

In Bezug auf die Milchbestimmungen ist zu bemerken, dass die verdampften Proben sich bei 100° schwach bräunen, was aber bei 85 bis 90° nicht stattfindet. Ich habe mich lediglich nach dem Beschlag gerichtet, der bei Wasserverdampfungen mit seltener Schärfe den Endpunkt der Verdampfung abgibt. Soxhlet gibt für die gleiche Beschickung 16 Minuten an.

Die Tabellen zeigen, wie die Verdampfung im Kupferluftbad bedeutend schneller stattfindet, was umso mehr hervortritt, wenn die zu verdampfenden Proben nicht über die Flamme gestellt werden.

Die neuen Trockenschränke sind gesetzlich geschützt und werden von der Fabrik chemischer Apparate, Max Kaehler & Martini, Berlin W., hergestellt.

### Hüttenwesen.

Schnelle und sichere Methode zur Bestimmung von Silber und Gold in Metallen, Erzen u. s. w. von C. Whitehead (Proc. Frankl. Inst. 1892). Je nach der Reichhaltigkeit werden z. B. 10 bis 20g Rohkupfer in einem 500 cc-Becherglas eingewogen, durch allmähliches Zusetzen von Salpetersäure gelöst, die rothen Dämpfe durch Erhitzen vertrieben, mit Wasser verdünnt und 50g Bleiacetat zugefügt. Nach der Auflösung wird 1cc verd. Schwefelsäure zugefügt, nach Absetzen des Niederschlages in einen Literkolben filtrirt und bis zur Marke aufgefüllt. Das Filter, Bleisulfat nebst dem Golde und vielleicht etwas Silber haltend, wird eingeäschert, mit Probirblei behandelt und cupellirt. Das Gold wird gewogen, wie gewöhnlich mit Silber quartirt und das etwa dabei gefundene Silber in Rechnung gestellt. Das erste Filtrat wird in zwei gleiche Theile getheilt und die Doppelprobe so lange mit einer concentrirten Bromnatriumlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der Niederschlag, der sich schnell absetzt, wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Etwa in Lösung gegangenes Bromblei ist ohne Bedeutung. Der getrocknete Niederschlag, der sich leicht vom Filter entfernen lässt, wird mit einer dreifachen Menge Soda und irgend einem reducirenden Mittel, wie Mehl gemischt, in einen kleinen Tiegel gebracht, mit Boraxglas gedeckt und im Muffel eingeschmolzen. Der Regulus wird etwa 2g wiegen und, wenn gut ausgewaschen, frei von Kupfer und sonstigen Verunreinigungen

sein. Derselbe wird nun bei niedriger Temperatur abgetrieben. Die beigegebenen Zahlen zeigen gute Übereinstimmung.

Jodometrische Bestimmung von Nitraten von F. A. Gooch und H. W. Grüner (Journ. Anal. 1892 S. 401). Der Versuch, die Nitrate in derselben Weise wie die Chlorate (d. Z. 1892 S. 90) zu bestimmen, misslang, da mit der schwachen Säure die Nitrate sich nicht vollkommen zersetzten. Auf dem folgenden Wege gelang aber eine völlige Zersetzung: Sättigt man conc. Salzsäure mit Manganchlorür und bringt dieses mit einem Nitrat zusammen, so findet bei gewöhnlicher Temperatur nur eine geringe Einwirkung statt. Beim Erwärmen aber bilden sich höhere Chloride des Mangans unter Freilassen von Stickoxyd. Bei weiterem Erhitzen wird das Manganchlorür regenerirt und das überschüssige Chlor entweicht. Die ursprüngliche grüne Farbe des Reagens wird hierbei anfangs immer dunkler bis zu schwarz, um beim Ende des Erhitzens ihre ursprüngliche Farbe wieder zu erlangen. Um eine vollständige Zersetzung des Nitrates zu erzielen, muss mehr als das Dreifache der Nitratlösung an Reagens vorhanden sein. Denn mit genügend Wasser ist man im Stande, die ganze Reaction aufzuheben. Wie Nitrate wirken auch Chlorate und sonstige Verbindungen, die mit Salzsäure Chlor entwickeln. Sind solche aber abwesend, so kann die Reaction auch zu qualitativem Nachweis von Nitraten dienen.

Das Nitrat sammt Manganlösung wird in irgend einen für Chlordestillation benutzten Apparat gebracht. Als Retorte wird eine liegende Pipette gebraucht. Dieselbe ist mit einem Stickstoffkugelapparat verschmolzen, dessen Spitze ausgezogen wird, damit sie in das Verbindungsrohr zu dem darauf folgenden Absorptionskolben geschoben werden kann. In das Kugelrohr, das während der Arbeit abgekühlt wird, kommt eine Lösung von 3g Jodkalium, in den Kolben eine von 1g und in das Absperrrohr nur einige Zehntelg. Nachdem durch gelindes Saugen die Nitrat- und Manganlösung in die Retorte gebracht ist, wird sofort die Luft aus dem Apparat durch Kohlensäure verdrängt. Hierauf wird die Retorte erhitzt und der grösste Theil der Flüssigkeit überdestillirt. Nach beendeter Destillation wird der Inhalt der Retorte sammt Empfänger (die Manganflüssigkeit ist ohne irgend welchen Einfluss) in ein Becherglas gespült und das ausgeschiedene Jod titrirt. Die Titrirung muss sofort nach dem Entleeren stattfinden. Die beigegebenen Zahlen zeigen schöne Übereinstimmung.

Nachweis von Strontium neben Calcium von K. P. Mc Elroy und W. D. Bigelow (Journ. Anal. 1892 S. 266). Die bei dem gewöhnlichen Gang der Analyse erhaltenen Carbonate werden in Salzsäure gelöst und die Lösung bis zur Krystallisation eingedampft. Der Rückstand wird durch mit gleichen Theilen Wasser verdünntes Aceton gelöst. Wird nun eine Lösung von Kaliumchromat in 50proc. Aceton mit einem Tropfen Ammoniak versetzt und der Lösung zugefügt, so fällt sofort Strontiumchromat als feines Pulver aus. Das Calciumchromat bleibt in Lösung und setzt erst nach längerer Zeit einige Krystalle ab.

Die Gunning - Kjeldahl - Methode und eine Abänderung derselben zum Gebrauch bei Gegenwart von Nitraten von A. L. Wilton (Chem. News. 1892 S. 227). Gunning (Z. anal. 28 S. 188) benutzt ein Gemisch von Schwefelsäure und Kaliumsulfat und erzielt hiermit nicht allein ebenso gute oder bessere Ergebnisse als Kjeldahl, sondern es gelang ihm auch, in Chinin, Indigo u. s. w. Stickstoff zu bestimmen. Der Gefahr des Schäumens, die anfangs auftritt, wird durch Benutzung eines Kolbens von 500cc Inhalt und durch vorsichtiges Erhitzen begegnet. Da Gunning's Mischung bei gewöhnl. Temperatur halb erstarrt ist, so bereitet man dieselbe am besten für den jedesmaligen Gebrauch, indem man 18 g grobgepulvertes Kaliumsulfat und 20 cc conc. Schwefelsäure in den Kolben bringt. Auch ist es angebracht, nach beendigter Reaction zu verdünnen, ehe die Masse erstarrt ist, denn die Lösung der festen Masse erfolgt nur langsam. Soll nun ein nitrathaltiger Körper analysirt werden, so wird 0,5 bis 1,0g der Probe mit 80cc der Scovell'schen Flüssigkeit (auf 30cc Schwefelsäure 2 g Salicylsäure) in einem Kolben von 600 cc 2 Stunden lang unter häufigem Umschütteln digerirt. Darauf werden unter fortwährendem Schütteln 2 g Zinkstaub vorsichtig zugefügt. Nunmehr wird langsam angewärmt, bis nach einigen Minuten Kochens keine schweren Dämpfe mehr entweichen, dann 10 bis 12g Kaliumsulfat zugefügt und so lange weiter gekocht, bis die Flüssigkeit farblos oder nur von Eisen gefärbt erscheint. Hierauf lässt man abkühlen und verdünnt vorsichtig, ehe die Flüssigkeit erstarrt.

Trennung von Baryum und Strontium. Ph. L. Browning (Journ. Anal. 1892 S. 627) benutzt das Verhalten der Bromide gegen Amylalkohol. Baryumbromid ist in Amylalkohol nahezu unlöslich, Strontium-

bromid dagegen ziemlich löslich. (Es löste sich eine 0,2g SrO entsprechende Menge Bromid in 10cc Amylalkohol.) Die bei dem gewöhnlichen Gange der Analyse erhaltenen Carbonate werden in Bromwasserstoff aufgelöst, zur Trockne gebracht und mit 10cc Amylalkohol behandelt (vgl. S. d. Z.). Das ausgeschiedene, etwas Strontiumbromid haltende Baryumbromid wird in einen Gooch'schen Tiegel filtrirt und ausgewaschen, dann in Wasser wieder gelöst und die Behandlung mit Amylalkohol unter Zusatz eines Tropfens Bromwasserstoffsäure wiederholt. Da es nur schwer gelingt, das Baryumbromid durch Trocknen auf constantes Gewicht zu bringen, so wird das Salz in Wasser aufgenommen und in Gegenwart von Salzsäure mittels Schwefelsäure gefällt. Das Strontium wird nach der Verdünnung der Amylalkohollösung mittels Äthylalkohol mit Schwefelsäure gefällt. Die durch zweimalige Behandlung von Baryumbromid mit Amylalkohol in Lösung gegangene Menge entspricht 4mg Baryumsulfat. Diese Menge wird bei dem Strontiumsulfat in Abzug gebracht und dem Baryumsulfat zugezählt. Die unter Berücksichtigung dieser Correction ausgeführten Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung.

Trennung des Strontium von Calcium von Ph. E. Browning. (Journ. Anal. 1892 S. 638.) Die schon beschriebene Trennung der Nitate mittels Amylalkohol (d. Z. S. 150) erfährt eine Vereinfachung, indem man unter Benutzung eines 50cc haltenden Bechergläschens statt 30cc nur 10cc Amylalkohol verwendet. Hierdurch wird die Correction für den zweimaligen Gebrauch von Amylalkohol so gering, dass dieselbe für gewöhnliche Arbeit vernachlässigt werden kann. Sie beträgt 0,6mg für Strontium und 1mg für Kalk als Sulfat.

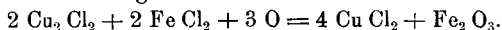
Volumetrische Bestimmung von Blei in Erzen von F. C. Knight (Journ. Anal. 1892 S. 613). Schon Hempel hat vorgeschlagen, Blei mit Oxalsäure zu fällen und die Oxalsäure des Bleioxalats mittels Permanganat zu titiren. Da das Bleioxalat aber in Wasser etwas löslich ist, so gelang es nur unter ganz bestimmten Bedingungen, den Fehler auf 1 Proc. zu halten. Verf. fand, dass der Zusatz von gleichen Theilen conc. Alkohol die Löslichkeit des Bleioxalats bedeutend verminderte. Versuche mit reinem Blei ergaben im Durchschnitt 99,75 Proc. 0,5 bis 1,0g Erz wird in einer Schale mit 15cc conc. Salpetersäure und 15cc conc. Schwefelsäure erwärmt und nach erfolgter Reaction bis zum Auftreten

von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Nachdem die Schale auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt worden ist, werden allmählich unter Vermeidung von Erhitzen 50 cc Wasser zugefügt, zum Sieden erhitzt und sofort filtrirt. Der Rückstand wird zuerst mit heissem, schwefelsäurehaltigem Wasser und zum Schluss mit heissem Wasser ausgewaschen. Diese Angaben müssen genau befolgt werden, da sonst das Bleisulfat durch Wismuth und Antimon verunreinigt wird. Der Rückstand wird nun mit mehr als 50 cc Wasser in ein Becherglas gespült, 5 cc conc. Salzsäure zugefügt und 5 Min. lang tüchtig gekocht, wobei Blei- und Calciumsulfat in Lösung gehen. Sind bemerkenswerthe Mengen Kieselsäure und Baryumsulfat vorhanden, so wird filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Die Flüssigkeit wird auf etwa 100 cc gebracht, erhitzt und 2 g granulirtcs Zink zugefügt. Wenn die Einwirkung der Säure auf das Zink nachgelassen hat, so wird noch 0,5 g Zink zugefügt und einige Minut. gekocht, 10 cc Salzsäure zugesetzt und weiter erhitzt, bis alles Zink in Lösung gegangen ist. Das Blei scheidet sich hierbei als Schwamm aus. Die Flüssigkeit wird nun abgegossen, der Schwamm mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann mit den Fingern platt gedrückt. Das Blei wird mittels 1 cc conc. Salpetersäure und 20 cc heissem Wasser gelöst, feste Soda in geringem Überschuss zugefügt und der Niederschlag mit 5 cc conc. Essigsäure gelöst. Die Flüssigkeit wird mit 25 cc 95 proc. Alkohol versetzt, auf 65° erhitzt und das Blei mittels einer gesättigten Lösung von Oxalsäure niedergeschlagen. Der Niederschlag erfolgt in dichter krystallinischer Form und wird durch kräftige Umrührung befördert. Derselbe wird dreimal mit heissem, verdünntem Alkohol (1:1) und viermal mit heissem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wird in ein Becherglas gespült, mit 5 cc conc. Schwefelsäure zersetzt und mit Permanganat titirt. Am besten eignet sich eine Lösung mit 1,58 g  $\text{KMnO}_4$  im l. Zur Ausführung einer Bestimmung sind nur 35 bis 40 Min. nothwendig.

v. R.

Eisenfreie Kupferchlorürlaugen für die Elektrolyse erhält man nach C. Höpfner (D.R.P. No. 67925) durch Zusatz von Alkalien, alkalischen Erden oder deren Carbonaten, worauf der entstandene Niederschlag, etwa durch Filtration, von der klaren Flüssigkeit getrennt, letztere angesäuert und mit Hülfe von Sauerstoff oxydirt wird, oder aber durch Behandeln der neutralen eisenhaltigen Lauge mit Sauer-

stoff oder Luft oder mit Kupferoxychlorür; hierbei fällt Eisenoxyd aus und die äquivalente Menge Kupferchlorür wird in Kupferchlorid übergeführt:



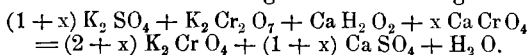
Entfernung von Mangan aus flüssigem Roheisen, Flusseisen oder Stahl erzielt der Hörder Bergwerks- und Hüttenverein (D.R.P. No. 67978) durch Zusatz von Schwefelkies. Wenn man ein Stück Schwefelkies in manganhaltiges flüssiges Eisen taucht, so entsteht sofort eine Schicht von Schwefelmangan auf dem Erzstück. Wirft man ein Körnchen Schwefelkies in manganhaltiges flüssiges Eisen, so erfolgt sofort die Umsetzung in Schwefelmangan, welches als unschmelzbar auf dem Eisen schwimmt. Diese Thatfachen werden benutzt, um flüssigem Eisen, welches zu viel Mangan enthält, dieses zu entziehen, indem man Schwefelkies, am besten feinkörnigen Kies, dem Eisen zusetzt, so zwar, dass eine möglichst vollständige Contactwirkung gesichert wird. Will man z. B. einem Thomas-Roheisen, welches augenscheinlich zu viel Mangan für das directe Verblasen enthält, Mangan entziehen, so streut man auf das flüssige Eisen, um 1 Proc. Mangan aus demselben zu entfernen, auf 10 t Eisen etwa 100 k Schwefelkies. Ein Roheisenabstich von 10 t, welcher in sorgfältiger Durchschnittsprobe ursprünglich 2,62 Proc. P, 1,90 Proc. Mn und 0,098 Proc. S enthielt, ergab nach dem Zusatz von 70 k Schwefelkies in gleich sorgfältiger Probe 2,66 Proc. P, 1,29 Proc. Mn und 0,096 Proc. S. Ein anderer Abstich erhielt während des Fließens etwa 100 k Schwefelkies eingestreut; das Ergebniss war ursprünglich 2,65 Proc. P, 2,79 Proc. Mn, 0,141 Proc. S; nach der Behandlung 2,53 Proc. P, 1,77 Proc. Mn, 0,087 Proc. S. Die auf dem Eisen sich ansammelnde Mn S-haltige Schlacke entfernt man nach dem Erstarren. Ein Übergang von Schwefel in das Eisen findet nur bei zu geringem Mangan gehalt statt.

Mit ebenso grossem Erfolge wird das Verfahren bei der Erzeugung sämtlicher Stahlsorten, besonders bei Tiegel- und Martin-Stahl angewendet.

### Unorganische Stoffe.

Herstellung von Kaliumcarbonat. Nach P. Römer (D.R.P. No. 67780) werden die S. 152 d. Z. erwähnten Auslaugerückstände, so weit sie nicht schon durch den Auslaugeprocess selbst in Schlamm verwandelt sind, zerkleinert und der Lösung von

äquivalenten Theilen Kaliumsulfat und Kaliumbichromat zugesetzt. Die Reaction verläuft hierbei nach folgender Gleichung:



Der entstehende Niederschlag von Calciumsulfat wird zusammen mit den Beimengungen von Kieselsäure, Eisenoxyd und Thonerde, welche den Auslaugerückständen beigemischt waren, als Niederschlag abgetrennt und von der Lösung getrennt. Die auf diese Weise sich ergebende Kaliumchromatlauge wird alsdann nach dem Verfahren des Haupt-Patentes (67780) durch Behandlung mit Kohlensäure auf Kaliumcarbonat weiter verarbeitet.

Verwässerungssooole (I), Mutterlauge (II), von der Salinen-Verwaltung in Hallstatt, untersuchte L. Schneider (Bergh. J. 1892 S. 464):

	I.	II.
Schwefelsäure . . . . .	0,72 Proc.	1,90 Proc.
Chlor . . . . .	14,72	15,92
Brom . . . . .	Sp.	Sp.
Kalk . . . . .	0,08	0,02
Magnesia . . . . .	0,70	2,85
Kalium . . . . .	0,49	2,11
Natrium . . . . .	8,79	6,87

Die Soole I ist durch 0,007 Proc. Calciumcarbonat schwach getrübt. Aus der Mutterlauge II hatten sich 0,44 Proc. Natriumchlorid ausgeschieden.

Dörrauswüchse (I) von den Tragstangen (II) aus den Fuderln, von derselben Salinenverwaltung: (Bei 100° getrocknet.)

	I.	II.
Im Wasser unlöslicher Rückstand, bestehend aus Magnesia .	0,25	0,10
Im Wasser löslicher Theil:		
Schwefelsäure . . . . .	2,96	2,44
Chlor . . . . .	52,35	53,54
Brom . . . . .	Sp.	Sp.
Kalk . . . . .	0,16	0,22
Magnesia . . . . .	2,98	2,46
Kalium . . . . .	2,84	2,12
Natrium . . . . .	30,36	31,83
Wasser . . . . .	8,90	8,00

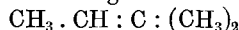
Künstliche Diamanten. Lässt man nach Moissau (C. r. 116 S. 218) Eisen, in welchem Kohlenstoff aufgelöst ist, unter starkem Druck erkalten, so erhält man geringe Mengen krystallisirten Kohlenstoffs von sehr grosser Härte und hohem spec. G. Verf. verfährt in der Weise, dass er etwa 200 g weichen Eisens im elektrischen Ofen schmilzt, in dasselbe rasch einen kleinen, mit gepresster Zuckerkohle gefüllten Eisencylinder einführt, nun den Tiegel rasch aus dem Ofen nimmt und in kaltes Wasser taucht. Es bildet sich so eine feste Kruste um den inneren, noch glühenden Eisenkern. Man lässt nun

an der Luft langsam weiter erkalten. Das Eisen dehnt sich beim Erstarren aus; der innere, fest eingeschlossene Kern übt daher beim Erkalten einen gewaltigen Druck aus. Nach dem Auflösen des Eisens in Salzsäure bleiben neben Graphit einige sehr kleine Splitterchen theils schwärzlichen, theils durchsichtigen krystallisirten Kohlenstoffs, welche Rubin ritzen. Von der übrigen Kohle werden dieselben durch Behandeln mit Königswasser, Flusssäure und kochender Schwefelsäure gereinigt. Die Ausbeute ist leider nur sehr gering. Auch durch Auflösen von Kohle in kochendem Silber und Erkaltenlassen unter ähnlichen Bedingungen, wie bei dem Versuch mit Eisen, konnten Kohlenstoffsplitter vom Charakter des Diamants erhalten werden.

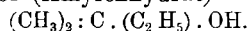
C. Friedel (das. S. 224) will Diamant bekommen haben durch Einwirkung von Schwefel auf sehr kohlereiche Eisenspähne unter Druck ungefähr bei Siedetemperatur des Schwefels. M.

### Organische Verbindungen.

Die Herstellung von reinem Amylen



geschieht nach C. A. F. Kahlbaum (D.R.P. No. 66 866) durch Abspaltung aus tertiärem Amylalkohol (Amylenhydrat)



Bei den bisherigen Vorschlägen und Versuchen, Olefine wie Butylen, aus den entsprechenden Alkoholen mittels Schwefelsäure zu gewinnen (Ann. 189, 46), zeigte es sich, dass hierbei niemals, mag man concentrirte oder verdünnte Schwefelsäure benutzen, ein reines Olefin gewonnen werden konnte, vielmehr war dasselbe stets mit condensirten Olefinen verunreinigt. Ein Gleiches ergab sich auch für die Darstellung des Amylens, welches ebenfalls, wie durch Versuche festgestellt ist, sich nicht durch bekannte wasserentziehende Mittel, wie Zinkchlorid, Phosphorsäureanhydrid, noch durch concentrirte oder verdünnte Schwefelsäure aus dem entsprechenden Alkohol rein darstellen lässt. Weitere Versuche stellten dagegen fest, dass trotz dieses Verhaltens selbst der verdünnten Schwefelsäure im merkwürdigen Gegensatz hierzu die festen organischen Säuren und das Phosphorsäurehydrat im Stande sind, aus Amylenhydrat reines Amylen der oben genannten Formel zu liefern.

Tertiärer Amylalkohol wird auf dem Wasserbad mit einer organischen Säure, wie Weinsäure, Citronensäure oder am besten Oxalsäure, erwärmt. Hierdurch zerfällt der Amylalkohol unter schwacher Reaction glatt

in reines Amylen und Wasser. Nach dem Abdestilliren des Amylens kann die zurückbleibende Säure wiederholt benutzt werden. Das so gewonnene Amylen zeigt nach dem Waschen und nachdem es der fractionirten Destillation unterworfen ist, einen constanten Siedepunkt von  $38^{\circ}$  und ist völlig frei von Amylalkohol, fremden Kohlenwasserstoffen und polymeren Condensationsproducten. Es eignet sich deshalb besonders zu therapeutischem Gebrauch.

In ein Destillirgefäß mit guter Kühlvorrichtung bringt man z. B. 3 k krystallisirte Oxalsäure. Nachdem dieselbe im Dampfbade auf  $60$  bis  $90^{\circ}$  erwärmt ist, lässt man durch einen Hahn in regelmässigem Strahl tertiären Amylalkohol hinzufliessen; dieser spaltet sich sofort in Wasser und Amylen, welches in dem Maasse, wie der Alkohol nachfliesst, überdestillirt und den grössten Theil des Wassers mitführt. Obwohl der Process sich unbegrenzt lange fortsetzen lässt, ist es zweckmässig, die Oxalsäure zu erneuern, nachdem 25 bis 30 k tertiärer Amylalkohol gespalten sind. Statt der krystallisirten Oxalsäure kann die wasserfreie Oxalsäure oder Weinsäure, Citronensäure in gleicher Weise angewendet werden. Die Reaction tritt auch ein bei Benutzung von Phosphorsäurehydrat ( $H_3PO_4$ ) oder einer 60 bis 80 proc. wässrigen Lösung desselben.

Die Gewinnung von Benzol und dessen Homologen aus den bei der Steinkohlen- und Brandschiefer-Destillation entstehenden Gasen geschieht nach Ch. Heinzerling (D.R.P. No. 66 644) durch Compression und Expansion, wobei die Abscheidung des Benzols aus den comprimierten, der Abkühlung zu unterwerfenden Gasen bewirkt wird durch Einleiten in abgekühlte Salzlösungen, wie Kochsalz-, Chlorcalcium- und ähnliche Salzlösungen mit niedrigem Gefrierpunkt, welche Benzol und dessen Homologen nicht lösen, und welche durch die expandirten, vom Benzol befreiten Gase nach dem Gegenstromprincip indirect gekühlt werden und wobei die comprimierten, abgekühlten Gase zur Arbeitsleistung für die Compression von noch nicht vom Benzol befreiten Gasemengen benutzt werden können.

Verfahren zur Darstellung von  $\beta$ -Amidocrotonsäureanilid und  $\beta$ -Methylamidocrotonsäureanilid der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 66 808) besteht darin, dass man Acetessigsäureanilid in wässriger Lösung mit Ammoniak oder Methylamin erhitzt.

Verfahren zur Darstellung von p-Äthoxyphenylmethylpyrazolidon derselben Farbwerke (D.R.P. No. 66 808) besteht darin, dass man in dem Verfahren des Pat. No. 62 006 (Z. 1892, 282) an Stelle des Phenylhydrazins das p-Äthoxyphenylhydrazin auf Crotonsäure einwirken lässt.

Die Darstellung von Terpenalkoholen aus Terpenen geschieht nach J. Bertram (D.R.P. No. 67 255) durch Einwirkung von Fettsäuren auf Terpene bei Gegenwart von Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure u. dgl. und Verseifung der entstandenen Ester mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge bez. Kalium- oder Natriumalkoholat.

Die Herstellung von Chloraloximen geschieht nach F. v. Heyden Nachf. (D.R.P. No. 66 877) durch Einwirkung von Chloral auf Acetoxim, Camphoroxim, Nitroso- $\beta$ -Naphthol, Acetaldoxim und Benzaldoxim.

Herstellung von Pikrinsäure. Nach H. Köhler (D.R.P. No. 67 074) lassen sich im Phenol bei Gegenwart von überschüssiger concentrirter Schwefelsäure oder anderen Condensationsmitteln 3 Wasserstoffatome nach einander durch Sulfo- und Nitrogruppen ersetzen. Man erhält auf diese Weise quantitativ o-Nitrophenol-p-sulfosäure, p-Nitrophenol-o-sulfosäure, Dinitrophenol-o- und p-sulfosäure und Nitrophenoldisulfosäure. Geht man von der o-Phenolsulfosäure aus, so bekommt man infolge theilweiser Umlagerung der Sulfogruppe Gemische von Nitroverbindungen der o- und p-Phenolsulfosäure.

Zur Darstellung von Dinitrophenol-p-sulfosäure werden 100 Th. Phenol durch Erwärmen in 1000 Th. concentrirter Schwefelsäure auf  $80^{\circ}$  in Phenolsulfosäure übergeführt. Hierauf wird diese nach einander in Nitro- und Dinitrophenolsulfosäure umgewandelt, indem man in die anfangs gekühlte Lösung 192 Th. (2 Mol.) trockenen gepulverten Chilisalpeter in kleinen Posten einträgt. Hierbei lässt man allmählich die Temperatur bis  $100^{\circ}$  steigen. Wenn alles gelöst ist, wird langsam auf  $140^{\circ}$  erhitzt. Jetzt verdünnt man mit Wasser und gibt zu der heissen Lösung Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction. Durch Filtriren wird die Lösung des Kalksalzes der Sulfosäure vom Gyps getrennt, eingedampft und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die Dinitrophenolsulfosäure ausscheidet.

Zur Darstellung von Nitrophenoldisulfosäure werden 100 Th. Phenol in 1000 Th.

concentrirter Schwefelsäure durch zweistündiges Erhitzen auf 160 bis 170° in Phenoldisulfosäure und darauf durch Eintragen von 96 Th. (1 Mol.) gepulvertem trockenen Chilisalpeter und Erhitzen auf 140° in Nitrophenoldisulfosäure übergeführt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und scheidet die Nitrophenoldisulfosäure in derselben Weise mittels des Kalksalzes ab wie die Dinitrosulfosäure.

In ähnlicher Weise lassen sich die übrigen nitrirten Phenolsulfosäuren darstellen. Jene dreifach substituirten Phenole geben beim Erhitzen mit Salpetersäure Pikrinsäure.

100 Th. Phenol werden in Dinitrophenolsulfosäure übergeführt, darauf mit 320 Th. Wasser verdünnt und in die noch 80 bis 90° heisse Lösung 148 Th. Chilisalpeter eingetragen. Alsdann wird in etwa 2 Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten trennt man die Schwefelsäure von der Pikrinsäure und dem ausgeschiedenen Natriumbisulfat und laugt letzteres mit Wasser aus. Oder Phenol wird in Nitrophenoldisulfosäure übergeführt. Zu der Lösung setzt man 320 Th. Wasser und bei 80 bis 90° 244 Th. Chilisalpeter. Indem man darauf die Temperatur in etwa 2 Stunden auf 140° steigert, wird die Nitrophenoldisulfosäure in Pikrinsäure übergeführt.

Zur Analyse des officinellen Kreosots behandeln A. Behal und E. Choay (C. r. 116 S. 197) dasselbe zunächst mit gasförmigem HBr bei Gegenwart von etwas Wasser. Hierdurch werden die Methyläther der Phenole verseift. Destillirt man nun mit Wasserdampf, so gehen nur die ein Hydroxyl enthaltenden Phenole über, welche durch Behandeln mit Äther dem Destillat entzogen und bestimmt werden können. Aus dem Destillationsrückstand werden durch Äther Brenzcatechin und Homobrenzcatechin ausgeschüttelt und können durch Benzin von einander getrennt werden.

Verf. haben auf synthetischem Wege reines Guajacol dargestellt und beschreiben dasselbe folgendermaassen: Weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 28,5° und Siedepunkt 205,1° (corr.), spec. Gew. bei 15°: 1,143.

M.

Zur Bestimmung von Verunreinigungen im Methylalkohol schüttelt man nach Er. Barillot (C. r. 115 S. 1315) 10 cc desselben mit 15 cc Natriumbisulfatlösung von 1,325 spec. G., 5 cc Wasser und 20 cc Chloroform. Es bleibt das Volumen des Chloroform unverändert, wenn der Methylalkohol nur mit Aceton verunreinigt ist.

Andere Verunreinigungen mit Benzol, Methylal, Diallyl u. dgl. werden durch Volumvermehrung der Chloroformschicht angezeigt. M.

Als Ersatz des Chlorals empfehlen Hanriot und Ch. Richet (C. r. 116 S. 63) das Condensationsproduct von Chloral und Glucose, welches sie Chloralose nennen. Dasselbe wird durch Erhitzen der beiden Bestandtheile auf 100° erhalten. M.

Insectenvertilgungsmittel der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 66 180). Als sehr geeignetes Mittel zur Vertilgung der Nonnenraupe und anderer Insecten haben sich die wasserlöslichen Salze des Dinitro-o-Kresols erwiesen. Dieselben sind für die Pflanzen absolut unschädlich, während Raupen und sonstiges Ungeziefer schon durch eine wässrige Lösung von 1:300 innerhalb 24 Stunden getödtet werden. Bei der Anwendung wird die wässrige Lösung in der oben angegebenen Verdünnung auf die von den Insecten angegriffenen Bäume und Sträucher gespritzt.

Bestandtheile des Tujaöles und Basen aus Poleiöl untersuchte sehr eingehend O. Wallach (Lieb. Ann. 272 S. 99 und 122).

Löslichkeit des Jodoforms. G. Vulpinus (Pharm. Centr. 1893 S. 118) bestimmte die Löslichkeit bei 17 bis 18°; es bedurfte 1 Th. Jodoform zur Lösung 67 Th. Weingeist von 90,5 Vol.-Proc. Alkoholgehalt, bei Siedetemperatur des nämlichen Weingeistes 9 Th., und von kaltem Äther 5,6 Th.

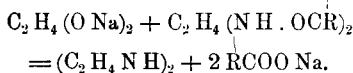
Zum Nachweis von Harzölen in Terpentinöl eignet sich nach A. J. Zune (Mon. sc. 1892 S. 794) die Bestimmung des Brechungsvermögens. Der Brechungsindex schwankt beim Terpentinöl von 1,46847 bis 1,47260, bei Harzöl von 1,51096 bis 1,58517 gemessen bei 20°. Der Unterschied ist gross genug, um gröbere Verfälschungen direct zu erkennen; bei zweifelhaften Fällen thut man gut, das zu untersuchende Terpentinöl in etwa 3 Fractionen zu zerlegen. Ist dasselbe mit Harzöl verfälscht, so werden die letzten Fractionen ein beträchtlich höheres Brechungsvermögen haben als die ersten, da das schwerer flüchtige Harzöl sich in ihnen anreichert. M.

Reinigung von organischen Säuren und Phenolen nach P. W. Hofmann (D.R.P. No. 67 696). Nach dem Verfahren des Hauptpat. No. 65 131 (d. Z. 1892, 657)

erhält man reine Salicylsäure bez. reinigt man unreine Salicylsäure durch Behandlung der Lösung der letzteren mit Zinnchlorür. Versuche haben nun ergeben, dass man mit Hilfe dieses Verfahrens auch andere organische Säuren, beispielsweise die m- und o-Kresotinsäuren, Anissäure, Vanillinsäure, Veratrinsäure und Protocatechinsäure und auch Phenol bez. die Phenolalkohole, so beispielsweise Resorcin, durch Behandlung der betreffenden Flüssigkeit oder Lösung mit Zinnchlorür behufs Ausfällung von Unreinigkeiten in gleicher Weise reinigen und so aus unreinen Producten oder Laugen bez. Flüssigkeiten die reinen organischen Säuren bez. Phenolalkohole gewinnen kann.

Nach dem fernerem Zusatzpat. 67 893 kann man die Reinigung von Salicylsäure bez. organischen Säuren und Phenolen auch mit Hilfe dieses Verfahrens ausführen, wenn man das Zinnchlorür lediglich durch andere lösliche Zinnsalze, wie z. B. schwefelsaures Zinnoxid, ersetzt. Es empfiehlt sich, der schnelleren und besseren Wirkung wegen das betreffende Zinnsalz, wie für Zinnchlorür angegeben, in Form von Lösungen der zu reinigenden Flüssigkeit zuzusetzen, wenn man dieselben auch, ebenso wie Zinnchlorür, in festem Zustand der zu reinigenden Flüssigkeit beigegeben kann.

Herstellung von Piperazin nach Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) (D.R.P. No. 67 811). Glycol  $C_2H_4(OH)_2$  und Äthylendiamin  $C_2H_4(NH_2)_2$  könnten unter Wasseraustritt Piperazin bilden. Aber selbst bei hoher Temperatur und unter Anwendung wasserentziehender Mittel gelingt es nicht, erhebliche Mengen Piperazin zu erhalten. Es wurde gefunden, dass die Umsetzung sich vollzieht, wenn man Glycolnatrium auf die Säurederivate des Äthylendiamins unter Erhitzen einwirken lässt. Die Umsetzung vollzieht sich dann nach der allgemeinen Gleichung:



Die Säurederivate des Äthylendiamins erhält man nach den bekannten Methoden. Auf das Verhalten zu Glycolnatrium wurden bis jetzt das Diacetyl-, Oxalyl-, Dibenzoyläthylendiamin, Äthylenurethan und Äthylenharnstoff geprüft.

106 Th. Dinatriumglycolat werden mit 144 Diacetyläthylendiamin oder 268 Dibenzoyläthylendiamin oder 114 Oxalyläthylendiamin oder 204 Äthylenurethan oder 86 Äthylenharnstoff am besten unter Luftabschluss auf 250 bis 360° erhitzt. In das

Reactionsproduct wird Wasserdampf eingeleitet und das Destillat mit Salzsäure eingedampft. Man erhält auf diese Weise salzsaures Piperazin mit salzsaurem Äthylen-diamin verunreinigt; letzteres wird am besten nach Pat. 59 222 beseitigt.

### Farbstoffe.

Farbstoffe der Rosanilinreihe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 66 712).

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Triphenyl- bez. Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen aus alkylirten Diamidobenzhydrolen und secundären aromatischen Aminen, darin bestehend, dass man die durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol oder Tetraäthyldiamidobenzhydrol mit Monobenzylanilin, Diphenylamin, Monobenzyl- $\alpha$ -naphtylamin, Phenyl- $\alpha$ -naphtylamin, o-Tolyl- $\alpha$ -naphtylamin, p-Tolyl- $\alpha$ -naphtylamin oder  $\alpha$ -Dinaphtylamin entstehenden Leukokörper nitrosirt, die entstandenen Nitrosaminverbindungen zu Farbstoffen oxydirt und aus den letzteren die Nitrosogruppe wieder abspaltet.

Zusatzpat. No. 67 232.

*Patentanspruch:* Neuerung in dem Verfahren des Pat. No. 66 712 zur Darstellung von Triphenyl- bez. Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen aus alkylirten Diamidobenzhydrolen und secundären aromatischen Aminen, darin bestehend, dass man an Stelle der dort verwendeten, aus Tetramethyldiamidobenzhydrol bez. Tetraäthyldiamidobenzhydrol und Monobenzyl- $\alpha$ -naphtylamin entstehenden Leukokörper hier die Sulfosäuren der letzteren Tetramethyldiamidodiphenylbenzyl- $\alpha$ -amidonaphtylmethansulfosäure bezw. Tetraäthyldiamidodiphenylbenzyl- $\alpha$ -amidonaphtylmethansulfosäure nitrosirt, die so erhaltenen Nitrosaminverbindungen zu Farbstoffen oxydirt und aus letzteren die Nitrosogruppe wieder abspaltet.

Triphenyl- bez. Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 67 429).

*Patentanspruch:* Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Triphenyl- bez. Diphenylnaphtylmethanreihe, darin bestehend, dass man:

1. an Stelle der im Haupt-Patent (58 483) genannten Phenolcarbonsäuren hier 1 Mol. o-Kresol-o-carbonsäure (o-Kresotinsäure) mit 1 Mol. Tetramethyldiamidobenzhydrol bei gewöhnlicher Temperatur oder 1 Mol.  $\alpha$ -Oxynaphtoesäure mit 2 Mol. Tetramethyldiamidobenzhydrol bei 60 bis 70° und bei Gegenwart von Condensationsmitteln vereinigt und

2. die nach dem durch Anspruch 1 geschützten Verfahren zu erhaltenden Leukokörper zu Farbstoffen oxydirt.

Dinitrodiphenylmethan derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 67 001).

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Dinitrodiphenyl- und Dinitroditolylmethanen durch Condensation von Formaldehyd mit Nitrobenzol, o- und p-Nitrotoluol mit Hilfe der concentrirten Schwefelsäure.

**Sulfosäuren der Tetraalkyldiamidodiphenylmethane** derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 67 434).

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung der Alkalisalze einer Tetramethyl- (bez. Äthyl-) diamidodiphenylmethansulfosäure durch Erhitzen von Tetramethyl- (Äthyl-) diamidobenzhydrol mit den Lösungen der Alkalibisulfite.

**Darstellung blauer bis grünblauer, beizenfärbender, secundärer Disazofarbstoffe** aus  $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphtalin-sulfosäure der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 66 688).

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung blauer bis grünblauer, beizenfärbender, secundärer Disazofarbstoffe nach dem durch das Patent No. 61 707 und dessen Zusatz No. 62 945 geschützten Verfahren, darin bestehend, dass man:

1. an Stelle des dort als mittlere Componente benutzten  $\alpha$ -Naphtylamins hier  $\alpha_1\alpha_3$ -Amidonaphtol des Patentes No. 49 448 verwendet und entweder die Diazoverbindungen von p-Sulfanilsäure, Toluidinmonosulfosäure ( $\text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 4$ ) bez. Xylidinmonosulfosäure, erhalten durch Sulfieren von  $\alpha$ -Amido-m-xylol ( $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$ ), mit genanntem  $\alpha_1\alpha_3$ -Amidonaphtol kuppelt und die so entstehenden Amidoazoproducte nach dem Weiterdiazotiren mit der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S ( $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphtalin- $\alpha$ -monosulfosäure) combinirt, welche aus der im Patent No. 40 571 beschriebenen Naphtoldisulfosäure S durch Verschmelzen mit Alkalien erhalten wird, oder das aus diazotirter p-Sulfanilsäure mit  $\alpha_1\alpha_3$ -Amidonaphtol erhaltene Amidoazozwischenproduct nach dem Weiterdiazotiren mit der  $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphtalin- $\alpha$ -disulfosäure, welche aus der beim Weitersulfieren der  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure S des Patentes No. 40 571 entstehenden  $\alpha$ -Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien erhalten wird, bez. mit der  $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphtalin- $\beta$ -disulfosäure kuppelt, welche sich aus der im Patent No. 56 058 beschriebenen  $\alpha$ -Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien gewinnen lässt;

2. die im Patent No. 61 707 als Componenten an erster Stelle benutzten Amidosäuren durch die p-Amido-o-phenolsulfosäure ersetzt, deren Diazoverbindung mit  $\alpha$ -Naphtylamin kuppelt und die so entstandene Amidoazoverbindung nach dem Weiterdiazotiren mit der genannten Dioxynaphtalinmonosulfosäure S ( $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphtalin- $\alpha$ -monosulfosäure) combinirt.

**Zusatzpat. No. 66 693.**

**Patentanspruch:** Neuerung in dem Verfahren des Patentes No. 62 945, des I. Zusatzes zum Patent No. 61 707, zur Darstellung blaugrüner bis schwarzer, beizenfärbender, secundärer Disazofarb-

stoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der in erstgenanntem Patent verwendeten Amidosulfosäuren hier m-Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, p-Amidophenolsulfosäure,  $\alpha_1$ -Naphtylamin- $\alpha_2$ -mono-sulfosäure,  $\alpha_1$ -Naphtylamin- $\alpha_3$ -monosulfosäure,  $\alpha_1$ -Naphtylamin- $\alpha_4$ -monosulfosäure,  $\alpha$ -Naphtylamin- $\delta$ -disulfosäure (Patent No. 40 571),  $\alpha$ -Naphtylamintrisulfosäure (Patent No. 56 058),  $\beta_1$ -Naphtylamin- $\beta_3$ -monosulfosäure,  $\beta_1$ -Naphtylamin- $\beta_4$ -monosulfosäure,  $\beta$ -Naphtylamin-disulfosäure R,  $\beta$ -Naphtylamin-disulfosäure F bez.  $\beta$ -Naphtylamintrisulfosäure (Patent No. 27 378) diazotirt, mit  $\alpha$ -Naphtylamin kuppelt und die so entstandenen Amidoazoproducte nach dem Weiterdiazotiren mit der Dioxynaphtalin-disulfosäure S ( $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphtalin- $\alpha$ -disulfosäure) combinirt, welche aus der beim Weitersulfieren von  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure S des Patentes No. 40 571 entstehenden  $\alpha$ -Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien gewonnen wird.

**Zusatzpat. No. 67 259.**

**Patentanspruch:** Neuerung in dem Verfahren des Patentes No. 61 707 zur Darstellung blauvioletter, blaugrüner bis schwarzer, beizenfärbender, secundärer Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der dort verwendeten Amidosulfosäuren hier die

Naphtionsäure ( $\text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = \alpha_1\alpha_2$ ),

$\alpha$ -Naphtylamin- $\alpha$ -monosulfosäure Laurent ( $\text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = \alpha_1\alpha_3$ ) bez.

$\alpha$  Naphtylaminmonosulfosäure S ( $\text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = \alpha_1\alpha_4$ )

nach dem Diazotiren mit  $\alpha$ -Naphtylamin kuppelt, die so erhaltenen Amidoazoproducte weiter diazotirt und mit der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S ( $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphtalin- $\alpha$ -monosulfosäure) combinirt, welche aus der im Patent No. 40 571 beschriebenen  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure S durch Verschmelzen mit Alkalien gewonnen wird.

**Zusatzpat. No. 67 261.**

**Patentanspruch:** Neuerung in dem im Patent No. 61 707 und dessen Zusätzen beschriebenen Verfahren zur Darstellung blauvioletter, blaugrüner bis schwarzer, beizenfärbender, secundärer Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der in dem genannten Patent bez. den Zusatzpatenten benutzten Naphtylaminsulfosäuren hier die drei folgenden  $\alpha$  Naphtylaminsulfosäuren:

Clève'sche  $\alpha$ -Naphtylaminmonosulfosäure  $\gamma$  (Ber. 21, 3271),

Clève'sche  $\alpha$ -Naphtylaminmonosulfosäure  $\beta$  (Bull. chim., 26, 447),

Clève'sche  $\alpha$ -Naphtylaminmonosulfosäure  $\delta$  (Ber. 21, 3264)

bez. das Gemisch derselben verwendet und die aus den Diazoderivaten derselben mit  $\alpha$ -Naphtylamin entstehenden Amidoazoverbindungen nach dem Weiterdiazotiren mit folgenden Säuren combinirt:

$\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphtalin- $\alpha$ -monosulfosäure S (aus  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure S des Patentes No. 40 571 durch Verschmelzen mit Alkalien),

$\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphtalin- $\alpha$ -disulfosäure (aus der beim Weitersulfieren von  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure S entstehenden  $\alpha$ -Naphtoltrisulfosäure S durch Verschmelzen mit Alkalien),

$\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphtalin- $\beta$ -disulfosäure (aus der  $\alpha$ -



Naphtoltrisulfosäure des Patentes No. 56058 durch Verschmelzen mit Alkalien).

Oxydationsproducte des Alizarins derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 67061).

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Schwefelsäureäthern neuer Oxyanthrachinone, darin bestehend, dass man die im Haupt-Patent (60855) angeführten Alizarin-farbstoffe durch Oxyflavopurpurin, Oxyanthrapurpurin sowie durch Anthrarufin ersetzt.

2. Überführung der nach dem durch Anspruch 1. geschützten Verfahren hergestellten Schwefelsäureäther in die Farbstoffe selbst durch Behandeln mit Alkalilauge und Zersetzen in der Hitze mit verdünnten Säuren oder direct durch Erhitzen mit Säuren.

Zusatzpat. No. 67063.

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Schwefelsäureäther von Oxydationsproducten der Alizarinreihe, darin bestehend, dass man die im Haupt-Patent angeführten Oxyanthrachinone durch Erythrooxyanthrachinon oder Oxychrysazin (Oxyanthrarufin) ersetzt.

2. Überführung der nach dem durch Anspruch 1. geschützten Verfahren zu erhaltenden Schwefelsäureäther in die Farbstoffe selbst durch Lösen in Alkali und Zersetzen mit Säuren oder direct durch Erhitzen mit Säuren.

Stickstoffhaltige Farbstoffe der Alizarinreihe derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 66917).

*Patentanspruch:* Neuerung in dem Verfahren des Patentes No. 61919, darin bestehend, dass man die dort angeführten Schwefelsäureäther des Alizarinbordeaux und seiner Analogen hier durch den Schwefelsäureäther des in der Patentschrift No. 64418 beschriebenen Hexaoxyanthrachinons ersetzt.

Beizenziehender Farbstoff aus Perchlornaphtalin,  $C_{10}Cl_8$ , erhält die Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. No. 66611).

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung eines neuen beizenfärbenden Farbstoffes aus Perchlornaphtalin, darin bestehend, dass derselbe mit einem grossen Überschuss von Schwefelsäureanhydrid, vorzugsweise in der Form einer hochprocentigen, rauchenden Schwefelsäure, bei einer Temperatur von etwa  $50^\circ$  längere Zeit bis zur Bildung einer intensiv violettrothen Schmelze behandelt und das entstandene Zwischenproduct entweder isolirt oder direct in der Schmelze mit concentrirter Schwefelsäure auf etwa  $180$  bis  $200^\circ$  erhitzt wird, bis die Mischung eine rothe Farbe angenommen hat.

Beizenfärbender Farbstoff aus Dinroanthrachinon derselben Fabrik (D.R.P. No. 67102).

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus (1.4')-Di-o-nitroanthrachinon bez. aus rohem, durch Nitriren des Anthrachinons dargestelltem Dinitroanthrachinon, darin bestehend, dass der daraus nach Patent No. 6526 mittels Schwefelsäure von 40 Proc. Gehalt an freiem Anhydrid gewonnene wasserlösliche Farbstoff, nach vorheriger Isolirung oder direct in der Mischung, mit concentrirter Schwefelsäure auf etwa  $130^\circ$  bis zum Unlöslichwerden in Wasser erhitzt wird.

2. Verfahren zur Darstellung eines grünblauen beizenfärbenden Farbstoffes aus (1.4')-Di-o-nitroanthrachinon bez. aus rohem, durch Nitriren des Anthrachinons gewonnenem Dinitroanthrachinon, darin bestehend, dass der daraus nach Patent No. 6526 unter Anwendung einer schwächer rauchenden Schwefelsäure bei höherer Temperatur erhaltene wasserlösliche Farbstoff mit concentrirter Schwefelsäure auf etwa  $130^\circ$  erhitzt wird, bis derselbe in Wasser unlöslich geworden ist.

Phenylrosindulin derselben Fabrik (D.R.P. No. 67339).

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Phenylrosindulin, darin bestehend, dass man an Stelle der in Anspruch 1. des Haupt-Patentes (45370) verwendeten Verbindungen  $\alpha$ -Nitronaphtalin mit salzsaurem Anilin und Anilin erhitzt.

Darstellung von  $\alpha_1\alpha_4$ -Diamidonaphtalin- $\beta_2$ -monosulfosäure nach L. Casella & Cp. (D.R.P. No. 67017).

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von  $\alpha_1\alpha_4$ -Diamidonaphtalin- $\beta_2$ -sulfosäure, darin bestehend, dass  $\beta$ -Naphtalinmonosulfosäure in Lösung von concentrirter Schwefelsäure bei einer  $50^\circ$  nicht überschreitenden Temperatur mit mindestens zwei Äquivalenten Salpetersäure behandelt wird, die entstandene Dinitrosäure in Form ihres Natron- oder Kalisalzes abgeschieden wird und dieses durch Behandlung mit Reductionsmitteln in die Diamidonaphtalin- $\beta$ -sulfosäure übergeführt wird.

Amidonaphtoldisulfosäure nach Casella & Cp. (D.R.P. No. 67062).

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung der Amidonaphtoldisulfosäure H durch Erhitzen der Diamido- $\alpha$ -naphtalindisulfosäure:

- a) mit verdünnten Säuren,
- b) mit Wasser, wässrigen Alkalien oder alkalischen Erden auf Temperaturen über  $150^\circ$ , und Überführung der neben der H-Säure gebildeten Producte in H-Säure durch Erwärmen mit Mineralsäuren.

Trisazofarbstoffe erhalten dieselben (D.R.P. No. 67104) unter Anwendung von  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure.

*Patentanspruch:* Neuerung in dem Verfahren des Patentes No. 55648 zur Darstellung von schwarzfärbenden Farbstoffen aus  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure, darin bestehend, dass 2 Äq. dieser Säure statt mit Tetrazodiphenyl u. s. w. hier mit

1 Äq. derjenigen Tetrazokörper combinirt werden, welche man erhält, indem man 1 Äq. der folgenden p-Diamine: Benzidin, Tolidin, Methylbenzidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben tetrazotirt, mit 1 Äq.  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure(alkalisch) oder, gemäß Patent No. 39 096, 1 Äq.  $\alpha$ -Naphthylamin combinirt und die entstandenen Zwischenkörper weiter diazotirt.

**Parafuchsin und Homologen nach Casella & Cp. (D.R.P. No. 67 128).**

*Patentanspruch:* Das Verfahren zur Darstellung von Parafuchsin und seiner Homologen, darin bestehend, dass Anilin, o-Toluidin oder Gemenge beider Basen mit Oxydationsmitteln, wie Arsensäure oder Nitrokörpern, bei Gegenwart von Methylschwefelsäure oder deren Salzen in offenen oder geschlossenen Gefäßen auf Temperaturen von 110 bis 220° erhitzt werden.

**Trisazofarbstoff aus Amidonaphtolsulfosäure nach Dahl & Cp. (D.R.P. No. 67 258).**

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung eines ungebeizte Baumwolle im neutralen oder alkalischen, Wolle in schwach saurem Bade blauviolett färbenden Trisazofarbstoffes durch Combination der Tetrazoverbindung des p-Amidobenzolazo- $\alpha$ -naphthylamins mit 2 Molekülen derjenigen  $\beta$ -Amido- $\alpha$ -naphtholsulfosäure, welche aus der Dioxynaphtalinsulfosäure des Patentes No. 57 114 durch Erhitzen mit Ammoniak entsteht.

**Triphenyl-p-rosanilin der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 67 013).**

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Triphenyl-p-rosanilin, darin bestehend, dass man an Stelle des im Haupt-Patent (61146) genannten Diamidodiphenylmethans (oder Anhydroformaldehydanilins) von dem nach dem Verfahren des Patentes No. 58 072 erhältlichen Product der Reaction zwischen Formaldehyd und Diphenylamin ausgeht und dieses der Einwirkung von Diphenylamin und salzsaurem Diphenylamin in Gegenwart oxydirender Agentien unterwirft.

**Nitroalizarin derselben Farbwerke (D.R.P. No. 66 811).**

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung des  $\alpha$ -Nitroalizarins, darin bestehend, dass Dibenzoylalizarin, Monobenzoylalizarin oder ein Gemisch beider mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte nitrirt und das so entstandene Nitroderivat mit Alkalien verseift wird.

**Farbstoffe der Malachitgrünreihe derselben Farbwerke (D.R.P. No. 66 791).**

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Säurefarbstoffen der Malachitgrünreihe, darin bestehend, dass man

Dinitromonophenyl-m-amidotetramethyldiamidotriphenylmethan,

Dinitromonophenyl-m-amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan,  
Dinitromonophenyl-m-amidodimethyldibenzyl-diamidotriphenylmethan,  
Dinitromonophenyl-m-amidodiäthyldibenzyl-diamidotriphenylmethan

an Stelle der im Patent No. 48 523 unter Anspruch 1. und 2. genannten Basen setzt oder dass man statt der unter Anspruch 3. des Patentes No. 48 523 genannten Carbinole

Dinitromonophenyl-m-amidotetramethyldiamidotriphenylcarbinol,  
Dinitromonophenyl-m-amidotetraäthyldiamidotriphenylcarbinol,  
Dinitromonophenyl-m-amidodimethyldibenzyl-diamidotriphenylcarbinol,  
Dinitromonophenyl-m-amidodiäthyldibenzyl-diamidotriphenylcarbinol

verwendet.

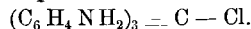
**Rosindonsulfosäure nach Kalle & Cp. (D.R.P. No. 67 198).**

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung einer Rosindonsulfosäure, darin bestehend, dass man die Salze der Phenylrosindulintrisulfosäure, namentlich ihre Alkali- und Erdalkalisalze, mit Wasser unter Druck erhitzt.

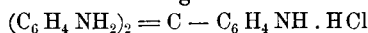
**Orangefarbstoffe von A. Leonhardt & Cp. (D.R.P. No. 67 126).**

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Orangefarbstoffen der Acridinreihe durch Erhitzen von m-Amidodimethylanilin, m-Amidomonoäthylanilin, m-Amidodiäthylanilin, m-Amidomonomethyl-o-toluidin, m-Amidomonoäthyl-o-toluidin mit Ameisensäure bez. einem Gemisch von Glycerin und Oxalsäure bei Gegenwart eines passenden Condensationsmittels auf höhere Temperatur.

Untersuchungen über die sauren Salze und über die Constitution der Farbstoffe der Rosanilingruppe von A. Rosenstiehl (C. r. 116 S. 194). Die sauren Salze dieser Gruppe enthalten nicht, wie man früher annahm, 3, sondern 4 Mol. Halogenwasserstoff. Sie sind sehr unbeständig, können aber erhalten werden durch Stehenlassen der mit Säure übersättigten Lösungen im Vacuum über Schwefelsäure. Die sauren Salze der Diamidoderivate des Triphenylmethancarbinols enthalten 3 Mol. Halogenwasserstoff. Verf. betrachtet die gewöhnlichen einsäurigen Salze des Rosanilins als die Halogenäther des Triamidotriphenylcarbinols, entsprechend der Formel



So erklärt sich, dass noch 3HCl aufgenommen werden können, während nach der gewöhnlichen Auffassungsweise der Salze als



nur noch 2 Mol. HCl sollten gebunden werden können. M.

## Gärungsgewerbe.

Weine von amerikanischen Reben in Rumänien aus den Pepiniären von Zintea untersuchte C. Roman (Weinl. 1893 S. 16):

Sorte	Spec. Gewicht	Alkohol in Gew.- Proc.	Extract	Säure	Asche
			g im Liter		
Jacquez . . .	0,9974	10,91	27,24	9,15	3,44
Herb. d'Au- relles . . .	0,9965	8,54	19,54	5,70	2,14
Jacques . . .	0,9984	10,65	28,48	6,75	3,96
Herb. d'Au- relles . . .	0,9954	8,88	18,30	5,62	2,58
Cunningham .	1,0067	12,58	55,88	9,75	4,44
Othello . . .	0,9967	9,86	24,56	7,20	1,84

Wenn nun diese Weine auch eine sehr gute chemische Zusammensetzung ergeben würden, so fehlen ihnen doch Geschmack, Aroma, Bouquet und Harmonie, Eigenschaften, welche wir von einem guten Weine unbedingt fordern. Roman empfiehlt diese gegen Phylloxera widerstandsfähigen amerikanischen Reben zu veredeln.

Diastase. J. Effront (C. r. 115 S. 1324) hat gefunden, dass die Wirkung der Diastase erhöht wird durch Zusatz geringer Mengen von Phosphaten, Aluminiumsalzen, Asparagin und gewisser Albumine.

M.

Reine Hefen. J. Wortmann (Landw. Jahrb. 21 S. 901) stellte Gärungsversuche mit verschiedenen Weinhefen an. Wenn man reine Hefen nach ihren Eigenschaften, Bouquetstoffe zu entwickeln, prüfen und untersuchen will, so ist es nothwendig, als Gährflüssigkeiten nicht solche Moste zu verwenden, welche reich an primären Bouquetstoffen sind, weil dadurch die Beurtheilung des Antheils der Hefe an der Bouquetbildung im Ganzen, wenn nicht ganz unmöglich gemacht, so doch ausserordentlich erschwert wird, weil wir eben, da uns chemische Methoden fehlen, mit unseren Sinnesorganen jene secundären Stoffe nicht quantitativ festzustellen vermögen. Wenn also Müller-Thurgau in dieser Beziehung Extracte von Riesling-, Sylvaner- und Burgunder-Blättern mit ein und derselben Hefe vergohren hat, so beweist das Resultat, dass Producte erhalten wurden, welche ausgesprochen Riesling- oder Sylvaner- oder Burgunderbouquet aufwiesen, ganz abgesehen davon, dass nur mit einer einzigen Hefe gearbeitet wurde, gar nichts zur Entscheidung der von Müller besprochenen Frage, ob eine Hefe einem Weine ein specifisches Bouquet verleihen kann oder nicht. Denn ausser dass die verwendeten Rebsorten besonders hervortre-

tende primäre Stoffe liefern und damit für die Anstellung solcher Versuche an sich also sehr wenig günstig sind, konnte noch die Möglichkeit vorliegen, dass jene einzige angewendete Hefe zufällig nicht hervorragend war in der Production von secundären Bouquetstoffen. Je weniger primäre Stoffe vorhanden sind, um so mehr müssen die von der Hefe gelieferten secundären Bouquete zur Geltung kommen. Das ist auch der leitende Gedanke für die Beurtheilung und Anstellung von diesbezüglichen Versuchen in der grossen Praxis. Bei der Vergärung von edlen, bereits viel primäre Bouquetstoffe enthaltenden Mosten mit reinen Hefen wird man niemals hervorragende Leistungen jener Hefen in Bezug auf eine geschmackliche Verbesserung der Weine zu erwarten haben, und thatsächlich hat sich dieses Resultat bereits durch die Erfahrungen der Praxis deutlich genug ergeben; wohl aber ist es in allen den Fällen möglich, einem Weine besonderes Bouquet zu verleihen, ihn damit also wesentlich zu veredeln, in welchem geringwerthige Moste ohne hervorstechende Eigenschaften mit dafür ausgesuchten reinen Hefen specifischen Charakters vergohren werden. Denn in diesem Falle können jene von den Hefen gelieferten secundären Bouquetstoffe ungetrübt zur Wahrnehmung gelangen. Wenn daher Müller sagt: „Bouquet und Aroma, welche ein Erzeugniss bestimmter Rebsorten unter gewissen klimatischen und Bodenverhältnissen sind und keineswegs ein Ergebniss der Hefethätigkeit, vermag man durch Zusatz einer bestimmten Hefeart niemals einem Weine von geringer Traubensorte zu verleihen“, so vermag Wortmann dem auf Grund seiner in obigen Erörterungen wiedergegebenen Anschauungen nicht beizustimmen. Seine mit Rosinenmost und 27 verschiedenen Hefen angestellten Versuche haben gezeigt, dass die verschiedenen Gährproducte sehr verschiedene Bouquete aufwiesen. Bei der praktischen Verwendung von reinen Hefen wird man also die besten Erfahrungen machen mit Mosten von geringer Qualität, während edle Moste sich nicht oder nicht hervorragend verbessern lassen. Eine durchschlagende Bestätigung für die Richtigkeit dieser Auseinandersetzungen liefern die jüngst von Nathan in Rottweil veröffentlichten Resultate über Gährversuche mit Obstmosten und reinen Hefen, die dahin lauten, dass während einzelne Weinheferassen z. B. dem Apfelmost einen ungemein weinähnlichen Geschmack und Geruch zu verleihen vermochten, andere Weinheferassen dagegen den Apfelmost sehr wenig in dieser Beziehung verändern konnten. Gerade bei der Obstwein-

bereitung müssen die den Weinheferassen besonderen Eigenthümlichkeiten, verschiedene secundäre Bouquetstoffe zu bilden, besonders ausgeprägt auftreten, weil eben die Obstmoste, was die primären Bouquetstoffe anbelangt, so weit hinter den Traubenmosten zurückstehen. Demgemäss dürfte auf dem Gebiete der Obstweinbereitung ganz besonders die Vergärung mit reinen Hefen zu durchschlagenden Erfolgen führen.

Der Einfluss der verschiedenen Heferassen auf die Bildung secundärer Bouquete und die Verschiedenheit dieser Bouquete je nach der Art der Hefe, ist darnach erwiesen und demnach ist es für die Praxis nicht mehr gleichgültig, welcher Art die angewandte Hefe ist, sondern, genügende Gährkraft unter allen Umständen vorausgesetzt, kommt es nun für die Praxis darauf an, besonders bei der Vergärung minderwerthiger Moste eine solche Hefe zu verwenden, welche erfahrungsgemäss gute secundäre Bouquetstoffe liefert. Die richtige Auswahl dieser Hefen aber liegt vornehmlich in der Hand der Praxis, denn Versuche, welche im Laboratorium mit einigen Litern Most, also nur in ganz kleinen Verhältnissen angestellt werden können, sind für die grosse Praxis nicht durchschlagend massgebend, sondern vermögen höchstens als Fingerzeig zu dienen. Auch darf man sich nicht verleiten lassen, einen mit reiner Hefe angestellten Versuch nach kurzer Zeit, also vielleicht gleich nach beendigter Hauptgärung beurtheilen zu wollen, da es bekanntlich Jahre dauert, bis ein guter Wein wirklich fertig und in seinem Charakter bestimmt ist.

Gärung von Trauben- und Apfelmost mit verschiedenen reingezüchteten Hefearten. E. Mach und K. Portele (Landw. Vers. 41 S. 233) bestätigen, dass verschiedene Hefearten Unterschiede in Zusammensetzung, Charakter und Geschmack der erzielten Weine bewirken. Für Obstweinbereitung ist gute Weinhefe zu verwenden.

Elektrischer Säuremesser. Um den Säuregehalt in Gärung übergehender Flüssigkeiten zu messen, hat Demichel, nach Angabe von A. Collette, einen Apparat construirt. Ein Zinkkupferelement, welches in angesäuertes Wasser taucht, bringt einen Strom hervor, dessen Constanten von dem Ohm'schen Gesetze  $J = E : W$  abhängen. Wenn man nun annimmt, dass der Säuregehalt schwach und stets durch dieselbe Säure erzeugt ist, so kann man  $E$  als constant betrachten, während  $W$  wechselnd ist und sich proportional der Säuremenge ändert, sodass

$J$  wächst, wenn  $W$  abnimmt. Wird aber der Säuregehalt gross, so ist  $W$  sehr schwach, sodass  $J$  schnell wächst und die Ablenkung eines Galvanometers nicht mehr sehr zunimmt, wenn ein gewisser starker Säuregehalt erreicht ist. Der Apparat beruht demnach auf einer Art Widerstandsmessung und setzt voraus, dass der Säuregehalt der gährenden Flüssigkeiten gering sei. Das Zinkkupferelement ist in die Rinne gesetzt, welche den Gärbottichen die Flüssigkeit zuführt. Da die Flüssigkeit beständig in Bewegung ist, so braucht man Polarisation nicht zu befürchten. Ferner ist eine Vorrichtung getroffen, dass stets das ganze Element in die Flüssigkeit eintaucht. Von den beiden Platten des Elementes gehen Leitungen nach den Klemmen eines Galvanometers. Letzteres besitzt ein Zifferblatt, welches für solche Ströme getheilt ist, wie sie von stark säurehaltigen Flüssigkeiten geliefert werden, während eine mittlere Theilung einer normalen Flüssigkeit entspricht. (Elektr. 1892 S. 663).

Schwefligsäure im Wein. Nach M. Ripper (J. pr. Ch. 46 S. 428) wird in ein etwa 100 cc haltendes Kölbchen mit nicht zu engem Halse durch 10 Minuten ein Kohlensäurestrom geleitet, hierauf aus der frisch entkorkten Weinflasche 50 cc Wein abpipettirt, in das Kölbchen einfliessen gelassen, 5 cc der verdünnten Schwefelsäure (1 : 3) und etwas Stärkelösung zugesetzt und ziemlich rasch die  $\frac{1}{50}$  Normal-Jodlösung unter Umschwenken zugetröpfelt, bis die Blaufärbung der Jodstärke nach 4 bis 5maligem Umschwenken bestehen bleibt und selbst dann noch einige Zeit anhält. Dies ist der Endpunkt der Titration. Sollte man übertitriert haben, so ist ein Zurückmessen mit unterschwefligsaurem Natrium nicht statthaft. Es muss dann eine neue Bestimmung vorgenommen werden. Aus der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter der Jodlösung ergibt sich die Menge freier Schwefligsäure im Weine.

Zur Bestimmung der Gesamtschwefligsäure werden in ein etwa 200 cc fassendes Kölbchen 25 cc Kalilauge von der oben angegebenen Stärke gebracht und 50 cc Wein so zufließen gelassen, dass die Pipettenspitze während des Auslaufens in die Kalilauge eintaucht. Nun lässt man die Kalilauge einige Zeit auf den Wein einwirken, es genügen 10 bis 15 Minuten, setzt nach diesem Zeitraume 10 cc der Schwefelsäure (1 : 3) und etwas Stärkelösung zu und titriert, wie oben bei der Bestimmung der freien Schwefligsäure angegeben ist.

Aus der Differenz der freien und gesamtschwefligen Säure ergibt sich die Menge  $\text{SO}_2$ , welche als aldehydschweflige Säure im Weine enthalten ist. Diese Bestimmungen lassen sich bei allen geschwefelten Weissweinen in der kürzesten Zeit ausführen.

Es gelingt auch, den Farbumschlag der Jodstärke in nicht zu intensiv gefärbten Rothweinen zu beobachten, sobald dieselben mit der gleichen Menge ausgekochtem Wasser versetzt werden. Doch empfiehlt es sich als besser, die Gesamtschwefligsäurebestimmung nach der Destillationsmethode auszuführen. Allerdings muss man sich dann mit der Bestimmung der Gesamtschwefligsäure begnügen.

ergeben nun bezüglich der Äpfel folgende Übersicht:

Nützlich	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Gesamtzucker gilt} \dots \frac{8}{10} \\ \text{Tannin über } 1,99^0_{00} \text{ gilt} \frac{1}{10} \\ \text{Möglichst gesunde Beschaffenheit gilt} \dots \frac{1}{10} \end{array} \right\}$	des Handelswerthes
Indifferent	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Pectinstoffe bis} \dots 12 \frac{0}{100} \\ \text{Tannin bis} \dots 1,99 - \\ \text{Säure bis} \dots 2 - \end{array} \right\}$	kommen bei der Feststellung des Handelswerthes nicht in Betracht
Nachtheilig	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Pectinstoffe von} \dots 12^0_{100} \text{ an} \\ \text{Säure von} \dots 2 - - \\ \text{Der Erhaltungszustand der Frucht lässt zu wünsch. übrig} \end{array} \right\}$	bedingen einen Abzug von je $\frac{1}{10}$ des Handelswerthes

Nachreifen der Äpfel. P. Kulisch (Landw. Jahrb. 21 S. 871) untersuchte zwei Sorten Äpfel zu verschiedenen Zeiten:

Obstwein. Bei der Werthschätzung des

Zeit der Untersuchung	Auf 100 g frischer Äpfel Gewichtsverlust seit 10. X.	In 100 g zur Zeit der Untersuchung vorhanden g					Auf 100 g frischer Äpfel vorhanden g				
		Zucker direct red.	Stärke	Zucker n. d. Inversion	Rohrzucker	Säure als Äpfels. berechn.	Zucker direct red.	Stärke	Zucker n. d. Inversion	Rohrzucker	Säure als Äpfels. berechn.
10. X.	—	5,77	1,16	11,77	5,70	0,74	5,77	1,16	11,77	5,70	0,74
26. X.	5,3	6,53	0,68	12,66	5,82	0,56	6,18	0,64	11,99	5,51	0,58
7. XI.	9,0	7,63	—	13,88	5,94	0,49	6,94	—	12,63	5,40	0,45
2. I.	21,8	9,09	—	13,20	3,90	0,39	7,11	—	10,32	3,05	0,31
3. II.	26,8	10,63	—	15,26	4,40	0,30	7,78	—	11,17	3,22	0,22
8. III.	32,1	10,99	—	14,63	3,46	0,30	7,46	—	9,93	2,34	0,20
11. IV.	37,0	10,05	—	13,18	2,02	0,22	6,96	—	8,30	1,27	0,14
10. X.	—	5,17	1,72	9,54	4,15	0,75	5,17	1,72	9,54	4,15	0,75
26. X.	3,2	5,84	0,10	11,29	5,18	0,56	5,65	0,10	10,93	5,01	0,54
7. XI.	7,0	6,87	—	11,33	4,24	0,52	6,39	—	10,54	3,94	0,48
2. I.	15,9	8,37	—	12,36	3,79	0,38	7,04	—	10,39	3,18	0,32
3. II.	20,1	8,98	—	11,73	2,61	0,34	7,17	—	9,37	2,09	0,26
8. III.	24,0	9,32	—	12,44	2,86	0,29	7,08	—	9,45	2,25	0,22
11. IV.	27,2	9,50	—	11,58	1,98	0,25	6,92	—	8,43	1,43	0,18

Obstes für die Weinbereitung ist nach A. Truelle (Weinl. 1893 S. 2) besonders der Zuckergehalt wichtig, welcher z. B. bei den Äpfeln  $\frac{8}{10}$  des Preises bestimmen soll. In zweiter Linie steht beim Apfelmast das Tannin, welches darin eine sehr wichtige Rolle spielt, denn es ist vielleicht das beste natürliche Conservierungsmittel desselben; seiner Menge gebührt also ebenfalls ein entsprechender Einfluss auf den Geldwerth. Auf diese zwei Gruppen beschränkt sich nach Truelle die Liste der nützlichen Stoffe, denn die Pectinkörper sind seiner Meinung nach, falls im Liter Most nicht mehr als 12 g vorkommen, ziemlich ohne Bedeutung; sie werden aber nachtheilig, wenn dieser Gehalt überschritten ist. Das Letztere gilt auch von einem Säuregehalte, der über 2 g im Liter Most beträgt\*). Diese Verhältnisse

In sehr vielen Äpfeln, namentlich den spätreifenden Sorten, sind zur Zeit der Baumreife mehr oder weniger grosse Mengen von Stärke vorhanden, die je nach der Sorte und der Art der Lagerung früher oder später in Zucker übergehen. Dadurch kann unter Umständen nach dem Pflücken der Früchte eine Vermehrung des absoluten Zuckergehaltes in den Äpfeln eintreten. Der relative Zuckergehalt kann ausserdem eine sehr erhebliche Vermehrung dadurch erfahren, dass durch Wasserverdunstung eine Concentration des Saftes eintritt. Beide Ursachen bedingen ausser der gleichzeitig in den Äpfeln eintretenden absoluten und relativen Säureverminderung den süsseren Geschmack der lagerreifen Früchte. Es kann als erwiesen angesehen werden, dass der aus der Stärke entstehende Zucker zum Theil Rohrzucker ist.

\*) In Frankreich drückt man den Säuregehalt von Wein- und Obstmost nicht wie bei uns als Weinsäure oder Apfelsäure, sondern gewöhnlich als

Schwefelsäurehydrat ( $\text{H}_2 \text{SO}_4$ ) aus. 2 g, davon entsprechen 2,74 g Apfelsäure ( $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_5$ ) oder 3,06 g Weinsäure ( $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_6$ ).

Es ist in vielen Gegenden üblich, die Winteräpfel vor der Verarbeitung zu Most auf Haufen liegend nachreifen, „schwitzen“ zu lassen, wie man sich wohl ausdrückt. Man folgt dabei dem Erfahrungssatze, dass man aus vollständig ausgereiftem Obst unter sonst gleichen Umständen einen besseren Obstwein erhält als aus unreifen Früchten. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die Qualitätsverbesserung zu einem Theile durch die Abnahme der Säure und die Entwicklung des Aromas in den Äpfeln veranlasst ist. Dass dabei auch eine Zunahme des Zuckergehaltes der Früchte eintrete, ist vielfach angenommen worden. Bei den Winteräpfeln ist diese Anschauung nach dem Ergebniss der besprochenen Versuche zweifellos berechtigt.

Leider werden ja meist die Früchte viel zu früh von den Bäumen genommen, woran weniger die Unkenntniss als die Furcht vor Obstdiebstahl die Schuld trägt. Es kann mit Sicherheit angenommen werden, dass die noch nicht völlig reifen Äpfel weit mehr Stärke enthalten, als man nach den gefundenen Zahlen vermuthen könnte. Eine Erhöhung des Zuckergehaltes der Moste um 2 bis 3 Proc. erscheint sehr wohl möglich. Das würde etwa  $\frac{1}{5}$  der in den baumreifen Äpfeln vorhandenen Menge sein und einer Erhöhung des Alkoholgehaltes der Weine um 1 bis 1,5 Vol.-Proc. entsprechen. Legt man die jetzigen Zuckerpreise zu Grunde, so würde diese Zuckerbildung einer Wertherhöhung des Obstes um etwa 1,30 bis 2,00 M. für 100 k gleichkommen. Die durch Athmung u. s. w. in den Früchten verbrauchte Zuckermenge ist, wenn man nur eine Lagerung der Äpfel bis zur vollständigen Stärkeumwandlung im Auge hat, so gering, dass sie hier unberücksichtigt bleiben kann.

Alle Erfahrungen stimmen darin überein, dass eine allzulange Lagerung der Äpfel vor der Kelterung nicht empfehlenswerth ist. Sie keltern sich, wenn sie überreif geworden sind, sehr schwer und geben einen schleimigen Most, der langsam und oft unvollkommen vergärrt, sich auch häufig schwer klärt. Eine Lagerung bis Ende October wird selbst bei den spätreifenden Wintersorten ausreichen, um eine fast vollständige Umwandlung der Stärke zu erzielen. Andere Gründe, wie z. B. der Mangel an frostfreien Aufbewahrungsräumen, oder die Nothwendigkeit, späte Sorten mit frühen zu keltern, werden es freilich oft unmöglich machen, so lange die Kelterung hinauszuschieben, bis alle Stärke in Zucker umgewandelt ist.

## Nahrungs- und Genussmittel.

Marktmilch in Giessen untersuchte Uhl (Z. Hyg. 12 S. 475); dieselbe enthielt 2,5 bis 5,8 Proc. Fett und bis 170 Millionen Keime in 1 cc.

Milchsterilisirung im Grossbetriebe. Nach Hesse (Z. Hyg. 13 S. 42) muss die Einwirkung des Dampfstromes auf die auf 100° erhitze Milch  $1\frac{3}{4}$  Stunden dauern.

Expansionskörper für einen Sterilisirapparat nach G. H. Neuhaus, J. F. H. Gronwald und E. H. C. Oehlmann (D.R.P. No. 65381).

Milchsterilisirung. K. Flaack (Milchztg. 1893 S. 119) beschreibt eine Anlage in Braunschweig und tadelt das Verfahren von Neuhaus und Oehlmann.

Bittere Milch. M. Bleisch (Z. Hyg. 13 S. 81) fand als Ursache der bitteren Milch einen Bacillus. Die im Handel als keimfreie Dauermilch ausgebotene Milch entspricht der Bezeichnung nicht.

Milch immunisirter Thiere nach Brieger und Ehrlich (Z. Hyg. 13 S. 336) bez. des Tetanus.

Milchschmutz. F. Dornblüth (V. öff. G. 1893 S. 35) berichtet über die Verbreitung einer schweren Darmerkrankung durch die Milch. Er fordert strengste Reinlichkeit.

Für die Bestimmung der Trockensubstanz in der Milch schlägt H. D. Richmond (Analyst. 1892 S. 225) vor, zum Aufsaugen der Milch Asbest zu nehmen. Er wägt ungefähr 3 g Asbest in einem Platintiegel, glüht, fügt nun 5 g Milch hinzu und trocknet bei Wasserbadtemperatur.

Milchfettbestimmung mit dem Lactobutyrometer von Demichel. Nach L. Grafenberger (Landw. Vers. 41 S. 43) zeigen Einzelbestimmungen mit diesem Apparat oft weite Schwankungen, während die Mittelzahlen nur um 0,1 bis 0,2 Proc. von nach den Soxhlet erhaltenen abweichen.

Die Herstellung keimfreier Butter geschieht nach G. Müller (D.R.P. No. 65391) in der Weise, dass Rahm in einem geschlossenen Gefässe durch Erwärmung sterilisirt, bei Vermeidung des Zutritts keimhaltiger Luft in demselben Gefäss abge-

kühlt, durch Schütteln verbuttert, die Butter dann von der Buttermilch unter Zuleitung steriler Luft getrennt und darauf nach dem Einleiten von sterilem Wasser in demselben Gefässe gewaschen wird.

Schwankungen im Fettgehalt der Milch nach Y. Melander (Nordish Mijerie Tidning; Milchztg. 1893 S. 23). Bekanntlich liegt ein grosser Unterschied in dem Fettgehalt der Milch, je nachdem es sich um die erste oder die letzte Milch aus dem Euter handelt; je mehr gegen Ende des Melkens gewonnen, desto fetter wird die Milch. Diesem Umstand will nun Melander eine ganz besondere Bedeutung in Beziehung auf die täglichen Schwankungen des Fettgehalts der Milch zuschreiben, und zwar dadurch, dass die Kühe nicht immer gleich rein ausgemolken würden; je mehr dies geschähe, desto fetter werde die Milch sein. Um den Unterschied zu zeigen, hat Melander von 6 Kühen die gemolkene erste Hälfte und die zweite Hälfte auf den Fettgehalt untersucht. Darnach war der Fettgehalt von der:

Nummer der Kuh	zuerst gemolkene Milch	zuletzt gemolkene Milch
1	0,90 Proc.	10,00 Proc.
2	0,85 -	6,80 -
3	—	8,80 -
4	0,55 -	10,00 -
5	0,80 -	9,00 -
6	0,70 -	8,60 -

Einen weiteren Versuch führte Melander in der Weise aus, dass in drei Abtheilungen gemolken und der Fettgehalt des ersten und letzten Drittels festgestellt wurde; die Milch von 3 Kühen kam zur Untersuchung. Der Fettgehalt war:

Nummer der Kuh	beim ersten Drittel der Milch	beim letzten Drittel der Milch
1	0,45 Proc.	7,0 Proc.
2	0,45 -	6,6 -
3	0,75 -	6,3 -

Butteruntersuchung. H. D. Richmond (Chem. N. 66 S. 235) bestreitet die Angabe von Johnstone, dass der unlösliche Antheil der flüchtigen Fettsäuren der Butter aus 18,6 Proc. Pseudooleinsäure und 81,4 Proc. Myristinsäure bestehe. Er weist demselben Rechenfehler nach und zieht die Richtigkeit seiner Arbeit in Zweifel.

M.

Schmelzpunkt und chemische Zusammensetzung der Butter bei verschiedener Ernährungsweise der Milchkühe untersuchte A. Mayer (Landw. Vers. 41 S. 15). Er stellte u. a. fest, dass der Gehalt der Butter an flüchtigen Fettsäuren

von 13,4 bis 33,5 cc schwankt. Er knüpft daran folgende Bemerkungen:

Dass diese Resultate ein sehr bedenkliches Licht werfen auf die kritische Beurtheilung der Verfälschung von Butter durch Margarine und andere fremde Fette nach dem Gehalte an flüchtigen Säuren, wird man sich nicht verhehlen können, auch ganz abgesehen davon, dass manche dieser Fette, wie z. B. das Cocosfett, erhebliche Mengen von flüchtigen Säuren einschliessen. Allerdings werden bei der Menge Milch aus ganzen Stallungen diejenigen Verschiedenheiten, die auf Individualität, und z. Th. auch diejenigen, die auf Verschiedenheit der Lactationszeit beruhen, der Wahrscheinlichkeit nach theilweise in Wegfall kommen. Aber erstens findet diese Ausgleichung nur statt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, und zweitens wird der Haupteinfluss in der in Rede stehenden Richtung durch die Fütterung geübt, die in einer gegebenen Zeit für einen ganzen Stall in der Regel dieselbe sein wird. Keiner der versuchten Futterstoffe hat den Gehalt an flüchtiger Säure in der Butter so deprimirt, wie Mohrkuchen und Erbsenstroh. Mohnkuchen sind allerdings kein gutes MilCHFutter, sondern nur als Mastfutter unter gewissen Voraussetzungen empfehlenswerth. Darf nun ein Bauer, der Butter auf den Markt bringt und dieselbe erzeugte von wenigen altemelkenden Kühen, die er mit dieser, mag es sein, wenig zweckmässigen, aber darum doch nicht verbrecherischen Futtermischung ernährte, als Butterfälscher verurtheilt werden? — Dass solche Justizmorde in einzelnen Fällen schon begangen worden sind, dürfte kaum zweifelhaft sein, dass sie nicht mehr vorgekommen sind — in welchem Falle die vereinigte Energie der Geschädigten sie wohl an's Licht gebracht haben würde — ist relativ eine Zufälligkeit. In Holland glaubten die Versuchstationen ein Ubriges zu thun, die Minimalziffer für flüchtige Säuren bei echter Butter auf 19 cc zu setzen; in den meisten Ländern werden durch die Sachverständigen höhere Ziffern gehandhabt. Jetzt stellt sich heraus, dass diese Ziffer noch nicht für alle Fälle niedrig genug ist.

Das Fatale dabei ist, dass man auf der anderen Seite, je niedriger man die Grenzziffer setzt, und je mehr man damit sein Gewissen beruhigt, niemals zu einer ungerechten Verurtheilung Veranlassung gegeben zu haben, desto mehr zweifellos gefälschte Waare ungestraft passiren lässt und so praktisch dem Kunstbuttergesetz die Spitze abbricht. Als einzigen Ausweg möchte Verf. empfehlen, in allen zweifelhaften Fällen — und das wird nach und nach die Mehrheit — als Grundlage für die Beurtheilung die Anwendung mehrerer Methoden zu combiniren. Aber höchst fatal bleibt diese in Rede stehende Erkenntniss immerhin.

Über die Einwirkung einiger Enzyme auf Milchzucker hat H. D. Richmond (Analyst. 1892 S. 222) Untersuchungen angestellt. Zur Bestimmung des Milchzuckers mittels Fehling'scher Lösung fand er die von Jones angegebene Modification am brauchbarsten, nämlich einen grossen

Überschuss von mit 2 Vol. Wasser verdünnter Fehling'scher Lösung anzuwenden, dieselbe vor dem Zuckerzusatz auf Wasserbadtemperatur zu bringen und dann noch 14 Minuten zu erhitzen. Factor für Milchzucker ist 0,6025. Weder Lab, noch Pepsin, noch Pankreasextract wirken auf den Milchzucker ein. Verf. macht weiter darauf aufmerksam, dass das Drehungsvermögen des Milchzuckers durch längeres Erhitzen seiner wässerigen Lösung verringert wird. Es scheint dabei eine chemische Veränderung einzutreten und es erklärt sich hieraus, dass bei der Bestimmung des Trockenrückstandes der Milch keine constanten Resultate erhalten werden, wenn nicht die Entwässerung rasch vor sich geht.

Zur Analyse des Schweineschmalzes empfehlen C. Amthor und J. Zink (Z. anal. 1892 S. 534) die Bestimmung der Jodzahl nach dem ursprünglichen Hübl'schen Verfahren.

Untersuchung von Leinkuchen und Leinmehl besprechen Haselhoff (Landw. Vers. 41 S. 55) und F. J. van Pesch (das. S. 73). — Beurtheilung von Rapskuchen nach A. Schlicht (das. S. 175).

Zur quantitativen Bestimmung des Theobromins in den Cacaobohnen empfiehlt P. Süß (Z. anal. 1893 S. 57) das Ausschüttelverfahren. Die Bohnen wurden mit gleichen Gewichtstheilen gereinigten Quarzsandes sehr fein zerrieben und von diesem Gemische je 6 g in Arbeit genommen. Das Gemisch wurde nach zehnstündiger Fettentziehung durch Petroläther, mit 200 cc destillirtem Wasser und 6 g frisch geschlämtem, reinem Bleioxyd  $\frac{1}{2}$  Stunde unter zeitweiligem Umrühren im Becherglase gekocht, dann colirt, ausgepresst, filtrirt, der Colirrückstand noch zweimal mit 100 cc destillirtem Wasser je  $\frac{1}{4}$  Stunde lang ausgekocht und wie vorher damit verfahren. Die vereinigten, fast farblosen Filtrate wurden bis auf 10 cc eingedampft, sodann in den Scheidetrichter gebracht, mit 100 cc Chloroform 3 Minuten lang tüchtig durchgeschüttelt, nach völliger Klärung (in etwa 3 Stunden) das Chloroform abgelassen und dieses noch zweimal wiederholt. Im Fractionskolben (oder einem anderen Kölbchen) wurde nun das Chloroform der vereinigten Ausschüttelungen zum grossen Theile unter gelindem Erhitzen über freier Flamme abdestillirt, das Zurückbleibende in ein tarirtes Becherglas gegossen, der Kolben mit erwärmtem Chloroform nachge-

spült, der Inhalt des Becherglases schliesslich auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht.

Entölen von Cacao. Nach A. Vogel-sang und G. Tischer (D.R.P. No. 65 466) wird Cacao entölt und gleichzeitig nachgeröstet, indem man in einer Schleudertrommel stark erhitzte Luft durch ihn durchsaugt.

Kaffeesurrogate aus Getreide und Malz. Nach F. Kathreiner's Nachfolger (D.R.P. No. 65 300) geschieht die Herstellung in der Weise, dass man aus ungeröstetem Kaffee oder den Abfällen, welche bei der Aufbereitung der Kaffeebohnen erhalten werden, durch heisse Extraction einen wässerigen Extract von rohen ungerösteten Kaffeebestandtheilen bereitet und damit das noch ungeröstete Getreide oder Malz tränkt, worauf ein Rösten desselben in bekannter Weise erfolgt.

### Fettindustrie, Leder u. dgl.

Falsche Seifenanalysen tadelt mit Recht C. Deite (Seifenf. 1893 S. 130); heiter ist das Gutachten von Dr. Lauring über „Ammoninseife“, sowie die Auslassung von A. Engelhardt.

Zum Schneiden von vulcanisirten Kautschukplatten werden die Platten nach G. L. Hille (D.R.P. No. 65 745) leicht erwärmt durch erwärmte Messer verarbeitet. Die Messer treten zwecks Erwärmung entweder durch Öffnungen einer Dampfkammer hindurch oder stehen mit einer Dampfkammer in Verbindung.

Destillirapparat für Fettsäuren von L. Hugues (D.R.P. No. 66 746). Fig. 106 zeigt die Oberansicht, Fig. 108 den Schnitt  $ABA^1$ , Fig. 107 Schnitte nach  $C-C$  und  $D-D$ , Fig. 109 Schnitt  $R-R$ .  $Fl$  bezeichnet einen Schwimmer,  $Th$  ein Thermometer,  $Mn$  das Manometer,  $Rd^2$  und  $Rd$  Füll- und Ablasshähne,  $T$  eine Sammelröhre zum Füllen und Abfüllen,  $t$  eine den Hahn  $Rd$  mit der Röhre  $T$  in Verbindung setzende Röhre,  $P$  das Gefäss zur Aufnahme der destillirten Producte,  $F$  den Kühler,  $I$  eine Brause zum Einspritzen von Wasser,  $J$  die Wasserzuführungsröhre,  $K$  eine Röhre, welche die in  $F$  noch nicht condensirten Dämpfe nach  $II$  leitet,  $LL^1$  die Zuleitungsröhre zum Wasserstrahlgebläse  $M$ ,  $N$  eine Röhre, welche  $M$  Druckwasser zuführt,  $P$  einen Behälter zur Aufnahme der destillirten und durch  $M$



herausbeforderten Stoffe,  $R^1$  doppelt wirkende Schieberplatten, welche abwechselnd die Öffnungen  $OO^1$  verschliessen,  $r^1$  die vollen Theile,  $r^2$  die ausgeschnittenen Theile  $RT$  ist die Aufhängevorrichtung für die Klappen.

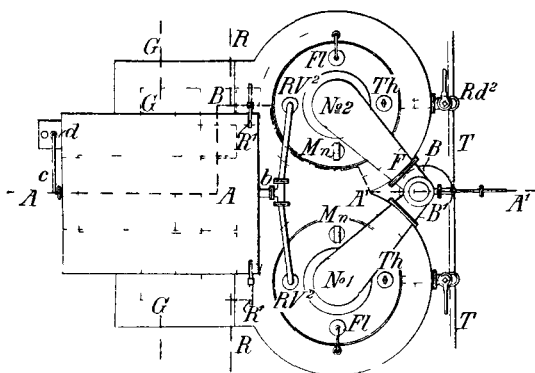


Fig. 106.

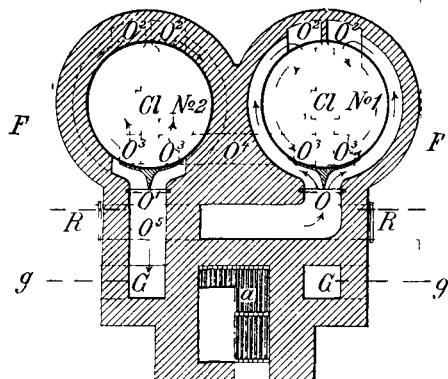


Fig. 107

Ist der Ofen genügend geheizt, so beschickt man die Blasen mit Fettsäure von 110 bis 120°, welche aus mit der Röhre  $T$  in Verbindung stehenden Behältern entnommen wird, die sich oberhalb der Blasen befinden. Die Klappen sind dabei eingestellt, so dass die Blase No. 1 der directen Wirkung der Feuergase ausgesetzt ist, während die Blase No. 2 durch die zur Esse ziehenden Gase geheizt wird. Öffnet man den Hahn  $RV^1$ , so tritt in die Blase No. 1 überhitzter Dampf ein. Die heissen Verbrennungsgase gehen durch die Öffnungen  $O$  und umspülen die Destillirblase von zwei Seiten, gehen dann durch die Öffnung  $O^2$  und durch die Wand  $Cl$  in zwei Abtheilungen getheilt unter der Destillirblase hinweg nach den Öffnungen  $o^3$  in den Kanal  $o^4$ , welcher sie durch die Öffnungen  $o^3$  unter die Destillirblase No. 2 befördert; von hier streichen die Gase zu beiden Seiten der Destillirblase in die Höhe, gehen durch die Öffnungen  $o^1$ , Verschlussrahmen  $r^2$ , durch den wagrechten

Kanal  $o^5$  und von hier durch  $g$  nach dem Abzugskanal  $G$ .

Nach ungefähr 4 Stunden ist die Destillation der Fettsäure beendet, was an dem Stand des Schwimmers  $Fl$  gesehen werden kann. Die Ausleerung der Rückstände erfolgt durch Öffnen des Hahnes  $Rd$  in 2 oder 3 Minuten. Die Blase wird alsbald mittels desselben Hahnes von neuem beschickt. Die Rückstände werden durch die Röhre  $T$

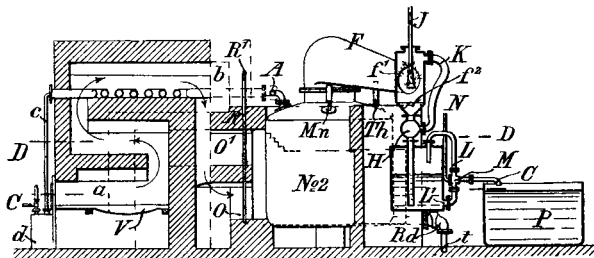


Fig. 108

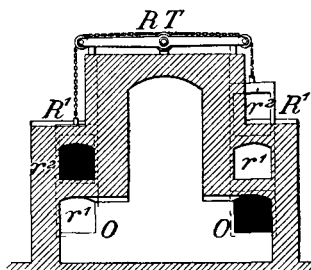


Fig. 109

entweder in eine zweite, unterhalb der ersten gelagerte Destillirblase geleitet oder durch einen Drucktopf zur weiteren Verwendung abgeleitet. Während man den Zufluss des überhitzten Dampfes nach der Blase No. 2 regelt, stellt man die Klappen derartig um, dass diese Blase jetzt der directen Wirkung der Feuergase ausgesetzt ist und die Blase No. 1 von den abziehenden Gasen umspült wird. Hierbei destillirt die Ladung der Blase No. 2, welche, während No. 1 destillirt, stark vorgewärmt ist, augenblicklich, während die neue Ladung der Blase No. 1 durch die von der Blase No. 2 kommenden Feuergase stark vorgewärmt wird und beim Leeren der Blase No. 1 schon zum Überdestilliren fertig ist.

Schädliche Bestandtheile der Gummispielsachen. A. Bulowsky (Arch. Hyg. 15 S. 125) fand in Gummispielsachen bis 58,7 Proc. Zinkoxyd, in einem Stück 14,5 Proc. Bleisulfat, in den rothen bis 26,7 Proc. Goldschwefel; er hält die zinkhaltigen für bedenklich. Verdächtig sind alle Gummisachen, welche in Wasser unter-sinken.

## Dünger, Abfall.

Bestimmung des Salpeterstickstoffes. Nach O. Böttcher und E. Raab (Landw. Vers. 41 S. 165) werden 10 g Salpeter in 500 cc Wasser gelöst, von dieser Lösung werden 25 cc (entsprechend 0,5 g) in dem etwa 400 cc fassenden Destillationskolben des Kjeldahl'schen Apparates mit etwa 120 cc Wasser, etwa 5 g ausgewaschenem und wieder getrocknetem Zinkstaub, etwa 5 g Eisenpulver und 80 cc Natronlauge von 32° B. versetzt und hierauf die Verbindung am Destillationsapparat, nachdem vorher 20 cc titrirte Schwefelsäure vorgelegt, hergestellt. Nach 1 bis 2 stündigem Stehen und mehrmaligem Umschwenken des Kolbens destillirt man etwa 100 cc ab und titirt in bekannter Weise zurück. Beim Destilliren darf man anfangs nur mit kleiner Flamme erhitzen, damit eine zu heftige Wasserstoffentwicklung, wodurch Natronlauge mit übergerissen werden könnte, vermieden wird. Bei Anwendung der Kjeldahl'schen Vorstösse ist übrigens ein Übergehen von Natronlauge so leicht nicht zu befürchten. Bei sogenannten blinden Versuchen (mit 120 cc Wasser, 5 g Zinkstaub, 5 g Eisenpulver und 80 cc Natronlauge) erhielten Verf. stets den Titer wieder, so dass also ein Übergehen von Natronlauge ausgeschlossen ist. Nach den mitgetheilten Analysen ist dieses Verfahren für Chilisalpeter und Mischdünger empfehlenswerth.

## Patentanmeldungen.

Klasse:

(R. A. 2. März 1893.)

8. S. 7069 **Lederfärbmaschine**. — St. Skucek und F. Jelen in Prag 17 Jan 1893
10. St. 3365 Verfahren und Vorrichtung zum Imprägniren von **Torf**- und anderen Koks mit Salpeter — H. Stierner in Stuttgart Beig und M. Ziegler in Nachterstedt 30 Sept 1892
12. C. 4087 Verfahren zur Darstellung von **Äthoxyamidoacetylcyminid** und dessen Salzen — Chemische Fabrik Bettenhausen Marquart & Schulz in Bettenhausen Cassel 12 April 1892.
89. H. 12921 Vorrichtung zur Verhütung der übermassigen Schaumbildung beim **Kochen**, Erhitzen oder Verdampfen von Flüssigkeiten. (Zus z. P. No 51701) — C. Heckmann in Berlin 3 Dec 1892.

(R. A. 6. März 1893.)

8. R. 7805 Maschine zum **Ausfärben** von Seide und anderen Garnen in Strahlen. — G. Richter in Dresden. 25 Jan 1893
10. M. 8099 **Liegender Koksöfen**. — G. Martin in Leipzig. 14 Mai 1891
12. A. 3102. Verfahren zur Darstellung von **Salol** aus Polysalicylid und Phenol. — Actriegesellschaft für Anilin Fabrikation in Berlin S.O. 13. April 1892.
- F. 6424 Verfahren zur Darstellung von 1-**Phenyl-2 methyl-5 pyrazolon**. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Bruning in Höchst a M. 8. Dec 1892
22. C. 3949. Verfahren zur Darstellung von Solyazofarbstoffen aus **Disazofarbstoffen**, welche  $\alpha, \beta, \gamma$ - oder  $\alpha, \beta, \delta$ -Naphthylaminsulfosäure enthalten. — Leopold Cassella & Co in Frankfurt a. M. 4. Dec 1891

22. F. 6724 Verfahren zur Darstellung von **Sulfosäuren** der Tetraalkyldiamidodiphenylmethane (Zus. z. P. No 67434) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co in Elberfeld 27 Oct 1892
- F. 6355 Verfahren zur Darstellung des **Osazons** des Dioxyweinsäureäthylesters — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Bruning in Höchst a M. 7. Nov 1892
- R. 7746 Verfahren zur Darstellung rother Baumwolle direct färbender **Disazofarbstoffe** (Zus z. Patentanm. R. 7434) — J. Rohner in Basel 29 Dec 1892.
75. F. 3576 **Ammoniak**-Destillationsapparat — J. L. C. Eckelt in Berlin N. 25 Aug 1892
82. M. 9226. Verfahren zum Trocknen von **Rübenschneitzeln** u. dergl. — M. Merker in Hildesheim 24 September 1892

(R. A. 9. März 1893.)

12. R. 6977 Verfahren zur Darstellung von p **Methoxyphenyldimethylpyrazolon**. — J. D. Riedel in Berlin N. 19. Nov 1891
18. H. 12573. Verfahren zur Umwandlung von pulverförmigen **Schwefelkiesrückständen** in Brockenform — N. Henzel in Wiesbaden 10 August 1892
22. C. 3863 Verfahren zur Darstellung von  $\alpha, \alpha$  **Amidonaphthol- $\beta, \beta$ -Disulfosäure** — Leopold Cassella & Co in Frankfurt a. M. 12 Sept 1891
- C. 4348 Verfahren zur Darstellung von  $\alpha, \alpha$  **Diamidonaphthalin  $\alpha$  monosulfosäure** — Leopold Cassella & Co in Frankfurt a. M. 21 Nov 1892
- D. 5397 Verfahren zur Darstellung von substantiven **Azofarbstoffen** mittels Dioxydiphenylmethans — L. Durand, Huguennin & Co in Huningen 7 Oct 1892.
- F. 6223 Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der **Rosanillreihe** durch Condensation von Tetraalkyldiamidobenzophenon mit Benzyl  $\alpha$  naphthylamin. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co in Elberfeld. 16 Aug 1892
28. T. 3357 Verfahren zur Herstellung von **Juchtenleder**. — G. Toussaint in Gumbinnen 15 Februar 1892.

(R. A. 13. März 1893.)

8. G. 7830. Apparat zum **Färben** von Fasermaterial in Spulen — E. Genard in Brüssel 17 Nov 1892
- H. 13002 Garntreger für **Farbereizwecke** und dergl. — G. W. Holzborn und Ch. Slater in Grohn bei Bremen 27. Dec 1892
- Z. 1627 **Rotirende Spiral Spann Trocken und Oxydationsmaschine** mit selbstthätiger Einführung der Waare — Zittauer Maschinenfabrik & Eisengiesserei in Zittau 12. Januar 1893
12. C. 4352 Verfahren zur Darstellung von aromatischen **Piperazindisulfonderivaten**. — Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin N. 5 Oct 1891.
- F. 6249 Verfahren zur Herstellung von **Acetolsalicylsäureester**. — P. Fritsch in Ludwigshafen a. Rh. 8 Sept 1892
- G. 7866 Verfahren zur Darstellung von eisenfreiem **Fluoraluminium** aus eisenoxysalzhaltigen Fluoraluminiumlösungen — Grabau's Aluminiumwerke in Trotha bei Halle a. S. 19 August 1892
22. C. 3837 Verfahren zur Umwandlung von **Azofarbstoffen** aus der  $\alpha, \alpha$  Amidonaphthol  $\beta, \beta$  disulfosäure in die entsprechenden Farbstoffe aus der  $\alpha, \alpha$  Dioxynaphthalin- $\beta, \beta$  disulfosäure — Leopold Cassella & Co in Frankfurt a. M. 18 August 1891
- C. 3845 Verfahren zur Umwandlung der aus  $\alpha, \alpha$ -Diamido- $\beta, \beta$  disulfosäure abgeleiteten **Azofarbstoffe** in die entsprechenden Farbstoffe aus der  $\alpha, \alpha$ -Amidonaphthol  $\beta, \beta$  disulfosäure — Leopold Cassella & Co in Frankfurt a. M. 26 August 1891
- G. 7358 Verfahren zur Darstellung eines hellen **Dachpappenanstrichs**. — H. Gentzen in Kottbus 25 März 1892.
- L. 6596. Verfahren zur Darstellung eines orangerothen Farbstoffes der **Akridinreihe**. (Zus z. Patentanm. L. 5878 Kl. 22) — A. Leonhardt & Co in Muhlheim i. H. 7 März 1891
23. T. 3562. Verfahren zur Reinigung von Fetten und Ölen zum medicinischen und technischen Gebrauch — K. Fr. Tollner in Bremen 4 Oct 1892
32. L. 7831. Verfahren und Apparat zum Schmelzen von **Glas** u. dergl. — H. Lepersonne in Val St Lambert. 10 Januar 1893
75. K. 9967 Quecksilber Kathode zur **Elektrolyse** insbesondere von Salzen, deren metallische Bestandtheile Amalgame bilden — C. Kellner in Hallein bei Salzburg. 16 Aug 1892