

1 l Abwasser enthält g:

Art des Abwassers	Organische Stoffe							Mineralstoffe										
	Im Ganzen		Stickstoff		Fett	Milchzucker	Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff in saurer alkalischer Lösung	Im Ganzen			Kalk, CaO	Magnesia, MgO	Kalil, K <sub>2</sub> O	Natron, Na <sub>2</sub> O	Schwefelsäure SO <sub>3</sub>	Phosphorsäure P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Chlor, Cl	
	suspendirt	gelöst	suspendirt	gelöst				suspendirt	in Salzsäure unlöslich	gelöst								
Abwässer der Molkerei D.																		
Aus dem Milchablieferungsraum	2,681	1,719	0,143	0,089	—	0,056	0,592	0,336	1,339	1,141	0,723	0,250	0,037	0,107	0,074	0,063	0,111	0,071
desgl.	0,490	0,155	0,043	0,025	—	—	0,088	0,088	0,555	0,390	0,388	0,278	0,066	0,014	0,057	0,098	0,020	0,035
Aus dem Separatorenraum	7,534	0,922	0,033	0,067	5,665	0,353	0,160	0,152	0,350	0,197	1,609	0,245	0,030	0,102	0,596	0,453	0,052	0,047
desgl.	3,986	2,707	0,047	0,209	3,098	—	1,384	0,976	0,035	0,011	1,662	0,157	0,050	0,093	0,719	0,106	0,108	0,157
Aus der Käseerei	14,622	0,070	0,440	—	—	10,052	6,240	5,240	0,316	0,085	2,475	0,330	0,063	0,588	0,281	0,098	0,352	0,489
desgl.	3,224	8,469	0,536	0,475	—	—	3,968	3,323	1,348	0,730	22,313	0,435	0,145	0,797	9,512	0,411	0,540	11,892
Abwässer aus dem Sammelkanal der																		
Molkerei D.	2,733	0,041	0,077	—	—	0,316	1,032	0,776	0,058	—	0,889	0,270	0,046	0,141	0,135	0,142	0,083	0,121
desgl.	0,369	0,123	0,018	0,040	—	—	0,156	0,116	0,196	0,101	0,712	0,183	0,045	0,068	0,188	0,133	0,017	0,157
Molkerei B.	0,908	1,517	0,092	0,074	—	0,731	0,672	0,396	0,032	—	0,355	0,078	Spur	0,038	0,044	0,043	0,057	0,046
Molkerei E. <sup>1)</sup>	0,030	0,223	0,007	—	—	Spur	0,032	0,024	0,052	0,049	0,567	0,275	0,039	0,024	0,102	0,055	0,005	0,123

trongehaltes dieser Wässer nicht ermittelt werden; während dasselbe in der ersten Probe vorzugsweise an Schwefelsäure gebunden ist, ist dies bei der zweiten nur z. Th. der Fall, so dass der Rest in diesem Falle in der Asche an Kohlensäure gebunden gewesen sein muss.

### Elektrochemie.

Reinigung von Zinksalzlösungen auf elektrolytischem Wege. Nach P. C. Choate (D.R.P. No. 80032) wird eine reine elektrolytische Zinklösung dadurch hergestellt, dass man einen elektrischen Strom durch eine unreine Lösung von Zinksalzen behufs Ausfällens der fällbaren Unreinigkeiten gehen lässt und die im Bade frei werdende Säure mit von seinen löslichen ausfällbaren Unreinigkeiten befreitem, oxydirtem Zinkrauche neutralisirt.

Zur Darstellung des oxydirten Zinkdampfes kann irgend ein bekanntes Verfahren angewendet werden; beispielsweise kann dabei das Erz zuerst gebrochen und dann, wenn es einen Überschuss an Schwefel enthält, bei einer mässigen Temperatur geröstet werden, die nicht hoch genug ist, um das Zink zu verflüchtigen, um den Überschuss an Schwefel auszutreiben. Das theilweise entschwefelte Erz kann sodann mit Brennstoff gemischt und in einem Ofen geröstet werden, dem unter dem Roste Luft von einer Temperatur zugeführt wird, die ge-

nügend hoch ist, das Zink zu verflüchtigen, bis das im Erze enthaltene Zink ausgetrieben worden ist. Das sich ergebende Product ist im Wesentlichen reines Zinkoxyd in Form eines feinen, unter dem Namen Rauch bekannten Pulvers.

Die unreine Zinklösung kann auf irgend eine bekannte Weise hergestellt werden, beispielsweise durch Behandlung eines Zinkerzes oder des unreinen Rauches eines Zinkdestillirofens mit einem Lösungsmittel für den Zinkbestandtheil. Die unreine Lösung wird in ein Gefäss gebracht und der Strom einer passenden Elektrizitätsquelle hindurchgeleitet. Die Stromdichte muss bei Reinigung der Lösung mindestens so gross, sollte eher aber noch etwas grösser sein als die Dichte des Stromes, der später bei Fällung des reinen metallischen Zinks in Anwendung kommen soll. Tritt der Strom in Wirkung, so werden einige der fällbaren Unreinigkeiten im Bade auf der Kathode niedergeschlagen, während die übrigen durch die Stromwirkung und die eintretenden secundären Reactionen als Niederschläge im Bade ausgefällt werden.

Um die Wiederauflösung der gefällten und niedergeschlagenen Unreinigkeiten zu verhindern, wird die im Bade durch die Stromwirkung frei gewordene Säure mittels oxydirten Zinkrauches neutralisirt. Zu diesem Ende kann der Rauch direct in das Bad in hinlänglichen Mengen eingeführt werden, um die Lösung neutral zu erhalten, oder die an die Oberfläche des Bades steigende freie Säure kann beständig in einen besonderen Behälter abgezogen und dann, nachdem sie mit dem Rauche abgestumpft worden ist, wieder in das Fällungsgefäss zurückgeführt

<sup>1)</sup> Dieses Abwasser ist sehr stark durch Spülwasser verdünnt.

werden. Man sollte den Strom so lange auf die Lösung einwirken lassen, bis sämtliche fällbaren Unreinigkeiten gefällt oder niedergeschlagen sind, worauf man die Fällungsproducte sich setzen lässt und die klare Lösung, die nun fertig für den Gebrauch ist, abzieht.

Da durch die Anwendung des oxydirten Zinkrauches die im Bade frei werdende Säure ohne Einführung zusätzlicher Unreinigkeiten neutralisirt werden kann, so ist man in den Stand gesetzt, aus einer sehr unreinen Zinklösung ein neutrales Zinkelektrolyt von solcher Beschaffenheit darzustellen, dass es nach der Elektrolyse ein für gewerbliche Zwecke geeignetes reines metallisches Zink ergibt. Das Zink kann aus einer derartigen Lösung mittels Elektrolyse unter Benutzung einer unlöslichen Anode, beispielsweise Kohle, und einer Kathode aus Zink oder Kupfer ausgefällt werden, während sich ein continuirlicher Betrieb dadurch aufrecht erhalten lässt, dass man die Lösung durch Neutralisiren oder Abstumpfen der im Bade frei werdenden Säure mit dem von löslichen fällbaren Unreinigkeiten befreiten oxydirten Zinkstaub immer wieder regenerirt.

Aufschliessung von Antimon, Arsen oder Zinn haltigen Erzen geschieht nach M. G. Bachimont (D.R.P. No. 80225) durch Erhitzen mit Chlormetall, insbesondere Eisenchlorür, Condensation der gebildeten Dämpfe und Ausfällung der gelösten Erzmatalle mittels des Aufschliessungsmetalles. Um hierbei eine Bildung von basischen Chloriden der Erzmatalle zu vermeiden, welche nicht mehr direct durch das Aufschliessungsmetall auszufällen wären, wird die Aufschliessung der Erze auf trockenem Wege und unter Luftabschluss ausgeführt und die Condensation der luftfreien Dämpfe von Antimon-, Arsen- und Zinnchlorid in einer Lösung des zur Aufschliessung verwendeten Metallchlorids bewirkt. Da Zinn nicht ganz durch das Aufschliessungsmetall ausgefällt wird, so empfiehlt sich, nach Ausfällung des Antimons und Arsens, sowie der im Erz enthaltenen Metalle durch Eisen das in Lösung verbliebene Zinn durch Elektrolyse zu gewinnen. Werden zur Ausfällung der Erzmatalle Weissblechabfälle verwendet, so gewinnt man zugleich das in ihnen enthaltene Zinn als Nebenproduct.

Das gepulverte Erz wird mit trockenem Eisenchlorür gemischt. Die Mengenverhältnisse lassen sich aus dem Metallgehalt des Erzes und aus der Zusammensetzung der entstehenden Erzmetallchloride berechnen.

Die Mischung wird zunächst in geschlossenen Behältern erhitzt, wobei sich die in den Erzen enthaltenen Oxyde oder Sulfide mit dem Eisenchlorür in Erzmetallchloride und Eisenoxyd oder Eisensulfid umsetzen. Die Chloride werden unter Abschluss der Luft abdestillirt und in einer Eisenchlorürlösung condensirt. Die erhaltene Lösung der Erzmetallchloride in Eisenchlorür wird mit Eisen behandelt, wodurch sich die Erzmatalle niederschlagen und eine äquivalente Menge Eisen in Lösung geht. Ist in der Flüssigkeit Zinn vorhanden, welches sich nicht auf dem Eisen niederschlagen würde, so wird dieselbe der Elektrolyse unterworfen, unter Anwendung eiserner Anoden. Das Zinn scheidet sich hierbei an der Kathode aus, während eine äquivalente Menge Chlor sich zur Anode begibt und das Eisen derselben zu Eisenchlorür auflöst.

Stellt man die Anode aus Weissblechabfällen her, so wird zugleich das in diesen enthaltene Zinn wiedergewonnen. Die nach Ausfällung der Erzmatalle erhaltene Mutterlauge wird zur Trockene eingedampft und der aus Eisenchlorür bestehende Rückstand zur Aufschliessung weiterer Mengen Erze verwendet.

### Hüttenwesen.

Zum Einbinden von pulverigen, eisenhaltigen Erzen, Eisenrückständen und dergl. sollen dieselben nach W. Thomson (D.R.P. No. 80278) mit gemahlener Hochofenschlacke unter Zusatz von Thonerde oder von Kalk und Thonerde gemischt und durch Anfeuchten in einen Cement übergeführt, dann geformt werden. Wenn die Mischung an Kalk und Thonerde arm ist, wie es bei der Verwendung von Pyritrückständen u. s. w. der Fall ist, so wird freier Kalk oder Thonerde in Gestalt von aluminiumhaltigen Erzen oder selbst von gewöhnlichem Thon hinzugefügt. Wenn hingegen die Erze an Thonerde reich sind oder wenn die Schlacke und das behandelte Material an Kalk reich ist, so ist keine derartige Hinzufügung nöthig. Wenn eine aluminiumhaltige Mischung, wie Eisenstaub, behandelt wird, so wird eine Zugabe von 10 Proc. gepulverter Hochofenschlacke einen harten Block (nach dem Trocknen) hervorbringen. Mit nicht aluminiumhaltigem Material, wie Pyritrückständen und dergl., werden aluminiumhaltige Stoffe u. s. w. verwendet, die behufs besserer Mischung getrocknet und gepulvert werden; die Verhältnisse sind am besten so zu wählen, dass für Pyritrückstände 10 bis 20 Proc. Schlacke

mit 5 bis 10 Proc. Kalk oder aluminiumhaltigem Stoff verwendet werden.

Kohlung des Flusseisens nach J. Meyer (D.R.P. No. 80340). Im Pat. 74819 ist die Kohlung von Eisen auf die Anwendung von Ziegeln aus Kohle oder Koks einestheils und aus Kalk oder anderen alkalischen Erden oder Alkalien anderentheils, welche in die Giesspfanne dem flüssigen Metalle zugesetzt werden, beschränkt. Eine nicht vollständig gleiche, aber für gewisse Eisenarten und Kohlungsgrade ebenfalls vortheilhafte Wirkung wird erzielt, wenn die Mischung aus Kohle oder Koks mit Kalk oder anderen alkalischen Erden oder Alkalien auch in anderer als der Stückform der Ziegel, an deren Stelle man naturgemäss auch Kugeln, Kegel, Stangen u. dergl. mehr setzen könnte, nämlich in Pulverform, und zwar mit oder ohne Umhüllung angewendet wird. Ferner kann man in Bezug auf die Kohlung des Eisens eine andere und für manche Fälle vortheilhaftere Wirkung erzielen, wenn man die vorerwähnte Mischung, sei es in Stück-, sei es in Pulverform, statt in der Giesspfanne in der Bessemerbirne, im Flammofen oder in der Gussform einführt.

Die Verdrängung von Kohle durch Bor und Silicium in Gusseisen während des Schmelzens. H. Moisson (C. r. 119, No. 26) erhitzte Eisen, welches 3,8 Proc. Kohlenstoff und 0,5 Proc. Schlacke enthielt, mit Bor bis zum Schmelzen. Der nach dem Erhitzen erhaltene Metallregulus war gelblich gefärbt, auf der Oberfläche zeigten sich lange, krystallisirte Prismen. Das Metall war von einer Graphitschicht umgeben, ein Zeichen, dass der Kohlenstoff thatsächlich durch das Bor verdrängt war. Auch die Analyse bestätigte dieses; sie ergab 8 bis 9 Proc. Bor, aber nur 0,27 Proc. Kohlenstoff. Statt des Bors wurde auch Silicium angewandt; auch hier verdrängt das Silicium den Kohlenstoff, welcher letzterer sich wieder als Graphit ausscheidet.

Der hier beschriebene Process ist also ein völliges Analogon der Verdrängung des Elementes einer Verbindung durch ein anderes Element in wässriger Lösung. Dass die Verdrängung des Kohlenstoffs keine vollkommene ist, rührt von einem Gleichgewichtszustand her, welcher zwischen dem Siliciumeisen und dem Kohlenstoffeisen besteht; derselbe ist abhängig von der Temperatur und den vorhandenen Beimengungen.

G.

Eisencarbid,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , kommt nach J. O. Arnold und A. Read (J. Chem. Soc. 66, 788) in zwei Abarten vor. Harter Stahl enthält verhältnissmässig mehr Carbid als weicher. Im manganhaltigen Stahl kann ein Theil des Eisens im Carbid durch Mangan ersetzt werden.

Aufschliessen der Thomasschlacke nach E. Meyer (D.R.P. No. 80615). Nach Pat. 47984 werden die flüssigen Thomasschlacken mit Kaliumsulfat gemischt, um Auflockerung und Aufschliessung zu bewirken. Hauptgrund für die Nichtbenutzung des Verfahrens ist der Verlust, welcher durch die Flüchtigkeit des sich bildenden Schwefelkaliums entsteht. Letzterer Übelstand wird durch Anwendung von Alkalicarbonat beseitigt, von welchem bereits ein geringer Zusatz die Schlacke leichter mahlbar macht. Noch wirksamer für diesen Zweck ist jedoch das Alkalisilicat, welches weniger flüchtig ist und durch die kräftige chemische Einwirkung auf den Kalk die Auflockerung wesentlich befördert. Ein Zusatz von 5 bis 15 Proc. Wasserglas, welches sich, je nach der geringeren oder grösseren Alkalität, vollständig in der flüssigen Schlacke löst, bewirkt eine bessere Aufschliessung der letzteren.

Verfahren zur Verarbeitung von Schwefelnickel oder Rohnickel bez. -Kobalt von P. Manhes und Société anonyme de métallurgie de cuivre (D.R.P. No. 80467) besteht darin: 1. die Ausscheidung des Eisens durch Oxydation und Auflösung des Eisenoxys in besonderen basischen oder alkalischen Zusatzmitteln erfolgen zu lassen, welche zusammen mit dem Eisen eine flüssige Schlacke bilden. Geeignete Zuschlagmittel sind die verschiedenen Salze des Kaliums und Natriums, das Aluminium, die borsauen Salze u. dergl.; vorzuziehen ist borsaurer Kalk oder Boracit, jedoch lässt sich jeder basische oder alkalische Stoff gebrauchen, welcher Eisenoxyd auflösen und mit demselben bei hoher Temperatur eine flüssige Schlacke bilden kann. 2. Den Schwefel durch Anwendung bestimmter, ebenfalls basischer oder alkalischer Reagentien im Gemenge mit Chlorverbindungen derselben Natur, wie z. B. Kalk, Baryt, Talkerde, Soda, Potasche mit den Chlorverbindungen von Calcium, Baryum, Magnesium, Natrium, Kalium u. dergl., auszuschcheiden; vorzuziehen ist ein Gemenge von Kalk und Chlorkalk, jedoch lassen sich auch alle anderen Stoffe verwenden, welche jene chemischen Reactionen hervorrufen können.

Als Ausgangsstoff bei diesem Verfahren

dient ein Nickel- bez. Kobaltstein, welchen man durch Rohschmelzung des Minerals erhält. Derselbe wird erzeugt entweder durch den Schwefel, welcher in dem Erz selbst enthalten ist, oder, wenn es sich um Oxydverbindungen handelt, durch Hinzufügung von Schwefelverbindungen enthaltenden Erzen. Es ist zu bemerken, dass man bei Oxydzerzen mittels dieses neuen Verfahrens direct das Product behandeln kann, welches aus der Rohschmelzung dieser Erze ohne vorherige Schwefelung erzeugt wird. Das Product, welches man aus der ersten Schmelzung des Erzes enthält, ist in diesem Falle kein Stein, sondern eine Mischung von Nickel und Eisen, welche beide mehr oder weniger carburirt sind. Die bei Behandlung dieser Mischung eintretenden Reactionen sind dieselben wie bei der Behandlung des Steines oder Lechs, mit dem einzigen Unterschied, dass man nicht die zum Ausscheiden des Schwefels, sondern nur die zum Ausscheiden des Eisens nothwendigen Zuschläge braucht.

Das Verfahren soll an einem Nickelstein als Beispiel erläutert werden, welcher durch Schmelzung eines Rohminerals mit genügendem Schwefelgehalt oder unter genügender Schwefelung erzeugt ist; ein solcher Stein enthält als Hauptbestandtheile Eisen, Schwefel und Nickel. Die Behandlung soll in einem Converter Manhes stattfinden, der mit basischem Futter, wie Kalk, Magnesia, Dolomit o. dergl., ausgekleidet ist, da ein saures Futter den obengenannten Zuschlägen nicht widerstehen und demgemäss die verlangten Reactionen unmöglich machen würde.

Der geschmolzene Stein wird direct aus dem Schmelzofen in den Converter gegossen; sobald dieses geschehen ist, beginnt man zu blasen, wodurch die Temperatur schnell steigt. Ein Theil des Schwefels scheidet als schweflige Säure aus, während das Eisen schnell oxydirt. Jedoch geht das Eisenoxyd unter der energischen Oxydationswirkung des durch das Schmelzgut durchgeblasenen Luftstromes fast augenblicklich in Oxyd über, welches in einem festen oder breiigen Zustande bleiben und Verbindungen hervorrufen würde, welche die Fortsetzung des Verfahrens unmöglich machen würden. Hier treten die erwähnten Reagentien oder Zuschläge in Thätigkeit, die den Zweck haben, das Eisenoxyd aufzulösen in dem Maasse, als es entsteht, und dasselbe in dem Zustande einer flüssigen Schlacke zu erhalten. Zu diesem Zwecke werden die Zuschläge in den Converter nach Eingiessen des Steines und vor Beginn des Blasens eingebracht. Wenn das Eisen nahezu vollständig oxydirt ist, was man leicht am

Aussehen der Flamme erkennen kann, hört man mit dem Blasen auf und lässt die Schlacke abfließen. Alsdann setzt man die zweite Reihe von Zuschlägen zu, nämlich die, welche das Ausscheiden des Schwefels bewirken, und zwar vorzugsweise eine Mischung von Kalk und Chlorkalk, dann beginnt man wieder mit dem Blasen. Der übriggebliebene Schwefel verbindet sich sehr schnell mit diesen Zuschlägen zu alkalischen oder basischen Sulfiden, und es bleibt schliesslich in dem Converter handelsfertig reines Nickel, welches man direct in Gussformen giessen kann.

### Apparate.

Glashähne mit Sicherheitsvorrichtung. Von Ephraim Greiner werden diese Hähne mit zwei verschiedenen Sicherheitsvorrichtungen versehen. Die einfachere (Fig. 98) besteht aus einem kugelartigen An-

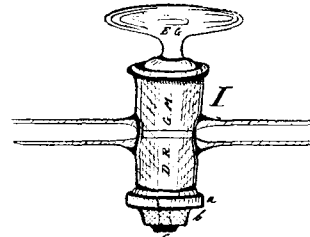


Fig. 98.

satz *c* am Ende des Hahnkükens, an welchem ein Gummikegel *b* befestigt ist; durch letzteren wird das Küken elastisch an die Ebonitscheibe *a* angezogen, ein dichter Verschluss erzielt und ein Herausschleudern oder Herausheben des Kükens verbindet. Gummikegel *b* und Ebonitscheibe *a* sind abnehmbar.

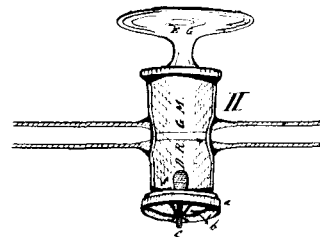


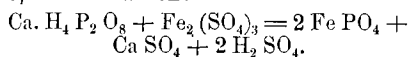
Fig. 99.

Die andere Vorrichtung (Fig. 99) besteht aus einer Sicherheitsscheibe *a* von Ebonit, welche durch am Gewinde *c* regelbare Federn *b* gegen das Küken gedrückt wird.

### Unorganische Stoffe.

Der Einfluss von Eisen- und Aluminiumoxyden auf das Zurückgehen

der Superphosphate ist von A. Smetham (J. Ch. Ind. 14, 112) näher untersucht worden. Er setzte zu einem Superphosphat, welches 25,97 Proc. lösliche Phosphorsäure enthielt, Ferrisulfat, entsprechend 1,36 Proc.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vom angewandten Superphosphat. Die unmittelbar darauf angestellte Analyse ergab ein Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure um 1,86 Proc., nach 15 Monaten betrug die Abnahme 2,42 Proc.; der bei weitem grösste Theil des Eisens fand sich in dem unlöslichen Rückstände. Hiernach scheint die Reaction allerdings im Sinne der folgenden Gleichung, aus welcher sich ein Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure um 2,63 berechnen würde, zu verlaufen:



Das Zurückgehen beim Zusatz von Aluminiumsulfat ist keineswegs so bedeutend, erfolgt nur sehr allmählich und beträgt nur etwa den dritten Theil der theoretisch berechneten Menge; ausserdem findet sich nur ein verhältnissmässig kleiner Theil des Aluminiums im unlöslichen Rückstände. In der Annahme, dass bei nicht genügendem Zusatz von Schwefelsäure das Aluminium ein stärkeres Zurückgehen veranlassen könne, wurde eine entsprechende Probe mit einem hohen Gehalte an unlöslicher Phosphorsäure untersucht, welche jedoch nach einem Jahre eine Zunahme an löslicher Phosphorsäure um fast 2 Proc. zeigte, während wieder die Hauptmenge des Aluminiums in Lösung, die des Eisens im Rückstände sich befand.

Die vorstehenden Untersuchungen erklären die auch schon früher gemachte Beobachtung, dass Superphosphat aus Floridaphosphat, welches aluminiumreich, aber sehr eisenarm ist, mit der Zeit eine Zunahme an löslicher Phosphorsäure zeigt. G.

Zur Darstellung von Natriumbisulfid wird nach R. Payelle und E. Sidler (D.R.P. No. 80 390) das von Ammoniak sodafabriken gelieferte Natriumbicarbonat in cylindrisch geformte Apparate eingetragen, in denen es in Berührung mit einem trockenen Strom von schwefliger Säure kommt. Ein Rührer, dessen seitliche Arme so gestellt sind, dass sie gleichzeitig zur Vorwärtsbewegung der Masse nach dem Entleerungsraum der Apparate dienen, vermittelt die innige Berührung der Stoffe. Das doppeltkohlensaure Natron verwandelt sich hierdurch in Natriumbisulfid:

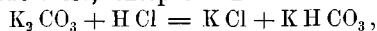


Die Reaction geht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Das doppeltkohlensaure Natron verwandelt sich durch die Einwir-

kung der schwefligen Säure in eine krystalinische Substanz von gelblicher Farbe, die in allen ihren Eigenschaften dem wasserfreien Natriumbisulfid völlig entspricht. Der Beginn der Reaction findet unter Temperaturerhöhung von 35 bis 40° statt; letztere sinkt langsam mit der zunehmenden Sättigung.

Die Bestimmung von Alkalihydraten bei Gegenwart von Alkalicyaniden beruht nach J. E. Clennell (Chem. N. 17, 93) auf folgenden drei Operationen: 1. Bestimmung des Cyanides durch directe Titration mit Silbernitrat; 2. Bestimmung des Hydrates und der Hälfte des Carbonates in derselben Lösung durch Titiren mit Salzsäure und Phenolphthalein; 3. Bestimmung der Gesamtmenge an Alkali durch Salzsäure und Methylorange.

Alkalicyanid verhält sich Indicatoren gegenüber wie Alkalihydrat, dagegen wirkt das Cyansilberdoppelsalz auf Indicatoren nicht ein. Hat man also den Cyangehalt einer Lösung durch Versetzen derselben mit einer Silbernitratlösung von bekanntem Gehalte bis zur eben beginnenden Trübung ermittelt, so kann man dieselbe Flüssigkeit mit etwas Phenolphthalein versetzen und mit Salzsäure titiren. Hierzu ist zu bemerken, dass beim Titiren eines Carbonates mit Säure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator der Farbumschlag dann eintritt, wenn das Carbonat in das Bicarbonat umgewandelt ist, entsprechend der Gleichung



während Methylorange den Farbumschlag zeigt, wenn die Gesamtmenge des Carbonates in das Salz der angewandten Säure umgesetzt ist. Im ersten Falle entspricht also 1 Mol., im zweiten Falle 2 Mol. Säure 1 Mol. Carbonat. Bestimmt man nun noch die Gesamtmenge an Alkali durch Titiren der ursprünglichen, nicht mit Silbernitrat versetzten Lösung mit Normalsäure unter Benutzung von Methylorange, so ist leicht ersichtlich, wie aus den gefundenen Werthen sowohl der Gehalt an Alkalihydrat als auch Alkalicarbonat berechnet werden kann. G.

### Organische Verbindungen.

Einwirkung des Magnesiums auf die Dämpfe von Alkoholen und eine neue Darstellungsweise des Allylens. E. H. Keiser und M. B. Breed (Chem. N. 71, 118) untersuchten das Verhalten von Alkoholen gegen Magnesium bei hohen Temperaturen und fanden, dass die dabei gebildeten Producte wesentlich verschieden sind von den aus Alkohol und Zinkstaub

bei höherer Temperatur gewonnenen Stoffen, welche von W. Jahn (Monat. Chem. 1880, 378 u. 675) näher untersucht worden sind. Während beispielsweise die Einwirkung von Zinkstaub auf Äthylalkohol im Wesentlichen bei niedriger Temperatur Äthylen und Wasserstoff, bei höherer Temperatur Methan, Wasserstoff, Kohlenoxyd und eine Spur von Acetylen liefert, wird bei Anwendung von Magnesium fast gar kein Kohlenoxyd, aber ziemlich reichlich Acetylen und zumal Allylen gebildet, welches letzteres sich in dem Magnesiumrückstande findet und beim Behandeln desselben mit Säuren oder mit Wasser unter Zusatz einer Spur von Ammoniumchlorid in reichlichen Mengen frei wird.

Ein Schiffchen mit Magnesiumpulver wird in eine Verbrennungsröhre gebracht, dessen eines Ende mit einem Destillationskölbchen und dessen anderes Ende mit einem Gasometer verbunden ist; vor dem Erhitzen des Magnesiums wird die Luft durch den Dampf des betreffenden Alkohols vertrieben. Bei schwacher Rothglut tritt an einem Ende des Schiffchens Glühen des Magnesiumpulvers ein, welches sich in wenigen Minuten durch die ganze Masse fortsetzt, während gleichzeitig grosse Gasmengen im Gasometer sich ansammeln. Bei der erwähnten Zersetzung des dunklen Magnesiumrückstandes mit Wasser und etwa 2 Tropfen Salmiaklösung erhält man eine sehr reichliche Entwicklung eines Gases, welches mit ammoniakalischer Kupfer- oder Silberlösung Niederschläge liefert, welche sich als Allylenkupfer bez. -silber erweisen. Diese Allylenbildungen geben in gleicher Weise Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Allyl-, Isobutyl- und Amylalkohol. G.

Darstellung des Acetons. E. R. Squibb (Journ. Am. Soc. 17, 187) leitet zur Darstellung des Acetons Essigsäure durch eine leere oder mit Bimsstein, Baryumcarbonat o. dgl. gefüllte erhitzte Röhre. Da aber die Ausbeute an Aceton beim Durchleiten der Essigsäure durch eine festliegende Röhre wegen der ungleichmässigen Erwärmung eine verhältnissmässig geringe war, suchte er dieselbe dadurch zu erhöhen, dass er zur Erzielung einer gleichmässigen Temperatur rotirende Röhren anwandte: 36 cm lange und 12,7 cm dicke Eisenröhren waren an beiden Enden mit Verengerungen versehen, vermittels welcher sie auf einem Lager ruhten. Durch die Enden des Rohres waren kleinere Röhren geführt, welche luftdicht schlossen, ohne die drehende Bewegung des Rohres zu verhindern. Durch die eine Röhre wurden die Essigsäuredämpfe eingeleitet, durch die andere wurden

die gebildeten Gase in Kühlgefässe abgeführt. Zur Vergrösserung der Oberfläche und zur besseren Mischung der Gase wurde die Röhre mit Drahtnetzrollen und Glaswolle beschickt. Während des Erhitzens drehte sich das Rohr 3 bis 6 Mal in der Minute. Beim Durchleiten der Dämpfe von 60 proc. Essigsäure wurde eine Ausbeute von etwa 18 Proc. erhalten. Wesentlich günstiger gestalteten sich die Verhältnisse, wenn die Röhre mit Bimsstein, Baryumcarbonat oder einer Mischung beider gefüllt wurde, wobei bis zu 60 Proc. der theoretischen Menge Aceton erhalten wurden.

Auch Baryumacetat wurde in der Röhre der Destillation unterworfen und lieferte ebenfalls eine Ausbeute von 60 Proc. Leitete man durch das in der Röhre hinterbleibende Baryumcarbonat Essigsäure, so konnte die Ausbeute an Aceton sogar bis auf etwa 80 Proc. gesteigert werden. Die Destillate enthielten nur wenig unzersetzte Essigsäure.

G.

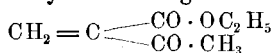
Isoborneol. J. Bertram und H. Walbaum (J. pr. Ch. 49, 1) haben gefunden, dass Camphen beim Erwärmen mit einem Gemisch von Essigsäure und kleinen Mengen verdünnter Mineralsäuren leicht und vollständig in einen Ester  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{17}$  umgewandelt wird, welcher beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung in einen festen Alkohol  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , das Isoborneol, übergeht. Dasselbe ist dem Borneol ähnlich und auch zu etwa 20 Proc. in dem Handelsborneol enthalten, jedoch weisen sowohl die physikalischen wie die chemischen Eigenschaften auf eine deutliche Verschiedenheit beider hin. Dagegen scheint es identisch zu sein mit dem von Montgolfier (C. r. 83, 141) und Haller (C. r. 109, 187) untersuchten Camphol instable oder Isocamphol.

Besonderes Interesse verdient die Überführbarkeit des Camphens in Isoborneol wegen der Möglichkeit, durch diese Reaction das Camphen in Gemischen nachzuweisen. Das natürliche Vorkommen desselben ist bis jetzt mit einiger Sicherheit nur in dem Öl von Pinus sibirica von Golubeff (Centr. 1888, 1622) bewiesen. Durch die Hydratisation des Camphers mit Essigsäure und Schwefelsäure gelang der Nachweis dieses Kohlenwasserstoffes in verschiedenen Ölen. So ist es im Citronellöl neben Dipenten enthalten, ferner im Ingweröl neben Phellandren, im Kessoöl neben Pinen. Im Camphoröl, in welchem gleichzeitig Pinen, Dipenten und Phellandren enthalten sind, konnte es nicht mit Bestimmtheit ermittelt werden; überhaupt stösst die Anwendbarkeit obiger Reaction

überall da auf Schwierigkeiten, wo gleichzeitig grosse Mengen von Pinen vorkommen. Letzteres wird dabei zu Terpeneol hydratisirt, welches ungefähr gleichen Siedepunkt wie das Isoborneol besitzt und grosse Mengen desselben in Lösung zu halten vermag. Deshalb auch wohl konnte bislang in den Terpeninölen kein Camphen nachgewiesen werden, trotzdem gewisse Anzeichen auf die Anwesenheit desselben hindeuten.

Hydrazin aus den Nitrosoderivaten des Hexamethylenamins von P. Duden (D.R.P. No. 80466). Nach P. Griess und F. Mayer (Ber. 21, 2737 u. 2883) entstehen bei der Einwirkung von Salpetrigsäure auf Hexamethylenamin zwei verschiedene Nitrosoderivate, das Dinitrosopentamethylentetramin und das Trimethylentritrosamin. Beide Nitrosoverbindungen gehen durch Reduction in Amidkörper über, welche bei der Behandlung mit Mineralsäuren Diamid abspalten. Die Reduction kann in alkalischer und essigsaurer Lösung mit Zinkstaub, Eisenfeile, Aluminiumpulver, Magnesiumpulver und Natriumamalgam vorgenommen werden.

Die Darstellung von Methylenacetessigester gelingt nach Anilinölfabrik A. Wülfing (D.R.R. No. 80216) leicht, wenn man eine verdünnte alkoholische Lösung von Acetessigester mit 1 Mol. 40-proc. Formaldehydlösung bei Gegenwart von essigsauerm Natron versetzt. Nach einigem Stehen scheidet sich ein zähes, nicht unzersetzt destillirendes Öl aus, welches der gesuchte Methylenacetessigester



ist. Die alkoholische Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Das in kaltem Wasser suspendirte Öl gibt mit ammoniakalischer Silberlösung auch nach einigem Stehen keine Spiegelbildung, wohl aber, wenn man einen Tropfen Alkali zugibt oder erwärmt. Die Eisessiglösung wird durch Brom augenblicklich entfärbt. Der Ester soll zur Herstellung pharmaceutischer Präparate Verwendung finden.

Zur Darstellung von Trioxynaphtalinsulfosäure erhitzen die Farnefabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 80464) Naphtalin- $\beta_1\beta_3$ -disulfosäure mit rauchender Schwefelsäure auf etwa 260°. Man erhält so eine einheitliche Tetrasulfosäure, während bei directer energischer Sulfirung des Naphtalins mindestens zwei isomere Naphtalintetrasulfosäuren gebildet werden. Beim Verschmelzen mit Al-

kalien bei ungefähr 180° liefert die obige Tetrasulfosäure eine einheitliche Naphtoltrisulfosäure, bei 200° ein Gemenge von zwei isomeren Dioxynaphtalindisulfosäuren, welche, mit Ätzalkalien bei Temperaturen über 260° verschmolzen, eine und dieselbe Trioxynaphtalinmonosulfosäure geben.

Darstellung von Vanillin. Nach Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) (D.R.P. No. 80498) lassen sich die Salze der aromatischen p-Sulfo-derivate des Protokatechualdehyds vom Typus des p-Benzolsulfo-protokatechualdehyds in m-Stellung methylieren, ohne dass dabei eine Abspaltung der aromatischen Sulfo-Gruppe oder eine Umlagerung stattfindet; die so gebildeten unlöslichen Stoffe lassen sich dann mit überschüssigem Alkali verseifen. Zur Methylierung behandelt man die Alkalisalze der Verbindungen vom Typus des p-Benzolsulfo-protokatechualdehyds in alkoholischer Lösung mit Methylhalogenid oder mit methylschwefelsaurem Salz.

Die Darstellung der  $\gamma$ -Phenolchinaldine kann nach Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 80501) in derselben Weise erfolgen, in welcher man nach Pat. 79173 aus den Sulfosäuren der  $\gamma$ -Alkyloxyphenylchinolincarbonsäuren zu den  $\gamma$ -Oxyphenylchinolincarbonsäuren gelangt. Man erhitzt die Sulfosäuren der  $\gamma$ -Alkyloxyphenylchinaldine mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, wodurch sowohl die Sulfo-Gruppen als auch die an Sauerstoff gebundenen Alkyle unter Bildung der  $\gamma$ -Phenolchinaldine abgespalten werden. Dieselben finden als Medicamente Verwendung.

### Farbstoffe.

Substantive Diazofarbstoffe mittels  $\beta_1\beta_4$ -Naphtylendiamindisulfosäure der Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation (D.R.P. No. 79780).

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung substantiver Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindungen von p-Diaminen in saurer oder alkalischer Lösung mit 2 Mol. derjenigen  $\beta_1\beta_4$ -Naphtylendiamindisulfosäure combinirt, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die durch Sulfuriren des  $\beta_1\beta_4$ -Dioxynaphtalins erhaltene Dioxynaphtalindisulfosäure entsteht.

2. Ausführungsformen des in Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens, darin bestehend, dass die Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin oder Dianisidin mit 2 Mol.  $\beta_1\beta_4$ -Naphtylendiamindisulfosäure in saurer oder alkalischer Lösung combinirt werden.

**Zusatzpatent No. 80 070.**

**Patentansprüche:** 1. Neuerung in dem Verfahren des Patentes No. 79 780, darin bestehend, dass man, anstatt 2 Mol. der  $\beta_1\beta_4$ -Naphtylendiamindisulfosäure mit 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins zu combiniren, hier gemischte Disazofarbstoffe herstellt, indem man die eine Diazo-Gruppe der erwähnten Tetrazoverbindung mit 1 Mol. jener Säure, die andere mit 1 Mol. eines Phenols, Amins, Amidophenols bez. einer Sulfosäure oder Carbonsäure dieser Substanzen combinirt.

2. Als besondere Ausführungsform des im Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens die Herstellung gemischter Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man das aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol.  $\beta_1\beta_4$ -Naphtylendiamindisulfosäure entstehende Zwischenproduct mit nachfolgenden Substanzen combinirt:  $\alpha$ -Naphtylamin, Salicylsäure, m-Toluyldiamin,  $\alpha_1\alpha_2$ -Naphtholmonosulfosäure und  $\beta$ -Naphthol.

**Rhodaminfarbstoff aus m-Oxydiphenylaminsulfosäure derselben Actien-Gesellschaft (D.R.P. No. 80 065).**

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen rothen Farbstoffs, darin bestehend, dass man m-Oxydiphenylaminmonosulfosäure (Pat. No. 76 415) und Phtalsäureanhydrid gemäss dem Verfahren nach Pat. No. 45 263 mit oder ohne geeignete Verdünnungs- bez. Condensationsmittel auf 120 bis 170° erhitzt.

**Farbstoffe aus Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl derselben Actien-Gesellschaft (D.R.P. No. 80 095).**

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung substantiver gemischter Disazofarbstoffe nach dem Verfahren des Pat. No. 40 954 bez. dessen Zusätzen, darin bestehend, dass eine Diazogruppe der Tetrazoverbindungen aus Benzidin oder Tolidin mit Äthylbenzyl- bez. Methylbenzylanilinsulfosäure verbunden, die andere mit einem Äquivalent folgender Körper combinirt wird: Phenol, Resorcin, o-Kresol, Salicylsäure, o-, p-, m-Kresotinsäure,  $\beta$ -Naphtylaminmonosulfosäure Br.,  $\beta$ -Naphtylamin-disulfosäure R.,  $\beta$ -Naphtylaminmonosulfosäure F.,  $\beta$ -Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°),  $\alpha$ -Naphthol- $\alpha$ -monosulfosäure N. W.,  $\alpha$ -Naphtholdisulfosäure  $\epsilon$ ,  $\beta$ -Naphtholmonosulfosäure (S c h a e f f e r),  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure R.

**Dichlor- und Dibrom-Indigo.** Schützt man nach A. Baeyer und E. Wirth (Lieb. Ann. 284, 154) die ätherische Lösung des o-Nitro-m-bromphenyl- $\beta$ -milchsäuremethylketons mit verdünnter Natronlauge, so fällt m-Dibromindigo aus, welcher dem gewöhnlichen Indigo sehr ähnlich ist, jedoch durch Druck nicht in gleich hohem Maasse den kupferrothen Metallglanz des letzteren erhält. Durch conc. Schwefelsäure wird er in die in Wasser und Alkohol lösliche Sulfosäure verwandelt. m-Dichlorindigo entsteht

in entsprechender Weise wie m-Dibromindigo; er erhält durch Druck kupferfarbenen Metallglanz. Seine Sulfosäure ist in Wasser löslich.

**Stärke, Zucker.**

**Dextrine und Leiogomme** werden nach C. Pieper (D.R.P. No. 79326) mittels Ozon hergestellt. Für die Herstellung von hellen Dextrinen werden die gereinigten Stärkesorten, nachdem sie mit den üblichen Mengen Säure, im vorliegenden Falle am besten Salzsäure, versetzt und in bekannter Weise bis zur Lufttrockne gebracht sind, und für die Herstellung von Leiogommen die nach den üblichen bekannten Methoden vorbehandelten und gereinigten trockenen Stärkesorten des Handels verwendet. In beiden Fällen gelangen diese Ausgangsmaterialien in zweckmässig construirte, mit Ein- und Ableitungsrohren für das Ozon versehene Rösttrommeln und werden während des Röstprocesses bei den in dieser Technik üblichen Temperaturen mit einem trockenen oder feuchten Strom von Ozon oder Ozonluft behandelt, wobei die Hauptreaction während der Zeit eintritt, wo aus dem Röstgut noch deutlich Wasserdampf entweicht. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Leiogommensorten zeigen hellere Farbentöne als die jetzt im Handel vorkommenden und die so gewonnenen Dextrine neben helleren Farbentönen einen angenehmen Geschmack und das fast vollständige Fehlen des den jetzigen Handelssorten beim Auflösen eigenthümlichen durchdringenden widerlichen Geruchs.

**Stärke und Dextrin.** K. Zulkowski und B. Franz (Ber. österr. G. 1894, 120) untersuchten die Veränderungen der im heissen Glycerin gelösten Stärke. Beim Erhitzen von Kartoffelstärke mit Glycerin bis 190° wird lösliche Stärke, bis 200° das Erythro-dextrin, bis 210° das Achroodextrin erhalten, dann weingeistlösliche Producte.

Die verschiedenen Stärkeproducte lassen sich nach der Höhe der angewendeten Temperatur, der Erhitzungsdauer und ihren Eigenschaften in folgende Reihe bringen:

1. Lösliche Stärke, unlöslich in Weingeist, Jodreaction blau. Wässrige Lösung durch Baryt fällbar.

2. Erythro-dextrin (?), unlöslich in Weingeist, Jodreaction kirschroth. Wässrige Lösung durch Baryt nicht fällbar.

3. Achroodextrin (?), unlöslich in Weingeist, Jodreaction bräunlichgelb. Wässrige Lösung durch Baryt nicht fällbar.

4. Dextrinähnliche Substanz A, löslich in schwächerem Weingeist, daraus durch Baryt fällbar, Jodreaction keine.



5. Dextrinähnliche Substanz B, löslich in starkem Weingeist, daraus durch Baryt fällbar, Jodreaction keine.

Jedes dieser Producte wird gewiss etwas von dem nächstfolgenden enthalten können, aber jedenfalls einheitlicher zusammengesetzt sein als das auf trockenem Wege erhaltene Handelsproduct. Zucker kann nicht vorhanden sein, weil keine Zuckerart eine solch' hohe Temperatur verträgt.

Versuche über Einwirkung von Diastase wurden mit einem kaltbereiteten Malzauszuge vorgenommen, welcher späterhin durch gefällte Diastase ersetzt werden musste. Erzeugt wurde letztere in der bekannten Art, indem zerquetschtes Grünmalz mit 20 Proc. Weingeist ausgezogen und die so erhaltene filtrirte Flüssigkeit mit absolutem Alkohol gefällt wurde. Eine Reinigung der Rohdiastase musste unterbleiben, weil dadurch die diastatische Kraft eine bedeutende Verringerung erfuhr. Für die vorzunehmenden Maischversuche wurde immer ein bestimmtes Gewicht der Rohdiastase in kaltem Wasser gelöst und von dem unlöslich gebliebenen Rückstande abfiltrirt. Diese Lösung übte keine reducirende Wirkung auf Fehling'sche Flüssigkeit aus, was die ganze Untersuchung wesentlich erleichterte. Da alle Stärkepräparate etwas Alkohol und Wasser enthielten, wurden sie vorher getrocknet. 10 g des getrockneten Präparates wurden mit der Lösung von 0,3 g Rohdiastase in einem 100 cc-Kölbchen versetzt und Wasser bis zur Marke hinzugefügt. Gleich nach erfolgter Mischung wurde dieser Lösung eine Probe entnommen und auf ihr Reductionsvermögen geprüft, indem man 10 cc abpipettirte und in ein zweites solches Messkölbchen einlaufen liess, welches zu  $\frac{2}{3}$  mit kochendem Wasser gefüllt war, um die Diastase sofort zu zerstören. Die rasch abgekühlte und mit Wasser bis zur Marke verdünnte Flüssigkeit enthielt somit die Umwandlungsproducte von 1 g Substanz. Hieron wurden 25 cc abgemessen, mit 50 cc Fehling'scher Lösung 4 Minuten gekocht, das Kupferoxydul durch ein Asbestfilter filtrirt, reducirt und als Kupfer gewogen. Die zurückgebliebenen 90 cc der diastasehaltigen Dextrinlösung wurden sofort einer Temperatur von 60° ausgesetzt. Um einem Verluste durch Verdampfung vorzubeugen, wurde das Kölbchen mit einem Stöpsel geschlossen, durch dessen Bohrung ein Thermometer ging, und darnach im warmen Wasser soweit erwärmt, dass ersteres 60° anzeigte. Nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden wurden wiederum 10 cc abgemessen und in das kochende Wasser eines zweiten solchen Messkölbchens ein-

laufen gelassen. Nach erfolgter Abkühlung und Verdünnung auf 100 cc enthielt diese Flüssigkeit natürlich ebenfalls die Umwandlungsproducte von 1 g Substanz. Hiervon entnahm man wieder 25 cc zur Bestimmung des Reductionsvermögens. Die übriggebliebene Maische wurde noch weitere  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf 60° erhalten und mit derselben neuerdings ein Reductionsversuch vorgenommen. In dieser Weise wurde Schritt für Schritt die Einwirkung der Diastase verfolgt und der Versuch erst nach Ablauf von 6 Stunden Maischdauer beendet:

Dauer der Einwirkung in Stunden	Erythro-dextrin	Gesamtdifferenz	Achroo-dextrin	Gesamtdifferenz
0	0,1297		0,0847	
$1\frac{1}{2}$	0,1549		0,1045	
3	0,1606		0,1119	
$4\frac{1}{2}$	0,1666		0,1139	
6	0,1763	0,0466	0,1129(?)	0,0282

Dauer der Einwirkung in Stunden	Weingeistlösliche Stärkeproducte			
	A löslich in schwächerem Weingeist	Gesamtdifferenz	B löslich in starkem Weingeist	Gesamtdifferenz
0	0,0803		0,0277	
$1\frac{1}{2}$	0,0840		0,0290	
3	0,0844		0,0295	
$4\frac{1}{2}$	0,0838(?)		0,0286	
6	0,0853	0,0050	0,0278(?)	0,0001

Die mit Fragezeichen bezeichneten Zahlen sind ausnahmsweise kleiner als die vorhergehenden, doch liegen diese kleinen Unregelmässigkeiten innerhalb der Fehlergrenzen und zeigen nur an, dass die diastatische Wirkung schon früher zu Ende war.

Aus diesen Zahlen folgt, dass die Diastase auf alle diese Producte sehr schnell einwirkt und zwar desto schneller, je mehr sich dieselben in ihrem Charakter von der Stärke entfernen. Während bei Erythrodextrin die Gesamtdifferenz in der erhaltenen Kupfermenge zwischen 0 und 6 Stunden noch 0,0466 g beträgt, ist sie bei dem weingeistlöslichen Producte B auf 0,0001 g herabgesunken.

Rechnet man die nach 6 stündiger Einwirkung erhaltenen Kupfermengen auf die äquivalente Menge von Maltose um, so bekäme man auf 25 cc = 0,25 g Substanz, welche der Diastase ausgesetzt war, für

	g Maltose aus 0,25 g Substanz	g Maltose aus 100 g Substanz
Erythrodextrin . . .	0,1547	61,88
Achroodextrin . . .	0,0981	39,24
Product A . . .	0,0732	29,28
Product B . . .	0,0237	9,48

Man sieht also, dass alle diese Stärkeproducte von der Diastase desto mehr an-

gegriffen oder verzuckert werden, je mehr sie der Stärke ähneln, und das weingeistlösliche Product B wäre thatsächlich ein solches, welches den Namen eines „adiastatischen“ oder „stabilen“ Dextrins verdienen würde.

Um diese Stärkeabkömmlinge auf ihr Reduktionsvermögen zu prüfen, wurde 1 g Substanz zu 100 cc gelöst und 25 cc dieser Flüssigkeit mit 50 cc Fehling'scher Lösung 4 Minuten gekocht. Es ergab sich hierbei, dass jene Stärkeproducte, die als Erythro- und Achroodextrin bezeichnet sind, eine deutliche, aber doch sehr schwache reducirende Einwirkung ausüben, hingegen die weingeistlöslichen Substanzen nicht die geringste Spur von Kupferoxydul ausscheiden. Die Reduktionswirkung der ersteren ist indess weit schwächer als jene, welche Lintner und Düll für die analogen Malzdextrine fanden:

25 cc einer 1 proc. Lösung von	Kupfer in mg	Reduktionsvermögen bezogen auf 100 Maltose nach	
		Zulkowski und Franz	Lintner und Düll
Erythro-dextrin . .	0,40	0,14	1,0
Achroodextrin . .	0,85	0,30	10,0

Es wurden ferner je 5 g dieser Stärkeproducte mit 20 g Phenylhydrazin digerirt. Nach etwa einer Woche lösten sich dieselben nahezu vollständig auf zu einer dicklichen Flüssigkeit, welche in Alkohol eingegossen wurde. Das Erythro- und Achroodextrin lieferten weisse, sehr hygroskopische, bald zerfliessende Niederschläge, die weingeistlöslichen Stärkeproducte gaben jedoch nur unbedeutende Trübungen. Dass die weingeistlöslichen Präparate keine Fällung ergaben, lässt zweierlei vermuthen. Entweder sind ihre Hydrazine alkohollöslich, oder sie lösen sich in dem Phenylhydrazin ohne jede chemische Veränderung auf. Die letztere Annahme stünde dann wohl im Einklang mit ihrer vollständigen Indifferenz gegen Fehling'sche Lösung.

Da diese Stärkeproducte nicht genügend rein sein können, so wurde ihre specifische Drehung nicht mit der sonst üblichen Genauigkeit durchgeführt. Man beschränkte sich demnach auf die einfache Polarisation einer 10 proc. Lösung, aus welcher dann die specifische Drehung nach der Formel  $[\alpha] D = \frac{a}{c \cdot l}$  berechnet wurde.

Die Ergebnisse dieser Prüfung und die Angaben von Lintner und Düll für die analogen Malzproducte, einschliesslich der Isomaltose, sind in folgender tabellarischer Zusammenstellung enthalten:

	$[\alpha] D$	Nach Lintner und Düll für $[\alpha] D$
Lösliche Stärke .	188,3	Amylodextrin . . . 196
Erythro-dextrin . .	181,0	Erythro-dextrin . . . 196
Achroodextrin . .	173,5	Achroodextrin . . . 192
Weingeistlösliche dextrinartige Substanz A . .	151,5	Isomaltose . . . . . 140
Substanz B . . .	98,9	

Gewichtsanalytische Bestimmung der Lävulose. O. Sulc (Z. Zuck. B. 19, 316) wiederholte die Versuche von Lehmann (Fischer's J. 1884, 872), gelangte aber zu etwas anderen Zahlen:

Lösung I. 69,278 g  $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 1000 cc  $\text{H}_2\text{O}$ .  
Lösung II.  $\left\{ \begin{array}{l} 346 \text{ g Seignettesalz} \\ 250 \text{ g NaOH} \end{array} \right\}$  in 1000 cc  $\text{H}_2\text{O}$ .

Es wurden bei der Arbeit

25 cc von Lösung I.,

25 cc „ „ II.,

und 50 cc Wasser zum Sieden gebracht und dann 25 cc der Zuckerlösung zugegeben, 15 Min. gekocht, abgekühlt und filtrirt.

Zur Berechnung einer mitgetheilten Tabelle sind 9 Versuche angestellt worden, welche folgende Zahlen lieferten, wobei die angewandte Menge Lävulose mit x, die gewonnene Kupfermenge mit y bezeichnet sind:

	x	y
I.	29,78	61,1
II.	48,94	94,9
III.	73,53	141,9
IV.	97,89	181,3
V.	134,88	249,7
VI.	151,45	276,8
VII.	201,93	355,4
VIII.	223,80	389,7
IX.	241,10	415,0

Es wurde nun mittels der Methode der kleinsten Quadrate zwischen beiden angeführten Grössen folgende Gleichung berechnet:

$$y = 1,08 + 1,9674 x - 0,001054 x^2.$$

Pektin erhielt K. Andriks (Z. Zuck. B. 19, 323) durch Behandeln ausgelaugter Rübenschnitte mit 4 proc. Salzsäure. Nach 20 stündigem Stehen wurde abfiltrirt und mit gleichem Volumen 93 proc. Alkohols gefällt. Die entstandene durchsichtige Gallerte wurde durch das dünnste Filtertuch abgeseiht; nach Abtropfen der alkoholischen Lösung wurde die Gallerte mit starkem Alkohol übergossen und wieder zum Abtropfen hingestellt; sodann wurde die Gallerte gesammelt und mit etwa der gleichen Menge starkem Alkohol vermischt, wodurch sie so beschaffen ward, dass man sie leicht und vollkommen auspressen und von nahezu aller Mutterlauge befreien konnte. Nach dem Auspressen bildet das Pektin eine bröcklige, gelbliche Masse, welche im Wasser stark aufquillt und in Lösung übergeht. Je länger die Säure auf die Schnitte eingewirkt hatte,

desto mehr Wasser ist zur Lösung nöthig. Wirkte die Säure durch 10 bis 20 Stunden ein, so ist das Pektin verhältnissmässig leicht zu einer klaren Flüssigkeit löslich; falls jedoch die Einwirkung der Säure etwa 70 Stunden währte, dann ist das erhaltene Pektin bereits schwieriger löslich, ja es ist meistens schwer zu entscheiden, ob man vor sich eine Pektinlösung oder eine dünne Gallerte habe; dies gilt bereits von einer 0,3 proc. Lösung. Ausserdem zeigt die Lösung immer Opalescenz, infolge welcher die Polarisation schwierig und bald unmöglich wird, weil das Pektin schnell in eine unlösliche weisse Gallerte übergeht und ein Verdunkeln des Gesichtsfeldes verursacht.

Normaler Rübensaft enthält nur Hundertstel Procente Pektin; man erhält dasselbe durch Ansäuern des kühlen Diffusionsaftes mit Salzsäure bis zu 1 Proc. Acidität und Hinstellen des Saftes in der Kälte, bis er ganz klar wird. Der obere, klare, nur unbedeutend gefärbte Theil des Saftes muss dann mit 6 bis 10 facher Menge von starkem Alkohol niedergeschlagen, der Niederschlag auf einem Filter aufgefangen und auf Pektin verarbeitet werden. Falls das im Saturationschlamm enthaltene Pektin dieselben Eigenschaften wie das Schnittepektin besitzt, so wird es auf das Ergebniss der Zuckerbestimmung auch bei Anwendung von überschüssiger Essigsäuremenge keinen merklichen Einfluss haben, insbesondere wenn man behufs der Wiederneutralisation der sauren Lösung mit Lauge Vorsorge trifft.

**Zersetzungsproducte des Zuckers.**  
Beim Auseinandernehmen einer seit längerer Zeit nicht mehr benutzten Zweigleitung für Deckkläre zeigte sich nach E. O. v. Lippmann (Ber. deutsch. G. 1895, 3408) eine auffällige Erscheinung: die Rohre waren nämlich theilweise mit einer dichten, schwarzen, geruch- und geschmacklosen, fast trockenen Masse angefüllt, die sich ohne Schwierigkeit aus ihnen entfernen liess, alle Eigenschaften der sog. Huminstoffe aufwies und offenbar durch allmähliche Umbildung aus der zuletzt im Rohrstrange stehen gebliebenen, concentrirten, reinen Zuckerlösung bei 35 bis 40° hervorgegangen war. Versuche, aus der schwarzen Masse eine einheitliche Substanz zu isoliren, etwa eine der sog. Huminsäuren, lieferten kein Ergebniss; dagegen wurde beobachtet, dass Alkohol aus ihr einen löslichen und krystallisirbaren Stoff auszog, aus dem nach wiederholtem Umkrystallisiren, fractionirten Fällen mit Bleiessig, Lösen und Entfärben mit Knochenkohle u. s. f. zwei Säuren rein gewonnen

werden konnten. Die eine erwies sich als Mellithsäure oder Benzolhexacarbonsäure,  $C_6(COOH)_6$ , die andere Säure war Pyromellithsäure oder Benzoltetracarbonsäure  $C_6H_2(COOH)_4$ .

**Elektrolytische Saftreinigung.**  
Nach A. Baudry (L'alcohol et sucre, 1895, 104) wurde das elektrische Scheideverfahren von Schollmeyer, Behm und Dammeyer in der russischen Zuckerfabrik Stepanofka einer praktischen Prüfung unterzogen. Stepanofka verarbeitet täglich ungefähr 450 t Rüben, welche 5000 bis 5200 hl Saft ergeben. Die Einrichtung geschah im September 1894. Der Dynamo lieferte 200 Ampère bei einer elektromotorischen Kraft von 6 Volt. Im Betrieb war seine Leistungsfähigkeit näher 50 als 100 Ampère, infolge des Widerstandes des Niederschlages, welcher unaufhörlich die Elektroden bedeckte, obwohl die Stromrichtung unzählige Male in jeder Stunde gewechselt wurde, um den Niederschlag zu entfernen. Der Dynamo war selbstverständlich mit allen nothwendigen Hilfsapparaten versehen. Ein grosser Behälter von cylindrischem Querschnitt (ein alter Melangeur) war in 4 Abtheilungen eingetheilt, welche hintereinander lagen. In jeder der Abtheilungen 2, 3 und 4 war eine Gruppe von 5 Zinkelektroden in der Weise angebracht, dass sie mit dem Saft in Berührung kamen, welcher aus der Abtheilung 1 kam, in welche wieder der Saft aus dem Vorwärmer floss. Die Zinkelektroden, 15 an der Zahl (3 Gruppen zu 5 Elektroden), besaßen eine Gesamtoberfläche von 84,6 qm, welche fast ganz mit dem Saft in Berührung war. In jeder Gruppe von 5 Elektroden waren 3 Platten mit dem positiven, zwei mit dem negativen Pol verbunden, oder umgekehrt, wenn die Stromrichtung gewechselt wurde (vgl. W. Zucker. 1895, 100).

Der Diffusionsaft kam nach den Messgefässen in die Vorwärmer, wo er auf 80° gebracht wurde, und von da in die Abtheilung 1 des vorher erwähnten Reservoirs, wo so viel Kalk zugesetzt wurde, dass er ungefähr 2,5 g im Liter enthielt. Im Verlauf kam dann der Saft allmählich mit den Elektrodengruppen der Abtheilungen 2, 3 und 4 in Berührung, und von da zur I. Saturation. Jede Abtheilung war mit einem Ablassventile versehen, durch welches von Zeit zu Zeit der gebildete Niederschlag abgelassen wurde. Diese Niederschläge wurden nach Anwärmung und Zugabe von ein wenig Kalk direct über Kroog'sche Filterpressen getrieben. Der elektrolysirte Saft wurde wie gewöhnlich nach Zugabe von 1,75 Proc. Kalk (auf 100 Vol. Saft)

saturirt, den man in dem Saturateur zugeb. Man verwendete also nahezu 2 Proc. Kalk, während man früher mit 2,7 Proc., öfters auch 2,8 Proc. rechnen musste. Dies ergab

dampft und die anorganische Substanz bis zur Gewichtsconstanz mit Ammoncarbonat geglüht und gewogen. Die Asche wird wie Schlempekohle weiter analysirt.

	Rein- asche Proc.	100 Theile Asche enthalten						Beaumé	Polarisation	Saccharose	Raffinose	Salze m. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Invert- zucker	Ursprung der Melasse
		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KCl	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	CaCO <sub>3</sub>							
A	10,42	66,43	18,20	10,20	4,86	0,22	0,54	43,4	50,0	49,4	0,3	11,03	Spuren	Rohzuckerfabrik
B	9,35	63,84	17,41	7,03	8,94	0,78	—	43,0	49,4	47,8	0,9	10,84	do.	do.
C	9,42	60,84	18,20	6,48	10,94	0,64	—	43,1	49,4	47,6	1,0	10,52	do.	do.
D	8,34	64,39	17,42	6,54	10,24	0,58	—	42,8	48,8	47,7	0,6	10,49	do.	do.
E	8,43	55,31	18,46	7,43	15,64	0,88	1,63	42,2	49,4	47,9	0,8	9,46	do.	do.
F	7,84	53,04	24,38	10,38	10,04	0,94	1,88	41,0	49,0	47,0	1,1	9,53	do.	do.
G	9,81	31,68	30,04	20,91	7,84	1,46	8,04	42,2	48,2	45,9	1,2	9,92	0,48	Raffinerie
H	8,42	45,31	28,04	16,47	8,94	0,28	6,04	42,0	47,8	45,0	1,5	10,02	0,29	do.
I	7,84	26,32	40,32	21,36	8,80	0,33	3,48	40,8	51,2	48,0	1,7	8,63	Spuren	do.
K	7,49	18,32	23,84	33,95	9,99	0,67	—	41,9	50,8	47,7	1,7	8,48	do.	do.
L	7,64	46,31	25,83	12,88	11,43	1,07	—	40,8	48,7	47,0	0,9	8,85	do.	Rohzuckerfabrik
M	7,42	45,82	28,40	13,02	7,40	0,86	—	40,3	52,3	51,2	0,6	8,73	do.	do.

doch eine Verminderung von 26 bis 30 Proc. der Menge, welche früher nöthig war. Der Saft war nach dem Verlassen der Filterpressen klar, sehr wenig gefärbt, verdampfte mit grosser Leichtigkeit und der Dicksaft verliess, selbst am Ende der Fabrikationsperiode, das Quintuple-Effet mit einer Stärke von 30° Bé., während es in derselben Zeit des vergangenen Jahres schwierig war, ihn stärker als mit 25° Bé. zu erhalten, infolge der Incrustationen, welche immer stärker im Vergleich zu dieser Zeit waren. Die Füllmassen waren trocken, wenig gefärbt und schleuderten sich leicht; nichtsdestoweniger war es nicht möglich, eine Erhöhung des Rendements und der Qualität des Zuckers zu bekommen.

Colloidwasser der Zuckerrüben. Auf den lebhaften Streit darüber zwischen C. Scheibler (N. Z. Zucker. 1895, Heft 6) und K. Kroecker (D. Zucker. 1895, 233) sei verwiesen.

Melasseuntersuchung. Nach Y. (D. Zucker. 1895, 334) können Melassen Raffinose enthalten, ohne dass dieselbe durch die Raffinoseformel Dammüller-Herzfeld zum Ausdruck kommt.

Zur Bestimmung der Reinasche werden 20 g Melasse in einer grösseren Platinschale langsam verascht; bevor die gebildete Kohle zu verglühen beginnt, setzt man wiederholt Ammoncarbonat zu zur Verhinderung der möglichen Verflüchtigung der etwa reducirten Alkalimetalle. Es wird weiters die restirende Kohle mit heissem, schwach ammoniakalischem Wasser bis zur völligen Auslaugung gewaschen, das Filtrat einge-

Bei diesen Untersuchungen handelte es sich in Bezug auf Reinasche bloss um (Ca CO<sub>3</sub>) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Die Raffineriemelasse G gibt eine Ausbeute an Schlempekohle von 8 Proc. mit höchstens 35 Proc. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Der Preis für 100 proc. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sei 25 M. für 1 hk. Man erlöste dann aus 100 hk dieser Melasse:

40 hk weisse Waare mit äusserst 800 M.  
2,8 hk K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu 25 M. . . . . 70 -  
870 M.

Diesem Betrage stehen Ausgaben gegenüber von

100 hk Melasse zu 2,50 M. = . . . . 250 M.  
100 - - Verarbeitungskosten = 600 -  
850 M.

Unter Benutzung vorstehender günstiger Zahlen hatte man also bloss ein Plus von 20 M. für 100 hk verarbeiteter Melasse. Derartige Melassen kommen ziemlich häufig vor, der Rückgang an K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und das damit verbundene Steigen des Chlorkalis kommt auch nicht allein bei Raffineriemelasse, sondern ganz im Allgemeinen bei allen Melassen vor. Vergleicht man diese Melassen rücksichtlich ihres Schlempekohlen- (oder Reinaschen-) Werthes unter einander, so ersieht man, dass die jetzige Art der Melassebewerthung nach Beaumé und Polarisation nicht beibehalten werden kann.

Es kommt vor, dass organische Verbindungen, die entschieden keine Invertzucker sind, Fehlings Lösung reduciren, es entstehen dann dadurch, dass eben vom Verkäufer behauptet wird, es liege kein Invertzucker, sondern nur organische Säuren vor, oft unliebsame Differenzen; thatsächlich verdient hervorgehoben zu werden, dass jene organischen sich wie Invertzucker zur Fehling'schen Lösung verhaltenden Verbindungen

dem Entzuckerer ebenso unlieb sind, wie dieser selbst. Derartige Melassen erschweren die Verarbeitung nach jeder Richtung hin. Im Laboratorium geben die genannten Melassen opalisirende, schwer zu klärende Filtrate, und nur nach Zusatz von viel Thonerdehydrat gelingt die Klärung und Filtration, welche sehr langwierig ist, leichter. -- Verf. schliesst

1. dunkle, schwer zu klärende Melassen geben wegen des bedeutenden Bleiessig- und Thonerdehydrat-(Tannin-)zusatzes durch die bewirkte grössere Concentration der zu polarisirenden Flüssigkeit zu hohe Befunde;
2. der Gehalt aller Melassen an Chlorkalium ist sehr wesentlich in den letzten Jahren gestiegen;
3. die Veraschung der Melassen mit  $H_2SO_4$  ist zwecklos, da die hierbei gefundenen Zahlen zu hohe sind;
4. die Bestimmung des specifischen Gewichtes bez. der Baumégrade kann, so lange die rationelle Bewerthung einer Melasse nach Reinasche nicht durchgeführt ist, nicht aufgegeben werden, da die Baumégrade einen wenn auch oberflächlichen Maassstab zur Beurtheilung einer Melasse in der angedeuteten Richtung mit bilden;
5. es ist unrichtig, sämmtliche Stickstoffe der Melassen als Protein anzusprechen, wie dies gerne von den Anhängern der Melassenfütterung geschieht, es wird eben aller gefundener Stickstoff mit 6,2 multiplicirt; thatsächlich dürfen wir das fertig gebildete Ammoniak und die vorhandenen Amine nicht als Protein bezeichnen; es dürften in der Melasse höchstens 50 Proc. jenes Proteins wirklich zugegen sein, das durch die Stickstoffanalyse total als solches gefunden wird;
6. der Raffinosegehalt der Melassen ist gegen frühere Jahre um 30 Proc. im Jahresdurchschnitt höher geworden.

Während der Durchschnitt früherer Jahre bloss 0,7 Proc. Raffinose betrug, sind wir heute (1893 bis 94) auf über 1,00 Proc. gestiegen, die Polarisationen der Melassen sind mit Bezug auf den Werth derselben etwas unverlässlicher geworden und sollte doch einmal der Wunsch ausgesprochen werden, dass die gänzlich unnütze Clergetangabe mancher Fabriken aufgegeben werde.

7. In einem Rendement der Melasse müsste auch der dem Entzuckerer schädliche Gehalt an  $SO_3$  (beziehungsweise  $K_2SO_4$ ) eine bedeutende Rolle spielen.

Zur Analyse von Knochenkohle schlägt W. D. Horne (J. Am. Soc. 17, 51) folgendes Verfahren vor: Zur Bestimmung der Feuchtigkeit werden 2 g der nicht gepulverten Probe zwei Stunden bei  $140^\circ$  erhitzt.

Die Bestimmung der Kohlensäure des Calciumcarbonates wird mit Lunge's Nitro-

meter unter Benutzung von Quecksilberchlorid ausgeführt. 2 g der fein gepulverten Probe werden mit 3 cc einer gesättigten Quecksilberchloridlösung übergossen, darauf werden 10 cc Salzsäure (1,12 sp. G.) eingeführt; die entwickelte Kohlensäure wird unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur gemessen. Vor der Bestimmung der Kohle, des Eisens, Calciumsulfates und der Asche müssen Eisenkörperchen durch einen Magneten entfernt werden, darauf wird die Probe sehr fein gepulvert. 2 g derselben werden unter Erwärmen in Salzsäure gelöst und der Rückstand, bestehend aus Kohle und Asche, in einem Gooch'schen Tiegel gewogen. Sodann wird die Kohle durch Glühen entfernt und der Gehalt an Kohlenstoff durch den erlittenen Gewichtsverlust ermittelt.

Das Filtrat des Kohle- und Ascherückstandes wird mit einem Tropfen Methyloorange versetzt und Ammoniak bis zur fast neutralen Reaction zugegeben. Nach dem Zufügen von Ammoniumacetat bis zur deutlich gelben Färbung wird die Lösung bis zur völligen Fällung des Eisen- und Aluminiumphosphates etwa 20 Minuten lang erwärmt. Der auf dem Filter gesammelte, gut gewaschene Niederschlag wird durch verdünnte Schwefelsäure gelöst und zur Reduction des Eisens mit Natriumsulfit gekocht. Das Kochen kann unterbrochen werden, wenn die Lösung mit Rhodankalium keine Färbung mehr gibt und die entweichenden, in eine Permanganatlösung geleiteten Gase diese nicht mehr entfärben, mithin die Abwesenheit schwefliger Säure anzeigen. Die kalte Lösung wird mit Kaliumpermanganat titrirt. Soll Aluminium gleichzeitig bestimmt werden, so muss aus der ursprünglichen Lösung die Phosphorsäure durch Molybdänsäure gefällt werden. Eisen und Aluminium können dann nach einer der bekannten Methoden getrennt werden.

Das Filtrat des Eisen- und Aluminiumniederschlags wird zur Bestimmung des Calciumsulfates mit Salzsäure angesäuert und mit Baryumchlorid versetzt. Das gewogene Baryumsulfat wird dann auf Calciumsulfat umgerechnet.

Zur Bestimmung des Calciumsulfides kann man 5 g Substanz erst mit Salpetersäure und dann mit Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfen. Den Rückstand nimmt man mit Salzsäure auf, filtrirt und versetzt mit Baryumchlorid. Das Calciumsulfid kann dann aus der Differenz dieses und des vorigen Baryumsulfatniederschlags berechnet werden.

Auch die physikalischen Eigenschaften

der Knochenkohle sind von grosser Wichtigkeit. Der pulverförmige Antheil der Knochenkohle kann ermittelt werden, indem man etwa 100 g in einem Siebe von bekannter Maschenweite vorsichtig schüttelt und das durchgegangene Pulver wiegt. In ähnlicher Weise lässt sich auch die relative Beständigkeit der Substanz gegen Reibung ermitteln, indem man eine Probe kräftig etwa in einem verzinnnten Eisencylinder schüttelt und das beim nachherigen Durchsieben erhaltene Pulver bestimmt. Die Dichtigkeit der Knochenkohle wird ermittelt, indem man einen Kolben von bekanntem Inhalt mit der Substanz gefüllt wiegt; die Porosität ergibt sich, wenn man in ein mit Wasser bis zu einer Marke gefülltes Gefäss von bekanntem Gewicht die Knochenkohle einträgt, nach dem Erwärmen das über der Marke stehende Wasser abhebt und wieder wägt. G.

### Gährungsgewerbe.

Bestimmung von Saccharose in Malz. Nach E. Jalowetz (M. österr. Vers. Brauer, Sonderabdr.) wird von der Probe-Flüssigkeit die Ablenkung  $\alpha$  (200 mm-Rohr) im Laurent'schen Apparate bestimmt. Sodann bringt man 75 cc der Flüssigkeit in ein langhalsiges 100 cc-Kölbchen, fügt 5 cc Salzsäure von der Dichte 1,188 hinzu und senkt das Kölbchen, in welchem sich ein Thermometer befindet, in ein auf 69 bis 71° erwärmtes Wasserbad. Unter öfterem Umschwenken bleibt das Kölbchen 10 Minuten in dem Wasserbade, dessen Temperatur derart zu reguliren ist, dass die Flüssigkeit in 4 bis 5 Minuten auf 69° angelangt ist und 5 Minuten constant bleibt. Nach der Inversion gibt man 1 g Spodiumpulver zu, kühlt rasch auf 20°, füllt auf 100 cc auf, mischt und filtrirt. Das blanke Filtrat wird bei 20° polarisirt und die gefundene Ablenkung mit  $\frac{4}{3}$ , bez. mit  $\frac{8}{3}$  multiplicirt, je nachdem die Beobachtung im 200 mm- oder im 100 mm-Rohre vorgenommen wurde.

Bezeichnet  $\alpha_1$  die Ablenkung im 200 mm-Rohre nach der Inversion, so ist der Saccharosegehalt S für 100 cc der untersuchten Lösung

$$S = \frac{\alpha - \alpha_1}{1,782} = \text{Gramme}$$

Der Divisor 1,782 entspricht der Summe der Ablenkungen vor und nach der Inversion ohne Rücksicht auf das Vorzeichen. Da 1 g Saccharose nach der Inversion 1,05 g Invertzucker ergibt, so ist dessen Ablenkung im 200 mm-Rohre

$$-0,43 \times 1,05 = -0,4515^\circ.$$

Die Ablenkung von 1 g Saccharose vor der Inversion ist  $1,33^\circ$ , somit tritt bei der Inversion eine Drehungsverminderung von  $1,782^\circ$  ein. Dividirt man die bei einer Flüssigkeit beobachtete Drehungsverminderung durch 1,782, so erhält man Gramme Saccharose für 100 cc der untersuchten Lösung.

Bei Verwendung dieser Methode für die Saccharosebestimmung in Würzen u. s. w. muss vorerst festgestellt werden, welchen Einfluss die Inversion auf die einzelnen Bestandtheile dieser Flüssigkeit ausübt oder mit anderen Worten, wie Maltose (Isomaltose), Dextrose, Dextrin bei der Inversion nach Clerget verändert wird und wie die Resultate der Clerget'schen Inversion mit der Methode nach Kjeldahl und der Reductionsmethode nach Meissl übereinstimmen. Z. B.

Maltose: 1. Eine Maltoselösung zeigte	
im 200 mm-Rohre . . . . .	$\alpha = 7,66^\circ$
Nach der Clerget'schen	
Inversion . . . . .	$\alpha \text{ Cl} = 7,65^\circ$
2. Vor der Inversion . . . . .	$\alpha = 7,21^\circ$
Nach der Inversion . . . . .	$\alpha \text{ Cl} = 7,21^\circ$

Eine Veränderung der Ablenkung durch die Inversion nach Clerget findet bei Maltoselösungen von geringerer und höherer Concentration als die angeführte nicht statt.

Dextrose: Vor der Inversion . . . . .	$\alpha = 1,30^\circ$
Nach der Inversion . . . . .	$\alpha \text{ Cl} = 1,29^\circ$
Dextrin: Vor der Inversion . . . . .	$\alpha = 6,48^\circ$
Nach der Inversion . . . . .	$\alpha \text{ Cl} = 6,49^\circ$
Saccharose: 1. Vor der Inversion . . . . .	$\alpha = + 1,283^\circ$
Nach der Inversion . . . . .	$\alpha \text{ Cl} = - 0,35^\circ$
Saccharose berechnet aus der directen Ablenkung . . . . .	$= 0,96 \text{ g}$
Saccharose berechnet aus der Ablenk. u. Inversion . . . . .	$= 0,92 \text{ g}$

Verf. gelangt zu folgenden Schlüssen:

Die Meissl'sche Inversionsmethode zur Saccharosebestimmung in Malzwürzen und kalten Malzauszügen kann nicht angewendet werden, da bei Einhaltung des von Meissl vorgeschriebenen Verhältnisses von Saccharose und Salzsäure die sich ergebenden Werthe für Saccharose zu klein sind. Bei Einhaltung des von J. Jais angegebenen Mengenverhältnisses von Extract und Salzsäure sind die Werthe für Saccharose erheblich grösser, als die wirklich vorhandene Menge beträgt. Die Kupferzunahme nach der Inversion der Würze oder eines wässrigen Auszuges ist eine Function der verwendeten Salzsäuremenge, und zwar ist die Kupferzunahme hervorgerufen einerseits durch die Inversion der Saccharose, anderer-

seits durch die Bildung einer reducirenden Substanz bei der Inversion. Diese Thatsache haben auch Ehrlich und Prior festgestellt. Bei alkoholischen Extracten kann die Meissl'sche Inversion zur Saccharosebestimmung ohne Weiteres angewendet werden, jedoch darf auch hier der Salzsäureüberschuss nicht zu gross sein.

Die modificirte Clerget'sche Inversionsmethode gibt bei sorgfältiger Ausführung und genauer Einhaltung aller Versuchsbedingungen bei Würzen, wässerigen Malzauszügen und alkoholischen Extracten richtige Werthe für den Saccharosegehalt; derselbe stimmt bei den genannten drei Producten eines und desselben Malzes überein, während dies bei der Untersuchung mit Hilfe der Meissl'schen oder dieser von Jais abgeänderten Methode nicht der Fall ist, und zwar ist der Saccharosegehalt eines Malzes, aus dessen Würze bestimmt, um die Hälfte grösser als der aus dem alkoholischen Extracte. Am sichersten wird der Saccharosegehalt eines Malzes ermittelt in einem wässerigen Auszuge (mit einstündiger Digestionsdauer) von 50 g Malz mit 400 cc Wasser nach der modificirten Clerget'schen Methode, da die Bereitung des alkoholischen Extractes zu umständlich ist. Der Saccharosegehalt der Malze ist verschieden, je nach der Gerstenart, der Tennen- und der Dararbeit. Bei Malzen aus mährischer Gerste konnte festgestellt werden, dass der Saccharosegehalt mit steigender Darretemperatur zunimmt, und zwar beträgt er bei Pilsener Malzen rund 3,5 Proc. und bei bayrischen Malzen 4,0 Proc. und darüber.

Mährische Gerste vermälzte sich diesen Winter gut, wie E. Wachsmann (Z. Bierbr. 1895, 159) angibt. In Haniowitz gelangt die Gerste in den Weichstock, wo selbe bei einer Wassertemperatur von 10° 85 bis 90 Stunden weicht, und ist in dieser Zeit vollkommen quellreif. Der Nasshaufen wird 16 bis 18 cm hoch gelegt und alle 12 Stunden gewiddert. Am 4. Tage fängt die Gerste zu spitzen an, wird dünner gelegt und sodann als Junghaufen alle 6 bis 8 Stunden nach Schweiss gewiddert. Vor dem ersten Greifen wird, wenn nöthig, nachgespritzt. Der Althaufen bleibt 24 Stunden ungewiddert liegen. Das fertige Grünmalz hat gesunden Geruch, ist schimmelfrei und bleiben höchstens 2 Proc. der Körner zurück. Am 10. Tag ist das Malz vollkommen gelöst und gelangt sodann auf die Darre. Aufgetragen wird: a) Pilsener Malz 18 cm hoch, gedarrt bei 62°, in der Luft gemessen. Gewendet wird auf der unteren Horde stünd-

lich, auf der oberen in je 2 Stunden. Von der oberen Horde kommt das Malz vollkommen trocken auf die untere; b) Münchener Malz wird 26 cm hoch aufgetragen, gedarrt bei 81°, in der Luft gemessen = 100° im Malze. Hier kommt das Malz mit einem Feuchtigkeitsgehalte von 13 Proc. auf die untere Horde. Das Malz ist sehr mürbe, von gefälligem Äussern und hat angenehmen Geruch. Nach den gemäss den Wiener Vereinbarungen vorgenommenen Analysen erzielte Verf. folgende Resultate nach 14 tägiger Ablagerung des Malzes:

Pilsener Malz:	
Wassergehalt . . . . .	4,9
Trockensubstanz . . . . .	95,1
Extract im Malz . . . . .	73,64
- in der Trockensubstanz . . . . .	77,43
Maltose - - - - -	55,35
Nichtmaltose . . . . .	22,08
Maltose zu Nichtmaltose . . . . .	1:0,39
Verzuckerungszeit . . . . .	15'
Bruch der Würze . . . . .	schön
Geruch - - - - -	roh
Filtration der Würze . . . . .	sehr rasch
Beschaffenheit der Würze . . . . .	feurig
Farbengrad . . . . .	0,2

Unter 100 Körnern sind:

	Proc.
weiss, mehlig . . . . .	98
hart . . . . .	1
halbhart . . . . .	1

Der Blattkeim ist entwickelt bis:

$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{5}{6}$
6	24	52	18

Münchener Malz:	
Wassergehalt . . . . .	3,2
Trockensubstanz . . . . .	96,8
Extract im Malz . . . . .	73,07
- in der Trockensubstanz . . . . .	75,49
Maltose - - - - -	50,81
Nichtmaltose . . . . .	24,68
Maltose zu Nichtmaltose . . . . .	1:0,48
Verzuckerungszeit . . . . .	30'
Bruch der Würze . . . . .	schön
Geruch - - - - -	hoch aromatisch
Filtration der Würze . . . . .	sehr rasch
Beschaffenheit der Würze . . . . .	sehr feurig
Farbengrad . . . . .	1,8

Unter 100 Körnern sind:

	Proc.
weiss, mehlig (schwach gelbstichig) . . . . .	91
gelbstichig . . . . .	4
halbhart . . . . .	2
hart . . . . .	2
glasig . . . . .	1

Der Blattkeim ist entwickelt bis:

$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{5}{6}$
2	36	48	14

Stärkebestimmung in Biertrebern nach dem Märcker'schen Verfahren gibt nach C. Amthor (Z. Nahrung. 1894, Sonderabdr.) zu hohe Zahlen (vgl. d. Z. 1891, 537). Die Treber wurden im Dampftopf aufgeschlossen. Ein Theil des verzuckerten Filtrats wurde zur Dextrosebestimmung durch

Reduction verwendet, während ein anderer Theil neutralisirt und mit Hefe unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln zur Verhütung von Alkoholverlusten vergohren wurde. Aus dem Alkohol wurde nach dem Pasteur'schen Verhältniss 105,36 Glycose = 51,11 Alkohol die Dextrose und aus dieser die Stärke (Factor 0,9) berechnet. Im Durchschnitt fand er in frischen Biertrebern nach der Reduction 3,942 Proc. nach der Gährung 1,101 Proc. Stärke, im letzteren Fall also nicht ganz  $\frac{1}{3}$ , während die nach der ersten Probe erhaltenen Werthe zum grössten Theile auf die Spaltungsproducte des Gummis zurückzuführen sind.

Versuche über Bestimmung von Rohrzucker in Würzen ergaben: 1. Kocht man zur Maltosebestimmung die Flüssigkeit 2 Minuten, so fallen die Resultate niedriger aus, wie beim vier Minuten langen Kochen. Es liegt schon darin ein Fehler der Jais'schen Methode. Denn er kocht vor dem Invertiren zur Maltosebestimmung 4, nach dem Invertiren zur Bestimmung von Maltose + Invertzucker bloß 2 Minuten. Die Reductionstabellen für Maltose beziehen sich aber auf eine Kochdauer von 4 Minuten. 2. Der Umstand, dass im Jungbier und sogar im fertigen Lagerbier nach der Methode von Jais noch Rohrzucker gefunden wird, beweist, dass dieselbe fehlerhafte Resultate gibt, indem die Salzsäure die Reduktionskraft von Würzebestandtheilen, die nicht Rohrzucker sind, erhöht. Rohrzucker ist aber jedenfalls in Jung- und Lagerbier schon vergohren oder wenigstens, wenn noch Spuren vorhanden, sind dieselben durch die Hefe invertirt und entgehen der Bestimmung. 3. Dass die verdünnte Salzsäure Würzebestandtheile angreift, die nicht Rohrzucker sind, beweist der Versuch mit Würze I. Durch Behandeln mit frisch hergestelltem kräftigen Hefeinvertin wurden in 100 cc 0,4598 Rohrzucker, durch Invertiren nach Jais 0,7334 Rohrzucker gefunden. Aus diesen Gründen hält Amthor die Methode, nach welcher der Rohrzucker in Würzen durch Inversion mittels Salzsäure bestimmt wird, für ungeeignet.

Stickstoffhaltige Bestandtheile in Würze und Bier bespricht C. Amthor (Forsch. u. Lebensm. Heft 6, Sonderabdr.). Destillirt man Bier und Bierwürze mit gebrannter Magnesia, so erhält man ein Destillat, in welchem durch Nessler's Reagens stets Ammoniak nachweisbar ist. Er konnte in 20 verschiedenen Bieren im Liter 0,0053 bis 0,0413 Ammoniak nachweisen. Erheblich mehr Ammoniak enthält die Bierwürze:

im Liter 0,0512 bis 0,0640. Während der Gährung verschwindet der grösste Theil desselben sehr rasch, wie folgende Versuche beweisen.

Würze vom 5. April 1889	im Lit. $\text{NH}_3$ 0,0540
- nach Hefezugabe	- - - 0,0334
am 8. April 1889	- - - 0,0082
- 12. - - -	- - - 0,0613
Würze vom 16. Mai 1889	- - - 0,0512
- 19. - - -	- - - 0,0199
- 22. - - -	- - - 0,0176
Hauptgährung beendet	- - - 0,0111
27. Mai 1889	- - -
Bier vom 1. Juli 1889	- - -

In der Gerste und im Malz muss Nuclein vorhanden sein. Amthor behandelte fein geschrotene Gerste mit  $\frac{1}{2}$  proc. Natronlauge und filtrirte schnell in verdünnte Salzsäure. Den flockigen Niederschlag wusch er mit verdünnter Salzsäure, hierauf mit destillirtem Wasser, trocknete erst über Schwefelsäure, dann bei 100°. Phosphorgehalt 0,53 Proc. Biertreber reagieren sauer. Wäscht man dieselben mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction und erhitzt mit Wasser im Dampfkochtopf unter einem Druck von 3 Atm., so erhält man wieder eine stark saure Flüssigkeit. Beim Waschen des Filtrats entsteht eine saure oder neutrale, nicht alkalische Asche, die reich an Phosphorsäure ist. Zweifellos ist diese saure Reaction wenigstens theilweise auf die aus dem Nuclein abgespaltene Phosphorsäure zurückzuführen, die auch in geringer Menge in der mit den Trebern gekochten Würze vorhanden sein muss und zwar im freien Zustand oder als saures Phosphat, welches letztere von Prior nachgewiesen wurde. Nach Kossel wird aus dem Nuclein durch Erhitzen mit Wasser ausserdem Hypoxanthin abgespalten, dessen Anwesenheit in der Würze sich so ebenfalls leicht erklärt.

Vergleichende Untersuchungen an vier untergährigen Arten von Bierhefe von H. Will (Z. ges. Brauw. 1894, \*51) führten zu folgenden Schlüssen:

1. Zwei der untersuchten untergährigen Bierhefen (Stamm 7 und 6) lassen sich in Reinculturen nach charakteristischen Zellformen schon durch das mikroskopische Bild der Bodensatzhefe unterscheiden. 2. Ebenso geben bei Stamm 7 die Wachstumserscheinungen der Bodensatzhefe, der reinen Alkoholgährungsform, auf festem Nährboden (10 proc. Würzegeleatine) schon in den ersten Entwicklungsstadien der Colonien ein diagnostisches Merkmal. — 3. Wie bei den übrigen bis jetzt in dieser Richtung untersuchten Hefenarten geben die drei Cardinalpunkte der Temperatur, insbesondere das



Maximum und Minimum, für die Sporenbildung ein sehr gutes Unterscheidungsmerkmal für die untersuchten untergährigen Bierhefen ab. — 4. Den Beginn der Kahlhautbildung bezeichnet das Auftreten kleiner ovaler Zellen von 6 bis 7  $\mu$  Durchmesser (erste Generation der echten Hautzellen). Dieselben sprossen aus den von den Kräusenausscheidungen zurückgehaltenen oder längs des Flüssigkeitsrandes abgesetzten grösseren Zellen und deren Tochtergenerationen hervor, welche noch der Bodensatzhefe gleichen. Sie entstehen gleichzeitig in grösserer Anzahl an den bezeichneten Zellen. — 5. Die Neigung der vier Hefenarten zur Kahlhautbildung ist eine verschiedene. Am geringsten ist dieselbe bei Stamm 93; Stamm 7 dagegen geht leicht und sehr rasch in die Kahlhautgeneration über. Möglicherweise besteht ein gewisser Zusammenhang zwischen dieser Eigenschaft und dem „Vergährungsgrad“ dieser Hefen. — 6. Die von den Kräusenausscheidungen zurückgehaltenen sowie am Rand der Nährflüssigkeit abgesetzten Zellen und deren Tochtergenerationen gehen früher oder später unter starker Verdickung der Membran sowie Aufspeicherung von Reservestoffen in eine Dauerform über. — 7. Diese Dauerform entsteht in sehr ausgedehntem Maasse bei Stamm 93, in geringer Zahl bei Stamm 7. — 8. Früher oder später entwickeln sich bei den untersuchten Bierhefen aus den Dauerzellen typische gegliederte Mycelien (zweite Generation der Kahlhautzellen), wobei einzelne Zellen eine sehr starke Streckung (bis 150  $\mu$ ) aufweisen. In den Zellen findet nicht selten nachträglich die Bildung von breiten Querwänden statt. Bei Stamm 7 ist diese zweite Generation der Kahlhautzellen im Hefering von Würzelculturen nur in geringem Umfang entwickelt, zuweilen fehlt sie fast vollständig. Es ist hierdurch ein sehr charakteristischer Unterschied gegenüber gleichalterigen und unter denselben Bedingungen gehaltenen Culturen von Stamm 93, 2 und 6 gegeben. — 9. Eine Unterscheidung der untersuchten untergährigen Bierhefen nach der Form der Kahlhautzellen ist unmöglich, nachdem ähnliche Zellformen sich bei den vier Arten wiederholen und für die einzelnen Arten charakteristische Zellformen fehlen.

Weinanalysen. C. Amthor (Forsch. u. Lebensm.; Sonderabdr.) untersuchte unzweifelhaft reine Naturweine:

Weisswein aus dem Weilerthal (Elsass),  
Jahrgang 1888.

Die Trauben hatten durch Sauerwurm und Peronospora gelitten.

	Trimbach		St. Moritz	
	1	2	1	2
Extract	1,6132	1,5902	1,3432	1,3806
Alkohol, Vol.-Proc.	4,34	4,12	4,34	3,76
- Gew.-Proc.	3,47	3,29	3,47	3,00
Säure	0,6240	0,5662	0,4035	0,3810
Asche	0,2232	0,2352	0,2072	0,2312
Phosphorsäure	0,0357	0,0365	—	0,0263
Polarisation	+ 0	+ 0	+ 0	+ 0

Diese Weine, vorzüglich die beiden letzteren, würden gewiss von den meisten Fachgenossen ohne Weiteres als Tresterweine beanstandet werden, was sie aber nicht sind.

Weissweine aus der Colmarer Gegend (Oberelsass),  
Jahrgang 1892.

	Gemarkung Vöcklinshofen.			
	1	2	3	4
Extract	1,6886	1,6958	1,6110	1,7046
Alkohol, Vol.-Proc.	9,04	7,92	7,57	8,10
- Gew.-Proc.	7,27	6,36	6,07	6,50
Säure	0,5962	0,6300	0,6975	0,5775
Asche	0,1380	0,1314	0,1240	0,1246
Zucker	unter 0,1	unter 0,1	unter 0,1	unter 0,1
Polarisation	+ 0	+ 0	+ 0	+ 0

	Gemarkung Pfaffenheim.		
	1	2	3
Extract	1,4926	1,7008	1,6286
Alkohol, Vol.-Proc.	9,37	9,62	10,56
- Gew.-Proc.	7,53	7,73	8,50
Säure	0,5400	0,6075	0,6226
Asche	0,1746	0,1324	0,1276
Zucker	unter 0,1	unter 0,1	unter 0,1
Polarisation	+ 0	+ 0	

Diese sämtlichen Weine wären wegen des niedrigen Aschengehalts als übermässig gallisirt (entgegen der Verordnung des Bundesraths, welche wenigstens 0,14 Asche verlangt) zu bezeichnen. Nur No. 1 von Pfaffenheim würde das Prädikat: Tresterwein erhalten (vgl. Z. 1893, 473).

Schwefligsäure im Wein. Umfassende Versuche von F. Schaffer und A. Bertschinger (Schweiz. Wochenschr. 1894, Sonderabdr.) führen zu folgenden Schlüssen:

1. Bei der Untersuchung der Weissweine sind die freie und die gebundene  $\text{SO}_2$  stets besonders zu bestimmen (Methode von Ripper (d. Z. 1893 210)).

2. Für die Beurtheilung geschwefelter Weine hinsichtlich ihrer etw. Gesundheitsschädlichkeit fällt vor allem die freie  $\text{SO}_2$  in Betracht.

3. Der Gehalt des Weines an freier  $\text{SO}_2$  darf 20 mg im Liter nicht übersteigen.

4. Es ist ein Gesamtgehalt an  $\text{SO}_2$  (freier und Aldehyd- $\text{SO}_2$ ) von höchstens 200 mg pro Liter gestattet.

5. Diese Grenzzahlen gelten auch für Obstwein, Weinmost und sog. Sauter.

6. Medicinalweine dürfen nicht mehr als 20 mg gesammte  $\text{SO}_2$  im Liter enthalten. (Dieselbe ist hier gewichtsanalytisch zu bestimmen.)

Schwefligsäure im Wein bespricht B. Haas (Z. Nahrung. 1895, 38). Nach dem Gutachten der medicinischen Facultät

der k. k. Universität in Wien soll ein Wein nicht mehr als 8 mg, nach einer Verordnung der königl. serbischen Regierung nicht mehr als 20 mg, nach einem Gutachten des königl. ungarischen Landes-Sanitätsrathes höchstens 30 mg, und nach dem Beschlusse der bayrischen Vertreter der angewandten Chemie nicht mehr als 80 mg schweflige Säure im Liter enthalten. Haas empfiehlt, dass der zulässige Maximalgehalt des Weines an freier, schwefliger Säure auf 8 bis 10 mg im Liter festgesetzt wird. Medicinalweine dürfen jedoch keine freie schweflige Säure enthalten. Zur Feststellung des Maximalgehaltes an aldehydschwefliger Säure sind noch weitere Versuche nöthig.

Glyceringehalt der Weine untersucht eingehend P. Kulisch (Forsch. u. Lebensm.; Sonderabdr.). Hier können nur die Schlussergebnisse angeführt werden.

Selbst wenn man alle diejenigen Beobachtungen über den Glyceringehalt der Weine ausscheidet, welche nur irgend wie anfechtbar sind, so muss man doch unbedingt zu dem Schlusse kommen, dass man nicht mehr ohne Weiteres berechtigt ist, auf einen Zusatz von Alkohol zu schliessen, wenn ein Wein weniger als 7 Th. Glycerin auf 100 Th. Alkohol enthält. Man hat in so zahlreichen Fällen niedrigere Glyceringehalte beobachtet, wo ein Alkoholzusatz ausgeschlossen war, dass kein Sachverständiger mehr auf Grund mässiger Abweichungen von dem früher angenommenen Minimum einen Wein beanstanden kann, ohne sich mit den wissenschaftlich festgestellten Thatsachen in Widerspruch zu setzen.

Es liegt allerdings nahe, dass man auch hier, wie sonst bei der Weinbeurtheilung, eine bedingte Beanstandung aussprechen und den Nachweis fordern wird, dass bestimmte Ursachen die Erniedrigung des Glyceringehaltes zur Folge gehabt haben, oder dass in der betreffenden Gemarkung, Lage, Jahrgang u. s. w. Weine mit so niedrigem Glyceringehalt vorkommen. Dieses Verfahren ist, wie überhaupt bei der Beurtheilung der Weine, so ganz besonders im vorliegenden Falle mit streng wissenschaftlichen Grundsätzen nicht wohl vereinbar. Nur in den seltensten Fällen, wenn z. B. ein Gehalt an Essigsäure die Ursache war, ist es möglich, an dem fertigen Wein dieselbe zu erkennen. Den Einfluss, welchen die Art der Hefe gehabt haben kann, wird man kaum je nachträglich festzustellen in der Lage sein. Ganz unberechtigt wäre es auch, die Beanstandung für den Fall aufrecht zu erhalten, wo der Nachweis nicht erbracht werden kann, dass

in der betreffenden Gemarkung u. s. w. Weine mit so niedrigem Glyceringehalt vorkommen. Eine solche Forderung ist schon da höchst bedenklich, wo zwischen der Zusammensetzung des Weines und localen Ursachen ein Zusammenhang naheliegt, wie z. B. beim Aschengehalt; aber bezüglich des Glyceringehaltes, wo eine solche Beziehung sehr wenig wahrscheinlich ist, wo sicher nachgewiesen ist, dass Ursachen, die mit der Lage des Weinbergs gar nichts zu thun haben, wirksam gewesen sein können, würde es unbegründet sein, einen solchen Nachweis zu fordern und, wenn er nicht zu erbringen ist, den Wein zu beanstanden.

Abnorme Zusammensetzung der Weine kann man nur dann als auf gewisse Örtlichkeiten beschränkt ansehen, wenn zwischen dem Gehalt an einem bestimmten Körper und local begrenzten Verhältnissen ein Zusammenhang vorhanden und nachgewiesen ist. In allen anderen Fällen ist es nicht nur möglich, sondern sogar wahrscheinlich, dass dieselbe Abnormität auch an anderen Stellen wiederkehrt, da die Ursachen, welche die Abweichung bedingten, sehr wahrscheinlich auch noch anderwärts gegeben sind.

Man muss auf Grund der neueren Untersuchungen zugeben, dass selbst ein Gehalt von 6 Th. Glycerin auf 100 Th. Alkohol bei ganz reinen Weinen vorkommen kann, bei mit Reinhefen vergohrenen Weinen oder solchen, welche Essigsäure enthielten, sogar ein noch geringerer. Da nach dem neuen Weingesetz gestattet ist, Weinen, welche als deutsche in den Handel kommen, bis zu einem Volumproc. Alkohol zuzusetzen, muss obige Grenzzahl noch wenigstens um 0,5 erniedrigt werden. Weine mit 5,5 Th. Glycerin auf 100 Th. Alkohol sind danach kaum zu beanstanden. Vergleicht man mit dieser Zahl den durchschnittlichen Glyceringehalt der deutschen Weine, so ergibt sich, dass ein Alkoholzusatz von 2 Proc. in den seltensten Fällen nachweisbar sein wird, wenn es sich um ursprünglich glycerinreiche Weine handelt, noch nicht einmal ein solcher von mehr als 3 Proc. Erfolgte der Zusatz zu Weinen, die an sich schon arm an Glycerin waren, so ist die Möglichkeit, auch kleinere Mengen nachzuweisen, vielleicht vorhanden. Aber wer möchte auf einer Grundlage, die sich als unzuverlässig erwiesen hat, bestimmte Behauptungen aufstellen? Es mag ja zutreffen, dass bei Tresterweinen und ähnlichen zweifelhaften Producten der niedrige Glyceringehalt oft durch Alkoholzusatz veranlasst ist, aber der sichere Nachweis, dass dies der Fall, ist auf Grund der Analyse allein kaum je möglich.

Berücksichtigt man die grossen Fehler der Methode und die weitgehenden Schwankungen, welche beim Glyceringehalt der Naturweine beobachtet sind, so kann man sich jedenfalls dem Zugeständniss nicht entziehen, dass die Frage, ob einem Wein 1 Volumproc. Alkohol oder mehr zugesetzt ist, in den weitaus meisten Fällen auf Grund der chemischen Untersuchung nicht entschieden werden kann. Mehr als 2 Proc. Alkohol werden deutschen Weinen wohl überhaupt nur selten zugesetzt werden, da bekanntlich grössere Mengen geschmacklich zu sehr hervortreten, den Wein brandig machen. Überdies ist ja eine Erhöhung des Alkoholgehaltes bei den jetzigen Preisverhältnissen in dem Wein billiger durch Vergärung von Zucker als durch Zusatz von Feinsprit zu erzielen. Die auf ersterem Wege erzeugten Weine sind ausserdem geschmacklich besser, durch das bei der Gärung gebildete Glycerin wird auch der Extractgehalt erhöht, was gerade bei diesen zweifelhaften Producten oft sehr erwünscht ist. Es ist daher ziemlich unwahrscheinlich, dass die Weinpantcher den unerlaubten und kostspieligeren Zusatz fertigen Alkohols der erlaubten Zuckeringung, die ihnen so manche Vortheile bietet, vorziehen sollten, womit natürlich nicht bestritten werden soll, dass trotzdem hier und da ein Zusatz von Spirit vorkommt. Also gerade in denjenigen Fällen, welche nach Lage der Dinge bei unseren deutschen Weinen am häufigsten sind, nämlich wenn der Alkoholzusatz ein mässiger war, lässt uns die Methode fast vollständig im Stich. Der Nachweis eines grösseren Alkoholzusatzes, wie er bei vielen ausländischen Weinen üblich ist, hat für uns ein geringeres Interesse, da das Gesetz nur bezüglich der deutschen Weine Beschränkungen enthält.

Etwas günstiger liegen die Verhältnisse für den Nachweis eines Glycerinzusatzes. Die auffallend hohen Zahlen, welche bei den alten Weinen gefunden wurden, sind bei der Beurtheilung der kleinen Handelsweine nicht heranzuziehen, da diese wohl niemals so lange im Fasse gelagert werden, dass dadurch ein abnorm hoher Glyceringehalt bedingt sein könnte. Eventuell lässt sich durch Erhebungen in dieser Richtung leicht ermitteln, wie lange der Wein im Fasse lag. Da man ganz genau weiss, welche Ursachen den hohen Glyceringehalt alter Weine veranlassten, wird man auch bei Beurtheilung aller der Weine, bei welchen die Mitwirkung dieser Ursachen ausgeschlossen ist, sie nicht zu berücksichtigen brauchen.

Ebensowenig ist anzunehmen, dass die von Müller-Thurgau bei feinen Flaschen-

weinen beobachteten oberen hohen Zahlen für die Beurtheilung gewöhnlicher Weine in Betracht zu ziehen sind. Die letzteren zeigen fast durchweg einen niedrigen Glyceringehalt, kaum je mehr als 12 Th. Glycerin auf 100 Th. Alkohol; mehr als 14 Th. sind bisher bei ihnen niemals beobachtet worden. Man kann also an dieser früheren oberen Grenze mit der Einschränkung festhalten, dass diese Zahl nur für gewöhnliche Weine gilt. Theoretisch ist zwar eine solche Unterscheidung anscheinend nicht leicht durchzuführen, vom praktischen Standpunkte bietet sie aber keine Schwierigkeiten, da die hier in Betracht kommenden feinen Qualitätsweine über dem Verdacht einer Fälschung so hoch erhaben sind, dass sie kaum je einem Chemiker zur Beurtheilung unter die Hände kommen werden. Sollte das aber doch der Fall sein, wird unschwer festgestellt werden können, ob der Wein in die Kategorie der feinen Flaschenweine zu zählen ist.

Erfolgte der Zusatz von Glycerin bei Weinen, die an sich arm an diesem Körper waren, so wird selbst ein Zusatz von mehr als 0,5 Proc. nicht zu erkennen sein, unter Umständen sogar bezüglich noch grösserer Mengen der Nachweis schwer erbracht werden können. Die kleineren Glycerinzusätze, die bei extractarmen Weinen versucht werden könnten, um diese den gesetzlichen Anforderungen anzupassen, wozu unter Umständen wenige Gramme auf's Liter genügen, dürften sich immer dem Nachweis entziehen. Gerade in diesem Punkte ist auf sonstiges Beweismaterial viel mehr Gewicht zu legen als auf die chemische Analyse.

Zur Kenntniss des Heidelbeerfarbstoffes. R. Heise (Arb. a. d. Gesundh. 9, 478) hat aus dem Saft der Heidelbeeren zwei Farbstoffe zu isoliren vermocht, von denen der eine beim Kochen mit verdünnten Säuren theilweise in den anderen unter Zuckerbildung übergeführt werden kann. Die schon früher in dieser Richtung von Andrée ausgeführten Versuche, welche auch auf die Untersuchung des im Rothwein enthaltenen Farbstoffes ausgedehnt wurden, hatten keinen einheitlichen Körper ergeben.

Zur Gewinnung des Farbstoffes wurde der zerstampfte Heidelbeerbrei mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, nach fünftägigem Stehen abgepresst und die Extraction noch dreimal wiederholt. Die Filtrate wurden bis zur fast völligen Entfärbung mit Bleiessig versetzt, der trockne Niederschlag fein gepulvert und zur Entfernung von organischen Säuren und von Zucker mit Wasser häufig

digerirt. Zur Gewinnung des rohen bleifreien Farbstoffes wurde der trockne Niederschlag mit salzsäurehaltigem Äther übergossen, mehrfach mit Äther durchgeschüttelt und dann getrocknet. Der Farbstoff wurde jetzt durch wiederholtes Ausziehen des Niederschlages mit Methylalkohol in Lösung gebracht, filtrirt und durch Äther wieder gefällt. In trockenem Zustande bildet derselbe ein leichtes, carmoisinrothes Pulver, welches jedoch noch kein einheitliches Product ist. Die Trennung gelang durch Behandlung mit angesäuertem Wasser, in welchem der im Folgenden mit B bezeichnete Farbstoff löslich, der mit A bezeichnete dagegen unlöslich ist.

Zur Trennung wurde das Rohproduct in schwach salzsäurehaltiges Wasser gegossen, erwärmt, einige Zeit sich selbst überlassen und dann filtrirt. Der in Lösung gegangene Farbstoff B wurde nun wie oben mit Bleiacetat gefällt, mit salzsäurehaltigem Äther zersetzt, in Methylalkohol gelöst und der reine Farbstoff durch Äther gefällt. Derselbe ist in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht löslich, die neutralen Lösungen sind schwach roth-violett, die sauren Lösungen intensiv roth. Die neutrale wässrige Lösung gibt mit vielen Metallsalzen gefärbte Niederschläge, doch wird die Reaction durch Concentration, Temperatur und Beleuchtung merklich beeinflusst. Auch durch Leimlösung wird eine faserige, in Essigsäure leicht lösliche Fällung erhalten, auf thierischer Haut wird der Farbstoff blau niedergeschlagen. Durch Erwärmen mit Salzsäure wird neben Zucker der Farbstoff A erhalten. Aus Fehling'scher Lösung wird Kupferoxydul abgeschieden. Die Moleculargrösse ergibt sich aus der Blei- und Cadmiumverbindung zu  $C_{20}H_{24}O_{12}$ .

Die einfachste Formel für den in angesäuertem Wasser unlöslichen Farbstoff A ist  $C_2H_2O_1$ , doch kommt demselben nach seiner Entstehung aus B und nach seiner Verbindung mit Blei die mit 7 multiplicirte Formel  $C_{14}H_{14}O_7$  zu. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure wird er fast vollständig verbrannt, dagegen wird die alkalische Lösung schon durch Hinzutritt der Luft zu einer röthlich braunen Flüssigkeit oxydirt. Durch Säuren werden braune, in kaltem Wasser und Alkohol unlösliche Flocken gefällt. Durch vorsichtiges Erhitzen derselben mit Kaliumhydrat wurde eine braune Schmelze erhalten, welche in ihren Reactionen mit der Protocatechusäure übereinstimmt. Die Analyse der braunen Flocken ergab die Formel  $C_{14}H_{12}O_7$ . In seinen Reactionen stimmt das Oxydationsproduct mit den als „Phlobaphene“ bekannten röthlich braunen Farbstoffen, welche

in den Rinden der Bäume und Sträucher vorkommen, überein.

Eine Vergleichung der beschriebenen Farbstoffe mit dem aus dem Rothweine isolirten Farbstoff wurde bislang noch nicht vorgenommen.

### Nahrungs- und Genussmittel.

Conservierungsmasse für Nahrungsmittel von H. Paulsen (D.R.P. No. 78 893) besteht aus Gelose, die mit Glycerin, u. U. noch mit anderen Fäulniss hemmenden Substanzen eingekocht wird.

Zur mikroskopischen Mehluuntersuchung werden nach E. Vinassa (Z. Nahrung. 1895, 53) 2 g der Probe mit 5 cc conc. Salzsäure in einer Porzellanschale zu einem Brei fein zerrieben, so dass keine Klümpchen entstehen, und langsam 100 cc Wasser unter beständigem Umrühren zugefügt, das Pistill sorgfältig mittels Spritzflasche gereinigt und 10 Minuten kochen gelassen. Nach dem Erkalten wird der Schaleninhalt in hohe Cylinder gespült und absetzen gelassen oder geschleudert. Hierauf wird die fast klare Flüssigkeit sorgfältigst abgegossen, der Rückstand genau neutralisirt, ein etwaiger Alkaliüberschuss mit etwas Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Da die Salzsäure die spätere Färbung verhindert, thut man gut, einen kleinen Alkaliüberschuss zuzusetzen und ihn mit Essigsäure zu neutralisiren. Hierauf füllt man den Cylinder mit einer verdünnten, zur Handwärme erwärmten Lösung von Solidgrün in destillirtem Wasser etwa  $\frac{1}{2}$  bis 1 Proc. zu und schleudert wieder, giesst ab und spült den Rückstand auf ein Filter. Den Filtrückstand übergiesst man auf dem Filter mit einer verdünnten warmen Lösung (1 proc.) von Deltapurpurin und wäscht leicht mit destillirtem Wasser aus. Der Rückstand wird endlich in einem Achatmörser fein zerrieben und gut gemischt. Unter dem Mikroskop betrachtet finden sich nun alle verholzten oder verdickten Zellwände grün gefärbt, während die Stärkezellhäute roth erscheinen.

Brotgährung. A. Wolfen (Arch. Hyg. 21, 268) findet in 1 g Sauerteig 78 Millionen Hefezellen. Er beschreibt eingehend die in Frage kommenden Spaltpilze und zeigt, dass man drei verschiedene Arten von Teiggährung unterscheiden müsse: 1. Die reine Hefegährung, wie sie bei der Weissbrotbereitung aus Mehl und Presshefe fast in voller Reinheit durchgeführt wird. 2. Die

reine Spaltpilzgährung durch *Bacillus levans*, wie sie in den Gegenden üblich ist, wo noch Mehl und Wasser allein der Gährung überlassen werden (Schrotbrotbereitung in vielen Theilen Norddeutschlands) und 3. die combinirte Gährung durch *Saccharomyces minor* und *Bacillus levans*, wie sie bei der üblichen Schwarzbrotbereitung mit Sauerteig eingeleitet wird. Ob hierbei die Lockerung des Teiges mehr durch die Hefe oder mehr durch *Bacillus levans* bedingt wird, ist noch unentschieden.

Mais, ein Verfälschungsmittel des Hafermehls. Bei der mikroskopischen Untersuchung des Hafermehls fand J. White (Anal. 1895, 30) körnige Bestandtheile von anderer Beschaffenheit wie die des Hafermehls, deren nähere Prüfung zeigte, dass sie von Mais herrührten. Zum Nachweise desselben in Hafermehl wird eine kleine Probe des gut gemischten Mehles mit etwas Wasser verrieben, eine kleine Menge auf einen Objectträger gebracht und im polarisirten Lichte untersucht. Das von den Hafermehltheilchen herrührende Kreuz ist kleiner und nicht so gut charakterisirt, wie das von dem Mais herrührende, und es ist auch einem weniger Geübten bald möglich, zwischen beiden mit Sicherheit zu unterscheiden.

Suppenconserven untersuchte die Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel des österr. Apothekervereins (Sonderabdr.):

	I	II	III	IV	V
Asche	1,32	—	—	—	9,48
Fett	6,9	17,19	22,02	22,05	27,9
Ranziditäts- grad des Fettes	—	4,6°	5°	5,9°	3,76°
N-Substanz	13,12	18,4	17,31	15,5	15,89
Mikroskopisch. Befund	—	Erbsen und Paprika		Degl. viel Schalen- theile	Erbsen und Fleisch

I Suppen-Conserven von Kronberger in Budapest. — II und III von Eisler & Cie. — IV von der I. Wiener Braunmehl-Conserven-Fabrik. — V Erbswurst von R. Wagner & Cie.

Somatose aus Fleisch, hergestellt von Friedr. Bayer & Cie. in Elberfeld, enthält die Eiweissstoffe in löslicher Form, und zwar hauptsächlich als Albumose. Dieselbe besitzt folgende Zusammensetzung:

Wasser	15,25 Proc.	
Asche	4,2	(mit 0,096 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
Gesammt-N-Substanz	77,15	bestehend aus:
Albumose	73,85	
Pepton	2,76	

Die Bestimmung der beiden letztgenannten Stoffe geschah durch Fällung mit Phosphorwolframsäure und Ammonsulfat. Danach ist in der Somatose der gewünschte Zweck, ein möglichst albumosereiches Präparat darzustellen, erreicht. Dieselbe stellt demnach ein leicht lösliches, stickstoffhaltiges Nährmittel vor, in welchem kein ursprüngliches Eiweiss mehr vorhanden ist.

Die Bestimmung von Holzfaser in Futtermitteln führt A. P. Aitken (Anal. 1895, 35) in der Weise aus, dass er die Extraction mit Säuren und Alkalien in Bechergläsern, welche mit Uhrgläsern bedeckt werden, vornimmt; doch erhitzt er nicht über freier Flamme, sondern mittels eines sich selbst regulirenden Dampfbades. Die Extraction erfordert zwar ein wenig mehr Zeit, bedarf aber keiner Überwachung, da weder ein Schäumen stattfindet, noch der Concentrationsgrad der Flüssigkeit durch Verdunsten wesentlich geändert werden kann.

Pfefferuntersuchung. W. Busse (Mitth. Gesundheitsamt 9, 505) zeigt, dass die meisten bisher für die Werthbestimmung des Pfeffers vorgeschlagenen analytischen Methoden belanglos sind, da die dabei berücksichtigten Stoffe: Wasser und ätherisches Öl, Mineralbestandtheile, Alkalien und Phosphorsäure, alkohollösliche Extractivstoffe, dem Samen und der Fruchtschale gemeinsam sind; auch der Werth der Cellulose- und Dextrosebestimmung muss in Frage gestellt werden. Dagegen finden sich braune Pigmentkörper nur in den Pfefferschalen, so dass die quantitative Bestimmung dieser für die Güte des Pfeffers maassgebend ist. Zur Isolirung dieser erwiesen sich die Bleiverbindungen als sehr verwerthbar. Folgendes Verfahren hat sich bewährt:

5 g des gesiebten und getrockneten Pfeffers werden mit kochendem, absolutem Alkohol behandelt, der Rückstand im Trockenschrank von Alkohol befreit, dann in einer Porzellanschale mit wenig Wasser verrieben und mit 50 bis 60 cc kochenden Wassers in einen Kolben gespült. Hierzu werden 25 cc einer 10 proc. Natronlauge gegeben und das Ganze unter häufigem Umschütteln 5 Stunden lang im Wasserbade erwärmt. Darauf wird die Flüssigkeit mit concentrirter Essigsäure bis zur nur noch schwach alkalischen Reaction versetzt und mit Wasser bis auf 250 cc verdünnt und kräftig geschüttelt. Nach 12 Stunden filtrirt man mittels Saugpumpe. 50 cc des Filtrates werden mit concentrirter Essigsäure bis zur sauren Reaction und mit 20 cc einer 10 proc. schwach

essigsäuren Lösung von Bleiacetat versetzt. Man mischt durch vorsichtiges Umschwenken, verdünnt mit Wasser bis auf 100 cc und schüttelt stark. 10 cc des Filtrates werden mit etwa 5 cc Schwefelsäure (1:3) und 30 cc Alkohol versetzt, der Niederschlag nach einiger Zeit auf ein Filter gebracht, mit Alkohol gewaschen und das Bleisulfat in bekannter Weise gegläht und gewogen. Durch einfache Rechnung kann man dann die Menge des im ersten Bleiniederschlage vorhandenen Bleies berechnen. Diejenige Menge metallisches Blei (in g), welche durch die im Auszuge von 1 g trockenem Pfeffer enthaltenen bleifällenden Stoffe gebunden wird, kann als „Bleizahl“ bezeichnet werden. Erhalten wurde:

	Bleizahl	
Weisser Pfeffer	0,006 bis	0,027
Schwarzer Pfeffer	0,054	0,075
Schalen	0,129	0,157
Pfefferbruch	0,109	0,122

Dieses Verfahren bietet neben der Aschen- und Sandbestimmung sowie der mikroskopischen Prüfung ein wesentliches Hilfsmittel zur Werthbestimmung des Pfeffers, da sich durch die Bestimmung der in der Fruchtschale desselben enthaltenen bleibenden Körper Beimischungen von Schalen und schalenhaltigen Abfällen im Pfefferpulvernachweisen lassen.

Nachweis des Abrastols in Nahrungsmitteln. Nach M. Bellier (Mon. sc. 639, 191) beruht das zum Nachweis des Abrastols im Weine von M. Sanglé-Ferrière vorgeschlagene Verfahren auf der Zersetzung des Abrastols (des Calciumsalzes der  $\beta$ -Naphtholsulfosäure) durch Säuren in der Hitze, Lösen des regenerirten  $\beta$ -Naphthols in Benzol, Verdunsten des letzteren bei gewöhnlicher Temperatur und Lösen des Rückstandes in Chloroform. Kocht man diese Lösung 1 oder 2 Minuten mit wenig Potasche, so erhält man eine der Menge des im Wein enthaltenen Abrastols entsprechende blaue Färbung. Diese Reaction ist jedoch zeitraubend und wenig empfindlich. Die von M. Briand vorgeschlagene Methode beruht auf der Zerstörung des Weinfarbstoffes durch Bleisuperoxyd und Schwefelsäure und Bildung eines neuen, in Chloroform löslichen, gelben Farbstoffes, welcher nach dem Verdunsten des Chloroforms mit concentrirter Schwefelsäure eine grüne Farbe annimmt. Diese Methode ist bei weitem empfindlicher und gestattet noch den Nachweis von 0,01 g im Liter. Nach Bellier werden dagegen 50 cc Wein mit einigen Tropfen Ammoniak alkalisch gemacht und die Flüssigkeit mit 10 cc Amylalkohol kurze

Zeit schwach durchgeschüttelt. Nach einiger Zeit hebt man die amylalkoholische Lösung ab, filtrirt dieselbe, falls sie nicht klar ist, und vertreibt das Lösungsmittel auf dem Wasserbade. Den aus Abrastol und anderen Beimengungen bestehenden Rückstand übergießt man mit 2 cc verdünnter Salpetersäure (1:1), verdunstet auf dem Wasserbade bis auf etwa die halbe Flüssigkeitsmenge und spült mit wenig Wasser in ein Becherglas. Zur Reduction gibt man 0,2 g Eisensulfat und nach völliger Lösung desselben tropfenweise einen Überschuss von Ammoniak, 5 cc Alkohol und einige Tropfen Schwefelsäure bis zur Lösung des Niederschlages hinzu. Reiner Wein gibt eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit; enthält er aber auch nur 0,01 g Abrastol im Liter, so erhält man eine rothe Färbung. Der beim Zufügen von Ammoniak erhaltene Niederschlag muss grün oder schwärzlich sein, ist er gelb, so muss man nochmals Eisensulfat zufügen, ansäuern und mit Ammoniak fällen.

Die Methode ist auch anwendbar auf Biere, Conserven u. dgl. Bei der Untersuchung von Fetten behandelt man die Probe mit stark verdünntem Alkohol, filtrirt durch ein nasses Filter, verdunstet den Alkohol auf dem Wasserbade und verfäht dann wie oben. Salicylsäure gibt durch Nitrirung und Reduction eine ähnliche, aber mehr orange-gelbe Farbreaction; löst man den beim Verdunsten des Amylalkohols hinterbleibenden Rückstand in Wasser und fügt einen Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung hinzu, so erhält man eine beim Kochen beständige violette Färbung, während Abrastol unter gleichen Bedingungen eine blaue, beim Kochen verschwindende Färbung liefert. Natürliche Farbstoffe beeinträchtigen den Nachweis des Abrastols nicht; dieselben sind entweder in Amylalkohol unlöslich oder werden bei der Einwirkung der Salpetersäure zerstört. Dagegen widerstehen künstliche Farbstoffe häufig den angewandten Reactionen, doch erkennt man ihre Anwesenheit schon an der Färbung des Amylalkohols. In diesem Falle kann man den beim Verdunsten des Amylalkohols erhaltenen Rückstand mit sehr verdünnter Essigsäure aufnehmen und die Lösung mit Baumwolle zur Trockne verdampfen. Beim Ausziehen mit Wasser geht nur das Abrastol in Lösung. G.

### Patentanmeldungen.

Klasse:

(R. A. 7. März 1895.)

10. H. 15288. Herstellung von Glühstoff. — Fr. Hoffmann, Berlin N. 19. 10. 94.
12. B. 16086. Darstellung von Dioxymethylaldehyden aus Monooxymethylaldehyden. — H. Baum, Manchester E. 2. 5. 94.

12. L. 9032. Darstellung von **Phenoxacet-p-amidophenol**-derivaten. — L. Lederer, München. 11. 8. 94.  
— W. 9824. **Retorte** zur Gewinnung von Gasen. — F. Weeg, Pankow b. Berlin. 26. 2. 94.  
— W. 9955. **Apparat** zum Eindampfen, Mischen und Kühlen flüssiger Massen. — A. Weickmann, München. 16. 4. 94.  
28. K. 11891 u. 12539. **Schnellgerbverfahren**. — Friedr. Kornacher, Frankfurt a. M. u. Diesel & Weise, Pössneck. 4. 7. 94, bez. 13. 9. 94.

(R. A. 11. März 1895.)

12. G. 9139. Darstellung von **Ferrocyanalkalien** aus Rhodanalkalien unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefel und Schwefelalkali bez. Alkalicarbonat. — Goerlich & Wichmann, Hamburg. 4. 8. 94.  
— G. 9342. Darstellung von Oxyleukobasen der **Triphenylmethanreihe**. — Gesellschaft für chemische Industrie, Basel. 8. 11. 94.  
— P. 6656. **Verdampfverfahren**. — St. C. Peuchen u. P. Clarke, Toronto. 18. 1. 94.

18. W. 10316. Einbinden von **Kiesabbränden**. — F. Wüst, Duisburg. 12. 9. 94.  
22. B. 15956. Darstellung von künstlichem **Indigo**; Z. z. Pat. 56 273. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 2. 4. 94.  
— C. 4180. Darstellung von **Trisazofarbstoffen** unter Anwendung von  $\gamma$ -Amidonaphtholsulfosäure; Z. z. Pat. 55 648. — Leopold Casella & Co., Frankfurt a. M. 25. 6. 92.  
— D. 6712. Darstellung eines **Beizenfarbstoffs**. — Dahl & Co., Barmen. 18. 1. 95.  
— F. 7588. Darstellung von  $\alpha$ -**Amidoalizarinsulfosäure**. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 4. 6. 94.  
39. S. 6744. Gewinnung von **Guttapercha** aus Theilen des Guttaperchabaumcs. — H. E. Sérullas, Paris. 23. 7. 92.  
40. G. 9300. Reduction von Aluminiumverbindungen durch **Elektrolyse** auf schmelzflüssigem Wege. — Fr. A. Gooch, Newhafen, u. L. Waldo, Bridgeport. 23. 10. 94.  
— L. 9284. Vorrichtung zur Gewinnung von **Zink** und Blei auf **elektrolytischem** Wege. — R. O. Lorenz, Göttingen. 24. 12. 94.

## Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie.

### Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

#### Hannoverscher Bezirksverein.

Decembersitzung. P. Kotthaus macht Mittheilungen über die inneren Verhältnisse Argentiniens. Derselbe gibt dann folgenden Bericht über das Vereinsjahr 1894:

Im verflossenen Vereinsjahr sind 7 Sitzungen abgehalten worden; ausserdem fand im April ein Winterfest mit Damen, im November eine Besichtigung der Mechanischen Weberei in Linden, sowie ein Commerc zur Feier des Stiftungsfestes statt.

Von einer vom Verein gewählten Commission wurden folgende Fragen berathen und dem Verein vorgelegt: Gebührenfrage, Versicherung gegen Unfall und Leben, Stellenvermittlung, überhaupt die Frage der Vertretung der Interessen der Chemiker. Die Beschlussfassung ist dem Hauptverein unterbreitet.

Vom Vorstande wurde eine Änderung der Satzungen des Vereins berathen und der Hauptversammlung zur Genehmigung übergeben.

Folgende Vorträge wurden gehalten:

1. Im Januar: Über künstliche kohlenstoffhaltige Arzneimittel. Prof. Dr. Ost.
2. Im Februar: Ausdehnung und Wirksamkeit der Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie (Gebührenfrage, Versicherungswesen, Stellenvermittlung). Dr. Ferd. Fischer.
3. Im April: Künstliche Seide. Ad. Wöschel.
4. Im Mai: Mittheilungen über die Ausstellung in Chicago und amerikanische Verhältnisse. Director Prinzhorn.
5. Im October: Über die zukünftige Stellung der Chemiker im öffentlichen Leben (Examen, Titel u. s. w.). Dr. F. Fischer.
6. Im December: Mittheilungen über die inneren Verhältnisse Argentiniens. P. Kotthaus.

#### Kassenbericht.

Kassenbestand 1. Dec. 1893	M. 462,61
Zinsen eines Sparkassenbuches	8,97
9 ausserord. Mitglieder à M. 5,—	45,—
69 ordentl. — à — 6,—	414,—
	930,58
Ausgaben	415,60

Bestand 1. Dec. 1894 M. 514,98.

Wir beginnen das Vereinsjahr mit 10 ausserordentlichen und 69 ordentlichen Mitgliedern.

Für das kommende Vereinsjahr besteht der Vorstand aus folgenden Herren:

Dr. **Scheuer**, 1. Vorsitzender,  
Dr. **Heydorn**, 2. Vorsitzender,  
Dr. **Riemann**, Cassirer,  
Dr. **Schwarz**, Protocollführer.

In den Vorstandsrath wurden Dr. **Weineck** und Dr. **Preissler** wiedergewählt.

#### Rheinischer Bezirksverein.

Wanderversammlung zu Cöln am 3. Februar 1895 im chem. Auditorium des Realgymnasiums.

Anwesend 26 Mitglieder und Gäste. Der Vorsitzende Dr. Brenken eröffnet um 1/2 11 die Versammlung mit der Mittheilung, dass zur Erledigung der geschäftlichen Angelegenheiten demnächst eine besondere Abendsitzung stattfinden würde, und ertheilt hierauf das Wort Herrn Dr. **Welter**, Crefeld, zu einem Vortrag:

Ueber die künstliche Erzeugung tiefer Temperaturen und die Wirkung derselben auf chemische Processe.

Vortragender bespricht zuerst einleitend die Messapparate für tiefe Temperaturen: das Luft-, Wasserstoff-, Äther-, Weingeist-Thermometer und das Thermoelement. Er entwickelt alsdann kurz die Begriffe: Wärme, Temperatur, absoluter Nullpunkt und bespricht die verschiedenen Metho-