

stallisation erfordert zur Erzielung der handelsüblichen Krystalle längere Zeit (10 bis 14 Tage); hier befindet sich also der grösste Theil des in der Fabrikation angelegten Capitals zinslos ruhend, und es ist vortheilhaft, dieselbe möglichst zu vereinfachen. Der Vortragende hat daher den Rohborax durch gestörte Krystallisation und raschere Abkühlung der Laugen in ein feines Pulver übergeführt. Während aus den noch warmen Laugen der grösste Theil des Borax sich fast rein ausschöpfen und durch Ausschleudern noch weiter reinigen lässt, bleibt bei dem später auskrystallisirenden Natriumsulfat nur der kleinere Theil zurück. Für die Verarbeitung der Laugen und Rückstände muss auf obige Abhandlung verwiesen werden.

Die directe Darstellung von Borax aus Boronatrocalcit durch Kochen mit Soda wird vortheilhaft sein für solche Fabriken, welche keine Mineralsäuren darstellen. Wo dies aber der Fall ist und die Säure ohne Transportkosten und billig zur Verfügung steht, ist es wahrscheinlich zweckmässiger, zunächst Borsäure herzustellen und diese direct auf reinen Borax zu verarbeiten.

Es ist bis jetzt noch nichts darüber in die Öffentlichkeit gedrungen, ob auch der Pandermit durch Kochen mit Soda direct auf Borax verarbeitet werden kann. Es ist dies unwahrscheinlich, da in demselben Borsäure und Kalk nicht in dem für Borax nothwendigen Atomverhältniss stehen.

Ein englisches Patent der „The Borax Company, Limited, London“ No. 2526 vom 17. Febr. 1890, welches folgendermaassen lautet, deutet auch hierauf hin.

Fabrikation von Borax. Calciumborat wird mit einer genügenden Menge Natriumcarbonatlösung gewaschen, um alles etwa vorhandene Calciumsulfat unter Bildung von Calciumcarbonat und Natriumsulfat zu zersetzen. Letzteres geht mit dem Waschwasser fort, worauf man dem Boratgemisch die zur Bildung von Natriumborat nöthige Menge Natriumcarbonat zufügt, nachdem es in einen luftdichten, metallischen Behälter gebracht worden ist. In letzteren wird Dampf von hohem Druck eingeleitet, was die völlige Umsetzung des Calciumborats in ein basisches Natriumborat zur Folge hat. Das Boratgemisch, von einer Dichte von etwa 60° Bé., gelangt in ein Gefäss, in welchem es mit der zur Bildung von Borax nöthigen Borsäure gemischt wird. Das Gemisch wird durch Steigern der Temperatur bis auf den Siedepunkt leicht in Borax und unlösliches Calciumcarbonat geschieden.

Dr. Scheuer.

## Berichtigung.

In meine Abhandlung über die gasvol. Bestimmung des Jods hat sich leider ein Versehen eingeschlichen, auf welches Herr Farnsteiner die Güte hatte mich aufmerksam zu machen.

Statt des Satzes: „dass aus einer  $K_2SO_4$ -Lösung durch Zusatz von  $BaCrO_4$  ein Gemisch von  $BaSO_4$  und  $K_2CrO_4$  fällt“ (S. 206, Spalte 2, Zeile 21), ist zu lesen: „dass beim Fällen von viel  $BaSO_4$  bei Anwesenheit von  $K_2CrO_4$  letzteres zum Theil niedergerissen wird (weshalb dieser Forscher die maassanal. Chromatmethode nur zur Bestimmung kleiner Mengen  $SO_4H_2$  empfiehlt)“, u. s. w.

L. Marchlewski.

## Farbstoffe.

Darstellung von  $\beta_1\beta_4$ -Naphtalindisulfosäure nach H. Baum (D. R. P. No. 61730).

*Patent-Ansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von  $\beta_1\beta_4$ -Naphtalindisulfosäure, darin bestehend, dass man entweder  $\beta$ -naphtalinmonosulfosaure Salze in Schwefelsäure, die auf 160 bis 180° erhitzt ist, einträgt, oder die moleculare Menge pyroschwefelsaurer Salze in auf 160 bis 180° erhitzte  $\beta$ -Naphtalinmonosäure einträgt und eventuell 1 Mol. Schwefelsäure bei der gleichen Temperatur zusetzt.

2. Verfahren zur Abscheidung des  $\beta_1\beta_4$ -naphtalindisulfosauren Salzes aus dem nach dem durch Anspruch 1 geschützten Verfahren dargestellten Gemenge, darin bestehend, dass man das in geringer Menge entstehende  $\beta_1\beta_3$ -naphtalindisulfosaure Salz durch Eindampfen bis zur 40 proc. Lösung und Auskrystallisiren entfernt, oder besser, durch Digeriren des trockenen Gemisches der Salze mit 1,4 bis 1,5 Th. Wasser von 40° und Abfiltriren des ungelöst bleibenden  $\beta_1\beta_3$ -naphtalindisulfosauren Salzes von der Lösung des  $\beta_1\beta_4$ -Salzes.

Wasserlösliche violette bis blaue Farbstoffe aus Diazosafraninen nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. No. 61692).

*Patent-Anspruch:* Verfahren zur Darstellung von violetten bis blauen Farbstoffen von besonderer Alkalibeständigkeit und Lichtechtheit, darin bestehend, dass man die wasserunlöslichen Farbstoffbasen, welche durch Combination der Diazoverbindungen aus Phenosafranin, oder Safranin T (aus Toluylendiamin, o-Toluidin und Anilin) oder Safranin A S (aus Amidodimethylanilin, o-Toluidin und p-Toluidin) mit  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtol entstehen, durch Behandeln mit Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Weinsäure, Essigsäure und Oxalsäure, in wasserlösliche Salze überführt.

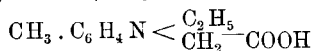
Farbstoffe aus der Indigoreihe derselben Bad. Fabrik (D.R.P. No. 61711). Ersetzt man in dem Verfahren des Hauptpat. 54626 das Phenylglycocoll durch das homologe m-Xylylglycocoll (Xylylglycin), so erhält man zunächst eine Leukoverbindung, deren alkalische Lösung an der Luft einen neuen Indigofarbstoff abscheidet. Derselbe stellt sehr wahrscheinlich ein Homologes des gewöhnlichen Indigos dar.

Das m-Xylylglycocoll erhält man z. B. durch Erhitzen von 2 Th. m-Xylidin mit 1 Th. Monochloressigsäure und 7 Th. Wasser am Rückflusskühler während 4 bis 5 Stunden als eine sich beim Erkalten krystallinisch ausscheidende Masse. Nach dem Umkrystallisiren zeigt es den Schmelzpunkt von etwa 134°. Die Überführung des m-Xylylglycins in den neuen Indigofarbstoff vollzieht sich durch Verschmelzen mit etwa dem doppelten Gewicht eines Ätzalkalis bei etwa 270 bis 300°, Auflösen der Schmelze in Wasser und Oxydation der zunächst entstandenen Leukoverbindung, z. B. durch den Sauerstoff der Luft.

Der so dargestellte neue Indigofarbstoff ist eine dem gewöhnlichen Indigo sehr ähnliche blaue kupferglänzende Masse. Er krystallisirt aus heissem Anilin in langen, feinen Nadeln, während Indigo daraus in kleinen, länglichen Täfelchen bez. derberen Prismen sich abscheidet. Er unterscheidet sich von letzterem ferner durch seine grössere Löslichkeit in den meisten üblichen Lösungsmitteln; so löst er sich z. B. schon in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Anilin u. s. f. mit blauer Farbe auf, während Indigo selbst unter gleichen Bedingungen sich nicht oder nur spurenweise löst. In heissem Paraffin löst er sich mit violett-blauer (Indigo mit violettrother) Farbe, in rauchender Schwefelsäure (10 Proc. freies Anhydrid enthaltend) mit gelbbrauner (Indigo mit blauer) Farbe auf. Die mittels Küpe erzeugten Ausfärbungen des neuen Farbstoffes besitzen einen grüneren Ton als diejenigen des gewöhnlichen Indigos.

*Patent-Anspruch:* Verfahren zur Darstellung eines künstlichen Indigofarbstoffes, darin bestehend, dass man in dem durch Patent No. 54626 geschützten Verfahren das Phenylglycocoll durch m-Xylylglycocoll ersetzt.

Nach dem fernerem Zusatzpat. 61712 hat sich ergeben, dass das gleiche Verfahren mit gutem Erfolg auch auf Äthyl-o-tolyglycocoll sich anwenden lässt. Das Äthyl-o-tolyglycocoll (Äthyl-o-tolyglycin)



kann auf verschiedene Weise dargestellt werden, z. B. durch Äthyliren von o-Tolyglycocoll oder durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Monoäthyl-o-toluidin.

*Patent-Ansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung eines Farbstoffes der Indigoreihe, darin bestehend, dass man an Stelle des im Patent-Anspruch des Hauptpat. No. 54626 genannten Phenylglycocolls das Äthyl-o-tolyglycocoll mit Ätzalkalien erhitzt und die entstandene Leukoverbindung durch Einwirkung des Sauerstoffes der Luft oder andere Oxydationsmittel in den Farbstoff verwandelt.

2. Überführung des nach dem durch Anspruch 1 geschützten Verfahren dargestellten Farbstoffes in wasserlösliche Form durch Behandeln desselben mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure.

### Stärke, Zucker.

Die zweckmässigste Art der Werthschätzung des Rohzuckers. Ein umfassendes Gutachten von A. Herzfeld, erstattet im Auftrage des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des deutschen Reiches (gef. einges.) erörtert zunächst die Verbreitung der Raffinose in den Producten der Rübenzuckerfabriken. Darnach hat Leplay auf die Existenz seines Scheinzuckers daraus geschlossen, dass er bei der Untersuchung nach der Kupfermethode auch bei invertzuckerfreien Melassen häufig weit mehr Zucker als durch Polarisation fand, die Differenz zwischen beiden Zuckermengen bezeichnete er als den Scheinzucker, welchen er durch wiederholte Osmose der Melasse isoliren zu können hoffte. Nach Herzfeld's Untersuchungen ist dieser Scheinzucker nichts anderes als das Gemenge verschiedener Bestandtheile der gewöhnlich unter dem Namen Caramel zusammengefassten Überhitzungsproducte des Zuckers beziehentlich derjenigen Körper, welche daraus oder aus Invertzucker durch mässige Einwirkung der Alkalien entstehen. Unter letzteren Stoffen nimmt das Saccharin eine hervorragende Stelle ein, welches in normalen Producten in Form saccharinsaurer Salze linksdrehend ist, während es bei der Inversion rechtsdrehend wird. Wendet man auf saccharinhaltige Producte die Inversionsmethode mit der Raffinoseformel an, so findet man wegen dieses Verhaltens sehr viel Raffinose auch da, wo keine vorhanden ist.

Bekanntlich pflegt man neuerdings die Resultate der Inversionsmethode bei Untersuchung fester Zucker in allen Fällen mittels der Raffinoseformel zu berechnen, ohne zu berücksichtigen, ob wirklich im Zucker Raffinose in merklicher Menge vorhanden sein

kann oder nur Überhitzungsproducte und Zersetzungsproducte des Zuckers vorliegen, welche darnach als solche erscheinen. Wie leicht man dabei Raffinose finden kann, wo gar keine vorhanden ist, zeigt folgender Versuch, zu dessen Ausführung ein weisser Zucker von 100,0 Polarisation, welcher frei von Raffinose befunden wurde, diente. Ein Theil dieses Zuckers wurde vorsichtig geschmolzen und  $\frac{1}{4}$  Stunde auf  $180^{\circ}$  erhitzt, indem die Temperatur durch ein in die Schmelze gesenktes Thermometer controlirt wurde. Dabei bräunt sich der Zucker und erstarrt beim Erkalten zu einer bonbonartigen Masse. Diese wurde gepulvert und nunmehr 10 Proc. des Pulvers zu dem ursprünglichen Zucker gesetzt. Die Analyse nach der Inversionsmethode der Ausführungsbestimmungen ergab jetzt:

Polarisation, direct	94,17
Linksrehung bei $20^{\circ}$	— 27,62
Zucker nach der Raffinoseformel	90,43
Raffinose	2,02

Die von Leplay gesuchten Substanzen haben daher nicht nur die Eigenschaft, nach der Kupfermethode als Zucker zu erscheinen, sondern werden auch mittels der üblichen Raffinoseformel zum Theil als Raffinose gefunden. Diese Überhitzungs- und Zersetzungsproducte des Zuckers entstehen aber erst während des Betriebes, sie finden sich in den letzten Producten angehäuft vor und zwar in umso höherem Maasse, desto mehr Abläufe erzeugt und wieder verarbeitet wurden, je öfter und stärker dieselben also erhitzt worden sind. Indem auf alle jene Producte die Raffinoseformel angewendet wurde, ohne zu prüfen, ob wirkliche Raffinose vorhanden war, oder jene als solche erscheinende Zersetzungsproducte, bildete sich bei vielen Praktikern die Ansicht aus, dass die Raffinose selbst im Betriebe entstehe.

Man sieht, alle Raffinosebestimmungen, welche nach der üblichen Inversionsmethode so häufig in Producten aller Arten ausgeführt worden sind, lassen es dahingestellt, ob wirklich Raffinose in den betreffenden Producten vorhanden ist, oder ob Zersetzungsproducte des Zuckers die Resultate der Untersuchung beeinflusst haben. Derartige die Inversion beeinflussende Stoffe finden sich besonders reichlich angehäuft in Producten, welche aus durch Frost oder Fäulniss beschädigten Rüben dargestellt sind, deren Invertzuckergehalt bei der Kalkscheidung unter Bildung von Saccharin und andern, bei der Inversion sich ähnlich verhaltenden Stoffen zerstört worden ist. Der Invertzucker, als leichter durch Alkalien

zersetzbar wie der Rohrzucker, gibt demgemäss auch in viel höherem Maasse zur Bildung der in Rede stehenden Stoffe Veranlassung und so werden sich dieselben auch in Fabriken, wo invertzuckerhaltige Säfte verkocht werden, das sind die weniger sorgfältig arbeitenden, in grösserer Menge anhäufen, als in gut arbeitenden.

Überdies aber wird die Menge jener Stoffe noch davon abhängen, ob während des Betriebes ein stärkeres oder schwächeres Überhitzen der Säfte stattfindet, in Fabriken also, welche den Saft bei sehr hoher Temperatur verkochen, wird mehr scheinbare Raffinose gebildet werden, als in denjenigen, welche mit niedrig gespannten Heizdämpfen in der Verdampfstation und im Vacuum arbeiten.

Daraus erklärt es sich, dass zuweilen besonders in den Nachproducten von Fabriken, welche nur Rüben verarbeiten und keine Melasseentzuckerung betreiben, dennoch viel Raffinose gefunden wird, wo vermuthlich nur Spuren vorhanden sind. Im Allgemeinen hat die Unvollkommenheit der Methode in dieser Beziehung zwar zu Schädigungen in Bezug auf die Verwerthung der festen Producte nicht geführt, da in der Regel weniger als 0,33 Raffinose darin gefunden wird, entsprechend einem Minderbefund von 0,6 Proc. Zucker gegenüber der directen Polarisation, während bekanntlich erst bei einer Differenz von mehr als 0,6 die Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz das Vorhandensein von Raffinose annehmen. Es ist aber sehr wohl möglich, dass in einem Jahre, wo die Wachstumsbedingungen der Rüben besonders ungünstig sind, wo Fäulniss und Frost die Bildung von Invertzucker in denselben begünstigt, nach der Inversionsmethode in vielen Nachproducten der einfachen Rübenverarbeitung Raffinose gefunden wird, während keine darin vorhanden ist.

Wenn es sich darum handelt, festzustellen, ob einzelne Verfahren der Verarbeitung in besonders hohem Maasse zur Anhäufung von Raffinose in den festen Zuckern führen, so wird stets zunächst zu untersuchen sein, ob wirkliche Raffinose vorliegt. Aus zahlreichen Einzelanalysen, die im Vereinslaboratorium und anderwärts angestellt worden sind, geht hervor, dass bei normalen 95 bis 96 proc. Zuckern, wie sie z.B. im Wochendurchschnitt i. J. 1890 in eine grössere Raffinerie eingeführt wurden, der scheinbare Raffinosegehalt zwischen 0 und 0,27, entsprechend einem Minderbefunde an Zucker von 0,51 gegen die directe Polarisation schwankte. Bei Nachproducten einer mit niederen Temperaturen

in der Verdampfstation und Knochenkohle arbeitenden Rohzuckerfabrik betrug die Differenz zwischen Zucker durch Polarisation und nach der Raffinoseformel bei 91,49 bis 92,48 directer Polarisation in 2 Betriebsjahren niemals mehr als 0,27. Bei normalem Zucker von ungefähr 90 Polarisation pflegt diese Abweichung 0,3 bis 0,4 zu betragen; es kommen aber Fälle vor, also z. B. bei Verarbeitung erfrorener und angefaulten Rüben, wo diese Differenz auch in Fabriken, welche keinerlei Melasseentzuckerung betreiben, bis 1,3 steigen kann; beispielsweise wurde in einem in der angegebenen Weise dargestellten Nachproduct im Vereinslaboratorium 89,6 directe Polarisation, 88,3 Zucker nach der Raffinoseformel, 0,71 scheinbare Raffinose gefunden. Die mitgetheilten Experimente machen es zweifellos, dass in all' den erwähnten Fällen Raffinose nicht oder doch nur in Spuren vorhanden gewesen ist, dass der Befund solcher nach der Inversionsmethode lediglich auf die Anwesenheit der erwähnten, aus Zucker bez. Invertzucker entstandenen Substanzen zurückzuführen ist. Ein Fall wie der letztbesprochene gehört indess zu den Ausnahmen; als Regel kann gelten, dass in normalen Zuckern, auch in Nachproducten der Minderbefund nach der Raffinoseformel 0,6 nicht erreicht. Wenn die Differenz zu 0,6 oder höher gefunden wird, so nimmt der Fiscus das Vorhandensein von Raffinose an. Diese wird in solchen Fällen zumeist auch wirklich in merklichem Maasse zugegen sein, keinesfalls aber in der vollen aus der Formel berechneten Menge, sondern etwa entsprechend einer Polarisationsdifferenz, welche mit Rücksicht auf den Einfluss der schon so häufig erwähnten Substanzen um 0,4 verkürzt ist.

Zur Erläuterung folgt die Analyse eines Nachproductes einer Elutionsfabrik, darstellend ein Jahresdurchschnittsmuster, welches die Fabrik untersuchen liess, um sich zu vergewissern, dass ihre Nachproducte Anspruch auf die Ausfuhrvergütung haben:

Polarisation	92,70	} nach der Raffinoseformel	Diff. 0,58
Zucker	92,12		
Raffinose	0,31		

Dies Product zeigte einen Minderbefund nach der Raffinoseformel gegen die directe Polarisation von 0,58, ist also eben noch vergütungsfähig, es sind jedoch in Wirklichkeit sicherlich nicht 0,31 Proc. Raffinose darin enthalten, sondern viel weniger, da wir von dem 0,58 Minderbefund etwa 0,4 für die die Inversionsmethode in gleichem Sinne wie Raffinose beeinflussenden, aus Zucker im Fabrikbetriebe gebildeten Substanzen abziehen müssen, vermuthlich ist

also die Menge der vorhandenen Raffinose nur gleich einem Minderbefund von 0,18, entsprechend 0,10 Proc. Raffinose.

Die Raffinose findet sich selten und nur in sehr geringer Menge fest in den Producten, sondern zumeist gelöst im Syrup, deshalb sind weisse Zucker, welche durch Abdecken von Rohzucker gewonnen sind, in der Regel frei davon. Eine Ausnahme machen nur manche weissen Strontianzucker, aber auch bei solchen pflegt der Raffinosegehalt selten an 0,33, entsprechend der amtlichen Fehlergrenze für die Inversionsmethode heranzureichen. In Rohzucker der reinen Rübenarbeit ohne gleichzeitige Melasseentzuckerung pflegt nur eine äusserst geringe Menge Raffinose vorhanden zu sein, welche viel weniger als 0,33 Proc. beträgt. Dass minimale Mengen wirklicher Raffinose auch in Erstproducten von 94 bis 97 Pol. vorkommen, ist natürlich, da die Raffinose der Rübe entstammt, nicht zu bezweifeln. Indessen überwiegen die fremden optisch activen Stoffe von ähnlichem Verhalten gegenüber der Raffinose bei weitem in Producten der reinen Rübenarbeit. Wenn in solchen die Inversionsmethode grössere Mengen Raffinose anzeigt (in Nachproducten stieg der scheinbare Gehalt bis 0,7 Proc.), so ist nach Herzfeld's Untersuchungen als festgestellt zu betrachten, dass dieses Resultat unrichtig und eine Folge der Anwesenheit von activen Zersetzungsproducten des Zuckers bez. Invertzuckers ist.

In den in Handel kommenden Erstproducten des Elutions-, Ausscheidungs- und Osmoseverfahrens mit gleichzeitiger Rübenverarbeitung ist die Menge der Raffinose gleichfalls äusserst gering und die amtliche Fehlergrösse von 0,33 Raffinose (= 0,6 Minderbefund Zucker) wird dabei nicht erreicht. Auch die Nachproducte der genannten Arbeitsweisen enthalten in der Regel weniger als 0,33 Raffinose. Der Befund daran wird bedeutend grösser, wenn schlechte Melasse, besonders invertzuckerhaltige verarbeitet wird oder etwa bei der Herstellung des Melassekalks Zucker verbrannt wurde, doch sind dann nicht Raffinose, sondern die erwähnten Zersetzungsproducte die Ursache der Abweichung in der Inversionspolarisation. Grössere Mengen wirklicher Raffinose und zwar bis zu mehreren Procenten können sich anhäufen, wenn die eigene Melasse regelmässig wieder verarbeitet und nicht öfter ausgeschaltet wird, bez. überhaupt die Melassearbeit im Verhältniss zu der Menge der verarbeiteten Rüben sehr bedeutend wird. Wird die Melasseentzuckerung nach dem Elutions-, Aus-

scheidungs- oder Osmoseverfahren für sich allein ohne gleichzeitige Rübenverarbeitung betrieben, so können sich sogar in den Erstproducten schon grössere Raffinosemengen vorfinden.

Die festen Producte des Strontianverfahrens pflegen mit Ausnahme der weissen Zucker in der Regel nicht unbedeutliche Mengen wirklicher Raffinose zu enthalten. Strontianmelasse kann Raffinose in Mengen von 8 bis 12, ja sogar 16 Proc. aufweisen. In osmosirter Melasse wurde von Herzfeld bis 8 Proc. gefunden, in Ausscheidungs- und Elutionsmelassen bis 5 Proc. In Melasse von einfacher Rübenverarbeitung schwankt der scheinbare Raffinosegehalt ausserordentlich, in der Regel von 0 bis 3 Proc., es wird aber auch bis 5 Proc. darin gefunden. —

Umfassende Versuche über Melassebildung führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Zusatz geringer Mengen von Einzelsalzen anorganischer wie organischer Natur zu Zuckerlösungen wirkt, sofern nicht Nebenwirkungen eintreten, die Löslichkeit des Zuckers verringernd, grosse Mengen Salz erhöhen dieselbe. Am stärksten aussalzend wirken Körper, welche Krystallwasser binden, am stärksten lösend leicht lösliche organische Salze, wie essigsaures Kali.

2. Salzgemische erweisen sich in verdünnter Lösung gleichfalls die Löslichkeit des Zuckers verringernd, in concentrirter vergrössern sie dieselbe. In Salzgemischen wirkt vermuthlich jedes Salz nicht nach Maassgabe der Wirkung der vorhandenen Menge im Einzelfalle auf Zuckerlösung, sondern die Wirkung ist proportional derjenigen, welche das einzelne Salz ausüben würde, wenn es in der Summe der Salze des Gemisches äquivalenten Menge vorhanden wäre. Dadurch erklärt es sich, dass Salzgemische mit verhältnissmässig geringem Gehalt an leicht löslichen Salzen in concentrirter Lösung die Löslichkeit des Zuckers dennoch stark vermehren. Da auch anorganische Salze in concentrirter Lösung Zucker zu lösen vermögen, so können dieselben vom Standpunkt der Praxis nicht als negative Melassebildner bezeichnet werden. Es nehmen vielmehr an der Melassebildung vermuthlich sämtliche anwesenden Nichtzuckerstoffe in wechselndem Maasse Theil.

3. Normale Melasse enthält keinen Zucker in übersättigter Lösung, in der Regel aber mehr Zucker, als dem Lösungsvermögen ihres Wassers für reinen Zucker entspricht. Der Grund dafür liegt darin, dass der Zucker in der Nichtzuckerlösung der Melasse leichter löslich ist, als im Wasser. Deshalb kann auch der Zucker in keiner Weise durch Krystallisation direct daraus gewonnen werden.

4. Verdünnt man Melasse so weit, dass das Verhältniss von Wasser und Zucker darin demjenigen der reinen Zuckerlösung für die betreffende Temperatur entspricht, so vermag sie in der Regel erhebliche Mengen Zucker aufzulösen. Verdünnt man die Melasse dagegen so stark, dass ihre Nicht-

zuckerstoffe das Lösungsvermögen für Zucker einbüssen, so wird sich nur so viel Zucker lösen können, als der reinen Lösung entspricht. Bei noch stärkerer Verdünnung wird die Löslichkeit des Zuckers nicht mehr derjenigen in Wasser entsprechen, sondern etwas geringer werden, weil geringe Mengen Salze die Löslichkeit des Zuckers herabsetzen. Hierauf wird bei Herstellung der Waschsyrup für die Deckverfahren Rücksicht zu nehmen sein.

5. Die Krystallisation des Zuckers aus der Melasse wird demnach nicht, wie die mechanische Melasstheorie annimmt, lediglich durch die Zähflüssigkeit der Masse bedingt, sondern in erster Linie dadurch, dass die Nichtzuckerstoffe um so mehr Zucker zu lösen vermögen, je weiter das Wasser verdunstet wird. Die Behinderung der Krystallisation der Nichtzuckerstoffe beim Concentriren der Melasse wird gleichfalls nicht bloss auf die mechanische Behinderung der Krystallisation zurückzuführen sein, sondern beruht zum Theil oder gänzlich darauf, dass die Löslichkeit der Nichtzuckerstoffe in Wasser sowohl durch die Gegenwart des Zuckers, als auch durch gegenseitige Beeinflussung erhöht wird. —

Nach weiteren Untersuchungen über das Verhalten der Raffinose wird der Aschencoefficient besprochen und als unbegründet verworfen. Während in der Melasse in der Regel auf ungefähr 50 Zucker 30 Nichtzucker kommen, das Verhältniss vom gesammten Nichtzucker zu Zucker also wenigstens einigermaassen constant ist, schwankt das Verhältniss Asche und Zucker in so weiten Grenzen, dass der Coefficient 5 fast niemals richtig ist. Es wurde gezeigt, dass alle Nichtzucker, anorganische wie organische, an der Melassebildung Theil nehmen und dass daher die Asche allein auch aus diesem Grunde keinen Maassstab für das Rendement bilden kann.

Es sind neuerdings bekanntlich seitens der Raffinerien lebhaftere Klagen darüber erhoben worden, dass bei der gegenwärtigen Berechnungsweise des Handelswerthes Rohzucker, welche ausnahmsweise viel organische Substanzen enthalten, allzusehr begünstigt werden. Wenn man den gesammten Nichtzucker bei der Rendementsberechnung in Zukunft berücksichtigen wollte, so würde auch der Schatten eines Vorwandes dafür entfallen für die Raffinose, welche zu den am wenigsten melassebildenden Nichtzuckern gehört, besondere Abzüge ausser der Correctur der Polarisation, wo wirklich Raffinose vorhanden, zu machen. Diese Betrachtung war es vornehmlich, welche Herzfeld veranlasst hat, eine Änderung des Rendements in der Weise zur Erwägung vorzuschlagen, dass an Stelle der Multiplication der Asche mit 5 die des gesammten Nichtzuckers mit 2 tritt. Die Raffinose als

rein organischer Nichtzucker bindet nämlich keine Asche, ihre Menge im Rohzucker könnte sehr gross bei sehr geringem Aschengehalt werden, deshalb trifft die Multiplication der Asche mit 5 die Raffinose nicht mit, ebensowenig wie gewisse Überhitzungsproducte des Zuckers, welche sich in der Handelswaare in wechselnder Menge zu finden pflegen. Dagegen begreift der Gesamtnichtzucker selbstverständlich auch die genannten Stoffe in sich. Am einfachsten und am richtigsten würde es erscheinen, den gesamten Nichtzucker überhaupt nicht mit einer Zahl zu multipliciren, sondern seine Bewerthung bei Festsetzung der Marktpreise im Einzelfalle dem Handel allein zu überlassen. Ein solches Verfahren würde freilich sehr einschneidende Änderungen der bestehenden Verhältnisse zur Folge haben; solche würden auch bei Multiplication des gesamten Nichtzuckers mit  $2\frac{1}{2}$ , wie die österreichischen Raffinadeure es anstrebten, eintreten. Die Verhältnisse würden aber ziemlich die alten bleiben mit dem einzigen Unterschiede, dass aschenreichere Zucker besser wegkommen als bisher, wenn man die Multiplication mit 2 wählte. Dies ergibt schon die einfache Betrachtung, dass eine Melasse von 50 Zucker und 30 Nichtzucker heut nicht 10 Asche, wie früher vielfach angenommen, sondern ungefähr 12 Asche zu enthalten pflegt. Durch Multiplication der Asche mit 5 erhält man deshalb nicht die Zahl 50 wieder, sondern 60, letztere Zahl ergibt sich aber auch durch Multiplication der 30 Gesamtnichtzucker mit 2.

Bei Durchsicht mitgetheilter Tabellen bemerkt man, dass in der That die Abweichungen für das Rendement der Erstproducte, gegenüber der Multiplication der Asche mit 5, bei 2fachem Abzug des Gesamtnichtzuckers im Allgemeinen unerheblich sind. Nur aschenungünstige Zucker kommen etwas höher, solche, die an organischen Nichtzuckern überreich sind, niedriger aus wie früher, es würde also auf derselben Basis wie früher eine gerechtere Beurtheilung der Waare stattfinden. Bei Nachproducten findet sich dagegen die Basis nach dem neuen Verfahren zu Gunsten der Rohzucker nicht unwesentlich verschoben und dürfte dafür eine Änderung der Basis 75 wünschenswerth sein. Herzfeld ist der Meinung, dass man eine solche nicht scheuen sollte, da man auch hier zweifellos nach dem neuen Verfahren eine richtigere Werthschätzung des Zuckers erreichen würde, als nach dem gegenwärtig üblichen, eine richtigere Werthschätzung, denn auch diese ist

weit genug entfernt von Vollkommenheit, da das Verhältniss von Zucker zu Gesamtnichtzucker zwar nahezu, aber keineswegs völlig constant in der Melasse ist. Wissenschaftlich begründen lässt sich die Zahl 2 nicht, sie hätte eben nur für sich, dass die Anwendung verhältnissmässig wenig einschneidend wird. Da wir aber die Natur der einzelnen Nichtzucker nicht kennen und sie nicht einzeln ermitteln und berücksichtigen können, werden wir immer auf ein solches summarisches Verfahren angewiesen bleiben, wofern wir nicht wiederum den von Scheibler eingeschlagenen, in den Charlottenburger Versuchen der amtlichen Prüfung unterworfenen Weg der directen Auswaschung des krystallisirbaren Zuckers betreten wollen. Diese Methode aber hat gegenwärtig so wenig Freunde, dass auf ihre Annahme als Handelsmethode auch bei weiterer Durchbildung kaum zu rechnen ist.

Gegen den Vorschlag der Rendementsänderung sind bereits verschiedene Bedenken laut geworden. Unter diesen ist als unbedingt gerechtfertigt dasjenige anzuerkennen, dass im gegenwärtigen Augenblick ein Grund zum Verlassen des Aschenrendements wegen des Einflusses der Raffinose in Hinsicht auf die Geringfügigkeit der Menge derselben in normalen Producten und auch der Unsicherheit der Untersuchungsmethode nicht abgeleitet werden kann. Einigt man sich dagegen überhaupt darauf, den organischen Nichtzucker im Kaufe zu berücksichtigen, so wäre den geltenden französischen „Usancen“ die Berechnung aus dem Gesamtnichtzucker vorzuziehen.

Die Einwände gegen letztere sind in erster Linie damit begründet worden, dass diese Berechnungsweise den Rohzuckerfabrikanten nachtheiliger sein würde als die bisherige, was aber irrig ist; nicht den Rohzuckerfabrikanten im Allgemeinen wäre die Berechnung nachtheilig, sondern nur denjenigen, welche die sogenannten aschenungünstigen Zucker erzeugen; denjenigen aber, welche durch ungünstige Lage der Fabrik gezwungen sind, aschenreiche Zucker herzustellen, welche trotzdem für die Raffinerie häufig ein besseres Rohmaterial darstellen, als die aschengünstigen Zucker, würde endlich das zu Theil werden, was ihr gutes Recht ist.

Der schwerste Einwand, welcher gegen die vorgeschlagene Rechnungsweise erhoben wurde, ist der, dass sie die Fehlerquellen der Wasserbestimmung und Polarisation vereine und mit 2 multiplicire, da die Bestimmung des gesamten Nichtzuckers nur in der Weise geschehen kann, dass man

Trockensubstanz und Zuckergehalt ermittelt und letzteren von ersterer abzieht. In einer Versammlung von Chemikern ist man sogar so weit gegangen, die Bestimmung der Trockensubstanz, weil auf dem Austreiben des Wassers beruhend, als eine indirecte zu bezeichnen. Es ist ziemlich gleichgültig, ob man hier von Trockensubstanz oder Wasserbestimmung spricht, letztere wird man als directe anerkennen müssen und zwar als diejenige analytische Operation, welche am einfachsten auszuführen ist und bei sorgfältiger Ausübung ebenso übereinstimmende Resultate gibt als die Aschenbestimmung.

Die Aschenbestimmung wird, wie schon v. Lippmann hervorhob, mit Unrecht als besonders zuverlässig gepriesen. Nur bei ganz gleichmässiger Arbeitsweise und strengem Innehalten der Temperatur erzielt man bei Erstproducten übereinstimmende Resultate auf  $\frac{4}{100}$  Proc. zwischen verschiedenen Laboratorien, welche über Gas verfügen. Es ist hinlänglich bekannt, dass es für den Fabrikchemiker mit Spiritusflamme sehr schwierig ist, eine Aschenanalyse auszuführen, welche mit der des Handelschemikers stimmt, wohl aber kann er mit Leichtigkeit in der Wasserbestimmung Übereinstimmung erzielen. Bei Nachproducten mit 2,3 und mehr Proc. Asche aber wird die Handelsmethode sehr unsicher, Differenzen von 1, 2 und  $\frac{3}{10}$  sind dabei an der Tagesordnung. Durch Multiplication mit 5 werden jetzt diese Fehler ausserordentlich fühlbar gemacht.

Es ist dann besonders gegen den Nichtzuckercoefficient 2 eingewendet worden, dass bei der Berechnung des Rendements die Polarisationsfehler, die doch häufig recht erheblich seien, mit 2 multiplicirt und von der falschen Polarisation abgezogen werden, also der Polarisationsfehler verdreifacht werde. Im Vergleich zu dem gegenwärtigen Zustand darf man aber nicht von einer Verdreifachung sprechen, da ja einmal die Polarisationsfehler bei Abzug der Asche auch jetzt zum Vorschein kommen. Dieser bedenklichste Punkt des Vorschlages erscheint indessen nicht so gefährlich, wenn wir erwägen, dass nachweisbar die meisten Polarisationsdifferenzen nur scheinbare sind und darauf beruhen, dass Muster von verschiedenem Wassergehalt vorgelegen haben. Mit der Einführung der Wasserbestimmung in die Analysenatteste würde ein grosser Theil der Polarisationsfehler schwinden, und damit würden sich auch die Klagen über die Chemiker und die unerquicklichen Weiterungen erheblich vermindern, welche sich an diese Differenzen für Käufer und Verkäufer zu knüpfen pflegen.

## Verschiedenes.

Entwurf zum Weingesetz. (Fortsetzung von S. 227 d. Z.)

Der heutige Geschmack des Publicums zieht im Allgemeinen jüngere frische Weine ganz alten Weinen vor. Dabei wird verlangt, dass die Weine, wie man sich auszudrücken pflegt, „glanzhell“ sind. Letztere Eigenschaft kann aber namentlich jüngeren Weinen in vielen Fällen nur durch eine künstliche Klärung, die sogenannte „Schönung“, ertheilt werden. Ein solches Verfahren erregt keine Bedenken, sofern zu diesem Zwecke mechanisch wirkende, d. h. solche Mittel verwendet werden, welche durch ihre eigene, in unlöslicher Form erfolgende Ausscheidung aus dem Wein die trübenden Theilchen mit zu Boden reissen, ohne dass dadurch die Zusammensetzung des Weines selbst in beachtenswerther Weise geändert wird. Derartige Mittel sind Eiweiss, Gelatine, Hausenblase u. dergl., sowie die sogenannten Klärerden (Kaolin, spanische Erde, Yeso gris und ähnliche). Zur Unterstützung der Wirkung einzelner der genannten Klärmittel ist in manchen Fällen ein geringfügiger Zusatz von Kochsalz oder Tannin zweckmässig. Ein solcher Zusatz soll zu einer Beanstandung eine Veranlassung nicht geben, vorausgesetzt, dass derselbe nur zu dem erwähnten Zwecke, nicht aber etwa behufs einer betrügerischen Erhöhung des Extract- oder Aschengehalts gemacht wurde.

Hinsichtlich der Haltbarmachung der Weine haben neuere Beobachtungen ergeben, dass schon geringe Mengen von Kohlensäure dem Absetzen der Weine entgegenwirken. Da einer Verwendung von Kohlensäure zu dem gedachten Zweck weder gesundheitliche, noch wirtschaftliche Bedenken entgegenstehen, so dürfte ihre Verwendung als erlaubt zu bezeichnen sein.

In der Kellerwirtschaft hat die schweflige Säure eine so grosse Bedeutung, dass man dieselbe geradezu als unentbehrlich bezeichnen darf. Ihre Aufgabe besteht in erster Linie darin, die zur Aufnahme von Wein bestimmten Fässer von etwa in denselben befindlichen, dem Weine schädlichen niederen Pilzen zu befreien, indem sie die Entwicklung der letzteren hemmt. Ferner findet die schweflige Säure Verwendung zur Haltbarmachung von Wein, der in angebrochenen Fässern liegt, sowie manchmal auch zur Unterdrückung der Gährung von noch nicht vollkommen vergohrenen Weinen, denen man einen Theil ihres Zuckergehaltes erhalten will. Mit der Zeit geht die schweflige Säure im Wein durch Aufnahme von Sauerstoff in Schwefelsäure über.

Es ist andererseits bekannt, dass die schweflige Säure schon in verhältnissmässig geringer Menge gesundheitliche Störungen im menschlichen Organismus verursachen kann. Man hat daher von verschiedenen Seiten den Vorschlag gemacht, den zulässigen Höchstgehalt an schwefliger Säure im Wein festzustellen. Da jedoch die Ansichten über diesen Grenzwert zur Zeit noch weit auseinandergehen, und die bisherigen Untersuchungen diese Frage keineswegs spruchreif erscheinen lassen, so rechtfertigt es sich, dass in dem vorliegenden Gesetzentwurf selbst von der Aufstellung eines

Grenzwertthes für den Gehalt der Weine an schwefliger Säure Abstand genommen worden ist.

Glycerin. Das Glycerin ist ein normales Product des Gährungsprocesses und findet sich daher auch in jedem Wein. Diese Thatsache, sowie der Umstand, dass dem chemisch-reinen Präparate gesundheitsschädliche Eigenschaften nicht zugeschrieben werden, lässt ein Verbot desselben vom gesundheitspolizeilichen Standpunktseinharschwer rechtfertigen; doch ändert sich die Sachlage, wenn man erwägt, dass die Mehrzahl der Abnehmer auf Grund ihrer eigenen Kenntnisse nicht in der Lage sind, ein chemisch-reines Glycerin von den oft ausserordentlich unreinen Sorten zu unterscheiden, welche ihnen von Händlern angeboten werden.

Einen Beweis hierfür liefert beispielsweise der bekannte Process gegen die Münchener Firma Wich & Co. (Nordd. Brauerz. 1884, 845). Aus den sachverständigen Gutachten, welche bei dieser Gelegenheit von Dr. Vogel in Memmingen und Director Michel in München abgegeben wurden, geht hervor, dass den unter Anklage gestellten Brauern von der genannten Firma ein Glycerin offerirt worden war, das selbst in geringen Quantitäten gelb statt farblos war und Silbersalze reducirte, mithin Rohglycerin, welches als solches in Bezug auf Gesundheitsschädlichkeit als unverdächtig nicht gelten kann.

Diese Sachlage rechtfertigt das im Gesetz vorgesehene absolute Verbot des Glycerinzusatzes. Es kommt noch ein weiterer, mehr die wirthschaftliche Seite der Frage berührender Umstand hinzu. Das Glycerin wird dem Wein mit der Absicht zugesetzt, dessen Süsse zu erhöhen. Die Süsse steigert den Preis eines Weines oft ausserordentlich. Wer einen süssen Wein zu theuren Preisen kauft, ist berechtigt, anzunehmen, dass er eine besonders gute Qualität erwirbt, von deren Genuss er gewisse Vortheile erwartet, wenn letztere oft auch mehr auf anderen Eigenschaften des Weines, als auf der dieselben regelmässig begleitenden und, weil leicht wahrnehmbar, als Erkennungszeichen der Qualität dienenden Süsse beruhen mögen. In dieser Erwartung wird er getäuscht, wenn die Süsse einem minderwerthigen Wein durch einen Glycerinzusatz künstlich beigelegt worden ist (Dahlen, die Weinbereitung S. 801). Ferner kann das Glycerin dazu benutzt werden, um eine in gewinnsüchtiger Absicht ausgeführte, weitgehende Verdünnung des Weines durch künstliche Erhöhung des Extractgehaltes zu verdecken.

Die Verwendung von Glycerin bei der Herstellung von Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken ist demnach nicht nur unnöthig, sondern sie geschieht auch in der Regel zum Zweck der Täuschung und nicht selten zum Nachtheil der Gesundheit\*).

Salicylsäure. Die Salicylsäure wird heute in sehr grossem Massstabe in mehreren Fabriken nach dem Patent von Kolbe dargestellt und findet als fäulnisswidriges, dann als die Temperatur herabsetzendes und als spezifisches Mittel bei acutem Gelenkrheumatismus ausgedehnte Anwendung.

Die Dosen, in welchen die freie Säure je nach den verschiedenen Indicationen dargereicht

wird, schwanken zwischen 0,5 bis 5,0 g bei Erwachsenen, zwischen 0,02 bis 0,2 g bei Kindern. Das salicylsaure Natrium, welches man nur für den inneren Gebrauch verwendet, wird in Gaben von 1,0 bis 6,0 g bei Erwachsenen und in solchen von 0,5 bis 3,0 g bei Kindern verschrieben.

Auch im täglichen Leben findet die Salicylsäure als Conservierungsmittel für Nahrungs- und Genussmittel ausgedehnte Anwendung. Sie wird von den Fabrikanten zur Erhaltung von Fleisch, Milch, Butter, Bier, Wein, Most, Früchten, eingekochten Gemüsen, Marinaden, Eidotter und Eiweiss, als Zusatz zum Essigut bei der Essigfabrikation u. dergl. m. empfohlen und benutzt. Widmet doch z. B. ein weit verbreitetes Kochbuch der Salicylsäureverwendung im Haushalt ein eigenes Capitel. Wie bei vielen anderen neuen Präparaten, deren Wirkung im Anfang überschätzt wurde, so ging es auch bei der Salicylsäure. Besonders auf die Autorität Kolbe's hin, der die völlige Unschädlichkeit des Präparats auf Grund an sich selber angestellter Dauerversuche behauptete und in dieser Annahme auch von Blas u. A. unterstützt wurde, fand die Salicylsäure bald in allen empfohlenen Anwendungsweisen Ausbreitung. Dass sie indessen doch nicht ein so indifferentes Mittel sei, als man anfänglich anzunehmen geneigt war, dafür erhoben sich zahlreiche Stimmen zunächst aus ärztlichen Kreisen, denen durch Beobachtung am Krankenbett Gelegenheit geboten war, die Wirkung der Salicylsäure zu sehen, wenn auch zunächst bei grösseren Dosen, als solche wohl dem Wein zugesetzt werden würden. — Die hierauf bezügliche Literatur ist so umfangreich, dass darauf verzichtet werden muss, dieselbe an dieser Stelle im Einzelnen anzuführen. Vor allem wurde man auf die nach Darreichung von Salicylsäurepräparaten so häufig auftretenden Nebenerscheinungen aufmerksam. Dieselben bestehen in Schwerhörigkeit, Ohrensausen, Kopfwahl, Schwindelgefühl, Benommenheit und Delirien oft heftigen Grades, zu welchen sich in einzelnen Fällen fieberhafte Zustände, herabgesetzte Körperwärme, plötzlicher Kräfteverfall, starke Schweissabsonderung, Nesselausschlag, Röthung der Haut, Übelkeit, Erbrechen, Durchfälle und andere nicht ausser Acht zu lassende Erscheinungen hinzugesellen.

Es wurde darauf aufmerksam gemacht, dass selbst dann, wenn man die Unschädlichkeit der Säure für den normalen Organismus gesunder Erwachsener zugeben wolle, die Verwendung derselben für den Organismus von Kindern und kranken Erwachsenen nicht ohne Bedenken sein könne. Hatte man doch bei schwangeren Frauen Frühgeburten beobachtet und gefunden, dass die Ausscheidung des Mittels durch die Nieren, insbesondere bei älteren Personen, deren Harnorgane nicht mehr normal arbeiten, eine langsamere und unvollständige ist.

Auch das Vertrauen der Techniker und der Weinproducenten in die unbedingte Wirksamkeit der Säure wurde durch üble Erfahrungen mehrfach erschüttert. Insbesondere machte man die Beobachtung, dass die Säure ihre Wirkung oft nur auf beschränkte Zeit ausübt, indem sie in dem salicylirten Product als solche verschwindet, sodass man sich häufig genöthigt sah, immer wieder neue

\*) Vgl. jedoch d. Z. 1891, 505. D. Red.



Mengen zur Erhaltung der gewünschten Wirkung zuzusetzen.

Der Missbrauch, der mit dem genannten Conservierungsmittel in Frankreich getrieben wurde, war der Grund, weshalb die französische Regierung auf diesen Übelstand aufmerksam wurde und sich von dem Comité consultatif d'Hygiène publique de France ein Gutachten über die Wirkungen desselben auf den Organismus erstatten liess. Die von dieser Behörde, zu deren Mitgliedern Ambaud, Boulay, Brouardel, Gallard, P. Girard, Wurtz und Dubrisay, letzterer als Berichterstatter, gehörten, abgegebene Meinungsäusserung war der Verwendung der Salicylsäure ungünstig, sodass der französische Minister für Ackerbau und Handel sich veranlasst sah, durch Rundschreiben vom 7. Februar 1881 den Verkauf jeder Art von Nahrungsmitteln zu verbieten, welche Salicylsäure oder eines ihrer Derivate enthalten. Diese Massnahme erregte in Frankreich vielfach Unzufriedenheit; es wurde gegen dieselbe, hauptsächlich wohl durch einen bei dieser Frage interessirten französischen Fabrikanten eine heftige Agitation betrieben. Vor allem gelang es dem letztgenannten, eine Reihe von Mitgliedern der Académie de Médecine und Ärzten an Pariser Krankenhäusern zu der Erklärung zu bringen, dass die Salicylsäure keine Gesundheitsschädigungen herbeiführe, wenn sie in so schwachen Tagesdosen verabreicht werde, wie diejenigen sind, welche sich zur Zeit in den salicylirten Nahrungsmitteln Wein, Bier, Butter etc. vorfinden. Die Betroffenen erklärten, dass ihnen Fälle bekannt seien, wo ganze Familien zehn Monate lang salicylirte Getränke ohne irgend welchen Nachtheil für ihre Gesundheit genossen hätten. Ebenso waren auch die Bemühungen des Fabrikanten erfolgreich, welche dahin zielten, eine Reihe von französischen Handelskammern auf seine Seite zu bringen. Dabei wurden seine Bestrebungen nicht wenig durch den thatsächlich erbrachten Nachweis gefördert, dass diejenigen Salicylsäuremengen, welche der in dieser Sache befragte Chemiker in den Nahrungsmitteln gefunden hatte, falsch, d. h. viel zu hoch waren, weil dieser Chemiker sich eines unzuverlässigen Verfahrens zur Bestimmung der Säure bedient hatte. Die gegen das Comité consultatif d'Hygiène gerichteten Angriffe gaben dem Berichterstatter Dubrisay Veranlassung, die von dem ersteren vertretenen Anschauungen in einer ausführlichen Entgegnung (*Revue d'Hygiène et de police sanitaire* 1882, 870) zu vertheidigen und durch die Mittheilung weiterer inzwischen von ihm angestellter Versuche noch fester zu begründen. Die mit Naturweinen, verschnittenen Weinen, Bieren und Bierhefelösungen, Gelatinenährlösungen, Fleischbrühe und anderen Nährlösungen angestellten Versuche hatten sämmtlich ergeben, dass einmalige kleine Salicylsäurezusätze das Verderben der Nährflüssigkeiten nicht aufzuhalten, noch weniger rückgängig zu machen fähig waren. Es sei somit die Salicylsäure ein sehr schwaches Antisepticum, und seien zur dauernden Conservirung Salicylsäuremengen nöthig, welche man als giftig ansehen müsse. Durch die klinischen Erfahrungen werde die Unschädlichkeit kleinster Dosen, welche fortgesetzt genossen würden, nicht erwiesen, und

könne dieselbe a priori auch nicht zugelassen werden. Aus diesen Gründen, sowie deshalb, weil der Salicylsäuregehalt in den Nahrungsmitteln nicht immer genau bestimmt werden könne, müsse man auch von der Festsetzung einer Maximalgrenze, unterhalb welcher die Säure zulässig sei, absehen. Daher sei der Inhalt des abgegebenen Gutachtens völlig gerechtfertigt; die Salicylsäure sei in der That eine gefährliche Substanz, deren Verkauf man überwachen müsse, sie sei kein gährungswidriges Mittel, ausser in hohen d. h. giftigen Dosen. Jedes Nahrungsmittel, welches Salicylsäure oder deren Derivate enthalte, sei als verdächtig zu betrachten.

Diesem Gutachten liess der französische Hygieniker Brouardel, gleichfalls ein Mitglied der Commission, ein anderes folgen (*Ann. d'Hygiène* IX, 226), in welchem er zu folgenden Schlüssen gelangte:

1. Für gesunde Personen ist die tägliche Einnahme auch sehr kleiner Dosen Salicylsäure bedenklich.

2. Für Personen mit gestörten Functionen der Leber oder Nieren ist dieselbe sicher gefährlich. Verfasser weist dann auf die Nachtheile hin, welche Salicylsäure hervorzubringen vermag, wenn ihre Aussonderung durch Nieren und Leber nicht gehörig statthat.

Diese Anschauung wird auch noch von anderen Autoren vertreten. So hat Depasse (*Journ. d'Hyg.* S. 310) bei drei Kindern, welche die Milch mit Salicylsäurezusatz erhielten, erste Gesundheitsstörungen sowie Beeinträchtigung der Entwicklung nachgewiesen, während M. Stumpff (*Deutsches Archiv f. klin. Med.* 30, 201) den Übergang von Salicylsäure in die Muttermilch beobachtet hat.

Geht man auch — abgesehen von allen anderen mit in Betracht kommenden Umständen — davon aus, dass die Mengen der Salicylsäure, welche man in dem einzelnen Nahrungs- oder Genussmittel täglich zu sich nimmt, jede für sich allein unschädlich seien, so ist doch daran zu denken, dass schon die fortgesetzte Aufnahme dieser kleinen Dosen Salicylsäure in dem menschlichen Organismus bei gewissen Gesundheitszuständen Nachtheile bringt. Nun hat aber Vallin (*Rev. d'Hygiène* 1881 S. 265) nachgewiesen, dass es bei den geringen Mengen, welche seitens der Interessenten angegeben werden, nicht sein Bewenden hat, wenn man den eventuellen Salicylsäuregehalt der verschiedenen Nahrungs- und Genussmittel, welche man nebeneinander geniesst, in Betracht zieht. Er berechnet, dass man auf 4 g für den Tag kommen kann, eine Menge, welche keineswegs gleichgültig ist.

Die hier in Rede stehende Frage beschäftigt noch bis in die neueste Zeit hinein, besonders in Frankreich, die Sachverständigen. So hat Vallin (*Veröffentl. d. K. Gesundheitsamts* 1887, 60) in der Sitzung der Académie de Médecine vom 28. December 1886 namens einer unter dem Vorsitze von Berthelot zusammengetretenen Commission über die Schädlichkeit der Salicylsäure Bericht erstattet und der Académie vorgeschlagen, sich in nachstehender Weise auszusprechen.

1. Es ist durch ärztliche Beobachtung fest

gestellt, dass schwache, aber tägliche und fortgesetzte Dosen von Salicylsäure oder von deren Derivaten erhebliche Störungen der Gesundheit bei solchen Personen bewirken können, welche für dieses Arzneimittel empfänglich sind, ferner bei bejahrten und solchen Personen, deren Nieren oder Verdauungsorgane nicht mehr vollkommen gesund sind.

2. In Anbetracht dessen sollte der Zusatz von Salicylsäure oder deren Derivaten selbst in schwachen Dosen zu den festen oder flüssigen Nahrungsmitteln nicht gestattet sein.

Die Anträge sind von der Academie mit allen gegen 2 Stimmen angenommen worden.

Nach dem Gesetz vom 11. Juli 1891 (Loi Brousse) gilt in Frankreich ein Zusatz von Salicylsäure zum Wein als Nahrungsmittelfälschung im Sinne des Gesetzes vom 27. März 1851 (Ver. d. K. Gesundheitsamtes 1891, 489). In Spanien wurde durch Cicularerlass an die Gouverneure der Provinzen, vom 30. Januar 1888, betreffend Massregeln gegen die Weinfälschung, erklärt, dass Weine, welche Salicylsäure enthalten, als gefälscht zu betrachten sind (Ver. d. K. Gesundheitsamtes 1888, 203). In Italien wurde durch Verordnung vom 3. August 1890 der Zusatz von Salicylsäure zum Wein verboten (a. a. O. 1890, 707). Ein Gutachten des österreichischen obersten Sanitätsraths erklärt den Gebrauch der Salicylsäure zum Conserviren von Nahrungs- und Genussmitteln für gesundheitsschädlich (a. a. O. 1889, 365). Im Canton Bern wurde durch Verordnung vom 19. März 1890 der Zusatz von Salicylsäure zum Wein untersagt (a. a. O. 1890, 512). In Brasilien wurde 1887 der Zusatz von Salicylsäure zu Nahrungsmitteln verboten (a. a. O. 1889, 38).

In Deutschland hat sich Pettenkofer und auch Lehmann (Arch. f. Hyg. 5, 483) auf Grund von Versuchen, die er mit salicylirtem Bier an Menschen angestellt hatte, für die Unschädlichkeit der Salicylsäure ausgesprochen. Letzterer ist trotzdem der Meinung, dass der Zusatz zum Bier nicht zu gestatten sei; jedoch sind seine Gründe hierfür weniger hygienischer als wirthschaftlicher Natur.

Die preussische wissenschaftliche Deputation für das Medicinalwesen hat sich gegen die Verwendung der Salicylsäure bei der Herstellung von Wein ausgesprochen.

Der Entwurf beruht auf der gleichen Auffassung. Gerade bei dem Wein, dessen Genuss häufig zur Erreichung besonderer gesundheitlicher Zwecke dienen soll, erscheint es angezeigt, ein Conservierungsmittel, welches, wie die Salicylsäure, mindestens nicht zweifelsfrei und als ein nothwendiger Zusatz nicht anzuerkennen ist, auszu-schliessen. Es kommt hinzu, dass der Wein oft lange Jahre hindurch aufbewahrt wird, bevor er genossen wird, mithin eventuell wiederholt mit Salicylsäure behandelt werden würde.

Tresterwein. (Zu § 4.) § 4 No. 1 des Entwurfs behandelt dasjenige Verfahren, welches eine Herstellung von Wein durch Aufgiessen von Zuckerwasser auf ganz oder theilweise ausgepresste Trauben bezweckt. Dieses sogenannte Petiotisiren wird in verschiedenen Ländern, besonders in Frankreich, in umfangreicher Weise geübt. Es beruht auf der Erwägung, dass nach dem ersten Abpressen

der Trauben eine Menge werthvoller Mostbestandtheile in den Treestern zurückbleibt, die nach Übergiehung mit Zuckerwasser und darauf folgender Gährung noch ein trinkbares und auch in gesundheitlicher Beziehung nicht zu beanstandendes Getränk liefern können. Solange ein solches Getränk unter einer Bezeichnung in den Verkehr gebracht wird, welche seine Natur deutlich erkennen lässt, ist dagegen nichts einzuwenden. Anders aber gestaltet sich die Sache, wenn dasselbe unter dem Namen Wein schlechtweg in den Handel kommen soll. In der Versuchsstation zu Klosterneuburg ausgeführte Analysen (Mitth. der K. K. chem.-phys. Versuchsstation für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg, 1888, Taf. XXXV) haben gezeigt, dass die petiotisirten Weine verhältnissmässig arm an Extractstoffen (Gerbstoff ausgenommen) und Mineralstoffen sind. Unter den letzteren ist es namentlich die Phosphorsäure, deren Menge wesentlich geringer erscheint. Bei der Beurtheilung des Petiotisirens fällt weiter in's Gewicht, dass das Wiedervergährenlassen der vom Weine getrennten Trester mit Zuckerwasser bis zu vier und fünf Malen hintereinander vorgenommen werden kann und auch vorgenommen wird. Die jedesmal gewonnenen Erzeugnisse werden schliesslich zusammengeschüttet und so eine Flüssigkeitsmenge erzielt, welche die aus dem ursprünglichen Moste unmittelbar zu gewinnende Weinmenge um mehrere hundert Procent übersteigen kann. So werthvoll ein solches Erzeugniss als Haustrunk sein kann, so dürfte doch ohne weiteres einleuchtend sein, dass dasselbe auf den Namen Wein schlechtweg einen Anspruch nicht mehr hat. Wird es in der Absicht hergestellt, ihm dennoch im Verkehr eine derartige Bezeichnung zu geben, so ist § 10 Absatz 1 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 anwendbar.

Hefenwein. Der § 4 No. 2 behandelt die Herstellung von Wein aus Weinhefe unter Verwendung von Zuckerwasser. Hefenwein pflegt in folgender Weise verfertigt zu werden. Auf 100 l Zuckerwasser von entsprechender Stärke werden 10 bis 15 l Hefe genommen. Da die Hefe zu wenig Säure und zu wenig Gerbstoff enthält, so werden beide zugesetzt und zwar auf 1 hl Wasser etwa 400 g Weinsäure und 10 bis 15 g Tannin. (H. W. Dahlen, Die Weinbereitung 1882 S. 359.) Der Hefenwein stellt sich demnach als richtiger Kunstwein dar, und seine Herstellungsweise rechtfertigt in genügendem Maasse die Bestimmung des § 4 No. 2.

Rosinenwein. Die Verwendung von Rosinen oder Korinthen bei der Bereitung von Wein (§ 4 No. 3) kann in dreierlei Art geschehen. Erstens, indem man Rosinen oder Korinthen für sich allein mit der entsprechenden Menge Wasser vergähren lässt. Zweitens, indem man bei dem im § 3 No. 4 genannten Verfahren (Gallisiren) an Stelle der dort bezeichneten Süsstoffe Rosinen oder Korinthen verwendet, und drittens, indem man zu Most oder Wein Rosinen oder Korinthen ohne Zusatz von Wasser gibt.

Die Herstellung von Wein aus Rosinen, unter Zuhilfenahme von Wasser, wird besonders in Frankreich in grossem Maasse geübt. Dies geht auch hervor aus den Mittheilungen des „Tableau général

du commerce de la France“ und der „Documents statistiques sur le commerce de la France“, nach welchen die Einfuhr von Rosinen und Korinthen nach Frankreich von 67 935 t im Jahre 1881 auf 105 950 t im Jahre 1890 gestiegen ist. Der weitaus grösste Theil dieses Einfuhrüberschusses wird auf Rechnung der Rosinenweinfabrikation zu setzen sein. Nach einer Mittheilung in der Zeitschrift: Weinbau und Weinhandel wurden 1891 1 700 000 hl Rosinenwein in Frankreich dargestellt. Die Menge Rosinenwein entspricht etwa 42 000 t Rosinen. Da die Fabrikation dieses Rosinenweines die einheimische Weinproduction zu schädigen drohte, so bestimmte das französische Gesetz vom 14. August 1889 u. A., dass das Erzeugniss der Gährung von Rosinen mit Wasser nur unter dem Namen Rosinenwein („Vins de raisins secs“) versendet, verkauft oder in den Handel gebracht werden dürfe. Dasselbe gilt für jedes Gemenge dieses Erzeugnisses mit Wein. Es wurde ferner in Frankreich am 26. Juli 1890 ein Gesetz erlassen, welches die Herstellung des Rosinenweines einer besonderen Declaration und Besteuerung unterwarf.

[Schluss folgt.]

### Patentanmeldungen.

Klasse:

(R. A. 13. März 1892.)

22. D. 4747. Verfahren zur Herstellung von **Bleiweiss**. — E. W. Dahl in New-York, V. St. A. 11. Mai 1891.  
78. C. 3912. Verfahren der Vorbehandlung zu nitrirender **Cellulose**. — H. de Chardonnet in Paris. 29. Oct. 1891.

(R. A. 17. März 1892.)

10. L. 7180. Verfahren zur Verhinderung der Selbstentzündung von **Kohlen** (in Schiffen, auf Halden oder dergl.). — G. A. Loibl in Ratibor. 23. Jan. 1892.  
22. F. 5562. Verfahren zur Darstellung von **Farbstoffen** der Triphenyl- bez. Diphenyl-naphtylmethanreihe. (Zusatz zur Anmeldung F. 5752.) — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. 14. Aug. 1891.  
— F. 5752. Verfahren zur Darstellung von **Triphenylmethanfarbstoffen**. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. 13. Aug. 1891.  
49. Sch. 7549. **Oldampfhrenner** für Heiz-, Beleuchtungs- und Löthzwecke mit Vorwärmung der Verbrennungsluft. — Fr. Schmidt in Berlin. 21. Sept. 1891.  
81. J. 2636. **Glasflasche**, welche zur Erhöhung der Festigkeit mit einer Umhüllung versehen ist. — R. Jordan in Ocker a. H. 1. Oct. 1891.

(R. A. 21. März 1892.)

8. L. 7110. Verfahren mehrfarbig im Stück zu **färben**. — Dr. H. Lange in Krefeld. 9. Dec. 1891.  
10. M. 8605. Verfahren und Vorrichtung zum Entwässern der in einem Becherwerk geförderten **Feinkohle**. — Maschinenbau-Anstalt Humboldt in Kalk bei Köln. 4. Jan. 1892.  
12. R. 6777. Condensation von **as-Methylphenylhydrazin** mit Salicylaldehyd. — Dr. I. Roos in Frankfurt a. M. 27. Juli 1891.  
22. F. 5478. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus **Fluoresceinchlorid**. (Zus. z. Pat. No. 48 367.) — Farb-

werke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. 23. Juni 1891.

22. F. 4345. Verfahren zur Darstellung direct färbender gemischter **Disazofarbstoffe** aus Tetrazodiphenoläthern. (Zus. z. Pat. No. 38 802.) — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. 16. Sept. 1889.  
— K. 8625. Verfahren zur Darstellung von **o-Tolylrosindulin** und Sulfosäuren desselben. — Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. 15. April 1891.  
— R. 6866. Dachpappen-Anstrich. — B. Roedelius in Eberswalde. 22. Sept. 1891.  
49. L. 7124. Verfahren zur Herstellung von **Aluminiumloth**. H. Lançon in Bienne. 19. Dec. 1891.

(R. A. 24. März 1892.)

22. L. 6940. Verfahren zur Darstellung von **Azofarbstoffen**, welche einen Diazosulfosäurerest enthalten. — Dr. M. Lange in Amersfoort, Holland. 5. Sept. 1891.  
48. J. 2687. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von **Metallsiegeln**. — J. Jacobson in Boston. 28. Dec. 1891.  
8. F. 5811. Verfahren zur Herstellung eines rothen **Farbstoffs** auf der Faser. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. 16. Jan. 1892.  
12. F. 5735. Verfahren zur Raffination von **Rohsaccharin**. — Dr. C. Fahlberg in Salbke bei Magdeburg. 25. Nov. 1891.  
— L. 7022. Verfahren zur Gewinnung von **Sauerstoff** aus Luft. — J. C. Lawson in London. 21. Oct. 1891.

(R. A. 28. März 1892.)

18. Sch. 7598. Eine Ausführungsform des unter No. 55 707 patentirten **Siemens-Martin-Ofens**. — H. Schoenwaelder in Friedenschütte bei Morgenroth O.-Schl. 22. Oct. 1891.  
22. B. 10 306. Verfahren zur Darstellung von **Azofarbstoffen** aus Naphtolsulfamidsulfosäure. (Zus. z. Pat. No. 57 484.) — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigsbafen a. Rh. 30. Dec. 1889.  
— F. 5097. Verfahren zur Darstellung fuchsinrother **Azofarbstoffe** aus Dioxynaphtalinsulfosäuren. (Zus. z. Pat. No. 54 116.) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. 21. Nov. 1890.  
23. G. 7144. Verfahren, mit **Schmieröl** getränkte Putzwolle unverbrennlich zu machen. — R. Graf in Baltimore. 26. Nov. 1891.  
— K. 8953. Verfahren und Apparat zum Raffiniren von **Rohpetroleum**. — The Kerosene Company Limited und The Tank Storage & Carriage Company Limited in London. 14. Aug. 1891.  
39. M. 8478. Verfahren, hohle Gegenstände aus **Gummi** luftdicht zu verschliessen. — K. Münzinger in München-Schwabing. 2. Nov. 1891.  
40. B. 12 755. Verfahren zur Trennung des Eisens, Kobalts und Zinks vom Nickel durch Elektrolyse. — F. Basse & Selve in Altena i. W. 21. Dec. 1891.  
— H. 11 980. Beschickungs- und Wäge-Vorrichtung für **Schachtöfen**. — E. Honold in Stolberg, Rheinland. 19. Febr. 1892.  
— P. 5592. Rühr- und Fortschaufelungs-Vorrichtung für **Böföfen**. — E. Preiss in Guidottöhütte bei Chropaczow, O.-Schl. 5. Febr. 1892.  
— S. 6291. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von **Metallen**. — Shedlock & Denny in London. 19. Nov. 1891.

(R. A. 4. April 1892.)

22. D. 4787. Verfahren zur Darstellung echter, gelber **Monoozofarbstoffe** aus  $\beta$ -Naphtylaminmonosulfosäuren und o-Oxycarbonsäuren. — Dahl & Co. in Barmen. 5. Juni 1891.  
23. Sch. 7530. Verfahren zur Darstellung von **Dioxyfett-säuren**. — (Zus. z. Pat. No. 60 579.) — Firma Dr. Schmitz & Toenges in Kleve, Rheinprovinz. 12. Sept. 1891.

## Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie.

### Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

#### Hannoverscher Bezirksverein.

Sitzung vom 9. Januar. Vorsitz. Dr. Scheuer. Anwesend 30 Mitglieder, sowie vom Hauptvorstand Marzurke und Prof. Stutzer, vom Anhalt. Bezirksverein Dr. Precht, ferner 3 Gäste.

Der Vorsitzende begrüsst die Versammlung und Gäste, er weist ferner auf den Verzug des thätigsten Vereinsmitgliedes Dr. F. Fischer hin und fordert die Mitglieder auf, nun mit doppeltem Eifer das Vereinsinteresse nach jeder Richtung hin