oben)	10,0
Flüssiges Druckdestillat	69,8
Destillat des Rückstandes	14,1
Koks- und Asphalt-rückstand	6,1

¹⁾ (spec. G. 0,837)
(- - 0,876)

²⁾ (spec. G. 0,845)
(- - 0,853)

von 10 Proc. Sauerstoff im Thran und annähernd auch im Triolein nach Abzug von etwa 3 Proc. für die gasigen Producte (Kohlensäure und Kohlenoxyd) nur 7 Proc. Sauerstoff übrig bleiben. Von diesem ist aber jedenfalls ein beträchtlicher Theil in Form sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen in dem öligen Destillat enthalten und nur der Rest für Bildung von Wasser verfügbar, welch letzteres wiederum theilweise in dem Destillat gelöst ist und nur zum anderen Theil sich als tropfbar flüssiges Wasser zeigt. Daher kommt es jedenfalls, dass bei den directen Bestimmungen des Wassers nur 1 bis 1,8 Proc. gefunden wurden. Wegen seiner schweren Ausscheidbarkeit wurde es meist zusammen mit dem öligen Destillat gemessen.

Bringt man aber auch für das Wasser und für die nicht zersetzte Fettsubstanz von den Destillaten des Thrans und des Trioleins 10 Proc. in Abzug, so bleiben für den Thran noch 69,5, für das Triolein 73,9 Proc. Ausbeute von Kohlenwasserstoff-Rohölen, unter Hinzunahme der gasigen Kohlenwasserstoffe über 70 bez. 75 Proc. Wenn man die Erhitzung sehr rasch steigert, treten oft nur ganz geringe Destillationsrückstände auf. Nimmt man bei Triolein mit 10,8 Proc. Sauerstoffgehalt eine mögliche theoretische Ausbeute von 85 Proc. Kohlenwasserstoffen an, so entspricht die thatsächlich durch Druckdestillation erhaltene Menge an rohen Kohlenwasserstoffen immerhin gegen 90 Proc. der theoretischen.

Ohne Zweifel geht der Paraffinirungsprocess in der Hauptsache schon bei der ersten Destillation vor sich. Dafür spricht die Beschaffenheit des Destillates und ganz besonders die Beobachtung, dass auch die Gasbildung bei der ersten Druckdestillation ungleich stärker ist, als bei der folgenden; schon bei der zweiten beträgt sie nach Messung des Gasvolumens nur noch etwa

¹⁾ Davon waren noch 6,8 Proc. verseifbar.

²⁾ Davon waren noch 5,4 Proc. verseifbar.

den zehnten Theil, bei der dritten den dreissigsten Theil von derjenigen der ersten.

Ausser den schon früher (Z. 1888 S. 411) isolirten Kohlenwasserstoffen: Pentan, Hexan und Heptan hat Seidner noch die folgenden gesättigten Kohlenwasserstoffe durch fractionirte Destillation aus dem Druckdestillat des Fischthranes ausgeschieden und näher bestimmt.

Secundäres Hexan, Diisopropyl, Siedepunkt 57 bis 59°, spec. G. 0,6677 (21°), Dampfdichte 3,04, Kohlenstoff 83,56, Wasserstoff 16,43 (berechnet 83,72 bez. 16,28 Proc.).

Secundäres Heptan, Äthylisoamyl, Siedepunkt 88 bis 91°, spec. G. 0,6918 (18°), Dampfdichte 3,52, Kohlenstoff 83,81, Wasserstoff 16,26 (berechnet 84,00 bez. 16,00 Proc.).

Normales Octan, Siedepunkt 123 bis 125°, spec. G. 0,7044 (19°), Dampfdichte 3,93, Kohlenstoff 84,07, Wasserstoff 15,93 (berechnet 84,21 bez. 15,79 Proc.).

Secundäres Octan, Diisobutyl, Siedepunkt 107 bis 109°, spec. G. 0,702 (17,5°), Dampfdichte 3,04, Kohlenstoff 84,06, Wasserstoff 15,92 Proc.

Normales Nonan, Siedepunkt 148 bis 151°, spec. G. 0,729 (20,5°), Dampfdichte 4,54, Kohlenstoff 84,15, Wasserstoff 15,87 (berechnet 84,32 bez. 15,68 Proc.).

Erwähnt sei noch, dass die Fraction 140 bis 300° des Rohdestillates aus Thran nach chemischer Reinigung nach der in der Technik üblichen Methode ein Brennöl von 0,802 spec. Gew. ergab, welches auf gewöhnlichen Erdöllampen mit ausgezeichnete Leuchtkraft (mittlere Leuchtkraft während 5 1/2 Stunden Brennzeit mit 10 Linienbrennern von Wild & Wessel: 9,2, von Schuster & Bär: 13,2 Normalkerzenstärken) brannte, so dass in Rücksicht auf diese hohe Leuchtkraft eine Verwerthung gewisser Abfälle von Fetten, insbesondere von Thran durch Druckdestillation für die Zukunft nicht ausgeschlossen erscheint.

Bei der Destillation von 5 k synthetischem Triolein bei 10 Atm. Druck entstand ein dünnflüssiges braunschwarzes Öl von starker Fluorescenz und 0,780 sp. G., welches in jeder Beziehung grosse Ähnlichkeit mit dem auf gleiche Weise aus Thran dargestellten Product zeigte. Es enthielt noch 2,5 Proc. verseifbare Theile und gab ab: an Wasser 1,6, an Natronlauge 2,0, an Schwefelsäure 15,0, an schwache rauchende Schwefelsäure 10,0 Proc. Aus dem hinterbleibenden Rest wurde durch fractionirte Destillation normales Hexan (0,668 spec. G., Dampfdichte 3,04, Kohlenstoff 83,61, Wasserstoff 16,48 Proc.) und normales Heptan (0,686 spec. G., Dampfdichte 3,509, Kohlenstoff 83,82, Wasserstoff 16,28 Proc.) erhalten.

Erdölvergiftung. Nach L. Lewin (Virchow's Arch. 1888, Sonderabdr.) ist das Erdöl als Gift zu bezeichnen, weil es vorübergehende oder dauernde Störungen von Organfunctionen mit oder ohne erkennbare Störungen an Geweben herbeiführen kann.

Eingeathmete Erdöldämpfe können nur unter besonders ungünstigen äusseren oder individuellen Umständen beim Menschen Vergiftungen herbeiführen.

Die Wirkung des Erdöls auf die Haut ist eine giftige, und sind es auch hier, wie bei dem Genuss desselben, die schweren Öle, welche die nachtheiligsten Folgen haben, während die leichten Öle und das Brennöl als die minder gefährlichen nachgewiesen sind.

Erdwachs. Platz (Zft. deutsch. Ing. 1880 S. 249) bespricht die sehr mangelhafte Art der Erdwachsgewinnung in Boryslaw. Das durch Ausschmelzen der gewonnenen Massen erhaltene Erdwachs wird in grossen Destillirblasen mittels überhitzten Wasserdampfes einer Destillation unterworfen. Das in Röhrenkühlern mit Luft- und Wasserkühlung gewonnene Product besteht aus geringen Mengen flüchtiger und flüssiger Kohlenwasserstoffe, welche besonders abgezogen und weiter verwendet werden. Der überwiegende Theil ist flüssiges Paraffin; findet die Destillation unter Anwendung von Luftverdünnung statt, so ist die Ausbeute an Paraffin 75 bis 85 Proc.

Das auf diese Weise gewonnene flüssige Rohparaffin wird mit Schwefelsäure und Knochenkohle gereinigt, filtrirt und sodann theils unmittelbar, theils in Mischung mit Stearin zu Kerzen, welche unter den verschiedensten Namen in den Handel kommen, verarbeitet. Das Erdwachsparaffin hat durchschnittlich 60 bis 65° Schmelzpunkt, ist daher gesuchter als Braunkohlen- und Erdölparaffin, welches letzteres nur eine sehr geringe Ausbeute an Paraffin liefert, das obigem Schmelzpunkte nahe kommt (vgl. Z. 1888 S. 261).

Ceresin ist das mit Schwefelsäure und Knochenkohle gereinigte Erdwachs. Es hat fast genau dieselben physikalischen Eigenschaften wie Bienenwachs. Durch Zusatz färbender Stoffe zu dem Ceresin zweiter Sorte, Gummigutti, Cayennepfeffer u. s. w. wird ein dem rohen oder wenig gebleichten Bienenwachs täuschend ähnliches Product erzeugt. Die sorgfältiger unter Anwendung grösserer Mengen von Schwefelsäure und Kohle erzeugten ersten Sorten sind blendend weiss, sehen im amorphen Zustand besser aus als die feinsten gebleichten Bienenwachsorten. Durch Zusatz einer aromatischen

Essenz wird sogar der eigenthümliche Geruch des Bienenwachses dem Ceresin beigebracht. Dazu kommt noch die höhere Leuchtkraft gegenüber dem Bienenwachs.

Das Schmelzwachs wird in offenen schmiedeisernen Kesseln (doppelwandige Kessel für Wasserdampfheizung) in heissflüssigem Zustande mit 10 bis 25 Proc. Schwefelsäure und entsprechenden Mengen Knochenkohle, je nach der grösseren oder geringeren beabsichtigten Feinheit, behandelt und die Masse warm abfiltrirt. Um die Neigung des Productes zum Krystallisiren zu verhindern, wird es beim Erstarren umgerührt und bei bereits stark vorgeschrittener Erstarrung in Formen gegossen. Die Raffinirückstände, welche noch bis 30 Proc. Paraffin und Ceresin enthalten, werden mit Benzin ausgelaugt.

Bernoulli bemerkt dazu, von der Ostküste des kaspischen Meeres werde durch die dortigen Turkmenen ein dem ausgeschmolzenen Erdwachs ähnliches Product in nicht unbedeutenden Mengen nach Baku zum Verkauf gebracht, um dort weiter auf Paraffin verarbeitet zu werden. Näheres über jene Erdwachsgewinnung konnte ihm nicht mitgetheilt werden; es erscheint aber nicht unwahrscheinlich, dass dort an der Ostküste des kaspischen Meeres in dem noch der Aufschliessung harrenden Turkmenien grössere Ozokeritlager vorhanden sind, die den jetzt in dieser Bedeutung einzig dastehenden Lagerstätten von Boryslaw dereinst starken Wettbewerb machen könnten.

Englische Kohlen. K. P. Williams (Engineering, 22. Feb. 1889) zeigt, dass bei gleicher Zunahme der Kohlenförderung, wie sie in den letzten 25 Jahren stattgefunden hat, der gesammte Kohlenvorrath Englands in etwa 100 Jahren völlig erschöpft ist, und zwar

Northumberland und Durham . . .	in 94 Jahren
Süd-Wales	79 -
(östlicher Theil)	46 -
Lancashire und Cheshire	74 -
Yorkshire, Derbyshire und Nottingham	90 -
Warwickshire	53 -
Denbighshire und Flintshire	250 -
Schottland	92 -
Ganz England	102 -

Durch Einführung des Siemens- und Bessemer-Verfahrens und andere Verbesserungen sind zwar in der Eisenindustrie Ersparungen eingetreten, im Maschinenwesen durch die Verbundmaschine; nach Williams ist es aber dringend erforderlich, dass jede Kohlenverschwendung vermieden und dass die verwendeten Kohlen möglichst gut aus-

genutzt werden, um die völlige Erschöpfung der sämtlichen englischen Kohlenlager möglichst hinauszuschieben. (Vgl. Z. 1888 S. 351.)

Kohlenentgasung. L. T. Wright (Journ. Gaslight. 1888 S. 169) gibt im Anschluss an die früheren Mittheilungen (Z. 1888 S. 518) folgende Vertheilung der Bestandtheile von 100 Th. Derbyshire Silkstone-Kohle bei etwa 800° Destillationstemperatur:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Schwefel	Stickstoff	Sauerstoff
Koks	57,38	1,24	1,05	1,06	1,28
Theer	6,11	0,46	0,05	0,06	0,60
Gaswasser	0,08	1,06	0,12	0,22	8,30
Gas	7,56	2,85	Spur	0,36	1,46
In Reinigungsm.	0,22	0,02	0,39	0,01	0,56
	71,35	5,63	1,61	1,71	12,20

100 k Kohle gaben somit 64,97 k Koks (mit 2,96 Asche), 7,27 k Theer, 9,78 k Gaswasser, 21,14 cbm Leuchtgas. Bei etwa 1100° entgast:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Schwefel	Stickstoff	Sauerstoff
Koks	57,95	0,70	0,77	0,47	1,24
Theer	4,78	0,38	0,06	0,05	1,18
Gaswasser	0,08	1,06	0,13	0,21	8,30
Gas	8,53	3,42	Spur	0,86	2,30
In Reinigungsm.	0,38	0,04	0,74	0,02	0,93
	71,73	5,61	1,70	1,61	13,95

Erhalten wurden 31,21 cbm Leuchtgas, 64,10 k Koks, 6,47 k Theer, 9,78 k Gaswasser. Die Analyse der Kohlen ergab:

Kohlenstoff	75,71
Wasserstoff	6,27
Schwefel	1,72
Stickstoff	1,72
Sauerstoff	11,59
Asche	2,99.

Es wurde somit in den Producten weniger Kohlenstoff, aber mehr Sauerstoff gefunden.

Hüttenwesen.

Die Cowles'schen Aluminium-Patente und ihre Grundgedanken. Das J. Frankl. Inst. brachte im vergangenen Jahre eine Reihe Veröffentlichungen von E. J. Houston, welche einige fast vergessene Forschungsergebnisse wieder in Erinnerung brachten. So interessant dieselben an und für sich sind, um so beachtenswerther sind sie durch einen Vergleich mit einigen neueren Erfindungen.

In dem Hauptpatente der Gebrüder Cowles: Verfahren zum Schmelzen von

Erzen durch den elektrischen Strom werden folgende Behauptungen aufgestellt: „Bisher hat man versucht, den elektrischen Lichtbogen zum Schmelzen von Erzen und zur Ausführung metallurgischer Operationen zu verwenden.“ — — — „Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Klasse Schmelzöfen, welche nur den elektrischen Strom als Wärmequelle benutzen. . . . Zu diesem Zwecke wird in den Stromkreis eine gewisse Menge eines zerkleinerten Materials von derartigem Widerstande eingeschaltet, dass dieselbe beim Durchgange des Stromes zum Glühen kommt. . . . Die zu reduciende Substanz wird mit diesem körnigen Widerstandsmaterial gemischt und empfängt so die Wärme am Punkte ihrer Entstehung. . . .“ (Übersetzung aus dem amer. Patente No. 319795, 9. Juni 1885). Die Patentansprüche stellen ebenfalls die Behauptung auf, dass die Benutzung des elektrischen Stromes als Wärmequelle zu metallurgischen Operationen bisher unbekannt und als Erfindung der Gebr. Cowles zu betrachten sei¹⁾.

Nun findet sich in den Philosophical Transactions von 1815, Bd. 105, S. 370 die Beschreibung eines Versuches, welche wörtlich übersetzt, folgendermaassen lautet:

„Pepys . . . bog einen Draht aus reinem weichen Eisen zu einem Winkel und durchschnitt denselben von der Biegung aus der Länge nach mittels einer feinen Säge. In den so gebildeten Spalt streute er Diamantstaub, welchen er durch feinere Drähte am Herausfallen hinderte. Der Theil des Drahtes, welcher den Diamantstaub enthielt, wurde noch in Talkblätter eingewickelt. So vorbereitet wurde der Draht in den Stromkreis einer Batterie eingeschaltet, wo er sehr bald rothglühend wurde und 6 Minuten dieser Temperatur ausgesetzt blieb. . . . Beim Öffnen des Drahtes fand Pepys, dass der Diamantstaub verschwunden . . . und dass der Theil des Drahtes, in welchem derselbe eingeschlossen war, sich vollständig in Stahl verwandelt hatte.“

Wenn auch in sehr kleinem Maassstabe ausgeführt, so wird doch Niemand bestreiten können, dass diese Umwandlung von weichem Eisen in Stahl eine metallurgische Operation war, bei welcher der elektrische Strom die erforderliche Wärme erzeugte.

Ein anderer elektrischer Glühofen, nicht viel grösser, aber auf demselben Principe beruhend, wurde von Depretz construirt, um das Verhalten von Diamanten bei hohen Hitzegraden in einer neutralen Atmosphäre zu studiren (C. r. 1849 Bd. 29):

„Bei dem ersten Versuche brachte ich einen Diamanten in einem 7 mm weiten, 23 mm langen

Rohre aus Zuckerkohle, welches mit zwei Stöpseln aus demselben Materiale verschlossen war, durch Einschalten in einen kräftigen Stromkreis, zum Weissglühen.“

Die Ähnlichkeit mit den Cowles'schen Schmelzöfen lässt sich schwer übersehen. (Vergl. Am. Patente No. 319795, 319945 u. 324658; Jahresb. 1886 S. *160.)

Eine spätere Erfindung der Gebr. Cowles hat einen Apparat zur Benutzung des elektrischen Lichtbogens als Schmelzzone für Erze etc. zum Gegenstande. (Vgl. Z. 1887 S. *252; Jahresb. 1887 S. *379.) Als Beschreibung dazu möge der Text einer Patentanmeldung dienen, welche am 22. März 1853 beim englischen Patentamte durch J. H. Johnson eingereicht wurde:

„Die beiden Elektroden sind unter einem Winkel gegen einander angeordnet. Die obere ist hohl und wird mit dem zu reducienden Erz gefüllt, welches allmählich durch eine Schnecke (bei Cowles durch einen Stab) nach abwärts gedrückt wird.“

Ein weiterer Commentar ist wohl überflüssig.

Borchers.

Zur elektrolytischen Abscheidung von Aluminium und Magnesium aus wässrigen Lösungen sollen dieselben nach G. Nahnsen und J. Pfleger (D.R.P. No. 46 753) abgekühlt werden. Während bei + 40° Oxydhydrate abgeschieden werden, soll bei 4° sämmtliches Metall als solches gefällt werden. Damit die Lösungen gleichmässig concentrirt bleiben, wendet man entweder als positive Elektrode, eine mit den Oxydhydraten der betreffenden Metalle getränkte Retortenkohle an — das Tränken der Kohle mit dem Oxydhydrat geschieht durch Einhängen derselben in die Salzlösung der Metalle und nachher in Natronlauge — oder man lässt, da ausserdem eine stete Bewegung des Elektrolyten vortheilhaft ist, den Elektrolyten durch eine Reihe von Kästen fliessen und schaltet zwischen diesen, in welchen die Elektrolyse vorgenommen wird, andere mit Rührwerk versehene Kästen ein, in welchen die Metalloxydhydrate zugeführt und aufgerührt werden. Die Elektroden sind unlöslich zu wählen, und zwar als negative Elektroden Aluminiumbleche, als positive Elektroden Retortenkohle. — Zur Gewinnung dieser Metalle in Form festhaftender Überzüge sind angeblich auch Inductionsströme sehr gut geeignet, da dieselben bei geringer Intensität hohe Spannung haben. (Die praktische Brauchbarkeit dieses Vorschlages ist sehr zweifelhaft. F.)

Auslaugung von Zink aus blendehaltigen Schwefelkiesen und Abbrän-

¹⁾ Vgl. Siemens: Jahresb. 1884 S. *1318. D. Red.

den. Mischt man nach J. Perino (D.R.P. No. 46 748) blendehaltigen Schwefelkies innig mit salpetersaurem Eisen und setzt das Gemenge mässiger Wärme aus, so beginnt schon unter 50° die Reaction, indem unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen sich Zinksulfat bildet. Das vorhandene Schwefeleisen wird schwieriger vom Eisen-nitrat oxydirt, so dass bei vorsichtiger Regelung der Temperaturen eine sehr reine Zinkvitriollösung entstehen soll. Man steigert die Erhitzung nur ganz allmählich, bis etwa 150 und 200° , bis die Zersetzung beendet ist und keine salpetrigen Dämpfe mehr entweichen, was etwa in 1 bis 2 Stunden eintritt. Die Masse wird dann mit Wasser ausgelaugt und die erhaltene Zinkvitriollösung nach bekannten Methoden weiter verarbeitet.

Aluminium-Gewinnung. In einem Vortrage in der Society of Arts bespricht W. Anderson (J. Arts 1889 S. 378) das Deville-Castner'sche Verfahren (Z. 1888 S. 588).

Die Fabrik zu Oldbury am Birmingham- und Dudley-Canal ist jetzt auf eine wöchentliche Production von 1,5 t Aluminium eingerichtet, und stellt sich der Rohstoffverbrauch für 1000 k Aluminium, wie folgt:

Natrium	2870 k
Doppelchlorid ($2(\text{Na Cl}).\text{Al}_2\text{Cl}_6$) . . .	10200 k
Kryolith	3700 k
Kohlen	8 t

Zur Herstellung von 2870 k Natrium sind erforderlich:

Ätznatron	20000 k
Carbid aus 5460 k Pech	3200 k
460 - Eisenspähne }	
Gussstahl-Tiegel	2,5 t
Kohlen	75 t

Zur Herstellung von 10 200 k Doppelchlorid sind erforderlich:

Salz (Na Cl)	3700 k
Thonerdehydrat	5000 k
Chlorgas	7000 k
Kohlen	180 t

Zur Herstellung von 7000 k Chlorgas sind erforderlich:

Salzsäure	82 t
Kalkstein-Pulver	7 t
Kalk	14 t
Braunstein	460 k

Alle diese Fabrikationszweige sind in genannter Fabrik vereinigt und ist die ganze Anlage in vollkommenster Weise durchgeführt. Die Salzsäure wird aus den an der andern Seite des Canals liegenden Alkali-Werken von Chance Bros. durch eine 50 mm weite Guttapercha-Rohrleitung in die Behälter der Chlorentwicklungsanlage über-

geleitet. Dieselbe Fabrik liefert auch das zur Herstellung von Natrium erforderliche Ätznatron in einer zur Verarbeitung geeigneten Form, und erhält die als Abfallproduct dieses Fabrikationszweiges gewonnene Soda zurück.

Ein Dock, welches sich von dem Canale abzweigt, gestattet das Landen von Booten unmittelbar in der Fabrik und brauchen Kohlen und sonstige Rohstoffe nur durch einen Dampfkrahn gehoben zu werden, um an ihrem schliesslichen Bestimmungsorte zur Verarbeitung zu kommen. An jeder Seite des Docks sind vier Gasgeneratoren derartig angeordnet, dass sie die Kohlen durch Vermittlung des Dampfkrahnes unmittelbar aus den Canalbooten empfangen. Das Gas wird dann von hier aus nach allen Theilen der Fabrik geleitet.

Das nach diesem Verfahren gewonnene Aluminium enthält 98 Proc. reines Metall.
B.

In der sich anschliessenden Besprechung hob Al. Siemens hervor, das durch den Vortragenden geschilderte Verfahren habe den Mangel, dass das Aluminium nicht ganz vor Verunreinigungen mit Eisen u. dgl. geschützt werden könne und beschreibt darauf das Verfahren von Grabau, (S. 149 d. Z.), bei welchem jede Verunreinigung ohne Schwierigkeit vermieden werden könne, welches nebenbei noch den Vortheil biete, dass alle Vorgänge bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen geschehen. Siemens meint, dass die Einfachheit des Grabau'schen Verfahrens und die vollkommene Wiederverwerthung der entstehenden Nebenproducte sehr zu Gunsten dieses Verfahrens sprächen.

Anderson bemerkt darauf, dass grosser Werth darauf gelegt werden müsse, möglichst reines Aluminium zu erzeugen, die Herstellung von unreinem Aluminium habe sehr wenig Werth. Die französische Fabrik (Pechiney, d. Red.) hätte bislang in der Fabrikation reinen Aluminiums den ersten Rang eingenommen, die Reinheit des französischen Aluminiums habe aber doch nicht 98 Proc. überschritten; er glaube nicht, dass man Aluminium von 98 Proc. Reinheit gegenwärtig billiger als 1 k zu 80 M. würde liefern können. Wenn es möglich werden sollte, Aluminium mit 99 Proc. oder noch etwas höherer Reinheit darzustellen, so würde ein solches Metall von sehr grossem Werthe für verschiedene Zwecke sein. Jedes neue Verfahren, welches darauf abziele, Aluminium von hoher Reinheit zu möglichst billigem Preise darzustellen, sei als grosser Fortschritt zu begrüssen.

Kupferoxydulbestimmung. P. Dewey (J. Anal. 1889 S. 33) bestimmte Kupferoxydul in metallischem Kupfer nach dem Verfahren von Hampe mit Silbernitrat, fand jedoch, dass die Zersetzung anders verläuft, als dieser angegeben, so dass er es für nöthig fand, neue Versuche in dieser Hinsicht auszuführen.

Man stellte zunächst aus durch Umkrystallisiren gereinigtem Kupfersulfat mit Hülfe des elektrischen Stromes 200 g reines Kupfer her und schmolz dasselbe ein, so dass eine genügende Menge Sauerstoff aufgenommen werden konnte.

Die Kupferbestimmung ergab 98,12 und 98,14 Proc. Der Eisengehalt betrug 0,013 Proc. Für Sauerstoff blieben demnach 1,867 Proc. Die Zusammensetzung der Probe war daher

83,317 Proc. Kupfer
16,670 „ Kupferoxydul
0,013 „ Eisen.

Zur directen Ermittlung des Kupferoxydulgehalts wurden für je 1 g der Probe 200 cc 3 proc. Silbernitratlösung verwandt. Während der ersten Stunden wurde die Mischung einige Male umgerührt und darauf 3 bis 4 Tage ohne zu erwärmen sich selbst überlassen. Man behandelte den abfiltrirten Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung eines Überschusses, entfernte das Silber aus der Lösung mit Salzsäure, dampfte nach dem Filtriren die Kupferlösung ein, bis sich Schwefelsäuredämpfe entwickelten, nahm den Rückstand mit Wasser auf und schlug das Kupfer mit 2 Bunsen Elementen nieder; man erhielt im Mittel 14,47 Proc. Kupfer.

Hieraus berechnen sich, wenn 3 CuO 6 Ag NO₃ entsprechen, 24,5 Proc. Kupferoxydul, etwa 8 Proc. mehr, als die Probe enthält. Unter der Voraussetzung jedoch, dass alles Kupferoxydul als unlösliches basisches Nitrat abgeschieden wird, berechnet sich aus dem obigen Mittelwerthe 16,29 Proc. Kupferoxydul, ein Werth, welcher mit dem wirklichen in brauchbarer Weise übereinstimmt.

Man stellte nun weitere Versuchsproben her durch Zusammenschmelzen von 30 g der erwähnten Kupfermischung mit der gleichen Menge Kupfer (B) und ferner aus 5 g derselben Mischung mit 55 g Kupfer (C). Man bestimmte bei den Versuchen mit diesen Proben ausser dem Kupfer, das Silber und auch das Eisen, welches nach dem Entfernen des Kupfers in Lösung blieb. Die Ergebnisse enthält die nebenstehende Zusammenstellung.

B. 1,493 Proc. O gleich 13,33 Proc. Cu₂O.
11,06 „ Cu „ 12,455 „ „

B.

Substanz	Cu Unlös.	Cu Lös.	Fe	Ag	Cu Gesamt-Proc.	O Proc.	Fe Proc.	Cu Unlös. Proc.
3,0846	0,3406	2,6976	—	9,4538	98,496	1,504	—	11,042
3,3337	0,3768	2,9062	—	10,1969	98,509	1,491	—	11,300
3,2479	0,3521	3,8479	0,0007	9,9700	98,525	1,475	0,002	10,840
					98,507	1,493		11,06

C.

3,2626	0,2471	2,9801	0,0005	10,3304	98,915	1,070		7,58
3,5278	0,2781	3,2092	0,0005	11,1430	98,890	1,097		7,88
3,3826	0,2966	2,0479	0,0006	10,6036	98,873	1,110		8,77
					98,893	1,092	0,015	8,08

9,6662 g Substanz entsprechen 29,6007 Silber, 1 g daher 3,0643 g. Nun enthält die Kupfermischung 86,67 Proc. Kupfer und 13,33 Proc. Kupferoxydul, 1 g soll daher theoretisch 3,1541 g Silber fallen; der Differenz — 0,0901 g — entsprechend sind daher 2,645 Proc. Kupfer bei der Reaction thätig gewesen, ohne eine Silberfällung zu bewirken. Man hat nun

Cu als Cu₂O 11,837 : 63,4 = 0,1867;
Cu kein Ag fallend 2,645 : 63,4 = 0,0417.

C. 1,092 Proc. O gleich 9,75 Proc. Cu₂O
8,08 „ Cu „ 9,10 „ Cu₂O

Die Zusammensetzung der Probe ist daher

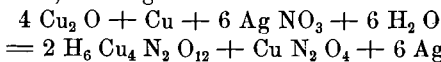
90,235 Proc. Cu
9,750 „ Cu₂O
0,015 „ Fe.

In gleicher Weise wie bei B ergibt sich:

1 g fällt Silber
berechnet 3,2217 g Ag
gefunden 3,1531 g Ag
0,0686 g Ag

0,0686 g Silber entsprechen 2,01 Proc. Kupfer.
Cu als Cu₂O 8,658 : 63,4 = 0,1366
Cu kein Ag fallend 2,01 : 63,4 = 0,0317.

Unter der Berücksichtigung, dass sämtliche bez. Versuchsfehler bei der Sauerstoffbestimmung zur Geltung kommen, schliesst Dewey aus seinen Versuchen, dass für 4 Cu des Kupferoxyduls je 1 Cu die entsprechende Silbermenge nicht reducirt und stellt den Vorgang, da die vom Silber und basischem Kupfernitrat filtrirte Flüssigkeit Kupfernitrat enthält, in folgender Weise dar:



Behandelt man daher Kupfer, welches Kupferoxydul enthält, mit einer neutralen Silbernitratlösung in der Kälte, so soll alles Kupfer des Oxyduls als unlösliches basisches Kupfernitrat $\text{H}_6\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_{12}$ ausgeschieden werden.

—e.

Die neue Galmeiaufbereitung von Monteponi, Sardinien beschreibt eingehend E. Ferraris (Österr. Zft. Bergh. 1889 S. *133).

Entphosphorung. Nach P. C. Gilchrist (Stahleisen 1889 S. 246) wurden vom 1. Jan. bis 31. Dec. 1888 nach dem basi-

schen Verfahren folgende Mengen Flusseisen erzeugt:

	Insgesamt	Hiervon unter 0,17 Proc. Kohlenstoff- gehalt
England	415 131	280 899
Deutschland, Luxemburg u. Österreich	1 296 487	1 042 449
Frankreich	225 890	160 754
Belgien und andere Länder	46 976	32 816
	1 984 484	1 516 918

Die Gesamtterzeugung an basischem Flusseisen überhaupt belief sich bis 1. Januar 1889 auf 8 707 000 t.

Die etwa 36 Proc. Phosphorsäure enthaltende Schlackenmenge, welche im vorigen Jahre fiel, schätzt Gilchrist auf 610 000 t.

Zur Herstellung von sog. Goldbronze empfehlen A. Sentex, C. Maréchal und A. Saurier (D.R.P. No. 46 580) folgendes eigenthümliche Verfahren. Das Zinn wird mit 12 bis 15 Proc. Natronsalpeter geschmolzen, das Kupfer mit einem Gemenge aus gleichen Theilen Kaliumnitrat und Cyankalium, dann wird noch Weinstein und Cyankalium zugesetzt. Nun werden die beiden Metalle zusammengemischt; darauf setzt man 50 g einer Mischung zu, welche zu gleichen Theilen aus Salmiak oder salzsaurem Ammoniak und Cyankalium besteht. Dann wird 1 g Kupferphosphor zugesetzt, welcher als Bindemittel der Metalle dienen soll und etwa 20 g Marseiller Seife. Beim Ausgießen des Metalles nach vorherigem Umrühren mit jungem Holz gibt man noch 1 g Natrium hinzu, welches, sich angeblich mit der Masse vermischend, die Oxyde noch reducirt und durch seine Verwandtschaft zum Zinn, zum Salmiak und zu den anderen Substanzen die Legirung unoxydirbar macht. Dieser Schutz gegen Oxydation soll um so wirksamer sein, in je grösserem Mischungsverhältniss das Zinn in der Legirung vertreten ist.

Glas, Thon, Cement.

Milchglas. Nach A. Tedesco (Dingl. 271 S. 424) wird die Trübung des Milchglases wesentlich durch Fluornatrium bewirkt. (Vgl. Jahresh. 1885 S. 573.)

Glas zur Herstellung von Thermometern für höhere Temperaturen. R. Weber (D. Chemzg. Sonderabz.) zeigt, dass weiche Gläser sich nicht für die Her-

stellung von Thermometern eignen. Ein hartes Kaliglas:

Atomverhältniss			
Si O ₂	69,04	Si O ₂	6,0
Al ₂ O ₃	0,89	Ca O	1,0
Ca O	12,21	K ₂ O	1,0
K ₂ O	18,52		

gab dagegen sehr beständige Thermometer.

Entwicklung des Ringofens. O. Bock (Thonzg. 1889 S. 141) betont die Verdienste von F. Hoffmann um die Thonindustrie, derselbe hat etwa 2000 Ringöfen gebaut. Die Vorgänge im Ringofen, Gasanalysen und Temperaturbestimmungen wurden von F. Fischer¹⁾ ausgeführt, wie Bock hervorhebt.

Apparate.

Dreiwegehahn aus Glas. F. Schotte (Z. deutsch. Ing. 1889 S. 246) zeigt, dass der Hahn D.R.P. No. 39 866 nicht wesentlich verschieden ist von dem schon früher von Geissler Nachf. Fr. Müller in Bonn hergestellten.

Der Glashahn von C. Gerhardt (D.R.P. No. 46 258) hat als Fortsetzung der Hülse eine kugelförmige Erweiterung, welche luftleer gemacht wird, damit der Hahnstopfen stark angesogen wird und gut schliesst. (Diese Einrichtung ist von zweifelhaftem Werth, da auch das zu untersuchende Gas abgesaugt werden kann, wenn der untere Theil des Hahnes nicht sehr gut schliesst.)

Unorganische Stoffe.

Zur Gewinnung von Sauerstoff aus atmosphärischer Luft will H. N. Warren (Chem. N. 59 S. *99) dieselbe durch gepresste, mit Kautschuk getränkte Holzkohleplatten drücken.

Zur Wasserbestimmung in Silicaten wird die Probe nach P. Jannasch (Ber. deutsch. G. 1889 S. 221) mit Bleichromat gemischt und geglüht.

Ammoniumbromid. E. Bosetti (Arch. Pharm. 227 S. 120) widerlegt die Angaben von Thümmel (S. 104 d. Z.). Danach entsteht beim Eintragen von Brom in Ammoniak stets eine sauerstoffhaltige Verbindung, welche jedoch beim Eindampfen im Wasserbade zersetzt wird. Bei der Darstellung des Salzes in kleinen Mengen ist diese Zersetzung eine vollständige, beim Arbeiten mit grösseren Mengen kann es vorkommen, dass dem Pro-

¹⁾ Vgl. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie. 13. Aufl. S. 785; J. 1878 S. 646.

ducte geringe Beimengungen dieser sauerstoffhaltigen Verbindung anhaften; letztere scheinen die Gelbfärbung bei Luft- und besonders Lichtzutritt vorwiegend zu veranlassen. Das im Handel vorkommende Salz enthält zuweilen Sulfat.

Roths Quecksilberoxyd enthält nach H. C. Vielhaber (Arch. Pharm. 227 S. 121) oft metallisches Quecksilber, weil bei Verarbeitung grösserer Mengen Quecksilbernitrat leicht einzelne Theile zu stark erhitzt werden.

Fluorchrom ist nach G. Stein (Österr. Woll. 1889, Sonderabd.) ein feinkrystallinisches, in Wasser lösliches Pulver und enthält entsprechend der Formel $\text{CrF}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 42 bis 43 Proc. Chromoxyd. Es soll frei sein von Eisen, Schwefelsäure und Chlor. Zur quantitativen Bestimmung des Chroms löst man 1 g Fluorchrom in einer Platinschale, fällt siedend mit Ammoniak, wäscht aus und wägt in bekannter Weise.

Mennige enthält nach J. Löwe (Dingl. 271 S. 472) oft Bleioxyd und kohlen-saures Blei, welche beide durch längeres Erwärmen und schliessliches Kochen mit einer 10- bis 12proc. Lösung entfernt werden können. So gereinigte Mennige gibt beim Behandeln mit reiner verdünnter Salpetersäure, welche frei ist von niederen Oxydationsstufen des Stickstoffes, 25,4 bis 25,7 Proc. Bleisuperoxyd, entsprechend der Formel Pb_4O_5 oder $3 \text{PbO}, \text{PbO}_2$. Durch fortgesetztes vorsichtiges Erhitzen bildet sich Pb_3O_4 oder $2 \text{PbO}, \text{PbO}_2$.

Bei der Mennigbildung ist somit nicht nur die Temperatur, sondern auch die Zeitdauer des Brennens zu berücksichtigen. So lange die Brennprobe noch freies Bleioxyd enthält und die Farbe im gereinigten Zustande der Zusammensetzung Pb_4O_5 entspricht, liegt die Gefahr des Umschlagens des Brandes viel weniger nahe, als bei der Zusammensetzung Pb_3O_4 .

Wetterdynamite. In aufgewirbeltem Kohlenstaub und auch in explodirbaren Schlagwettern bewährte sich nach J. Mayer (Österr. Zft. Bergh. 1889 S. 137) folgendes Gemisch der Firma Dynamit-Nobel:

Nitroglycerin . . .	52 Proc.
Kieselguhr . . .	14 -
Krystallsoda . . .	34 -

Bei der Probe im Bleicylinder ergaben 20 g dieses Soda-Wetterdynamits einen Ausschlag von 575 cc, dagegen Gelatine-dynamit II einen solchen von 750 bis 800 cc,

Dynamit III 400 bis 450 cc (vgl. Jahresb. 1884 S. 382). Dieser Sprengstoff wird bei allen Kohlsprengungen ausreichen und vollkommen entsprechen, er hat nur den Fehler, dass der Krystallwassergehalt der Soda leicht abnimmt.

Um kräftigere Dynamite zu erzeugen, wurden folgende Mischungen versucht:

	I	II	III
Nitroglycerin. . . .	60	50	40
Salmiak	40	50	60

Dieser Ammon-Wetterdynamit I gibt einen Ausschlag im Bleicylinder von 950 cc, II steht in Sprengkraft etwas über Dynamit II, III hat die Sprengwirkung des Soda-Wetterdynamits. Die Ammon-Wetterdynamite sind aber weniger sicher als die Soda-Wetterdynamite und ausserdem sehr lästig durch Salmiakdämpfe.

Gemische von Nitroglycerin mit Bittersalz waren zu wenig sicher, desgl. die von Kubin vorgeschlagenen Gemische:

	I	II	III
Nitrobenzolgelatin . .	30	42	50
Ammonnitrat	40	58	—
Ammonsulfat	30	—	50

Mayer (das. S. 84) empfiehlt ferner die J. Lauer'sche Frictionszündung.

Zerstörungserscheinungen an Kesselblech, veranlasst durch Luftgehalt des Speisewassers, bespricht F. Muck (Stahleisen 1888 S. 837) als neu, während dieselben schon vor etwa 10 Jahren beobachtet und untersucht wurden (Dingl. 230 S. 42).

Trennung von Zink und Kobalt. H. Baubigny (C. r. 108 S. 450) suchte die Trennung von Zink und Kobalt mit Hülfe von Schwefelwasserstoff in der essig-sauren Lösung der Salze in der gleichen Weise auszuführen, wie dies bei der Trennung des Zinks vom Nickel (Z. S. 169) mitgetheilt ist. Die Ergebnisse waren unbrauchbar, da stets ein Theil des Kobalts mit dem Schwefelzink niederfiel.

Wurde die mit Schwefelsäure versetzte Lösung der Sulfate mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, so erhielt man bessere Resultate, aber keine vollständige Trennung der Metalle. Das Schwefelzink ist schwach grün gefärbt und das daraus hergestellte Sulfat rosa, welche Töne durch geringe mit dem Sulfid niedergeschlagene Kobaltmengen hervorgerufen werden. Das Gleiche findet in citronensaurer und oxalsaurer Lösung statt. —e.

Zur Bestimmung des Quecksilberchlorids in Verbandstoffen werden nach

H. Beckurts (Pharm. Centr. 1888 S. 179) 20 g der in Streifen zerschnittenen Sublimatgaze oder eine gleiche Menge Sublimatwatte in einem Literkolben mit 0,5 g Kochsalz und 250 cc warmem Wasser unter sorgfältigem Austreiben aller Luftblasen gemischt und nach dem Erkalten mit destillirtem Wasser zum Liter aufgefüllt. Von der kräftig durchgeschüttelten Flüssigkeit werden 500 cc abfiltrirt, in einer Kochflasche mit 0,2 g Ferrosulfat, darauf mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction und endlich mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Nun wird zu der durch das gebildete Calomel trübten Mischung soviel $\frac{1}{100}$ Normal-Jodlösung gesetzt, bis ein kleiner Überschuss Jod vorhanden ist, welchen man nach Zusatz von Stärke sofort mit $\frac{1}{100}$ Normal-Natriumthiosulfat bis zur eben stattfindenden Entfärbung zurücktitrirt. Durch Multiplication der zugefügten Cubikcentimeter $\frac{1}{100}$ Normal-Jodlösung weniger der verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{100}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung mit 0,00271 erfährt man den Gehalt an Quecksilberchlorid in 10 g des Verbandmaterials.

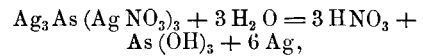
Trennung von Aluminium und Zirconium. Nach J. Thomas Davis (Chem. N. 59 S. 100) wird die salzsaure Lösung beider Metalle mit Sodalösung bis zur Entstehung eines bleibenden Niederschlages versetzt. Unter Vermeidung jeden Überschusses wird jetzt wieder so viel Salzsäure zugefügt, bis der Niederschlag wieder gelöst ist. Die Lösung wird mit überschüssigem Jodnatrium versetzt, 15 Minuten lang erhitzt und 12 Stunden lang stehen gelassen. Der Niederschlag enthält alles Zirconium als Jodid, frei von Thonerde; er wird abfiltrirt, mit kochendem Wasser gewaschen, in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak nochmals gefällt, wieder filtrirt, gewaschen, getrocknet und geglüht.

Bei Gegenwart von Eisen sind die Resultate unzuverlässig und muss dieses vor der Fällung des Zirconiums entfernt werden.

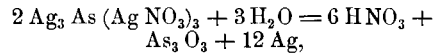
B.

Zum Nachweis kleinster Mengen von Arsen empfiehlt F. A. Flückiger (Arch. Pharm. 227 S. 1) das Verfahren von Gutzeit, nach welchem Arsenwasserstoff auf mit Silbernitratlösung befeuchtetem Papier einen gelben Fleck hervorruft (Pharm. Ztg. 1879, 263). Nach Poleck (Arch. Pharm. 222, 8) entsteht die gelbe, zwar krystallisierende, aber nicht haltbare Verbindung unter Austritt von Salpetersäure in folgender Weise: $\text{AsH}_3 + 6 \text{AgNO}_3 = 3 \text{HNO}_3 + \text{Ag}_3 \text{As} (\text{AgNO}_3)_3$.

Durch Wasser wird das gelbe Silberarsen-Silbernitrat zersetzt:



oder



sofern nicht etwa der schwarze Niederschlag vielmehr ein Silberhydrat ist, was noch näher zu untersuchen wäre. Jedenfalls ist hiernach ersichtlich, warum die gelbe Verbindung $\text{Ag}_3 \text{As} (\text{AgNO}_3)_3$ in verdünnten Silberlösungen nicht erscheint.

Bei Ausführung des Verfahrens werden etwa vorhandene Schwefligsäure und Phosphorigsäure durch Jod oder Brom beseitigt. Man verwendet am besten 1 g Zink in 5 mm dicken Stäbchen und 4 cc Salzsäure von 1,036 sp. G. oder Schwefelsäure von 1,055 sp. G. Man bedient sich zu den Versuchen enghalsiger Kölbchen von 50 cc Inhalt oder auch 10 cm hoher Stehcylinder, welche halb so viel zu fassen vermögen. Um Wasserdampf und aufspritzende Tropfen zurückzuhalten, dreht man auf die Mündung des Gefäßes zwei Scheibchen aus Filtrirpapier. Es wird ein Tropfen kalt gesättigter, mit Salpetersäure angesauerter Silbernitratlösung auf die Mitte eines kleinen Stückes Filtrirpapier (Quadrat von 4 cm Seite) gegeben und diesem Zeit gelassen, um gleichmässig einzudringen; ist die Gasentwicklung im Gange, so dreht man sogleich das Silberpapier auf die bereits mit den beiden anderen Papierscheiben verschlossene Mündung. Es ist gut, die Reaction in einem wenig belichteten Raume vorzunehmen; zeigt sich nach einer Stunde kein gelber Fleck, so betrachte man auch die Innenseite des Silberpapiers, wo die Färbung oft deutlicher hervortritt. Flückiger gelangt zu folgenden Schlüssen:

1. Zur Nachweisung kleinster Mengen von Arsen übertrifft das von Gutzeit angegebene Verfahren alle anderen an Schärfe, an Einfachheit und an allgemeiner Brauchbarkeit; es beruht auf der Bildung der gelben Verbindung $\text{Ag}_3 \text{As} (\text{AgNO}_3)_3$. $\frac{1}{1000}$ mg As ($= \frac{1}{757}$ mg $\text{As}_2 \text{O}_3$) lässt sich mit Hilfe der Gutzeit'schen Reaction sehr wohl erkennen.

2. Kaum steht der letzteren an Schärfe nach das auf der Anwendung von Quecksilberchlorid anstatt des Silbernitrates beruhende Verfahren, welchem übrigens der Vorzug zukommt, durch Licht und Wasser nicht beeinflusst zu werden.

3. Die Entwicklung des Wasserstoffes ist besser vermittlelts angemessen verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure vorzunehmen, als vermittlelts Natriumamalgam.

4. Selbst das für rein ausgegebene Zink enthält gewöhnlich noch Spuren von Schwefelzink, wodurch Täuschung veranlasst wird. Mit verdünnten Säuren zusammengebracht, gibt solches Zink

Schwefelwasserstoff; sehr geringe Mengen des letzteren liefern mit Silbernitrat wie mit Quecksilberchlorid nicht schwarze Flecke, sondern Flecke von gleicher Farbe, wie die durch AsH_3 hervorgerufenen.

5. Zeigen sich gelbe Flecke auf Papier, welches mit gesättigter Silbernitratlösung getränkt ist, oder gelbe bis braune Flecke auf Sublimatpapier, so ist dadurch die Anwesenheit von AsH_3 in dem Wasserstoffstrome, welchem man das Papier aussetzt, nur dann als bewiesen zu erachten, wenn das zu diesem Zwecke verwendete Zink in Wirklichkeit rein ist.

6. Die Reinheit des Zinks erkennt man daran, dass das aus ungefähr 10 g des Metalles mit verdünnter Salzsäure entwickelte und während 2 Stunden in oben angegebener Weise auf Silbernitratpapier und Sublimatpapier wirkende Gas bei Lichtabschluss keine Veränderung hervorruft.

7. Es ist dringend wünschenswerth, dass die Industrie Zink in Stangen von höchstens 5 mm Dicke herstelle, welches sich, in der eben erwähnten Weise geprüft, frei von Schwefel, Arsen, Phosphor und Antimon erweise.

8. Unter dieser Voraussetzung verdient die Anwendung von Papier, das mit Silbernitrat oder mit Sublimat getränkt ist, den Vorzug vor allen anderen zum Nachweise von Arsen empfohlenen Methoden.

Den Schachtwerksbetrieb am Ausseer Salzberg beschreibt ausführlich A. Schernthaner (Österr. Zft. Bergh. 1889 S. *77).

Organische Verbindungen.

Kreosotprüfung. W. Brandes (Arch. Pharm. 227 S. 112) zeigt, dass die Prüfungsvorschriften für Kreosot der Pharmacopöa zu falschen Schlüssen führen. Das spec. G. sollte 1,070 bis 1,080 betragen. Im Übrigen sind die Prüfungsvorschriften von Hartmann & Hauers (Jahresb. 1882 S. 519) zuverlässig, deren Kreosot von 5 Handelsproben weitaus das beste war (vgl. Z. 1888 S. 12).

Zur Bestimmung der Gesamtweinsäure in Weinhefen empfiehlt P. Bössneck (Chemzg. 1889 S. 356) folgende Form des Goldenberg-Geromont'schen Verfahrens: 10 g der fein gepulverten Weinhefe werden mit 15 cc Salzsäure von 1,1 und dem gleichen Volum Wasser einige Stunden unter öfterem Umrühren stehen gelassen, alsdann wird die Masse auf 203 cc gebracht (3 cc entsprechen dabei dem Volum der ungelöst bleibenden Hefe). Nach dem Fil-

Salicylsaures o-Kresol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \\ \text{OH} \end{Bmatrix}$,

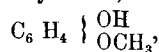
Salicylsaures m-Kresol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \\ \text{OH} \end{Bmatrix}$,

triren durch ein trockenes Filter werden 100 cc in einem Glaskolben erhitzt und mit Potasche stark alkalisch gemacht. Nach längerem Kochen wird filtrirt und bis zum Aufhören der alkalischen Reaction nachgewaschen. Das Filtrat wird mit Salzsäure versetzt, bis die alkalische Reaction nur noch schwach auftritt, dann wird auf etwa 20 cc eingedampft, nach dem Erkalten vorsichtig mit 5 bis 6 cc Eisessig versetzt und zur vollständigen Zersetzung des weinsäuren Kaliums, mit einem Uhrglase bedeckt, etwa 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit spritzt man die am Uhrglase verdichtete Flüssigkeit mit Alkohol in die Schale, fügt 100 cc möglichst starken, 98 bis 100proc. Alkohols zu und rührt einige Zeit. Nach 2 Stunden beginnt man zu filtriren und wäscht mit starkem Alkohol so lange nach, bis 20 cc des Filtrates, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung durch einen Tropfen $\frac{1}{2}$ -Normalalkalilauge geröthet werden. Man gibt dann das Filter in die Schale zurück und titrirt zunächst bis zur neutralen Reaction, dann, nach längerem Kochen, noch bis zum Endpunkt.

Zuckernachweis im Harn. Crismer (Rép. pharm. 13 S. 112) mischt zum Nachweis des Zuckers im Harn 1 cc der Probe mit 5 cc einer 0,001 proc. Safraninlösung und 2 cc Kalilauge. Tritt Entfärbung ein, so soll der betreffende Harn der eines Zuckerkranken sein, da normaler Harn nur so geringe Zuckermengen enthalten soll, dass dieselben nie 5 cc der Safraninlösung entfärben können.

-e.

Herstellung von Salolen. Nach M. v. Nencki in Bern und F. v. Heyden Nachf. in Radebeul (D.R.P. No. 46756) kann in den früher beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Salolen (D.R.P. No. 37973 u. 43713; vgl. Z. 1888 S. 422) die o-Oxybenzoësäure ersetzt werden durch die homologen Kresotinsäuren und die isomere p-Oxybenzoësäure, p-Methoxybenzoësäure oder p-Äthoxybenzoësäure. An Stelle von Phenol kann man Kresole, Thiophenol und Resorcinmonomethyläther,



anwenden.

Es wurden folgende neue Salole erhalten:

dicke Tafeln Schmp. 34 bis 35°

Schuppen 73 bis 74°

Salicylsaures p-Kresol, C_6H_4	$\left\{ \begin{array}{l} COO-C_6H_4(CH_3) \\ OH \end{array} \right.$, Schuppen	Schmp. 39 bis 40°
o-kresotinsaures Phenol, C_6H_3	$\left\{ \begin{array}{l} COO-C_6H_5 \\ OH \\ CH_3 \end{array} \right.$, Nadeln	- 48°
o-kresotinsaures o-Kresol, C_6H_3	$\left\{ \begin{array}{l} COO-C_6H_4(CH_3) \\ OH \\ CH_3 \end{array} \right.$, Nadeln	- 38°
o-kresotinsaures m-Kresol, C_6H_3	$\left\{ \begin{array}{l} COO-C_6H_4(CH_3) \\ OH \\ CH_3 \end{array} \right.$, Nadeln	- 57°
o-kresotinsaures p-Kresol, C_6H_3	$\left\{ \begin{array}{l} COO-C_6H_4(CH_3) \\ OH \\ CH_3 \end{array} \right.$, wird als flüssige Substanz erhalten und erstarrt erst nach längerer Zeit	- 29°
m-kresotinsaures Phenol, C_6H_3	$\left\{ \begin{array}{l} COO-C_6H_5 \\ OH \\ CH_3 \end{array} \right.$, Schuppen	- 47°
m-kresotinsaures o-Kresol, C_6H_3	$\left\{ \begin{array}{l} COO-C_6H_4(CH_3) \\ OH \\ CH_3 \end{array} \right.$, Schuppen	- 48°
m-kresotinsaures m-Kresol, C_6H_3	$\left\{ \begin{array}{l} COO-C_6H_4(CH_3) \\ OH \\ CH_3 \end{array} \right.$, kurze Prismen	- 68°
m-kresotinsaures p-Kresol, C_6H_3	$\left\{ \begin{array}{l} COO-C_6H_4(CH_3) \\ OH \\ CH_3 \end{array} \right.$, lange Nadeln	- 79°
p-kresotinsaures Phenol, C_6H_3	$\left\{ \begin{array}{l} COO-C_6H_5 \\ OH \\ CH_3 \end{array} \right.$, Nadeln	- 92 bis 93°
p-kresotinsaures o-Kresol, C_6H_3	$\left\{ \begin{array}{l} COO-C_6H_4(CH_3) \\ OH \\ CH_3 \end{array} \right.$, wird als flüssige Substanz erhalten und erstarrt erst nach längerer Zeit	- 31°
p-kresotinsaures m-Kresol, C_6H_3	$\left\{ \begin{array}{l} COO-C_6H_4(CH_3) \\ OH \\ CH_3 \end{array} \right.$, Nadeln	- 63°
p-kresotinsaures p-Kresol, C_6H_3	$\left\{ \begin{array}{l} COO-C_6H_4(CH_3) \\ OH \\ CH_3 \end{array} \right.$, dicke Säulen mit Pyra- miden	- 74 bis 75°
Salicylsaures Rohkresol, aus Salicylsäure und Theerkresol, ist je nach dem Siedepunkt des angewendeten Kresols flüssig oder halbfest.			
Rohkresotinsaures Phenol aus Phenol und der Carbonsäure des oben erwähnten Theerkresols; Eigenschaften wie 16.			
Rohkresotinsaures Rohkresol; Eigenschaften wie 16.			
Salicylsaures Methylresorcin, C_6H_4	$\left\{ \begin{array}{l} COO-C_6H_4(OCH_3) \\ OH \end{array} \right.$, Pyramiden	Schmp. 68°
p-oxybenzoësaures Phenol, C_6H_4	$\left\{ \begin{array}{l} COO-C_6H_5 \\ OH \end{array} \right.$	- 176°
Anissaures Phenol, C_6H_4	$\left\{ \begin{array}{l} COO-C_6H_5 \\ OCH_3 \end{array} \right.$	- 75 bis 76°
p-Äthoxybenzoësaures Phenol, C_6H_4	$\left\{ \begin{array}{l} COO-C_6H_5 \\ OC_2H_5 \end{array} \right.$	- 110°
Salicylsaures Guajacol			- 65°
Salicylsaures Thiophenol, C_6H_4	$\left\{ \begin{array}{l} COS-C_6H_5 \\ OH \end{array} \right.$	- 52°

Die Herstellung dieser sämtlichen Verbindungen kann nach allen den in den Patenten No. 38973 und 43713 beschriebenen Verfahren unter Ersatz der o-Oxybenzoësaure durch die

o-Kresol-o-carbonsäure v. Schmelzp. 163°,
m-Kresol-o-carbonsäure v. Schmelzp. 177°,
p-Kresol-o-carbonsäure v. Schmelzp. 151°,

Carbonsäure aus Theerkresol, Schmelzpunkt wechselnd,

p-Oxybenzoësaure,
p-Methoxybenzoësaure (Anissäure),
p-Äthoxybenzoësaure,

und unter Ersatz des Phenols durch o-, m-, p- und Theerkresol, Resorcinmonomethyläther, Thiophenol, Guajacol bewerkstelligt werden.

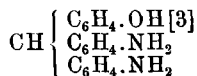
Die Verbindungen sollen als Heilmittel und zur Herstellung von Farbstoffen angewendet werden.

Patent-Anspruch: Bei dem durch die Patente No. 38973 und 43713 geschützten Verfahren der Ersatz:

- a) der o-Oxybenzoesäure durch die
o-Kresol-o-carbonsäure v. Schmp. 163°,
m-Kresol-o-carbonsäure v. Schmp. 177°,
p-Kresol-o-carbonsäure v. Schmp. 151°,
Carbonsäure aus Theerkresol (Schmelzpunkt
variirend),
p-Oxybenzoesäure,
p-Methoxybenzoesäure (Anissäure),
p-Äthoxybenzoesäure;
b) der Phenols durch o-, m-, p- und Theerkresol,
Resorcinmonomethyläther, Thiophenol, Guajacol.

Farbstoffe.

Grüne und blaugrüne Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe. Die Farbwerte vorm. Meister, Lucius & Brüning (D.R.P. No. 46384) bezwecken die Darstellung von Farbstoffen, welche als Abkömmlinge des m-Oxydiamidotriphenylmethans



zu betrachten sind.

Die Leukobasen der hierher gehörigen Farbstoffe werden dargestellt durch Condensation von m-Nitrobenzaldehyd mit tertiären aromatischen Aminen (Ber. 12, 802), Reduction und Überführung der Amidobasen in die entsprechenden Oxyverbindungen mittels Salpetrigsäure, oder indem man direct m-Oxybenzaldehyd mit tertiären aromatischen Aminen condensirt.

Aus den so erhaltenen Leukobasen werden die zugehörigen Farbstoffe durch Oxydation mit Superoxyden gewonnen. Die Sulfosäuren dieser Farbstoffe werden dargestellt durch Sulfuriren der erwähnten Leukobasen und Oxydation der Leukosulfosäuren oder durch directe Einwirkung von Schwefelsäure auf die betreffenden Farbstoffe selbst. Auch die entsprechenden ätherificirten Verbindungen, welche sich vom m-Methoxy- oder m-Äthoxydiamidotriphenylmethan ableiten, sind dargestellt worden.

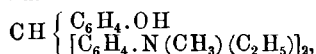
Die Sulfosäuren der erwähnten Farbstoffe zeichnen sich vor den im Handel befindlichen verschiedenen Arten von „Säuregrün“ durch besondere Lichtechtheit und namentlich durch besondere Waschechtheit aus.

1. A. Überführung von m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethanen in die entsprechenden m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane mittels Salpetrigsäure.

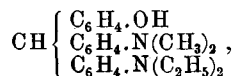
50 k m-Amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan werden in 35 k Salzsäure (33 proc.) und 5 cbm Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 0° abgekühlt und langsam unter guter Rührung eine kalte Lösung von 8,9 k Nitrit (96,5 proc.) zugegeben. Die entstandene Lösung von salzsaurem m-Diazotetraäthyldiamidotriphenylmethan wird langsam erwärmt, einige Zeit auf 60° erhalten, bis die Stickstoffentwicklung gelinde geworden ist, und dann bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung gekocht. Die saure Lösung versetzt man bis zur schwach alkalischen Reaction mit Natronlauge, wodurch die m-Oxyleukobase als krystallinisches Pulver gefällt wird; sie wird abfiltrirt, mit Wasser ausgekocht und dann getrocknet.

In ganz entsprechender Weise gestaltet sich die Herstellung der anderen m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane (aus den m-Amidoleukobasen), welche ebenso wie die oben erwähnte Äthylverbindung ziemlich stark basische Eigenschaften besitzen, also von:

m-Oxytetramethyldiamidotriphenylmethan,
symmetrischem m-Oxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan



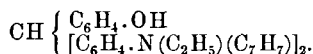
unsymmetrischem m-Oxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan



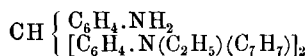
m-Oxytetramethyldiamidodithotolylphenylmethan,

m-Oxytetraäthyldiamidodithotolylphenylmethan.

Etwas abweichend geschieht die Darstellung der m-Oxyleukobasen, welche schwächere basische Eigenschaften besitzen, wie z. B. m-Oxydibenzylidiäthyldiamidotriphenylmethan



35 k m-Amidodibenzylidiäthyldiamidotriphenylmethan



werden in 30 k concentrirter Schwefelsäure und etwa 400 l Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 0° abgekühlt und dazu langsam eine kalte Lösung von 4,7 k Nitrit (96,6 proc.) gegeben. Die Zersetzung der entstandenen Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser geschieht in der angegebenen Weise. Die gebildete m-Oxyleukobase fällt dabei zum grössten Theil krystallinisch aus; der noch gelöste Rest wird aus der Flüssigkeit durch Einrühren von Natriumsulfat abgeschieden. Die Oxyleukobase fällt als krystallinisches Pulver aus, das zur Entfernung anhaftender

Säure u. s. w. bis zur neutralen Reaction mit Wasser ausgekocht wird.

In entsprechender Weise werden bereitet: m-Oxydibenzyl-dimethyldiamidotriphenylmethan, m-Oxydimethyldiphenyldiamidotriphenylmethan und m-Oxydiäthyldiphenyldiamidotriphenylmethan.

B. Verfahren zur Darstellung von m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethanen durch Condensation von m-Oxybenzaldehyd mit tertiären aromatischen Basen. Die Darstellung der Tetraäthylverbindung kann beispielsweise in der Art ausgeführt werden, dass man 20 k Diäthylanilin, 8 k concentrirte Schwefelsäure und 9 k m-Oxybenzaldehyd in einem mit Rührer versehenen verbleibenden Kessel dreimal 24 Stunden auf 130° erhitzt, die Schmelze darauf mit Natronlauge übersättigt und das überschüssige Diäthylanilin mit Wasserdampf abtreibt. Die zurückbleibende Oxyleukobase wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und dann getrocknet. In ganz gleicher Weise erhält man die schon erwähnten Leukobasen, wenn man statt Diäthylanilin: Dimethylanilin, Methyläthylanilin, Äthylbenzylanilin, Methylbenzylanilin, Dimethyl-o-toluidin, Diäthyl-o-toluidin, Methyl-diphenylamin, Äthyl-diphenylamin verwendet.

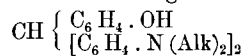
Die nach dem beschriebenen Verfahren dargestellten m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane sind in reinem Zustande farblose krystallinische Verbindungen; doch gelingt es schwer, dieselben ganz farblos zu erhalten, denn in Berührung mit Luft färben sie sich rasch. Die Basen lösen sich sehr leicht in Äther, Benzol und Toluol, etwas schwieriger in Alkohol und sind unlöslich in Wasser. Diese Oxyverbindungen sind in verdünnten Alkalien unlöslich.

2. Oxydation der m-hydroxylierten Leukobasen der Malachitgrünreihe. Diejenigen m-Oxyleukobasen, welche sich infolge ihrer basischen Eigenschaften in verdünnten Mineralsäuren lösen, also die m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane, welche sich einerseits vom m-Oxybenzaldehyd, andererseits vom Dimethylanilin, Diäthylanilin, Methyläthylanilin, Dimethyl-o-toluidin und Diäthyl-o-toluidin ableiten, lassen sich in verdünnter saurer Lösung mit Superoxyden in die entsprechenden Farbstoffe überführen.

Es werden z. B. 10 k m-Oxytetraäthyl-diamidotriphenylmethan in 8,8 k 30,8 proc. Salzsäure gelöst. Zu dieser Lösung wird, in Wasser aufgeschlämmt, die berechnete Menge von Mangansuperoxyd oder Bleisuperoxyd hinzugefügt, der Farbstoff aus der filtrirten Lösung ausgesalzen und darauf durch Umkrystallisiren gereinigt. Man er-

hält so das Chlorhydrat der Farbbase in cantharidenfarbenen glänzenden Nadeln, welche beim Trocknen kupferroth werden. Der Farbstoff färbt Wolle, Seide und tannirte Baumwolle gelbgrün und zeichnet sich durch grosse Reinheit des Tones aus.

3. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane. Die m-hydroxylierten Leukobasen der allgemeinen Formel



können durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt werden. Vortheilhafter, namentlich in Bezug auf die Reinheit der entstehenden Producte, verwendet man jedoch an Stelle der gewöhnlichen Schwefelsäure rauchende Säure.

Es werden z. B. 30 k m-Oxytetraäthyl-diamidotriphenylmethan in 150 k rauchender Schwefelsäure von 10 Proc. SO₃ gelöst und diese Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, bis eine Probe von verdünntem Ammoniak klar gelöst wird. Die Reaktionsmasse wird in Wasser eingegossen und die Lösung in bekannter Weise auf Kalksalz verarbeitet. Das Kalksalz bildet ein in Spiritus und in Wasser sehr leicht lösliches Pulver. — In gleicher Weise verfährt man bei der Darstellung der Sulfosäuren bez. deren Kalksalze von m-Oxytetramethyldiamidotriphenylmethan, symmetrischem m-Oxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan, unsymmetrischem m-Oxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan, m-Oxytetramethyldiamidorthotolylphenylmethan, m-Oxytetraäthyldiamidodithotolylphenylmethan.

Etwas abweichend gestaltet sich die Herstellung der Sulfosäuren derjenigen Leukobasen, welche in der Amidogruppe noch aromatische (also sulfurirbare) Reste, wie Benzyl, Phenyl, enthalten. Die hierher gehörigen Verbindungen sind m-Oxydibenzyl-diäthyldiamidotriphenylmethan, m-Oxydibenzyl-dimethyldiamidotriphenylmethan, m-Oxydiphenyldiäthyldiamidotriphenylmethan, m-Oxydiphenyldimethyldiamidotriphenylmethan.

Zur Sulfurirung dieser Leukobasen werden:

30 k m-Oxydibenzyl-diäthyldiamidotriphenylmethan in 150 k rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. SO₃ gelöst. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht eine in Wasser kaum lösliche Sulfosäure. Die Lösung wird dann einige Stunden auf etwa 70° erwärmt, bis eine Probe von Wasser leicht und mit blauer Farbe gelöst wird und auch mit verdünntem Ammoniak eine rein blaue Lösung bildet von der Farbe einer verdünnten

ammoniakalischen Kupferoxydlösung. Die Reaktionsmasse wird dann in Wasser gegossen und in bekannter Weise auf Kalksalz verarbeitet.

4. Oxydation der Leukosulfosäuren. Aus den Kalksalzen der (unter 3.) erwähnten Leukosulfosäuren werden durch Oxydation mit Superoxyden unter Anwendung der berechneten Menge von Mineralsäuren die entsprechenden Farbstoffe hergestellt. 10 k Kalksalz der Sulfosäure aus m-Oxytetraäthylamidotriphenylmethan werden z. B. in etwa 300 l Wasser gelöst, dann wird mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd versetzt, vom ausgeschiedenen Bleisulfat abfiltrirt und die blaue Farbstofflösung zur Trockne verdampft.

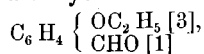
Die neuen Farbstoffe sind kupferrothe, metallisch glänzende Pulver, welche sich sehr leicht mit blauer Farbe in Wasser lösen. Die wässerige Lösung wird auf Zusatz überschüssiger Mineralsäuren grün gefärbt. Die blaue Farbe der wässerigen Lösung verschwindet nicht auf Zusatz von Natronlauge in der Kälte, selbst nicht beim Kochen mit Ammoniak oder Sodalösung, und geht erst in Violett über beim Kochen mit Natronlauge. Dieses Verhalten der neuen Farbstoffe, ihre grosse Beständigkeit gegen Alkalien begründet den technischen Fortschritt, welcher in der Auffindung dieser Farbstoffe liegt. Diese Verbindungen färben Wolle und Seide in saurem Bade blaugrün und sind durch grosses Egalisirungsvermögen ausgezeichnet; sie erreichen hierin die Sulfosäuren des Indigo. In Folge der Beständigkeit der Farbstoffe gegen Alkali sind die Färbungen (im Gegensatz zu den mit „Indigocarmin“ erzielten) sehr waschecht.

5. Überführung der hydroxylirten Farbstoffe der Malachitgrünreihe in „Säurefarbstoffe“. Die unter 2. beschriebenen Farbstoffe, nämlich die Sulfate oder Chlorhydrate von m-Oxytetramethyldiamidotriphenylcarbinol, m-Oxytetraäthylamidotriphenylcarbinol, symmetrischem m-Oxydimethyldiäthylamidotriphenylcarbinol, unsymmetrischem m-Oxydimethyldiäthylamidotriphenylcarbinol, m-Oxytetramethyldiamidodithotolylphenylcarbinol, m-Oxytetraäthylamidodithotolylphenylcarbinol lassen sich durch Behandlung mit Schwefelsäure in „Säurefarbstoffe“ verwandeln, welche mit den unter 4. beschriebenen Farbstoffen identisch sind. Es werden z. B. 10 k m-Oxytetraäthylamidotriphenylcarbinol in 60 k „Monohydrat“ gelöst, die Lösung wird auf 50 bis 60° erwärmt, bis eine Probe von verdünntem Ammoniak mit blauer Farbe ge-

löst wird. Das Reactionsproduct wird darauf in bekannter Weise auf Kalk- oder Natronsalz verarbeitet.

6. Darstellung der Alkyläther der m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane. A. Die Methyl- und Äthyläther der genannten Oxyleukobasen können erhalten werden durch Condensation der tertiären aromatischen Amine mit den entsprechenden Alkyloxybenzaldehyden. Man erhält z. B. das m-Methoxytetraäthylamidotriphenylmethan mittels m-Methoxybenzaldehyd (Ber. 15, 2048), indem man 30 k Diäthylanilin, 12 k concentrirte Schwefelsäure und 13,5 k m-Methoxybenzaldehyd dreimal 24 Stunden auf 130° erhitzt. Die Reaktionsmasse wird danach mit Alkali übersättigt, mit Wasserdampf abgetrieben, die zurückbleibende Leukobase ausgekocht und schliesslich getrocknet.

In ganz gleicher Weise arbeitet man zur Gewinnung der äthoxylirten Leukobase mit m-Äthoxybenzaldehyd



welcher ein farbloses, mit Wasserdampf flüchtiges Öl bildet vom Siedepunkt 245,5° (nicht corr., Bar. = 760 mm).

Statt Diäthylanilin wird zur Darstellung der entsprechenden Leukobasen bei sonst gleichem Verfahren Dimethylanilin, Methylbenzylanilin, Äthylbenzylanilin, Dimethyltoluidin, Diäthyl-o-toluidin, Methyl-diphenylamin und Äthyl-diphenylamin verwendet.

B. Die bei vorstehend beschriebenem Verfahren entstehenden ätherificirten Verbindungen werden auch erhalten durch Methylierung bez. Äthylirung der unter 1. beschriebenen Oxyleukobasen der Malachitgrünreihe. Diese Oxyleukobasen werden zu diesem Zwecke mit der drei- bis vierfachen Menge Spiritus, Natron (1 Mol.) und überschüssigem Chlor-, Brom- oder Jodmethyl bez. Chlor-, Brom- oder Jodäthyl im Autoclaven oder am Rückflusskühler mehrere Tage lang im Wasserbade erhitzt.

Es werden z. B. 30 k m-Oxytetraäthylamidotriphenylmethan, 20 k Bromäthyl, 100 k Spiritus und die berechnete Menge Natron 48 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Darauf wird der Spiritus und das überschüssige Bromäthyl abdestillirt, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und getrocknet.

Die m-methoxylirten und äthoxylirten Tetraalkyldiamidotriphenylmethane sind in der Wärme zähflüssige, in der Kälte spröde, pulverisirbare, harzartige Stoffe, welche wenig Neigung zum Krystallisiren zeigen und in Folge dessen schwer in ganz reinem Zustande

zu erhalten sind; am leichtesten kann das *m*-Äthoxydiäthylidibenzylamidotriphenylmethan in kleinen farblosen Krystallen erhalten werden. Diese Basen lösen sich leicht in Äther, Benzol und Toluol, weniger leicht in Spiritus. Gegen verdünnte Mineralsäuren verhalten sich dieselben wie die nicht alkylirten Basen. Diejenigen, welche sich vom Dimethylanilin, Diäthylanilin, Äthylmethylanilin, Dimethyl-*o*-toluidin, Diäthyl-*o*-toluidin ableiten, sind verhältnissmässig stärkere Basen, die sich leicht in verdünnten Mineralsäuren lösen, während diejenigen Basen, welche vom Methyl- und Äthylbenzylanilin, sowie vom Methyl- und Äthylidiphenylamin abstammen, kaum noch basische Eigenschaften zeigen.

7. Sulfurirung der methoxylirten und äthoxylirten Leukobasen. Die Sulfurirung der *m*-methoxylirten und *m*-äthoxylirten Tetraalkyldiamidotriphenylmethane geschieht ganz in der nämlichen Weise wie die Überführung der *m*-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane in deren Sulfosäuren, und alle unter 3. mitgetheilten Erfahrungen finden hierbei Anwendung. Die Natron- und Kalksalze bilden krystallinische, in reinem Zustande farblose Stoffe, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen.

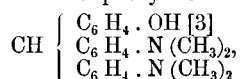
8. Umwandlung der Sulfosäuren der *m*-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane in die entsprechenden Sulfosäuren der Methoxy- und Äthoxyverbindungen durch Ätherificirung. Die im vorigen Abschnitt (7.) erwähnten Sulfosäuren der methoxylirten und äthoxylirten Leukobasen können auch dargestellt werden durch Behandlung der unter 3. beschriebenen Kalk- oder Natronsalze der Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane mit Methyl- oder Äthylhalogeniden. Es werden z. B. 30 k Kochsalz des *m*-Oxytetraäthylidiamidotriphenylmethans, 20 k Bromäthyl und 100 k Spiritus 20 bis 24 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das überschüssige Bromäthyl und der Alkohol werden darauf abdestillirt. Die zurückbleibende (wässrige) Lösung wird mit wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf nach einigen Tagen die Leukosulfosäure der äthoxylirten Base zum grossen Theil auskrystallisirt. Dieselbe wird abgepresst und auf Kalksalz verarbeitet.

9. Oxydation der methoxylirten und äthoxylirten Leukosulfosäuren. Zur Oxydation der Sulfosäuren aus den Methyl- und Äthyläthern der *m*-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane (7. und 8.) findet das unter 4. beschriebene Verfahren Anwendung. Die Farbstoffe aus den Sulfo-

säuren der Methyl- und Äthyläther der *m*-Oxyleukobasen der Malachitgrünreihe sind trocken, kupferroth, metallglänzend. Sie färben schöner, blauer und ebenso echt wie die (4.) beschriebenen Säurefarbstoffe aus den Oxyleukobasen. Sie verhalten sich gegen Alkalien und Säuren ebenso wie die nicht ätherificirten (Oxy-) Farbstoffe.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von *m*-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethanen:

- a) Verfahren zur Darstellung von *m*-Oxytetramethyldiamidotriphenylmethan



m-Oxytetraäthylidiamidotriphenylmethan, symmetrischem *m*-Oxydimethyldiäthylidiamidotriphenylmethan, unsymmetrischem *m*-Oxydimethyldiäthylidiamidotriphenylmethan, *m*-Oxytetramethyldiamidodiorthotolylphenylmethan, *m*-Oxytetraäthylidiamidodiorthotolylphenylmethan, *m*-Oxydimethyldibenzylidiamidotriphenylmethan, *m*-Oxydiäthylidibenzylidiamidotriphenylmethan, *m*-Oxydimethyldiphenyldiamidotriphenylmethan, *m*-Oxydiäthylidiphenyldiamidotriphenylmethan, darin bestehend, dass man zur verdünnten kalten sauren Lösung der entsprechenden *m*-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethane Natriumnitrit (1 Molecül) zufügt und durch Erwärmen der Lösung bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung den Ersatz von Amid durch Hydroxyl bewirkt;

- b) Verfahren zur Darstellung der vorstehend genannten *m*-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane, darin bestehend, dass man *m*-Oxybenzaldehyd in Gegenwart wasserentziehend wirkender Agentien, wie concentrirte Schwefelsäure oder Chlorzink, auf 2 Molecüle von Dimethylanilin, Diäthylanilin, Methyläthylanilin, Dimethyl-*o*-toluidin, Diäthyl-*o*-toluidin, Methylbenzylanilin, Äthylbenzylanilin, Methylidiphenylamin, Äthylidiphenylamin in der Wärme einwirken lässt.

2. Verfahren zur Überführung der *m*-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane, welche sich in verdünnten Mineralsäuren lösen, nämlich von *m*-Oxytetramethyldiamidotriphenylmethan, *m*-Oxytetraäthylidiamidotriphenylmethan, symmetrischem *m*-Oxydimethyldiäthylidiamidotriphenylmethan, unsymmetrischem *m*-Oxydimethyldiäthylidiamidotriphenylmethan, *m*-Oxytetramethyldiamidodiorthotolylphenylmethan, *m*-Oxytetraäthylidiamidodiorthotolylphenylmethan in Farbstoffe, darin bestehend, dass man in die verdünnte salzsaure oder schwefelsaure Lösung ein geeignetes Oxydationsmittel, wie Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd, einträgt und aus der so entstehenden Farbstofflösung den Farbstoff durch Verdampfen oder Fällen mit Kochsalz abscheidet.

3. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren der im Anspruch 1 genannten Leukobasen, darin bestehend, dass man auf diese Leukobasen Schwefelsäure oder rauchende Schwefelsäure einwirken lässt.

4. Verfahren zur Darstellung echter Säurefarbstoffe, darin bestehend, dass man die Sulfosäuren von m-Oxytetramethyldiamidotriphenylmethan, m-Oxytetraäthyldiamidotriphenylmethan, symmetrischem m-Oxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan, unsymmetrischem m-Oxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan, m-Oxytetramethyldiamidodithotolylphenylmethan, m-Oxytetraäthyldiamidodithotolylphenylmethan, m-Oxydimethyldibenzoyldiamidotriphenylmethan, m-Oxydiäthyldibenzoyldiamidotriphenylmethan, m-Oxydimethyldiphenyldiamidotriphenylmethan, m-Oxydiäthyldiphenyldiamidotriphenylmethan mittels Superoxyden (Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Bariumsuperoxyd) oder ähnlich wirkenden Agentien oxydirt.

5. Verfahren zur Darstellung dieser Säurefarbstoffe durch Überführung der im Anspruch 2 genannten Farbstoffe in Sulfosäuren, bestehend in der Behandlung dieser Farbstoffe der Oxymalachitgrünreihe mit Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure.

6. Verfahren zur Darstellung der Alkyläther der m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane und zwar:

- a) durch Condensation von m-Methoxybenzaldehyd oder m-Äthoxybenzaldehyd mit den im Anspruch 1b) genannten tertiären aromatischen Aminen unter Mitwirkung wasserentziehender Agentien, wie concentrirte Schwefelsäure oder Chlorzink;
- b) durch Einwirkung von Methyl- und Äthylhalogeniden auf die im Patentanspruch 1 genannten m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane.

7. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren der Alkyläther der m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane (Anspruch 6) durch Behandlung der Alkyläther mit Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure.

8. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren der Alkyläther der m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane durch Behandlung eines Salzes der im Anspruch 3 genannten Sulfosäuren mit Methyl- und Äthylhalogeniden.

9. Verfahren zur Überführung der Sulfosäuren der Alkyläther der m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane (Anspruch 7) in echte Farbstoffe, bestehend in der Oxydation derselben mit Superoxyden: Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd.

Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Metaamidophenolphthaleins. Nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (D.R.P. No. 46 807) wird zur Überführung des symmetrischen Diphenylrhodamins in einen wasserlöslichen Farbstoff 1 k symmetrisches Diphenylrhodamin (P. No. 45 263, Anspr. 1.) in 3 bis 4 k rauchende Schwefelsäure von etwa 20 bis 30 Proc. Anhydridgehalt unter Vermeidung von Temperaturerhöhung eingetragen und so lange bei gewöhnlicher Temperatur (zweckmässig bei 20 bis 30°) digerirt, bis eine Probe sich voll-

ständig in alkalischem Wasser auflöst. Man trägt hierauf in Wasser ein, neutralisirt mit Kalkmilch, filtrirt und stellt in üblicher Weise das Natronsalz dar. Dieses löst sich leicht in Wasser mit violetter Farbe; auf Zusatz von Salzsäure fällt die freie Sulfosäure zum grossen Theil unlöslich aus. — Die Ausfärbungen auf Seide sind violett, zeigen starke Fluorescenz und einen bedeutend rothstichigeren Ton als der nicht sulfonirte Farbstoff. Die Färbungen besitzen einen bemerkenswerthen Grad von Echtheit gegen Luft und Licht. (Vgl. S. 143.)

Patent-Anspruch: Verfahren zur Überführung des nach dem Verfahren des ersten Zusatz-Patentes No. 45263, Patent-Anspruch I., dargestellten symmetrischen Diphenylrhodamins (Phenyl-m-amidophenolphthalein) in einen wasserlöslichen Farbstoff durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur.

Darstellung von m-Oxydiphenylamin bez. Oxyphenyltolylamin. Nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (D.R.P.No.46 869) sind m-Oxydiphenylamin und seine Homologen bis jetzt durch Condensation von Resorcin mit Anilin oder Toluidin bei Gegenwart von Chlorzink oder Chlorcalcium erhalten worden. Neue Untersuchungen haben ergeben, dass sich die betreffenden Oxydiphenylaminverbindungen durch Condensation des m-Amidophenols mit den entsprechenden primären Aminen erhalten lassen. Es ist hierbei nicht erforderlich, die erwähnten Condensationsmittel anzuwenden, sondern es genügt, das Chlorhydrat des m-Amidophenols mit Anilin, Toluidin, Xylidin u. dgl. oder die Chlorhydrate der letzteren Basen mit m-Amidophenol zu erhitzen.

Zur Darstellung von m-Oxydiphenylamin werden 10 k salzsaures m-Amidophenol mit 6,5 bis 10 k Anilin oder 10 k m-Amidophenol mit 12 k salzsaurem Anilin während 8 Stunden im Autoclaven auf 210 bis 215° erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit Wasser ausgelaugt, mit Natronlauge übersättigt und zur Entfernung von etwa noch vorhandenem Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Aus der zurückbleibenden alkalischen Lösung des m-Oxydiphenylamins fällt dieses durch Ansäuern mit Essigsäure in Form einer rothbraunen Masse aus. Man laugt mit Salzsäure aus und fällt mit Natriumacetat. Zur Reinigung wird das so erhaltene m-Oxydiphenylamin in bekannter Weise mit überhitztem Wasserdampf destillirt und umkrystallisirt.

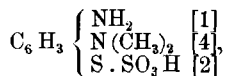
m-Oxyphenyl-p-Tolylamin entsteht durch 8stündiges Erhitzen von 10 k salz-

saurem m-Amidophenol mit 7,5 bis 10 k p-Toluidin auf 210 bis 220°. Die Reinigung geschieht wie beim m-Oxydiphenylamin.

m-Oxyphenyl-o-Tolylamin bildet sich in entsprechender Weise durch 8stündiges Erhitzen von 10 k salzsaurem m-Amidophenol mit 7,5 bis 10 k o-Toluidin im Druckkessel (Autoclaven) auf 210 bis 220°.

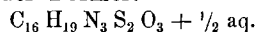
Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von m-Oxydiphenylamin bez. m-Oxyphenyl-p-Tolylamin oder m-Oxyphenyl-o-Tolylamin, darin bestehend, dass salzsaures m-Amidophenol mit Anilin, p-Toluidin oder o-Toluidin bez. m-Amidophenol mit den Chlorhydraten der genannten Amine auf Temperaturen über 200° in Autoclaven erhitzt werden.

Schwefelhaltige Farbstoffe. Behandelt man nach Angabe der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst (D.R.P. No. 46 805) ein Gemisch gleicher Moleküle Dimethylanilin und Amido-dimethylanilinmercaptansulfonsäure,



mit Oxydationsmitteln, so entsteht ein schwefelhaltiges Indamin, welches sich unter geeigneten Bedingungen direct in Methylenblau überführen lässt.

Dieses Indamin ist in kaltem Wasser fast vollkommen unlöslich und scheidet sich schon während der Oxydation ab, in der Regel sogleich in Form messinggelber glänzender Nadeln. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



Kocht man die reine Verbindung einige Stunden mit Wasser, so wandelt sie sich in einen schmutzig bläulichen Niederschlag um. Versetzt man dann die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, so löst sich der Niederschlag; die Lösung ist verhältnissmässig wenig gefärbt und enthält Leukomethylenblau, welches sich durch erneuten Zusatz eines Oxydationsmittels in Methylenblau überführen lässt.

Kocht man dagegen das schwefelhaltige Indamin mit einer concentrirten Chlorzinklösung, so tritt fast sofort eine reichliche Bildung von Methylenblau ein, und dieser Farbstoff scheidet sich aus der heissen Flüssigkeit in den glänzenden Nadeln seiner Chlorzinkdoppelverbindung ab. Die daneben entstehende Leukoverbindung des schwefelhaltigen Indamins setzt sich bei längerem Kochen mit dem Methylenblau zu Leukomethylenblau um und kann dann durch eine entsprechende Nachoxydation in den Farbstoff übergeführt werden. Zweckmässig vereinigt

man aber diese Vorgänge zu einer Operation, indem man der Chlorzinklösung von vornherein noch etwa die Hälfte des zur Indaminbildung erforderlich gewesenen Oxydationsmittels zusetzt.

Die aus 6 k Dimethylanilin durch Überführen in salzsaures Nitrosodimethylanilin und Reduction mittels Zinkstaubs dargestellte Lösung von salzsaurem p-Amidodimethylanilin (etwa 250 l) wird z. B. bei 18 bis 20° mit Natronlauge bis zur ersten bleibenden Trübung neutralisirt. Man setzt dann 16 k schwefelsaure Thonerde hinzu und lässt nach halbstündigem Rühren eine concentrirte Lösung von 13 k unterschwefligsaurem Natron und darauf 4,8 k Kaliumbichromat (gelöst in 75 l Wasser) schnell einfließen. Zur Vervollständigung der Bildung der p-Amidodimethylanilinmercaptansulfonsäure wird die Mischung während einer Stunde gerührt. Man verdünnt dieselbe dann auf 600 l und fügt 6 k Dimethylanilin in Form seines neutralen salzsauren Salzes hinzu.

Zur Darstellung des Indamins lässt man nun unter fortwährendem Umrühren bei einer Temperatur von 10 bis 12° eine gesättigte Lösung von 14 k Kaliumbichromat schnell einlaufen, setzt dann 75 k einer Chlorzinklösung von 50° B. zu und erhitzt während $\frac{1}{2}$ Stunde auf 100°. Nach dem Erkalten wird das in krystallinischer Form ausgeschiedene Methylenblau filtrirt und wie üblich durch Umlösen gereinigt.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung eines in kaltem Wasser unlöslichen schwefelhaltigen Derivats des Dimethylphenylengrüns (von der durch die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{aq.}$ ausgedrückten Zusammensetzung), darin bestehend, dass man p-Amidodimethylanilinmercaptansulfonsäure ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{H}$) mit einer neutralen wässrigen Lösung von salzsaurem Dimethylanilin in molecularem Verhältnisse mischt und dann zu der kalten und keine freie Mineralsäure enthaltenden Mischung eine kalte wässrige Lösung von Kaliumbichromat bez. eines anderen löslichen Chromats bis zur Beendigung der Fällung des sich in krystallinischer Form auscheidenden schwefelhaltigen Indamins zusetzt.

2. Verfahren zur Darstellung von Methylenblau, darin bestehend, dass man das wie oben (Patent-Anspruch 1.) erhaltene schwefelhaltige Derivat des Dimethylphenylengrüns mit einer concentrirten neutralen Lösung von Chlorzink kocht und die gleichzeitig entstehenden Leukoverbindungen entweder während oder am Schluss desselben durch entsprechenden Zusatz von Kaliumbichromat bez. eines anderen geeigneten Oxydationsmittels in Methylenblau überführt.

Sulfurirung der Rosanilinbasen. Nach O. Mühlhäuser (Dingl. 271 S. 359) sind im Allgemeinen schwierig sulfonirbar die Rosanilinbasen mit einer oder mehreren

NH₂-Gruppen, dann auch alle N-fettalkylirten Rosaniline. Leicht sulfonirbar sind Phenyl- und Benzylrosaniline, von secundärem oder tertiärem bez. gemischt secundärem und tertiärem Charakter. Man schliesst daraus, dass die Phenyl- und Benzylgruppen die Träger der Sulfogruppen sind.

Die Zeitdauer der Einwirkung der Schwefelsäure, die Mengenverhältnisse und die einzuhaltenden Temperaturen hängen von dem Sulfurierungsmittel ab. Je nachdem die Rosanilinbase mehr oder weniger leicht substituierbar ist, nimmt man dann gewöhnliche Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid zur Sulfosäurebildung. Während die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure in kurzer Zeit und ohne äussere Erwärmung sich vollzieht, erfordert die Verwendung der rauchenden Säure und namentlich der gewöhnlichen Schwefelsäure längere Zeit die Unterstützung durch Temperatursteigerung.

Gewöhnliche Schwefelsäure eignet sich zum Sulfoniren von secundären oder tertiären Rosanilinbasen mit Benzyl- oder Phenylgruppen, nicht aber zur Sulfonirung von primären Rosanilinbasen und deren fettalkylirten Abkömmlingen. Da diese wenig concentrirte Säure in diesem Falle erst bei höherer Temperatur und unter gleichzeitiger Zerstörung der Farbstoffe einwirkt, so sulfonirt man diese schwer angreifbaren Basen mit rauchender Schwefelsäure oder mit Schwefelsäureanhydrid.

Die Abtrennung der Sulfosäuren von unverbrauchter Schwefelsäure kann in zweierlei Art geschehen. Man giesst das Gemisch in Wasser, wenn wasserunlösliche oder wasserschwerlösliche Sulfosäuren vorliegen, und trennt durch Filtration. Man neutralisirt aber die in Wasser geschüttete Sulfuration mit Kalkmilch, wenn die Sulfosäuren und auch deren Kalksalze wasserlöslich sind. Dann trennt man vom Gypse und stellt aus dem Kalksalze die freie Säure oder deren Salze dar.

Darstellung amidirter Triphenylmethane aus amidirten Triphenylcarbinolen. Unterwirft man nach O. Mühlhäuser (Dingl. 271 S. 457) eine Rosanilinbase der Einwirkung eines Reductionsmittels, so geht das Carbinol unter Abgabe von Sauerstoff in die Leukobase über. Man löst die Farbbase in verdünnter Salz- oder Essigsäure, erwärmt etwas, setzt allmählich Zinkstaub zu, bis die Lösung entfärbt ist, filtrirt, verdünnt mit Wasser und fällt die Base mit Soda.

Beim Arbeiten mit Schwefelammonium

löst man die Farbbase in Alkohol auf, versetzt mit Schwefelammonium und erwärmt im geschlossenen Gefässe auf 100°.

Nach vollendeter Reduction destillirt man den Alkohol ab, giesst den Rückstand in Wasser und reinigt die Leukobase, indem man derselben den Schwefel entzieht.

Aldehydblau wurde von L. Gattermann und G. Wichmann (Ber. deutsch. G. 1888 S. 227) eingehend untersucht. Dasselbe ist anscheinend ein Salz des Trichinaldylcarbinols. Das Aldehydblau ist aus verschiedenen Gründen practisch im Grossen nicht zu verwerthen. Zunächst würde der Preis desselben ein viel zu hoher sein, als dass es mit anderen blauen Anilinfarbstoffen concurriren könnte. Obwohl dasselbe ziemliche Verwandtschaft zur Faser besitzt, so ist es zum Färben jedoch unbrauchbar, da es nicht sehr lichtbeständig ist. Dasselbe eignet sich aber zur Färbung mikroskopischer Präparate.

Stärke, Zucker.

Die Bildung von Acrose aus Formaldehyd ist nach E. Fischer und F. Passmore (Ber. deutsch. G. 1889 S. 359) besonders beachtenswerth, weil die Acrose in sehr naher Beziehung zu den natürlichen Zuckerarten steht. Jedenfalls gewinnt dadurch die bekannte von Baeyer ausgesprochene Vermuthung, dass die Pflanze den Traubenzucker durch Reduction der Kohlensäure zu Formaldehyd und Condensation des letzteren bereite, an Wahrscheinlichkeit.

Milchzucker geht nach E. Fischer und J. Meyer (Ber. deutsch. G. 1889 S. 361) durch Oxydation mit Bromwasser in Lactobionsäure C₁₂H₂₂O₁₂ über.

Mannose ist nach E. Fischer und J. Hirschberger (Ber. deutsch. G. 1889 S. 365) der Aldehyd des Mannits und besitzt dieselbe Constitution wie die Dextrose. Mit der letzteren ist sie durch zwei Übergänge, durch die Umwandlung in Mannit und in Phenylglucosazon verknüpft. Dextrose und Mannose bieten also in der Zuckergruppe das erste Beispiel von zwei Isomeren, welche gleiche Structur besitzen und in einander übergeführt werden können.

Bildung von Zuckerarten aus Formaldehyd. Von O. Loew (Ber. deutsch. G. 1889 S. 470 u. 482) wurden zu 4 l Wasser 40 g Formaldehyd in Lösung gesetzt, 0,5 g Magnesia und 2 bis 3 g Magnesiumsulfat. Diese

Lösung wurde in einer fast ganz damit erfüllten Flasche mit 350 bis 400 g gekörntem Blei in einem grossen Wasserbade auf etwa 60° so lange erwärmt, bis eine herausgenommene Probe (etwa 20 cc) beim Kochen keinen stechenden Geruch vom Formaldehyd mehr wahrnehmen liess, was nach etwa 12 Stunden der Fall ist. Die Flüssigkeit lässt sich bei etwa 50° bis zu fast ganz farblosem Syrup verdunsten. Dieser wird zunächst mit 80 proc. Alkohol ausgekocht, die erkaltete Lösung mit etwas Äther versetzt, um den Rest von Magnesiumsulfat abzuscheiden und dann mit mehr Äther unter Zusatz von Ligroin die Hauptmasse des Zuckers ausgefällt.

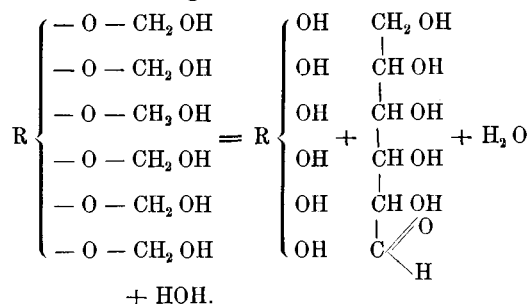
Diese wird mit heissem absoluten Alkohol behandelt, wobei in der Regel noch etwas ungelöst bleibt und wieder mit Äther ausgefällt. Wird dann dieser ausgefallte Syrup mit Wasser gelöst und durch Verdunsten der Alkohol entfernt, so hinterbleibt ein schwach gelblich gefärbter, stark und rein süss schmeckender Syrup, welcher Fehling's Lösung sehr kräftig reducirt, von Brom schwerer angegriffen wird als Dextrose, mit Salzsäure erwärmt viel Huminstoffe abscheidet, mit Alkalien bald gelbbraune Farbe annimmt und überhaupt die wichtigsten Charaktere von Zuckerarten zeigt.

Der auf das 6 bis 8fache Volum verdünnte Syrup kommt, mit etwas frischer Bierhefe versetzt, bald in lebhaftes Gähren. Wird nach 24 Stunden dauernder Gähren bei Zimmertemperatur vom Filtrat etwa $\frac{1}{8}$ abdestillirt, so kann man einen deutlich ausgesprochenen alkoholischen Geruch des Destillats bemerken. Mit etwas Ätzkali und Jod entsteht bald ein gelbes Krystallpulver vom specifischen Geruch des Jodoforms und aus den charakteristischen sechseitigen Tafeln bestehend. Wird das Destillat mit rothem chromsauren Kalium und Schwefelsäure erwärmt, so tritt bald unter Reduction der Chromsäure der stechende Geruch des Äthylaldehyds in hohem Maasse auf. Es liegt daher die alkoholische Gähren vor.

Wie in diesem Fall, so blieb auch stets bei den verschiedenen fractionirten Zuckerfällungen ein grosser Theil Zucker unvergohren; der unvergärbare Theil ist anscheinend Formose. Den vergärbaren Theil nennt Loew Methose.

In der Pflanze bildet sich zunächst Formaldehyd, nicht Oxalsäure, wie Liebig meinte. Formaldehyd ist unter gewissen Bedingungen so leicht zu condensiren, dass bei Anwesenheit derselben er sich gar nicht anhäufen kann, und durch Destillation wird

man ihn wahrscheinlich nie aus den Blättern gewinnen können. Es ist anzunehmen, dass der Formaldehyd bei der Bildung mit den Hydroxylgruppen des activen Eiweisses des Protoplasmas des Chlorophyllkornes reagirt und auf irgend eine Weise verhindert wird, mit den Amidgruppen desselben zu reagiren. Sind 6 Mol. Formaldehyd dann mit 6 einander nahestehenden Hydroxylgruppen in Reaction getreten, so erfolgt durch das lebende Protoplasma des Chlorophyllkornes die Condensation, wie folgendes Schema, worin R 1 Mol. actives Eiweiss bedeutet, ausdrücken mag:



Das Wurzelsystem der Runkelrüben und dessen Beziehungen zur Rübenkultur bespricht eingehend C. Kraus (N. Z. Rübenz. 22 S. *53).

Saftreinigung. J. Marek (Z. Zucker. B. 13 S. 145) empfiehlt das Verfahren von Karlik, welcher die Knochenkohlefiltration durch die dritte Saturation ersetzt. Selbst durch Frost beschädigte Rüben lassen sich so verarbeiten. Die Dicksäfte werden durch Wellblechfilter filtrirt. Um zu verhüten, dass sich auf den Tüchern eine graue schmierige, meist aus Thonerdesilicat bestehende Schicht absetzt, welche das Filter rasch verstopft, werden die Säfte erst durch groben Sand, dann durch die Wellblechfilter geschickt.

Das Schäumen der Säfte ist nach H. Karlik (Z. Zucker. B. 13 S. 155) bedeutend stärker, wenn dieselben kalt mit Kalk versetzt und dann auf 75° erwärmt werden, als wenn sie erst auf 75° erwärmt und dann mit Kalk versetzt werden.

Für die Aufsicht der Saturation empfiehlt derselbe Phenolphthaleinpapier. Man mischt 1 Th. einer gesättigten Phenolphthaleinlösung mit 2 Th. Wasser und fügt soviel reine Schwefelsäure zu, dass die Acidität des Gemisches 0,187 betrage. In diese Lösung wird reines, womöglich gleich starkes Filtrirpapier eingetaucht, bis es ganz durchtränkt ist. Man lässt es sodann ab-

troffen und breitet es zum Trocknen auf Glasscheiben aus. Das getrocknete Papier wird in verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Wenn ein Streifen dieses Papiers von dem saturirten Saft schwach rosenroth gefärbt wird, so hat der Saft eine Alkalität von 0,084; färbt sich das Papier dunkler, so ist die Alkalität eine höhere, färbt es sich heller oder gar nicht, so ist dieselbe geringer. Der Arbeiter gewöhnt sich schon nach wenigen Versuchen leicht an den Ton der gewünschten Färbung des Papierstreifens.

Beim Schleudern von Füllmasse enthält der zuerst abfliessende Syrup mehr Zucker als der letzte, weil anfangs auch kleine Zuckerkrystalle mit durch die Siebe gehen.

Polarisation. A. Crampton (J. Anal. 1889 S. 42) vermeidet das Abwiegen der Zuckersäfte für die Polarisation, indem er die Proben mit einer Pipette abmisst, deren Hals von 48,1 bis 51,1 cc in 0,1 cc eingetheilt ist. Da nun jedes 0,1 cc 0,5° Brix entspricht, so umfassen die 30 Theilstriche 15°. Bezeichnet man nun den oberen Theilstrich mit 5°, so trägt der letztere die Bezeichnung 20°. Sobald man nun den Grad Brix des zu polarisirenden Saftes ermittelt hat und die Pipette mit demselben bis zu dem entsprechenden Theilstriche füllt, so soll die aus der Pipette ausfliessende Lösung 52,096 g mit einer Differenz von nur wenigen Milligrammen wiegen.

Invertzuckerbestimmung. H. Pellet (Sucr. Belge 17 S. 189) empfiehlt an Stelle der Lösungen von Fehling und Soldaini eine Lösung von 200 g Seignettesalz, 100 g Natriumcarbonat, 70 g kryst. Kupfersulfat und 7 g Chlorammonium zum Liter aufgefüllt. Man versetzt 100 cc dieser Lösung mit 50 cc Invertzuckerlösung (5 g im Liter), erwärmt $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade, filtrirt das Kupferoxydul ab, wäscht aus, glüht und wägt. 1 Th. CuO entspricht 0,25 Th. Invertzucker, so dass Tabellen nicht erforderlich sein sollen.

Raffinose soll nach H. Pellet (J. fabr. sucre 30 S. 1) durch Einwirkung von Alkali auf Rohrzucker entstehen.

E. O. v. Lippmann (D. Zucker 1889 S. 70) widerlegt dieses. Nimmt man nämlich an, dass 100 Rüben durchschnittlich 3 Th. Melasse liefern (welche Zahl jedenfalls zu hoch ist und deshalb die Rübenmenge zu klein erscheinen lässt), so entsprechen 433073 hk Melasse 14435767 hk Rüben,

auf welche vertheilt die 3378 hk Raffinose 0,023 Proc. betragen; auf 100 k Rüben entfallen also etwa 23 g Raffinose, und bei einem mittleren Zuckergehalte von 13 Proc. kommen also auf 13 k Zucker 23 g Raffinose, oder auf 100 g Zucker 0,18 g Raffinose. Auf das Normalgewicht Zucker, 26,048 g, würden also 0,047 Raffinose entfallen, welche 0,087° polarisiren, auf 100 cc Saft (13 Proc. Zucker enthaltend) 0,023 Raffinose, welche 0,043° polarisiren; es genügt also die Anwesenheit solcher kleiner, in ihrer Wirkung die Grenze des Beobachtungsfehlers nicht einmal erreichender Mengen Raffinose in der Rübe, um das Vorhandensein der in den Entzuckerungs-Restmassen enthaltenen Raffinosemengen zu erklären.

H. Pellet (D. Zucker. 1889 S. 134) bemerkt dagegen, er habe gar nicht behauptet, dass es bei dem angeführten Versuche unbedingt Raffinose gewesen sei, die sich gebildet habe, er habe den Unterschied der Polarisation in Raffinose berechnet, wie man dies bisher in so vielen Fällen gethan habe. Pellet gelangt dann zu folgenden Schlüssen:

1) Wenn die Raffinose in der normalen Rübe vorkommt, so ist dies nur in äusserst geringen Mengen der Fall;

2) wenn man ihren Einfluss gemäss den Differenzen der optischen Methode berechnet, so würde das aus dem Gehalte der Restmassen berechnete Verhältniss nur 0,04 oder 0,08 Zucker darstellen;

3) dass in dieser Verdünnung die Raffinose in alkoholischen Lösungen löslich ist, selbst in Gegenwart von Bleisubacetat;

4) dass demzufolge die Raffinose nicht durch die alkoholische Methode entfernt wird, welche also in dieser Hinsicht kein genaueres Resultat ergeben kann als die wässrige;

5) dass im Gegentheil die Alkoholmethode, wie sie bisher ausgeführt wurde, zu vielen Irrthümern führen konnte;

6) dass, seitdem man mit den verschiedenen alkoholischen und Wassermethoden besser zu arbeiten versteht, seitdem man den Einfluss des Bleisigs kennt und seitdem man ein sehr feines Rübenreissel herstellt, sich die mit der alkoholischen Methode und der Wassermethode auf warmem und kaltem Wege erzielten Resultate nicht mehr unterscheiden, wenn man unter denselben Bedingungen arbeitet;

7) dass, wenn man zugibt, dass der von Petermann gefundene Unterschied von 0,09 von rechtsdrehenden Substanzen herrührt, es auch Fälle gibt, in denen sich linksdrehende finden können, oder dass der Unterschied von 0,09 einfach dem Einfluss des Überschusses der rechtsdrehenden Stoffe über die linksdrehenden entspricht;

8) dass, wenn man diese Voraussetzung zulässt, man auch die zulassen kann, dass je nach dem Jahre und dem Zeitpunkte der Untersuchung sich

linksdrehende Substanzen in viel grösserer Menge vorfinden können, als rechtsdrehende, und dass der durch Wasser gefundene Durchschnitt sich um ein Geringes niedriger stellt, als der durch Alkohol ermittelte;

9) dass wenn man von +Zucker spricht, man sich auch mit —Zucker zu beschäftigen hat;

10) dass die Chemiker binnen Kurzem mittels der alkoholischen Methode keine anderen Resultate gewinnen werden, als mit der Wassermethode, und dass dann die Frage des Plus- oder Minuszuckers endgültig gelöst sein wird (?).

Raffinose in Rüben. A. Herzfeld (D. Zucker. 1889 S. 202) beobachtete, dass durch Erfrieren der Rüben deren Raffinosegehalt bedeutend zunimmt.

Erfrorene Rüben neigen bekanntlich, nachdem sie wieder aufgethaut sind, rascher zur Fäulniss als vom Frost unbeschädigte; bei dieser Fäulniss wird ein Theil der festen Zellsubstanz in Lösung gebracht, oder um einen beliebigen Ausdruck zu brauchen, es gehen sogen. Pektinstoffe in den Saft über. Bestandtheile dieser Pektinstoffe vermögen entweder ohne weiteres oder vielleicht erst bei wiederbeginnender Lebensthätigkeit der Rübe mit Zucker zu Raffinose, welche aus den drei Glykosen, Lävulose, Galaktose und Glykose zusammengesetzt ist, zusammenzutreten.

Wenn diese Theorie richtig ist, so wird das Auftreten von Raffinose in der Rübe weniger von der Art und Zuchtwahl, als von Witterungs-, klimatischen und Bodenverhältnissen abhängen. Durch abwechselnde übermässige Feuchtigkeit, welche die Rübe zu faulen anfangen lässt, und Herbeiführung normaler Lebensbedingungen, die die Pflanze wieder gesunden lassen, müsste man Raffinose künstlich in derselben anhäufen können. Dieselbe müsste sich vorzugsweise in allen Rüben finden, welche in zu feuchtem Klima, auf zu nährstoffreichem Boden gewachsen sind, wo die sogenannten Pektinstoffe sich anhäufen. Herzfeld konnte in Rüben, die unter solchen Bedingungen gebaut worden waren, in der That abnorme Mengen Raffinose beobachten.

Untersuchung von invertzuckerreichem Syrup und raffinosehaltigem Zucker. Zu der Anweisung für Chemiker zur Untersuchung von Syrup mit hohem Gehalt von Invertzucker u. dgl. und von raffinosehaltigem festen Zucker (Anlage B der Ausführungsbestimmungen zu dem Gesetz vom 9. Juli 1887, Z. 1888 S. 592) hat der Bundesrath in seiner Sitzung vom 24. Januar d. J. beschlossen, dass

1) Syrupe mit einem Gehalt von 2 Proc. Invertzucker und darüber zur Untersuchung auf Raf-

finosegehalt nach der Vorschrift unter Abschnitt III der Anlage B der Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz vom 9. Juli 1887 nicht mehr zuzulassen sind, und

2) die im Abschnitt IV a. a. O. für die Untersuchung fester Zucker auf Raffinosegehalt angegebene sogenannte Rechnungsmethode nicht für sich allein, sondern nur zur Controle der ebendasselbst vorgeschriebenen Inversionsmethode angewendet werden darf, und zwar nur in solchen Fällen, in denen Zucker von mindestens 96 Proc. Polarisation zur Untersuchung vorliegen und die Abweichung des mittels der Inversionsmethode gefundenen Zuckergehalts von dem durch die Polarisationsmethode ermittelten nicht mehr als 1 Proc. beträgt.

Elektrische Zuckerraffinerie. Willet (Sugar Cane 1889 S. 41) lobt das elektrische Verfahren von Friend (vgl. Jahresb. 1888 S. 876). — Dagegen bringt die M. Ztg. folgenden erbaulichen Bericht:

Die elektrische Zuckerraffinerie hat sich endlich als ein grossartiger Schwindel erwiesen, der den vertrauensseligen Actionären der „New-York Electric Refining Sugar-Company“ baare vier Millionen Mark gekostet hat. Ein gewisser Henry Friend veranlasste einige amerikanische und englische Capitalisten, eine Gesellschaft zu gründen, und ihm sein angebliches Geheimniss, Zucker auf elektrischem Wege nahezu kostenlos zu raffinieren, abzukaufen. Dies geschah. Eine Fabrik wurde eingerichtet, die aber Niemand betreten durfte, als Friend, dessen Frau und einige unwissende Mädchen. Die Zimmer, in denen das Raffinieren angeblich vorsichgehen sollte, wurden stets verschlossen gehalten, da Friend sein Geheimniss, das, wie er sagte, zu einfach sei, um patentirt zu werden, nicht Fremden preisgeben wollte. Inzwischen stiegen die Actien durch tüchtige Reclame von 100 Dollar das Stück auf 300 Dollar. Friend, der eine beträchtliche Anzahl Actien als Abfindung erhalten hatte, begann jetzt in der Stille zu verkaufen; doch starb er bald darauf, indessen setzte seine Wittve im Verein mit ihrem Bruder den Schwindel unvermindert fort. Von Zeit zu Zeit wurden Raffinerie-Proben veranstaltet, bei denen der Rohzucker im dritten Stockwerk eingeschüttet wurde und 20 Minuten später im ersten Stockwerk der Fabrik gereinigt wieder zum Vorschein kam; was im zweiten Stockwerke damit geschah, bekam natürlich keiner der Zuschauer zu sehen. In voriger Woche war nun Frau Friend plötzlich aus New-York verschwunden, sammt den übrigen durch sie beschäftigten Personen. Als die Vorsteher der Actiengesellschaft daraufhin die Fabrik öffneten, fanden sie in dem geheimen Zimmer nichts weiter als eine gewöhnliche Maschine zum Zerkleinern von Stückenzuckern oder Brodraffinaden; von einem elektrischen Apparat war keine Spur zu entdecken. Während der ganzen Zeit, dass der Schwindel gedauert hat, ist in der Fabrik überhaupt kein Zucker raffiniert worden, die vorgezeigten Proben wurden vielmehr augenscheinlich in kleinen Posten in den Taschen der Betheiligten unauffällig in das Gebäude gebracht, in dem geheimen Zimmer niedergelegt und

dann bei der Probe vor den Augen der gläubigen Actionäre von oben herabgeschüttet.

Zur Aschenbestimmung empfiehlt G. Kassner (N. Z. Rübenz. 22 S. 68), den Zucker zuvor mit gepulvertem Silber zu versetzen. — Scheibler bemerkt dazu, schon H. Rose habe in seinem 1851 erschienenen Handbuch der analytischen Chemie 2, S. 775 die Verwendung von Platinschwamm bei der Veraschung organischer Stoffe empfohlen. Graeger (Lieb. Ann. 111 S. 124) und A. Müller (Journ. f. prakt. Chem. 80 S. 118) empfehlen Eisenoxyd, bez. salpetersaures Eisenoxyd als Mittel zur Verbrennung oder Einäscherung organischer Stoffe. Das Eisenoxyd hindert nicht bloß das Zusammensintern der Asche, sondern gibt auch einen Theil seines Sauerstoffs an die Kohle ab und nimmt diesen wieder aus der Luft auf. Bechamp (C. r. 73 S. 337) benutzt das salpetersaure Wismuth in titrirter Lösung, womit er die Stoffe durchfeuchtet, dann eintrocknet und zuletzt glüht.

Gährungsgewerbe.

Künstliche Diastase. A. Reyckler (Ber. deutsch. G. 1889 S. 414) erhält durch Behandlung von frischem Weizenkleber mit verdünnten Säuren bei 30 bis 40° künstliche Diastase. Er hält es für wahrscheinlich, dass beim Keimungsprocess der Gerste und anderer Samen die Löslichkeit und Fermentkraft eines Theiles der Eiweisskörper durch ähnliche Reactionen bewirkt werde, wie beim Auflösen des Klebers in einer sehr verdünnten Säure.

Diastase-Verzuckerung. Um die Einwirkung der Diastase auf das bei der Verzuckerung gebildete Dextrin zu ermitteln, versetzte L. Lindet (C. r. 108 S. 453) Würzen, deren Maltose- und Dextringehalte bestimmt waren, mit Diastase und Phenylhydrazin als Fällungsmittel für die Maltose, erhitzte das Gemisch auf bestimmte Temperaturen und bestimmte die aus dem Dextrin durch Diastase gebildete Maltose. 100 cc Würze mit

2,730 g Maltose 70,1 Proc.
1,163 g Dextrin 29,9 -

wurden mit Diastase, Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat versetzt und auf 62° erhitzt. 3,236 g Maltose wurden gefällt, demnach 0,506 g oder etwa 50 Proc. Dextrin in Maltose übergeführt. Der Rest blieb bei Gegenwart von Maltose unverändert.

2 Würzen mit

1. { 2,660 g Maltose 32,9 Proc.
 { 5,420 g Dextrin 67,1 -
2. { 6,340 g Maltose 60,3 -
 { 4,162 g Dextrin 39,7 -

wurden in gleicher Weise behandelt und auf 25° erwärmt. Sobald ein Theil der Maltose ausgefällt war, begann die Verzuckerung von Neuem; in Würze 1 war sie kräftiger, als in Würze 2, eine Folge des geringeren Maltosegehalts. Im ersten Falle waren 2,431 g Dextrin gleich 46,7 Proc., im zweiten nur 0,545 g gleich 13,1 Proc. Dextrin in Maltose übergeführt. Die Würzen enthielten, nachdem die Einwirkung der Diastase aufgehört hatte:

1. { 5,225 g Maltose 63,6 Proc.
 { 2,989 g Dextrin 36,4 -
2. { 6,915 g Maltose 65,6 -
 { 3,617 g Dextrin 34,4 -

Zu dem dritten Versuche nahm Lindet von einer Würze gleiche Theile, entfernte aus dem ersten alle Maltose, aus dem zweiten einen Theil, sodass Würze a nur Dextrin, Würze b 35 Proc. Maltose und 65 Proc. Dextrin enthielt, versetzte beide mit der gleichen Menge Diastase und erwärmte auf 25°. Im ersten Falle wurden 62,3 Proc. Dextrin verzuckert, bei der Würze b jedoch nur 47,0 Proc. Dextrin in Maltose übergeführt. Die Analyse ergab:

a { 3,363 g Maltose 64,2 Proc.
 { 1,873 g Dextrin 35,8 -
b { 4,683 g Maltose 66,1 -
 { 2,396 g Dextrin 33,9 -

Diese Versuche zeigen, dass die Anhäufung der Maltose in den Würzen die Verzuckerung unterbricht. Sobald die Maltose als Alkohol und Kohlensäure oder auch als unlösliche Phenylhydrazinverbindung entfernt wird, beginnt die Verzuckerung von Neuem durch die Wirkung der Diastase auf Dextrin. — e.

Württembergische Weine. Während Most nur dann einen guten Wein gibt, wenn er 0,6 bis 0,75 Proc. Säure und 20 Proc. Zucker, entspr. 10 Proc. Alkohol enthält, enthielten 85 Proben neue Weine von 1888 bei der Untersuchung im chemischen Laboratorium der K. Centralstelle für Gewerbe und Handel 1 bis 1,7 Proc. Säure und an Zucker und Alkohol entspr. 5,4 bis 7,9 Proc. Alkohol (G. Württemb. 1889 S. 50).

Extractausbeute aus Luftmalz und dessen Malztrockensubstanz. Bezeichnet nach Holzner (Zft. ges. Brauw. 1889 S. 64) bei der Bestimmung der Extractaus-

beute aus dem Malze nach der Proportionalitätsmethode:

m = Menge des zur Bestimmung der Trockensubstanz verwendeten Malzes,
 r = dessen Trockensubstanz,
 M = Gewicht des vermaischten Malzes,
 R = $M r : m$ = dessen Trockensubstanz,
 G = Gewicht der gesammten Maische,
 $H = G - R$ = Menge des Wassers in der Maische,

e = Extractprocentgehalt der abfiltrirten Würze,
 p = procentische Ausbeute aus dem Luftmalze,
 p' = „ „ „ der Malztrockensubstanz,

so ist bekanntlich

$$p = \frac{100 e}{(100 - e) M} [G - R] = \frac{100 e H}{(100 - e) M} \quad (I)$$

Die Trockensubstanz von 100 Gewichtstheilen Malz, welches p liefert, beträgt $\frac{100 r}{m}$; demnach ist

$$\frac{100 r}{m} : p = 100 : p'$$

$$p' = \frac{p m}{r} \quad (II)$$

Hieraus folgt $p' r = p m$ oder $p' : p = m : r$, d. h.:

Die procentische Ausbeute aus der Malztrockensubstanz verhält sich zur procentischen Ausbeute aus dem Luftmalz, wie die Menge des zur Trockensubstanz verwendeten Luftmalzes zu dessen Gehalt an Trockensubstanz.

Setzt man in der Formel (II) für p den Werth nach der Formel (I), so wird

$$p' = \frac{100 e m}{(100 - e) r M} [G - R] = \frac{100 e H m}{(100 - e) r M}$$

oder da $\frac{m}{r M} = \frac{1}{R}$ ist,

$$p' = \frac{100 e}{(100 - e)} \left[\frac{G}{R} - 1 \right] = \frac{100 e H}{(100 - e) R}$$

Zur Reinigung von Alkohol wird nach Angabe der Société Française des alcools purs (D.R.P. No. 46 627) von dem Rohspiritus durch Destillation der Vorlauf, welcher die Aldehyde und Acetone enthält, getrennt. Man füllt denselben in Bottiche und setzt eine auf etwa 32° B. concentrirte Lösung von Alkalibisulfit in solcher Menge hinzu, dass nach der Umwandlung des Aldehyds und Acetons in ihre Sulfiten noch ein kleiner Überschuss freien Bisulfits vorhanden ist. Wurde im Rohalkohol die Gegenwart von Butylaldehyd festgestellt, so fügt man dem Bisulfit noch neutrales Sulfit hinzu, welches mit diesem Aldehyd eine beständigere Verbindung eingeht als das Bisulfit, und zwar in solcher Menge, dass es mit dem Butylaldehyd die den gewöhnlichen Aldehydsulfiten entsprechende Verbindung eingeht. Es wird nun der Alkohol abdestillirt und durch Behandlung mit Alkalien oder Kalk von Schwefligsäure befreit. Aus dem

Destillationsrückstände werden die Aldehyde und Acetone in bekannter Weise gewonnen.

Bieranalysen. H. Kämmerer (Jahresb. d. Nürnberg. Ver. f. öff. Ges. 1888) untersuchte 46 Bierproben; er fand (Gewichtsproc.):

Name der Bierbrauerei	Alkohol	Extract	Asche	Freie Säure (cc Nor- malalkali)	Glycerin
Nürnberger Brauereien					
Proben v. 20. Aug. bis 26. Nov. 1886					
v. Tucher	4,24	6,14	0,2320	3,02	0,2320
Strebel	4,52	5,10	0,2237	2,83	0,1225
Lederer	4,20	5,78	0,2015	2,59	0,1830
Zeltner	4,43	5,82	0,2359	2,67	0,2274
Denk	5,37	5,15	0,2340	3,13	0,2315
Bernreuther	4,55	5,84	0,2245	2,31	0,2236
Dürst jun.	4,85	5,97	0,2381	2,77	0,2244
Lechner	4,67	5,78	0,1955	2,33	0,1985
Seiderer & Wörlein	4,37	5,59	0,2304	2,38	0,2225
Dummet	4,92	5,80	0,2414	2,65	0,2404
Liebel	4,30	6,10	0,2272	3,05	0,2184
Reif	4,18	5,83	0,2597	3,00	0,1920
Süss	4,42	6,22	0,2527	2,49	0,1928
Löwenbrauerei Müller	3,86	7,33	0,2825	2,81	0,1630
Actienbrauerei Nürnberg	4,12	5,78	0,2675	2,26	0,1722
Schmauser & Weinmann	4,30	5,59	0,2887	2,63	0,1849
Dürst sen.	3,94	5,27	0,2146	2,90	0,1651

Ausw. Brauereien

Proben vom November 1886

Humbser, Fürth	4,52	5,15	0,2218	2,70	0,1978
Gaismann, Fürth	4,25	5,15	0,2031	2,34	0,2031
Actienbrauerei Zirndorf	4,73	6,26	0,2595	2,86	0,2389
Grüner, Fürth	4,49	5,97	0,2431	2,26	0,2046
Mailänder, Fürth	4,24	6,10	0,2300	2,92	0,1813

Nürnberger Brauereien

Proben v. 4. bis 25. März 1887

v. Tucher	3,65	5,65	0,2295	2,74	0,1618
Lederer	3,93	6,03	0,2458	2,84	0,1678
Dürst sen.	3,35	5,34	0,1992	2,21	0,1462
Lechner	3,52	6,25	0,1981	2,52	0,1515
Bernreuther	4,05	5,83	0,2488	2,24	0,1682
Denk	3,88	5,46	0,1991	2,94	0,1750
Liebel	3,99	5,78	0,2282	3,01	0,1738
Strebel	3,93	6,10	0,2429	2,68	0,1690
Actienbrauerei Nürnberg	3,87	6,09	0,2347	2,45	0,1611
Müller	3,94	5,59	0,2333	2,36	0,1723
Zeltner	4,68	5,80	0,2356	2,48	0,1779
Reif	4,00	5,46	0,2289	3,00	0,1644
Weinmann	3,59	5,65	0,2213	2,80	0,1490
Süss	4,11	5,40	0,2789	2,96	0,1740
Dummet	4,07	5,71	0,2284	2,66	0,1689
Dürst jun.	3,59	5,83	0,2297	2,80	0,1501
Wörlein	3,42	5,35	0,2620	2,56	0,1404

Ausw. Brauereien

Proben v. 4. bis 25. März 1887

Bürg. Brauhaus München	3,86	6,83	0,2369	2,48	0,1635
Hackerbräu München	3,92	6,79	0,2559	2,64	0,1309
Mailänder, Fürth	4,37	5,98	0,2588	2,96	0,1850
Dreykorn, Lauf	3,93	6,03	0,2813	2,75	0,1736
Dorn, Vach	3,66	4,84	0,2063	2,50	0,1802
Actienbrauerei Zirndorf	3,64	5,83	0,1940	2,83	0,1622
Humbser, Fürth	3,65	5,83	0,2095	2,83	0,1653

Zweifiltratsmethode. G. Holzner (Z. ges. Brauw. 1889 S. 85) macht auf einen Widerspruch in der bez. Arbeit von Reim (das. 1884) aufmerksam und fordert zu weiteren Versuchen auf.

Nahrungs- und Genussmittel.

Bakterien im normalen Pflanzen- gewebe. Bei Versuchen, welche Bernheim (Münch. Med. Woch. 1888 No. 44) im hygienischen Institut der Universität Würzburg angestellt hat, gelang es zunächst aus Maiskörnern, ferner aus Getreidekörnern aller Art, grünen und gelben Erbsen, Saubohnen, weissen Bohnen, Radieschen und Kartoffeln, Reinculturen von Bakterien, stets Kokken und Kurz- oder Langstäbchen zu erhalten. Bei den Körnerfrüchten soll beim Keimungsvorgang eine starke Vermehrung der parasitären Bakterien der Körner stattfinden; die Präparate wimmeln angeblich von Bakterien und es sollen auch Hefezellen in denselben auftreten. Diese Vermehrung der Bakterien bringt er in Zusammenhang mit der Diastase und Zuckerbildung im keimenden Korn, die nach seiner Meinung wahrscheinlicher Weise durch die in den Cerealien vorhandenen Bakterien bedingt ist.

Buchner (Z. ges. Brauw. 1889 S. 21) zeigt dagegen, dass weder in Kartoffeln und Kohlrabi, noch im Mais Bakterien enthalten sind. Der schleierartige Hof um die Theilchen der Maiskörner, welchen Bernheim für Bakteriencolonien hielt, besteht lediglich aus fein vertheiltem Öl.

Bedeutung der bakteriologischen Forschung für die Milchwirtschaft. Fleischmann (Milchztg. 1889 S. 182) hofft, dass die bakteriologische Forschung die allmähliche Beseitigung der inneren Unsicherheit des milchwirtschaftlichen Betriebes ermöglichen wird.

Milch und Scharlach. P. Vieth (Milchztg. 1889 S. 81) stellt die verschiedenen Ansichten englischer Ärzte über die Verbreitung von Scharlach durch Milch zusammen. Darnach fehlt hierfür noch der Beweis.

Butteruntersuchung. Versuche von Mayer (Milchztg. 1888 S. 825) führen zu folgenden Schlüssen:

1. Der Gehalt der Butter an flüchtigen Fettsäuren geht mit dem spec. G. des Butterfettes Hand in Hand. Ein Steigen der einen bewirkt auch ein Steigen des andern:

2. der Schmelzpunkt des Butterfettes geht damit nicht parallel, da er vermuthlich mehr abhängig ist vom Gehalte an Olein, denn von dem an Butyrin, Capronin u. dgl.;

3. der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren im Butterfette (und damit dessen spec. G.) schwankt selbst für eine einzelne Kuh zwischen weiteren Grenzen, als man bisher angenommen hat, wenn man das Versuchsthier verschiedenen Versuchsbedingungen unterwirft;

4. der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren im Butterfette ist abhängig von der Lactationsperiode und fällt im Allgemeinen mit dem Vorschreiten derselben;

5. der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren ist aber auch in hohem Grade (im Widerspruch mit Nilson) abhängig von der Fütterung. Runkelrüben, in zweiter Linie Weidegras und grüner Klee, erzeugten einen höheren Gehalt an jenen als Heu und dieses einen höheren als Ensilagegras;

6. der Schmelzpunkt des Butterfettes ist ebenfalls abhängig von der Fütterung, und es erzeugte Ensilagegras und Heu die schwerstschmelzbare Butter, dann folgten Runkelrüben, während ausschliessliches Grünfutter, gleichgültig ob es auf der Weide oder im Stalle aufgenommen wurde, und ebenso gleichgültig, ob es aus Gras oder aus Klee bestand, die leichtest schmelzbare Butter lieferte;

7. mit den Schmelzpunkten des Butterfettes steigen und fallen im Allgemeinen auch die Erstarrungspunkte derselben, doch sind hierbei die Unterschiede etwas weniger ausgeprägt;

8. Weidegang hat bei Viehrassen, die daran gewöhnt, einen sehr günstigen Einfluss auf den Ertrag an Milch und damit an Butter.

Verschiedene Butterproben hatten nach P. Vieth (Milchztg. 1889 S. 141) folgende Zusammensetzung:

	Dänische u. Schwedische	Durchschn.
Wasser	11,78 bis 15,65	13,72
Fett	81,72	85,49
Protein u. dgl.	0,71	1,71
Gesammtasche	1,32	2,71
enthaltend Kochsalz	1,12	2,44
Unlös. Fettsäuren n. Hehner	87,30	88,43
$\frac{1}{10}$ Alkali n. Reichert	13,0	14,02
Desgl. n. Wollny	27,6	29,3

	Londoner	Durchschn.
Wasser	10,94 bis 12,62	11,72
Fett	85,66	87,59
Protein u. dgl.	0,14	0,73
Gesammtasche	0,79	2,51
enthaltend Kochsalz	0,68	2,30
Unlös. Fettsäuren n. Hehner	88,27	88,39
$\frac{1}{10}$ Alkali n. Reichert	12,9	13,3
Desgl. n. Wollny	—	—

	Französische	Durchschn.
Wasser	13,40 bis 14,41	13,79
Fett	83,98	85,58
Protein u. dgl.	0,89	1,56
Gesammtasche	0,14	0,25
enthaltend Kochsalz	0,05	0,12
Unlös. Fettsäuren n. Hehner	87,15	87,55
$\frac{1}{10}$ Alkali n. Reichert	—	—
Desgl. n. Wollny	26,1	27,6

Weinfälschung. Starke Streckung von 1887 er Wein durch Zucker und Wasser (nahezu 50 Proc.) zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr, ferner Herstellung von Tresterwein, um denselben als reinen Naturwein zu verkaufen, ist nach § 10¹, Verkauf solchen Weins als Naturwein (auch als „Gutedel“, „feinen kräftigen Wein“) nach § 10² des Gesetzes vom 14. Mai 1879 strafbar.

Urtheil des bayerischen Landgerichts zu Landau vom 29. Mai 1888.

Herstellung von Tresterwein, sowie starker Zusatz von Zucker und Wasser zu Traubensaft, um das Product als Wein zu verkaufen, ist in der bayerischen Pfalz nach § 10¹ des Gesetzes vom 14. Mai 1879 strafbar, desgl. Verkauf von gewässertem und verzuckertem Wein unter Verschweigung dieses Umstandes nach § 10² a. a. O. Beim Wein ist die Norm absolute Naturreinheit; wenn auch schlechter Wein durch Zucker und Wasser geniessbarer wird, so ist dies doch nur Verleihung des Scheins besserer Beschaffenheit; die Extractivstoffe werden erheblich verdünnt und die stoffliche Zusammensetzung des Weins verändert.

Urtheil des bayerischen Landgerichts zu Landau vom 17. April 1888.

Fettindustrie, Leder u. dgl.

Dammarharz. Nach B. Graf (Arch. Pharm. 227 S. 97) ist eine Säure in dem Dammarharz, entgegen früheren Anschauungen, in nur geringer Menge (1 Proc.) vorhanden. Dieselbe entspricht der Formel $C_{18}H_{33}O_3$ und ist, da nur zwei Wasserstoffatome durch Basen ersetzt werden können, eine zweibasische.

Den übrigen Bestandtheilen des Harzes, von denen der in Alkohol unlösliche Theil etwa 40 Proc., der in Alkohol lösliche etwa 60 Proc. ausmacht, kann kein bestimmter chemischer Charakter, am wenigsten, nach dem Verhalten den Basen gegenüber, der von Säuren zugesprochen werden. Dem in Alkohol löslichen Theil des Harzes darf vorläufig die Molecularformel $C_{20}H_{49}O_2$ gegeben werden, in welcher ein Alkoholhydroxyl anzunehmen ist. Schmelzpunkt 61°.

Die Anwesenheit eines reinen Kohlenwasserstoffs muss nach allen angestellten Versuchen in den jetzt im Handel befindlichen Sorten des Dammarharzes verneint werden. Der in Alkohol unlösliche Theil des Harzes ist nicht sauerstofffrei, besitzt den Schmelzpunkt 144 bis 145°.

Leim. Nach Versuchen von R. Maly (Monats. Chem. 1889 S. 26) verhält sich der Leim schon im nicht oxydirten Zustande wie Eiweiss in wenig oxydirt. Aus den

bei den verschiedensten Einwirkungen erhaltenen Zersetzungsproducten lässt sich kein wichtiger und bestimmt fassbarer Unterschied zwischen Eiweiss im engeren Sinne und Leim herausfinden. Der Leim ist so gut ein Eiweiss- (oder Protein-)körper wie Fibrin oder Casein. Eine Gruppierung in eigentliche Eiweissstoffe und Albuminoide hat keine Berechtigung; die Oxyprotsulfonsäure bildet das Bindeglied. Die Eigenschaft, Gallerten zu bilden, kommt mehreren Gliedern zu; der geringe Schwefelgehalt und die Eigenschaft, mit alkalischer Bleilösung kein Schwefelblei zu liefern, kommt neben dem Leim auch dem Legumin zu.

Dünger, Abfall.

Düngeruntersuchung. Die in den vereinigten Staaten von Nordamerika für das Jahr 1888/89 festgesetzten officiellen Untersuchungsverfahren bei Düngernanalysen stimmen in der Hauptsache mit denen des vergangenen Jahres überein (Z. 1888 S. 88).

Änderungen wurden getroffen: bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure. 2 g der Probe werden in einem kleinen Becherglase 4 bis 5 mal durch Abgessen mit 10 bis 15 cc Wasser ausgezogen und darauf mit einem Pistill zu einer gleichmässigen Paste verarbeitet. Man wäscht darauf wiederum 4 bis 5 mal in der gleichen Weise und mit derselben Wassermenge und bringt den Rückstand auf ein Filter, welches 9 cm Durchmesser hält (Schleicher & Schüll No. 589). Man wäscht weiter, bis das Filtrat 250 cc beträgt, mischt, und bestimmt die Phosphorsäure in einem Theil, welcher 0,5 g Substanz entspricht.

Bei der Bestimmung des Kaliums in Superphosphaten nach den Verfahren von Gladding-Lindo soll dem wässrigen Auszuge der Probe erst ein wenig Ammoniumoxalat zugesetzt und darauf mit Ammoniak ausgefällt werden.

Stickstoffbestimmung. Nach E. Aubin und Alla (C. r. 108 S. 246) ist zur Stickstoffbestimmung in Düngemitteln, Bodenproben u. dgl. das Kjeldahl'sche Verfahren allen andern vorzuziehen. Bei der Zersetzung mit Schwefelsäure wurden für 0,5 g stickstoffhaltige organische Substanz 20 cc Schwefelsäure von 66° und 0,5 g Quecksilber als die geeignetste Mischung erkannt. Nach höchstens 1½ Stunden waren sämmtliche Mischungen vollkommen hell und farblos. Bei der Bestimmung des Stickstoffs in Bodenproben nach Kjeldahl wurden grössere

Proben von 50, 100 und selbst von 1000 g verarbeitet. Man benutzte hierbei ein Platingfäss von 1,5 l Inhalt, welches mit einem Trichter bedeckt war.

Stickstoffbestimmung. C. Violette (C. r. 108 S. 181) untersuchte die Rückstände der Maisgährung und bestimmte den Stickstoff in denselben nach den Verfahren von Kjeldahl, Dumas und mit Hülfe von Natronkalk. Die Ergebnisse stimmten mit einander befriedigend überein.

Die Kolben, welche bei der Bestimmung nach Kjeldahl benutzt wurden, hielten 200 bis 250 cc, der Hals war 30 cm lang. Man erhitzte 8 bis 10 Stunden schwach, brachte darauf die Mischung zum Kochen, und hatte nach 18 bis 24 Stunden eine Flüssigkeit, welche ganz farblos oder nur schwach, durch geringe Eisenmengen, gefärbt war. Auf 2 g der Probe wurden 25 cc rauchende Schwefelsäure verwendet.

Die Ausfuhr natürlicher Phosphate aus Süd-Carolina nach Europa scheint seit einigen Monaten im Abnehmen begriffen. Es gilt dies besonders für eine sehr reine, wenn auch härtere, durch Baggern aus Flüssen gewonnene Sorte Phosphat, welche auf den europäischen Märkten grossen Absatz fand. Von einer Production von 190 274 t blieben z. B. im vergangenen Jahre nur 29 381 t in den Vereinigten Staaten. Den Grund für die geringere Ausfuhr — 40 526 t von Juni bis September (einschl.) 1888 gegen 83 106 in derselben Zeit 1887 — sieht man (Eng. Min. J. 47 S. 83) in dem seit Mitte 1888 herrschenden hohen Frachtsätzen, welche die Concurrenz mit den zwar weniger reinen, doch weit billigeren europäischen Phosphaten unmöglich machen.

B.

Zersetzung organischer Stoffe. Th. Schlösing Sohn (C. r. 108 S. 572) setzte die Versuche über die langsame Verbrennung organischer Stoffe unter dem Einflusse von Mikroorganismen fort und bestimmte zunächst die Kohlensäuremengen, welche die Tabakhaufen (s. Z. 1888 S. 334) bei 70, 80 und 100° entwickelten. Die Zersetzung ist eine rein chemische, da die Wirkung der Organismen nicht über 70° hinausreicht. Die Kohlensäure betrug auf 1 k trockene Substanz berechnet in den ersten 20 Tagen

bei 70°	26 g
80°	62 g
100°	133 g

Der Tabak enthielt 30 Proc. Feuchtigkeit. Derselbe verlor bei 70° in 52 Tagen die

Hälfte seines Nikotins, bei 80° in derselben Zeit $\frac{3}{4}$ und bei 100° die gleiche Menge schon nach 20 Tagen.

Damit Tabak zur Schnupftabakherstellung geeignet wird, muss derselbe gewisse Veränderungen in Bezug auf Farbe, Geruch u. dgl. erleiden, welche durch Erhitzen auf 100° in 12 Tagen, auf 70° in 8 bis 10 Wochen, auf 40° in mehreren Monaten erreicht werden. Durch die Thätigkeit der Mikroorganismen in den Haufen wird die Zersetzung nur eingeleitet; dieselben bringen die Temperatur allmählich zu solcher Höhe, dass die Zersetzung sich selbst weiter entwickeln kann.

Ähnliche Versuche führte Schlösing mit Mist aus. Die Versuchshaufen wurden zunächst auf 115° erhitzt und so sterilisirt. Darauf begoss man einen Theil derselben mit Jauche, liess die andern unverändert, erhitzte alle auf die gewünschten Temperaturen und bestimmte die Kohlensäure in den Zersetzungsgasen. In der folgenden Zusammenstellung beziehen sich die g Kohlensäure auf 1 k getrockneten Mist und 24 Stunden.

Tag	Pferdemist 60 Proc. Wasser		Pferdemist 76,2 Proc. Wasser			
	52°		72,5°		81°	
	a	b	a	b	a	b
3.	9,4	57,0	2,3	9,8	3,9	4,1
4.	10,0	40,0	2,9	14,8	2,8	2,8
5.	8,8	31,7	1,9	29,8	2,6	2,4
10.	7,4	24,1	1,4	20,7	2,1	2,4
26.	3,5	13,1	1,4	8,2	1,4	1,4

a sterilisirte Haufen, b mit Jauche infectirte.

Bei 72,5° ist die Wirkung der Organismen noch eine sehr energische, bei 81° ist jedoch kein Unterschied zwischen beiden Haufen, die Thätigkeit der Organismen daher erloschen. Brennbare Gase waren nicht nachzuweisen.

Bei einem zweiten Versuche wurde in die Kasten, welche den Mist enthielten, anstatt Luft, ein Strom von Stickstoff eingeleitet. Die Ergebnisse enthält die folgende Zusammensetzung.

Der Pferdemist enthielt 60 Proc. Wasser. Die Zahlen, l, beziehen sich auf 1 k Trockensubstanz für den Zeitraum von 24 Stunden.

52°						
	CO ₂	CH ₄	H	CO ₂	CH ₄	H
5. Tag	0,07	—	0,01	1,33	0,11	—
12. Tag	0,19	—	0,03	1,96	1,81	—
17. Tag	0,16	—	0,02	1,68	1,61	—
	a			b		
66°						
5. Tag	0,21	—	0,04	1,25	—	0,04
12. Tag	0,52	—	0,20	0,63	—	0,34
17. Tag	0,40	—	0,16	0,42	—	0,17
	a			b		

Bei 66° scheint demnach die Wirkung der Fermente bereits nachgelassen zu haben.

—e.

Verschiedenes.

Dem Bundesrath ist der Entwurf eines Gesetzes wegen Aufhebung der §§ 4 und 25 des Gesetzes über die Besteuerung des Branntweins vom 24. Juni 1887 (R.-G.-Bl. S. 253) zugegangen. Die genannten Paragraphen behandeln den Reinigungszwang. § 4 lautet:

„Vom 1. October 1889 ab darf der nicht aus Roggen, Weizen oder Gerste hergestellte oder der Materialsteuer unterworfenen Branntwein, sofern er der Verbrauchsabgabe unterliegt, nur in gereinigtem Zustande in den freien Verkehr gebracht werden.

„Den Grad und die Art der Reinigung, sowie die etwa erforderlichen Beihülfen zur Durchführung derselben bestimmt der Bundesrath.

„Dem Reichstag sind diese Bestimmungen, sofern er versammelt ist, sofort, andernfalls bei dessen nächstem Zusammentreten vorzulegen. Dieselben sind ausser Kraft zu setzen, soweit der Reichstag dies verlangt.“

In der dem Entwurf beigegebenen Begründung wird darauf hingewiesen, dass jene, aus der Initiative des Reichstags hervorgegangene Bestimmung schon bei der Berathung im Reichstage gewichtigen sachlichen Bedenken hinsichtlich der Durchführbarkeit auf Seiten der Regierung begegnet sei. Die inzwischen eingeleiteten Untersuchungen und Verhandlungen hätten diese Zweifel nur bestärkt. Der Entwurf beruhe auf der Annahme, dass die schädlichen Folgen des Branntweingenusses überwiegend auf das sogen. Fuselöl zurückzuführen seien. Der angestrebte sanitäre Schutz würde auf dem Wege des § 4 nur unvollkommen erreicht werden; einmal weil der nachträgliche Zusatz von Fuselöl zu dem gereinigten Branntwein dadurch nicht gehindert werde, sodann weil der aus Roggen, Weizen, Gerste, Obst, Trester und dergl. hergestellte Branntwein von dem Reinigungszwange ausgenommen bleibe, obgleich er eben-

falls reich an Fuselöl sei. Die auf Grund von zahlreichen Probeentnahmen aus den verschiedenen Theilen des Reichsgebiets im Kaiserlichen Gesundheitsamte angestellten Ermittlungen hätten ergeben, dass ein Fuselgehalt von mehr als 0,3 Proc. der Flüssigkeit sich fast ausschliesslich in solchen Proben befand, welche den westlichen und südwestlichen Theilen des Reichs entstammten, woselbst der Genuss von Getreide- und Obstbranntwein überwiegt.

Die Form, in welcher der Reinigungszwang in § 4 vorgeschrieben sei, gefährde die kleinen, namentlich die gemäss § 13 Abs. 1 des Branntweinsteuergesetzes fixirten Kartoffelbrenner, indem dieselben die Concurrenz mit den Grossbrennern, welche die Mittel zur Einrichtung eigener zweckentsprechender Reinigungsanstalten besäßen, nicht würden ertragen können, vielmehr in Abhängigkeit vom Grosshandel bez. von den Rectificationsanstalten gerathen müssten. Dies Bedenken wiege um so schwerer, weil die kleinen Brenner meist leichten Boden bewirthschafteten, für welchen nur durch die Brennerei die Möglichkeit besserer Düngung und einer landwirthschaftlichen Rente geboten sei.

Es werde eines erneuten gesetzgeberischen Vorgehens bedürfen, um die Angelegenheit in einer den Interessen des Verkehrs und der Gesundheitspflege genügenden Weise zu regeln. Zur Zeit seien die einschlagenden technischen, chemischen und hygienischen Fragen noch nicht hinreichend geklärt, z. B. auch die Frage, ob es angängig sein werde, über die Art der Reinigung bestimmte Vorschriften zu machen. Es werde insbesondere die Behandlung der Getreide-, Obst- und Tresterbranntweine erneuter Erwägung bedürfen, ferner die Frage, ob es zweckmässiger sei, die Maassregeln mit der steuerlichen Controle in Verbindung zu bringen oder die Angelegenheit unter Anlehnung an das Nahrungsmittelgesetz zu regeln. Da bis zu dem im § 4 vorgesehenen Zeitpunkte (1. October 1889) auf einen Abschluss dieser Erörterungen nicht zu rechnen sei, so erübrige nur, die bezüglichen Gesetzesbestimmungen aufzuheben. (Ver. Gesundh. 1889 S. 117.)

Angelegenheiten der Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie.

Als Mitglieder werden vorgeschlagen:

Dr. Ludwig Czimatis, Oberhausen, Rheinland (durch Prof. Dr. Lunge).

Dr. L. Dorn, Feuerbach bei Stuttgart (durch Prof. v. Marx).

Dr. Freiherr Rob. v. Malapert-Neufville, ständiger Hilfsarbeiter in Schmitt's Laboratorium, Wiesbaden (durch C. Meineke).

Dr. Fr. Nafzger, Chemiker der Chininfabrik, Waldhof bei Mannheim (durch Dr. H. Spindler).

Gustav Rupp, Chemiker der Grossh. Lebensmittel-Prüfungsstation, Karlsruhe, Westendstr. 5 (durch Prof. Dr. C. Engler).

Dr. A. Zeeden, Chemiker, Berlin, S. W. Friedrichstr. 37 (durch Dr. C. Schädler).

Die Herrn Mitglieder werden gebeten, die Fragebogen ausgefüllt baldgef. zurückzuschicken.

Der Vorstand.