

rend bei dem zuerst beschriebenen Apparate die Beschickung erst nach Zusammenstellung sämtlicher Theile desselben gemacht zu werden braucht, empfiehlt es sich, in die Tiegel zunächst den dünnen Kohlestift einzuführen, dann die Beschickung in den Tiegel einzuschütten und etwas festzustampfen und, nach Überstülpen der Scharmottehülle über den Tiegel, den dicken Kohlestab vorsichtig bis zu inniger Berührung unter sanftem Drucke auf den kleinen Kohlestab herabzulassen und festzuklammern. Man kann nun den Stromkreis schliessen, indem man dafür sorgt, dass anfangs nur so viel Strom durch den dünnen Kohlestift geht, als nöthig ist, denselben eben in's Glühen zu bringen. Später steigert man die Stromdichte je nach Wärmebedarf der Probe bis auf höchstens 5 Ampère und 1 qmm Querschnitt des in der Beschickung stehenden Kohlestiftes.

Durch geeignete sehr einfache Regulatoren hat man es in der Hand, die Stromdichte und damit die Wärmezufuhr zu dem Tiegel momentan vom Maximum bis auf Null zu reduciren und zwischen diesen Grenzen beliebig zu verändern.

Versuche, über welche ich schon in meiner Elektrometallurgie Mittheilung gemacht habe, ergaben, dass eine Stromdichte von 6 Ampère auf 1 qmm Querschnitt des kleinen Kohlestabes genügt, innerhalb der zu reducirenden Beschickung eine Temperatur zu erzeugen, bei welcher Thonerde durch Kohle zu Aluminium reducirt wird. Ich will daher als durchschnittliche Stromdichte für die meisten Proben eine solche von 5 Ampère auf 1 qmm Kohlequerschnitt bei den folgenden Vergleichen zu Grunde legen.

Nach Benutzung der verschiedensten Sorten von Kohlestäben, wie sie für Bogenlampen gebraucht werden (2 und 3 mm dicke Stifte wurden besonders für diesen Zweck hergestellt), kann ich für Berechnungen folgende Durchschnittszahlen als hinreichend genau empfehlen: Um einen Strom von 1 Ampère durch einen Kohlestift von 1 qmm Querschnitt und 10 mm Länge hindurch zu schicken, sind bei den für diese Versuche zu wählenden Temperaturen und Stromdichten etwa 0,3 Volt elektromotorische Kraft erforderlich.

Eine schwierige Reduction, wie sie in den beiden zuletzt beschriebenen Apparaten ausgeführt werden kann, würde demnach für einen Kohlestift von 4 mm im Durchmesser und 45 mm Länge einen Strom von 60 Ampère und 8 Volt, also 480 Voltampère erfordern, entsprechend einem Kraftaufwande von 0,8 Pferd. Wenn sich nun die Dauer der hartnäckigsten Probe auf etwa 15 bis

20 Minuten beschränkt, trotzdem man anfangs nicht einmal die volle Hitze geben, also auch nicht den ganzen Strom aufwenden darf, so ergibt sich als Kohlenverbrauch für eine Eisenprobe z. B. die geringe Menge von 0,25 bis 0,3 k. Der Preis der hierbei verbrauchten Kohlestifte fällt kaum in's Gewicht. Das ganze Meter eines 4 mm starken Kohlestiftes kostet nur wenige Pfennige, und wird für eine Probe höchstens 0,05 m verbraucht. Begreiflicher Weise hält das Material der Tiegel bei dieser Art der Wärmezufuhr bedeutend besser, als wenn es im Wind- oder Gebläseofen oder auch im Muffelofen von Aussen her geheizt und, wie bei ersteren beiden Öfen, direct mit glühendem Brennmateriel oder der Schlacke desselben in Berührung kommt.

Zellerfeld i. H., im Februar 1892.

Destillationsröhren.

Die Destillationsröhren nach Friedrichs beruhen auf demselben Princip wie der neulich beschriebene Rückflusskühler; die Erweiterungen der Röhren sind flach, wodurch eine gleichmässige Abkühlung bewirkt wird.

Die Röhren können ähnlich den Le Bel-Henninger'schen und Glinsky'schen Röhren mit Platinsiebchen bez. Sperrkugeln versehen werden. — Zu beziehen von Greiner & Friedrichs, Stützerbach in Thüringen.

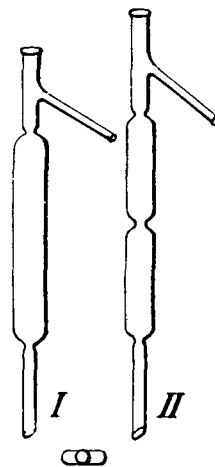


Fig. 71.

Über den Cochenillecarmin.

Von

Dr. Sigmund Feitler,

Assistent am chem.-technolog. Laboratorium der techn. Hochschule in Brünn.

Die Cochenille, einer der ältesten, kostbarsten Farbstoffe, hat gegenwärtig durch die neueren Azofarbstoffe die hervorragende Rolle, die sie in der Färberei gespielt hat, eingebüsst. Nichtsdestoweniger zählt jedoch

der aus ihr dargestellte Cochenillecarmin noch heute zu den schönsten und kostbarsten Körperfarben. Um so auffallender ist es, dass man sehr lange Zeit über die chemische Zusammensetzung desselben nichts Genaueres wusste, die Constitution des Farbstoffes auch bis heute noch nicht ganz aufgeklärt ist und trotz der Kenntniss der Zusammensetzung die Bereitungsweise des Carmins wahrscheinlich nur Wenigen bekannt ist und als Geheimniss streng geschützt wird.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Ed. Donath unternahm ich es, die Zusammensetzung des Carmins näher festzustellen, die zur Bereitung des Farbstoffes angegebenen Vorschriften zu prüfen und eventuell auf Grund der dabei gewonnenen Erfahrungen eine Methode zur Darstellung des Carmins ausfindig zu machen. Wenn mir das letztere auch nicht gelungen ist, so haben sich dennoch im Laufe der Arbeit einige positive Resultate ergeben, die ein allgemeineres Interesse in Anspruch nehmen dürften und daher hier mitgetheilt werden sollen.

Es war schon lange bekannt, dass der Carmin beim Verbrennen eine ziemlich bedeutende Menge Asche hinterlässt, also nicht den reinen Farbstoff der Cochenille darstellt. Erst Liebermann (Ber. deutsch. G. 18, 1969) hat es unternommen, den Carmin näher zu untersuchen und hat festgestellt, dass der Carmin einen Thonerdekalk darstellt, der ausserdem noch eine Proteinverbindung als wesentlichen Bestandtheil enthält. Er fand weiter, dass das Verhältniss der Thonerde zum Kalk und zur Magnesia ein ganz bestimmtes ist (1 : 2), und er hat auf die Ähnlichkeit der Constitution des Carmins und des Türkischrothfarbblacks hingewiesen, da im letzteren der Ricinusöl-schwefelsäure in der Türkischrothfärberei dieselbe Rolle zufällt, wie den Proteinsubstanzen im Carmin. Die Ähnlichkeit ist noch auffallender, wenn man in Betracht zieht, dass Rosenstiehl (Bull. Mulh. 1875, 55) und E. Kopp (Ber. deutsch. G. 7, 980) für die mit türkischroth gefärbten Stoffe ebenfalls zwischen Thonerde und Kalk ein ganz bestimmtes Verhältniss gefunden haben, welches nach den Untersuchungen Rosenstiehl's gleichfalls wie 1 : 2 ist, also ganz dasselbe wie im Carmin.

Es wurden nun 6 Producte, die theils der technologischen Sammlung des Laboratoriums entstammen, theils im hiesigen Drogenhandel erhältlich, und die alle als „Carmin“ bezeichnet waren, der Untersuchung unterworfen. Die Analyse eines Naccaratcarmins hat mein Vorgänger hier, Franz

Lafar, auf dieselbe Veranlassung hin durchgeführt und seine Versuchsergebnisse von München aus veröffentlicht (J. pr. Ch. 43, 130).

Die von mir untersuchten Proben ergaben nun folgendes Resultat:

Carmin feinst Naccarat:

Wasser	20,48 Proc.
Asche	7,09 -
Stickstoff	4,32 -

entsprechend einem Gehalt
an Proteinsubstanzen von 27,00 -
Farbstoff (a. d. Diff.) 45,43 -

Rechnet man dieses auf wasserfreie Substanz um, so ergibt sich:

Asche	8,91 Proc.
Stickstoffhaltige Substanz	33,95 -
Farbstoff	57,14 -

Durch Äther liess sich eine fettartige Substanz ausziehen, die einen Schmelzpunkt von 35° (uncorr.) zeigte und 3,15 Proc. betrug. Die Asche zeigte folgende Zusammensetzung:

Cu O	0,45 Proc.	Na ₂ O	5,71 Proc.
Sn O ₂	0,62 -	K ₂ O	3,21 -
Al ₂ O ₃	35,45 -	P ₂ O ₅	8,31 -
Fe ₂ O ₃	Spuren	Si O ₂	0,51 -
Ca O	44,98 -	CO ₂	Spuren
Mg O	0,81 -		100,05

Um nun das Verhältniss von Thonerde zum Kalk festzustellen, wurde die Magnesia auf Kalk umgerechnet.

Al ₂ O ₃	35,45 Proc.
(Ca O + Mg O) = Ca O	45,89 -

Auf 1 Mol. Thonerde = 102,68 Th. entfallen daher in dem untersuchten Product 132,769 Th. Kalk und da 1 Mol. Kalk = 55,86 Th. entspricht, so ist das Verhältniss von

$$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ca O} = 1 : 2,377.$$

Carmin feinst echt:

Wasser	13,15 Proc.
Asche	9,18 -
Proteinsubstanzen	25,19 -
einem Gehalt an N =	4,03 -
Farbstoff (a. d. Diff.)	52,48 -

Auf entwässerten Carmin umgerechnet, ergibt sich:

Asche	10,57 Proc.
Stickstoffhaltige Substanz	29,00 -
Farbstoff	60,43 -
durch Äther extr. Fett	1,18 -

Die Asche hatte folgende proc. Zusammensetzung:

Cu O	0,24	K ₂ O	1,96
Sn O ₂	0,08	P ₂ O ₅	6,12
Al ₂ O ₃	25,95	Si O ₂	1,65
Fe ₂ O ₃	Spuren	CO ₂	8,11
Ca O	31,29	SO ₃	5,14
Mg O	2,76	Cl	0,41
Na ₂ O	16,24		99,95

Behufs Feststellung des Verhältnisses von Thonerde zum Kalk und Magnesia, wurde auch hier wie vorher vorgegangen.

Al_2O_3 25,95 Proc.
 $(\text{Ca O} + \text{Mg O}) = \text{Ca O}$ 34,38 -
 162,68 Th. = 1 Mol. Al_2O_3 entsprechen 136,0 Th.
 Ca O oder $\frac{136,0}{55,86} = 2,435$ Mol.
 $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{Ca O} + \text{Mg O}) = 1 : 2,435$

Auffallend ist bei diesem Carmin der ziemlich grosse Aschengehalt und insbesondere die beträchtliche Menge von Alkalien. Die Asche war, wie die anderen, sehr schön weiss. Sie unterscheidet sich aber von den früheren durch einen grösseren Gehalt an Sulfaten, namentlich aber durch erhebliche Mengen von kohlensauen Alkalien.

Die Untersuchung eines als „Carmin feinst echt“ bezeichneten Products ergab folgendes Resultat:

Wasser 15,69 Proc.
 Asche 7,24 -
 N = 3,24 entsprechend 20,31 - Proteins.
 Farbstoff (a. d. Diff.) 56,36 -

Auf wasserfreie Substanz umgerechnet, ergeben sich folgende Zahlen:

Asche 8,59 Proc.
 Stickstoffhaltige Substanz 24,09 -
 Farbstoff 67,32 -
 Fett. 2,53 -

Analyse der Asche*):

Cu O 1,15 Proc.
 Sn O_2 1,35 -
 Al_2O_3 43,18 -
 Fe_2O_3 Spuren
 Ca O 36,76 -
 Mg O 1,11 -
 P_2O_5 1,80 -

Kohlensäure und Alkalien

(a. d. Diff.) 14,65 -

Al_2O_3 43,18 Proc.
 $(\text{Ca O} + \text{Mg O}) = \text{Ca O}$ 38,00 -
 102,68 Th. $\text{Al}_2\text{O}_3 = 90,362$ Th. Ca O
 $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{Ca O} + \text{Mg O}) = 1 : 1,1618$

Die drei anderen Sorten von Carmin waren als „Carmin ordinär“, „Carmin antik“ und als „Carmin feinst Naccarat“ bezeichnet; das Resultat der Untersuchung der ersteren zwei Sorten ist bereits von Prof. Ed. Donath (Chemzg. 1891, 522) veröffentlicht worden. Der „Carmin ordinär“, welcher dem Aussehen nach sich schon als minderwerthig erkennen liess, zeigte einen Veraschungsrückstand von 88,5 Proc., aus Bleioxyd, Thonerde und Bleisulfat bestehend. Es erwies sich als ein durch Blausticheosin mit Bleizucker und Alaunlösung dargestelltes Präparat.

Das zweite Product, „Carmin antik“ benannt, welches im Aussehen dem „Carmin feinst echt“ sehr ähnlich war, hinterliess

* Leider war das uns hier zur Verfügung gestellte Material nicht ausreichend, um die Aschenanalyse vollständig durchzuführen und die Mengen der Alkalien und der Kohlensäure direct zu bestimmen.

einen Veraschungsrückstand von 74,56 Proc., der zum grössten Theile aus Baryumcarbonat neben etwas Baryumsulfat bestand. Prof. Donath erkannte es als Barytlack des rothen Corallins. Es liess sich sofort durch Fällung einer Chlorbaryumlösung mit einer wässerigen Lösung von käuflichem Päonin herstellen. Die synthetisch dargestellten Producte glichen in Farbe und Eigenschaften den untersuchten vollkommen.

Das dritte von mir untersuchte Product war als ein Gemenge eines Cochenillelacks mit einem Lack eines Theerfarbstoffes erkannt worden. Während in den echten Carminen der Aschengehalt im Maximum 9 Proc. betrug, zeigte derselbe einen Aschengehalt von 15,28 Proc. Ausserdem fanden sich darin

Wasser 16,08 Proc.
 Stickstoffhaltige Substanz 17,31 -
 und Farbstoff (a. d. Diff.) 51,33 -

Alle Reactionen deuteten darauf hin, dass der Carmin mit einem Zinnlack des Phloxins versetzt wurde. Ein sehr grosser Theil der Asche bestand aus Kieselsäure (über 30 Proc.). Der Kupfer- und Zinngehalt waren auffallend gross ($\text{Cu O} = 2,15$ Proc.; $\text{Sn O}_2 = 4,80$ Proc.); ebenso die Phosphorsäure ($\text{P}_2\text{O}_5 = 11,85$ Proc.), durch Äther extrahirbares Fett wurden 6,62 Proc. gefunden. Die Alkalien fanden sich in normalen Mengen ($\text{K}_2\text{O} = 2,17$ Proc., $\text{Na}_2\text{O} = 6,47$ Proc.), der Rest bestand aus Thonerde, Kalk und Magnesia.

Stellen wir jetzt die Resultate der Untersuchung zusammen, so erhalten wir, wenn wir von den drei Proben, die sich als Falsificate erwiesen haben, absehen, folgende Tabelle, wobei wir die von Liebermann und Lafar untersuchten Proben mit in den Bereich unserer Betrachtung ziehen wollen:

	Cochenille- Carmin echt Liebermann	Cochenille- Naccarat Lafar	Carmin feinst Naccarat	Carmin feinst echt	Carmin feinst echt
Wasser	17	15,50	20,48	13,15	15,69
Asche	7	6,87	7,09	9,18	7,24
Stickstoffhalt. Subst.	20	23,26	27,00	25,19	20,31
Farbstoff (a. d. Diff.)	56	54,37	45,43	52,48	56,36

Auf wasserfreie Substanz umgerechnet, ergibt sich folgendes Resultat:

	8,1	8,14	8,91	10,57	8,59
Asche	8,1	8,14	8,91	10,57	8,59
Stickstoffhalt. Subst.	24,7	27,6	23,95	29,00	24,09
Farbstoff	67,2	64,26	57,14	60,43	67,32
[Wachs] (?), Fett	Spuren	0,92	3,15	1,18	2,53
		(Feitler)			

Desgleichen erhält man durch Zusammenstellung der Aschenanalysen die folgende tabellarische Übersicht:

	Cochenille- Carmin echt Liebermann	Cochenille- Naccarat Lafar	Carmin feinst Naccarat	Carmin feinst echt	Carmin feinst echt
Cu O	Spuren	0,35	0,45	0,24	1,15
Sn O ₂	0,67	0,14	0,62	0,08	1,35
Al ₂ O ₃	43,09	40,48	35,45	25,95	43,18
Fe ₂ O ₃	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Ca O	44,85	44,20	44,98	31,29	36,76
Mg O	1,02	0,61	0,81	2,76	1,11
Na ₂ O	3,23	5,40	5,71	16,24	n. best.*
K ₂ O	3,56	3,20	3,21	1,96	n. best.*
P ₂ O ₅	3,20	2,71	8,31	6,12	1,80
Si O ₂	Spuren	0,60	0,51	1,65	n. best.*
C O ₂	—	2,31 (a. d. Dif.)	—	8,11	n. best.*
S O ₃	—	—	—	5,14	—
Cl	—	—	—	0,41	—
Al ₂ O ₃ : (Ca O + Mg O) = Ca O	1:1,972	1:2,044	1:2,377	1:2,435	1:1,618

* Mangels an Material.

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich ist, findet sich bloss in den feinsten, als Carmin-Naccarat bezeichneten Sorten Thonerde und Kalk in dem Verhältniss wie 1:2, bei den andern Carminsorten ist dieses Verhältniss um 0,4 Einheiten grösser, in einem Fall um ebensoviele kleiner. Auch der Aschengehalt ist bei manchen Carminen auffallend gross, doch ist er stets bei den feinsten Producten am kleinsten. In den untersuchten Sorten schwankt er von 8,1 bis 10,57 Proc. Kupfer und Zinn sind in verhältnissmässig geringen Mengen vorhanden. Bloss in einem Falle wurde der Kupfer- und Zinngehalt relativ gross gefunden. Wenn auch der Zinn- und Kupfergehalt aus den Gefässen, in welchen die Cochenille gekocht wurde, stammen dürfte, wie dies Liebermann mit Recht annimmt, so ist doch, wie die späteren Versuche zur Darstellung des Carmins zeigten, der nicht beträchtliche Zinngehalt wesentlich nothwendig, um dem Carmin den charakteristischen Farbenton zu geben. Der Zinngehalt schwankte zwischen 0,08 Proc. und 1,35 Proc. Sehr gross und innerhalb weiter Grenzen schwankend wurde der Phosphorsäuregehalt der Asche gefunden. Die Werthe schwanken von 1,80 bis 8,31 Proc. Liebermann meint, dass die phosphorsauren Alkalien aus der Cochenille herühren dürften, deren Asche nach Dietrich¹⁾ zu $\frac{4}{5}$ aus phosphorsauren Alkalien bestehen soll.

Um die Aschenmengen zu erfahren, die aus der Cochenille in den wässerigen Auszug übergehen, wurde die Aschenmenge in einer als Cochenille-Zaccatila bezeichneten, aus der Laboratoriumssammlung herrührenden

Probe durch Veraschung derselben bestimmt. Die Veraschung ging ungemein schwer vor sich, was ja bei stark alkalihaltigen Substanzen stets der Fall ist und ein besonderes Vorgehen erheischt. Es wurde die Cochenille zerrieben und verkohlt, die Kohle abermals fein zerrieben und, um die Hauptmengen der Alkalien zu entfernen, mit heissem Wasser gut ausgelaugt. Der kohlige Rückstand wurde im Platintiegel geglüht, und als er da nicht weiss werden wollte, in einer ganz flachen, tellerförmigen Schale aus Platin unter öfterem Umrühren mit Hülfe von Sauerstoff verbrannt, wobei er endlich ganz weiss wurde. Der wässrige Auszug wurde eingedampft und dazugegeben und nochmals einige Stunden geglüht. Es entstand eine Asche, welche ganz schwach grau gefärbt war und 12,98 Proc. betrug. Weiter wurden nun 10 g fein zerriebener Cochenille mit Wasser ausgekocht, wobei freilich nach Anwendung von 3 l Wasser das weitere Filtrat noch stark gefärbt ablief, wie es überhaupt unmöglich scheint, den Farbstoff mit Wasser ganz zu erschöpfen, was ja auch schon Liebermann (a. a. O.) hervorhebt. Das Filtrat wurde vorsichtig eingedampft, zuerst am Wasserbade und dann im Vacuum-trockenschrank bei möglichst niedriger Temperatur bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Der Cochenilleextract besass eine tief carmoisinrothe Färbung, während der Cochenillerückstand nach dem Trocknen noch stark gefärbt, aber zinnoberroth aussah. Es wurden auf diese Weise 36,76 Proc. Extract und 55,95 Proc. Rückstand erhalten. Aus der Differenz ergibt sich, dass der Wassergehalt der ursprünglichen Cochenille einschliesslich der Verluste, die bei den verschiedenen Operationen unvermeidlich sind, 7,29 Proc. betrug. Es wurde nun sowohl ein Theil des Extractes, als auch ein Theil des zumeist vom Farbstoff befreiten Rückstandes verascht. Der Rückstand ergab eine Aschenmenge von 19,66 Proc. Rechnet man dies auf ursprüngliche Substanz um, so ergibt sich ein Aschengehalt von 11 Proc. Im Extract betrug die Asche 6,20 Proc. oder 2,27 Proc., sofern man die Asche auf die anfängliche Cochenillemenge bezieht. Es stimmen diese Zahlen auch recht gut mit der ursprünglich in der Cochenille bestimmten Asche überein, namentlich, wenn man bedenkt, dass man behufs Veraschung der Cochenille einige Operationen ausführen muss. In der Cochenille wurden 12,98 Proc. Asche gefunden, während die Summe der Aschenbestandtheile im Extract und im Rückstand auf ursprüngliche Cochenille umgerechnet $11 + 2,27 = 13,27$, also ein Plus von 0,25 Proc. ergeben. In der

¹⁾ Chem. Centr. 1867, 287; Jahresber. 1867, 822.

Asche des Extracts wurde die Phosphorsäure, Thonerde und Kalk bestimmt und gefunden:

P_2O_5	36,90 Proc.
Al_2O_3	6,00 Proc.
CaO	3,30 Proc.

Rechnet man auch hier wieder das Verhältniss von Thonerde zum Kalk, wie bei den Aschenanalysen des Carmins, so erhält man:

Al_2O_3	6,00 Proc.
CaO	3,30 Proc.

Auf 1 Mol. = 102,68 Th. Al_2O_3 entfallen daher 56,474 Th. CaO oder 1,01 Mol. Es ist also im wässerigen Auszug der Cochenille in diesem Falle das Verhältniss von Al_2O_3 : CaO = 1 : 1.

Es wäre zu untersuchen, ob dieses Verhältniss in den verschiedenen Cochenillesorten constant bleibt, oder ob das Verhältniss ein wechselndes ist, etwa wie in den verschiedenen Carminsorten. Der eine Versuch lässt natürlich keine stichhaltige Beurtheilung zu und es liesse sich bloss daraus folgern, dass der Cochenilleabkochung bei der Bereitung des Carmins auch ein Thonerdesalz zugesetzt worden sein müsste.

Die folgende Untersuchung bezog sich darauf, ob der im Carmin vorhandene Farbstoff den in der Cochenille ursprünglich vorhandenen, die Carminsäure, darstellt. Nach den Untersuchungen von Hlasiwetz und Grabowski (Ann. 141, 329) stellt die Carminsäure ein Glycosid dar, welches durch Aufnahme von Wasser in Carminroth und Zucker zerfällt. Es wurden nun alle hier angeführten Carminsorten, auch der von Lafar untersuchte, bis auf die drei als gefälscht erkannten, nach dieser Richtung geprüft und wie folgt verfahren: Eine grössere Menge Carmin wurde in einem Kolben 2 bis 3 Stunden mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) erhitzt, die Lösung sodann mit Ätzbaryt bis zur Neutralisation (an der eintretenden Violettfärbung leicht kenntlich) versetzt, vom Baryumsulfat abfiltrirt und Kohlendioxyd eingeleitet, um noch etwas in Lösung vorhandenen Baryt zu fällen. Es wurde das Filtrat dann bis auf etwa 100 cc auf dem Wasserbade concentrirt und mittels frisch bereiteter Fehling'scher Lösung auf Zucker geprüft. Alle diesbezüglichen Resultate fielen aber negativ aus, es war in keinem Falle eine Spur einer Abscheidung von Kupferoxydul bemerkbar. Auch Liebermann's diesbezügliche Untersuchung ergab dasselbe Resultat, und er sagt in seiner schon mehrfach erwähnten Abhandlung: „Überhaupt scheint mir die Ansicht von Hlasiwetz und Grabowski, dass der ursprüngliche Farbstoff der Cochenille ein Glycosid

sei, noch sehr der Bestätigung bedürftig, da der von ihnen gefundene glyucoseähnliche Körper möglicherweise von einer Verunreinigung ihres Cochenillefarbstoffes herrühren kann.“

Es wurde nun auch der Versuch unternommen, die Cochenille nach dieser Richtung zu prüfen, ohne aber dabei den Zweck zu verfolgen, den Farbstoff darzustellen oder über die Natur des Glycosides einen Aufschluss zu erlangen. Es wurde dabei ganz nach der Vorschrift von Hlasiwetz und Grabowski verfahren: 250 g der fein zerriebenen Cochenille wurden wiederholt mit Wasser (2 l) ausgekocht, dann abfiltrirt, mit Bleizucker versetzt und dann sorgfältig ausgewaschen. Der Niederschlag wurde dann noch feucht mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) zersetzt, das Bleisulfat abfiltrirt, um noch gelöstes Blei zu fällen, Schwefelwasserstoff eingeleitet, wieder filtrirt, noch 5 cc Schwefelsäure zugesetzt und 3 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Die Schwefelsäure wurde mit aufgeschlämmtem Baryumcarbonat abgesättigt, das Baryumsulfat abfiltrirt und der Farbstoff neuerdings mit Bleizuckerlösung gefällt. Dann wurde abfiltrirt, im Filtrate von dem Bleilack der Überschuss an Blei mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat bei möglichst niedriger Temperatur concentrirt. Die Flüssigkeit war gelblich gefärbt, ein caramelartiger Geruch konnte aber dabei nicht constatirt werden, wie er, nach den Angaben von Hlasiwetz und Grabowski, bei zu starkem Erhitzen der Lösung auftreten soll. Dieses concentrirte Filtrat wurde nun noch lange Zeit unter dem Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen und äusserte dann auf Fehling'sche Lösung thatsächlich eine stark reducirende Wirkung. Auch der Geschmack der concentrirten Flüssigkeit war herb und etwas bitter. Sie verhielt sich qualitativ überhaupt ganz nach den Angaben der erwähnten Autoren.

Es scheint also der Farbstoff in der Cochenille wirklich in Form eines Glycosids vorhanden zu sein, während im Carmin dasselbe bereits zerlegt ist. Eine derartige Zerlegung könnte durch die Einwirkung saurer reagirender Salze (Weinstein, Kaliumhydroxalat) auf den Cochenilleauszug, wie solche ja empfohlen sind, erfolgt sein, oder ist möglicherweise durch Mikroorganismen veranlasst worden, denn lässt man eine Cochenillelösung an der Luft nur einige Zeit stehen, so fängt sie sehr bald zu schimmeln an und bedeckt sich schnell mit einer ziemlich dicken Haut von Schimmelpilzen. Es ist mir nun aufgefallen, dass die Unterseite dieser Haut eine prachtvolle feuerigrothe

Färbung zeigte, die, wie man deutlich sah, von der Ausscheidung des Farbstoffes herührte, aber freilich beim Eintrocknen sehr an Feuer verlor und einen mehr matten Ton annahm. Es scheint mir, als ob durch die Einwirkung dieser Schimmelpilze das Glycosid zerlegt werde, sonst wäre die Farbenveränderung der dunkelcarmoisinrothen Cochenillelösung und der sehr feuerigen lebhaft gefärbten Pilzschicht an der Unterseite derselben, wo die Pilze die Flüssigkeitsoberfläche berühren, nicht leicht zu begreifen. Eine solche Zerlegung organischer Substanzen durch Mikroorganismen ist ja schon hinlänglich bekannt, ja dieselbe wird manchmal in der Chemie mit Vortheil dazu benützt, eine Trennung zweier Stoffe zu veranlassen, wo eine Trennung auf chemischem Wege nicht zu erzielen ist, wie dies ja bei stereochemisch isomeren Verbindungen manchmal vorkommt. So wird beispielsweise aus der synthetischen inactiven Mandelsäure durch Einwirkung von *Penicillium glaucum* Rechtsmandelsäure, durch Schizomycetengährung aber Linksmandelsäure gebildet (vgl. Ber. 15, 1505; 16, 2721). Was nun die Darstellungsweise des Carmins anbelangt, die ja, wie schon eingangs erwähnt, bis jetzt das Geheimniss einiger Fabriken ist, so muss leider constatiert werden, dass alle dahinzielenden Versuche ohne Erfolg waren. Alle Recepte, die als die besten in Schützenberger und Schröder's Buch (Die Farbstoffe, 2 S. 338) angeführt sind, wurden geprüft und führten ebensowenig zu einem nur annähernd einem käuflichen Carmin gleichenden Product, als zahlreiche andere Versuche, die auf Grund der Analysen und unter Einhaltung des Verhältnisses von $\text{Al}_2\text{O}_3 : [(\text{CaO} + \text{MgO}) = \text{CaO}] = 1 : 2$ gemacht wurden. Es wurden die Aluminium-, Kalk- und Zinn-Verbindungen in Form der verschiedenst möglichen Salze angewendet und dabei oft Carmine von sehr hübschem Ton und Feuer erhalten, sowie aber die Masse eingetrocknet war, bildete sie nie ein lockeres Pulver, sondern stets eine matt aussehende Substanz von horn- oder leimartiger Beschaffenheit. Die Art und Weise des Eintrocknens ist jedenfalls von grossem Einfluss und um ein loses Pulver zu erzielen, scheint man dem gefällten Carmin irgend eine Substanz organischer Natur beizumischen, die das Zusammenkleben der proteïnartigen Substanz mit den Carmintheilchen verhindert. So viel scheint man aber aus dieser Arbeit entnehmen zu können, dass die feinsten, als Naccarat-Carmin bezeichneten Sorten durch Abfiltriren des Niederschlages gewonnen werden, während man die minderen Sorten durch Ein-

trocknen des in der ganzen Flüssigkeit sich absetzenden Productes, von welchem man den grössten Theil der Flüssigkeitsmenge abgossen hat, darstellt. Darauf scheint der geringere Aschengehalt der feineren Carminsorten, die geringere Wachsmenge und namentlich der geringere Phosphorsäure- und Alkaligehalt derselben hinzudeuten.

Brünn, den 17. Februar 1892.

Brennstoffe, Feuerungen.

Presskohlen. Nach W. B. Mc. Clure, E. Corning, T. Hodgson u. A. (D. R. P. No. 61119) werden die Presskohlen, sobald sie die Presse verlassen, in einem kalten Wasserbad in der Weise behandelt, dass man dieselben mittels eines endlosen Bandes durch das kalte Wasser eines Behälters führt. Das endlose Band wird mit Zapfen versehen, welche in einer solchen Entfernung von einander angebracht sind, dass die aus der Presse kommenden Blöcke zwischen denselben festgehalten und so getrennt von einander durch das Wasser hindurch nach der anderen Seite geführt werden, wo man sie dann abnimmt. Indem man auf diese Weise die Blöcke fertig zur Handhabung macht, sollen nicht allein die flüchtigen Bestandtheile in der Verbindung zurückgehalten, sondern auch an Zeit und Lohn gespart werden.

Koksöfen mit Gewinnung der Nebenerzeugnisse. F. W. Lürmann (Stahleisen 1892 S. 186) gibt eine geschichtliche Übersicht. Die grösste Anwendung haben bis jetzt die Koksöfen von Hoffmann-Otto, die in Verbindung mit Siemens-Regeneratoren stehen. Die Entwicklung der Anwendung dieser Öfen in Deutschland zeigt folgende Zusammenstellung:

	im Betriebe	im Bau
1884	40	120
1885	210	140
1889	605	—
1892	1205	—

Von diesen 1205 Hoffmann-Otto-Öfen sind im Betriebe:

1. Ruhrgebiet	470 Öfen
2. Oberschlesien	705 -
3. Saargebiet	30 -

Die Firma Dr. C. Otto & Co. in Dahlhausen a. d. Ruhr baut eine Gruppe von 60 Hoffmann-Otto-Öfen mit allen Einrichtungen zur Gewinnung der Nebenerzeugnisse, von denen Betriebsmaschine, Gassauger, Ge-