

1892, 16) an, dass er im Kolostrum mehrere die Fehling'sche Lösung reducirende und die Polarisationsebene drehende Kohlehydrate gefunden habe. Unter Bezugnahme auf diese Mittheilungen und Thatsachen und dann mit Rücksicht auf die von uns erhaltenen Untersuchungsergebnisse, dass ein grösserer Theil der von uns geprüften Milchproben diesen anderen, die Polarisationsebene beeinflussten Körper nicht oder höchstens in nicht in Betracht kommender Menge enthält, dürfte vielleicht die Vermuthung gerechtfertigt sein, dass diejenigen Milchproben, welche diesen Körper in grösserer Menge enthalten, möglicherweise von ganz neumelkenden Kühen stammen, dass also dieser andere rechtsdrehende Körper mit dem Fortschreiten der Lactationsperiode nach dem Kalben allmählich wieder verschwindet.

Wir werden zur definitiven Klärung dieser Frage weitere Untersuchungen in dieser Richtung ausführen.

Die aus den angeführten Untersuchungen gewonnenen Resultate berechtigen zur Aufstellung folgender Sätze.

Das specifische Gewicht eines normalen Milchserums schwankt zwischen 1,0260 und 1,0330. Der Gehalt an Milchzucker bewegt sich zwischen 4,25 und 5,20 Proc. für Milch direct. Wird die Zuckerbestimmung in dem abgeschiedenen Milchserum vorgenommen, so ist der Gehalt um 0,1 bis 0,2 Proc. höher als in der dazugehörigen Milch.

Gelangt eine geronnene Milch zur Untersuchung, so kann ein eventueller Wasserzusatz nur durch Vergleichung mit den Untersuchungsergebnissen der entsprechenden Stallprobe constatirt werden, indem in beiden Proben das specifische Gewicht, sowie der Zuckergehalt des Serums bestimmt wird. Es ist auch bei geronnener Milch auf diese Weise die Bestimmung der Höhe des Wasserzusatzes leicht möglich.

In jedem Falle muss bei der Untersuchung einer im geronnenen Zustande eingelaufenen Milchprobe constatirt werden, wie lange die Probe bereits unterwegs war. Nach länger als 24 stündigem Stehen kann der Wasserzusatz in einer geronnenen Milch mit Sicherheit nicht mehr constatirt werden.

Die Bestimmung des Milchzuckers auf polarimetrischem Wege ist unzulässig, da die so gewonnenen Resultate mit den auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen Zahlen in vielen Fällen nicht übereinstimmen, indem ein dextrinartiger Körper die durch Polarisation gewonnenen Zahlen beeinflusst.

Zählapparat für Rollrörchenkulturen.

Von
Fr. Mallmann.

Der Wunsch, bei den Rollrörchenkulturen die gleiche Objectivität, wie beim Zählen der Plattenkulturen zu ermöglichen, veranlasste mich zu Versuchen, welche folgende Vorrichtung als Ergebniss hatten.

Ein Cylinder, welcher in jeder beliebigen Weite, zu allen Reagensgläsern passend, gewählt werden kann, ist durch mehrere Längsstreifen, sowie eine Spirallinie in Felder von 1 qc eingeteilt. Das zum Zählen fertige Rollrörchen wird mittels eines Papier- oder Korkstreifens in den Apparat eingeklemmt und gestalten die spiraling auf einander folgenden Felder ein bequemes Zählen aller Colonien.

Die Firma Ehrhardt & Metzger in Darmstadt fertigt diese Zählapparate nach meinem Modell an.

Elektrochemie.

Elektrodenplatten für elektrische Sammler. Nach G. Holub und A. Duffek (D.R.P. No. 83 858) werden kugelförmig geformte Massekörper in bekannter Weise übereinander in eine Giessform geschüttet und mit Blei umgossen. Die auf diese Weise erhaltenen Platten werden nun auf beiden Seiten so weit abgehobelt oder abgefräst, dass die wirksame Masse mit einem möglichst grossen Querschnitt zum Vorschein kommt.

Poröse Zelle mit Schutzleisten für die Lösungs-Elektrode. Nach V. Jeanty (D.R.P. No. 83 857) wird die Zelle an den gegenüberstehenden Innenwandungen mit Isolirstäbchen versehen. Dadurch sollen Theile der eingetauchten Elektrode längere Zeit hindurch vor Verfall geschützt bleiben, so dass sie für den früher der Zersetzung ausgesetzten Theil der Elektrode als Trägerippen dienen.

Elektrolyse. Nach W. Bein (D.R.P. No. 84 547) bleiben die bei der Elektrolyse einer leitenden Lösung entstehenden Zersetzungspoducte, wenn man Diaphragmen ausschliesst, nur so lange der Strom hindurchgeht, in der Nähe der Elektroden, wofür man durch passende Anordnung der letzteren Sorge dafür trägt, dass nicht etwa durch das grössere oder geringere specifische

Gewicht der entstehenden Verbindung und durch das damit verbundene Herabsinken oder Hinaufsteigen derselben, durch aufsteigende Gasblasen, durch starke örtliche Temperaturerhöhungen u. s. w. Wirbelströmungen in der Lösung hervorgerufen werden. Die in dieser Weise an den Elektroden angehäuften Zersetzungspoducte sind durch eine aus der unveränderten Flüssigkeit bestehende Trennungsschicht getrennt.

Es soll sich nun herausgestellt haben, dass während des Stromdurchganges keine praktisch merkliche Mischung der Zersetzungspoducte mit der scharf hervortretenden trennenden Schicht stattfindet und dass selbst noch bei geringen mechanischen Störungen dasselbe zu beobachten ist. In dem Maasse, als die Elektrolyse fortgesetzt wird, wird auch die Trennungsschicht schmäler, aber nichtsdestoweniger tritt keine Vermischung ein. Wird nun die Elektrolyse nur bis zu dem Zeitpunkt fortgesetzt, in welchem die scharfe Trennungs- bez. Grenzschicht, die durch Indicatoren äusserlich bemerkbar gemacht werden kann, eben verschwinden will, und in diesem Momente der zur Elektrolyse benutzte Apparat durch eine undurchlässige, in die Flüssigkeit einzusetzende Wand an der Stelle der neutralen Zwischenschicht in zwei vollständig von einander getrennte Theile geschieden, so erhält man die Zersetzungspoducte in technisch reinem Zustande. Eine derartige Grenzschicht müsste sich natürlich auch bei geeigneter Apparatenanordnung bei Anwendung von Diaphragmen bilden. Dies ist aber aus dem Grunde nicht der Fall, weil infolge der durch die porösen Trennwände bedingten Diffusion oder richtiger gesagt Endosmose dauernd locale Strömungen entstehen, welche die Grenzschicht zerstören und es infolge dessen unmöglich machen, dass eine derartige Concentration der Zersetzungspoducte erreicht wird, wie bei dem vorliegenden Verfahren.

Das geschilderte Verfahren der Elektrolyse soll sich z. B. mit dem in Fig. 30 im Querschnitt dargestellten Apparat durchführen lassen. Derselbe ist durch zwei nicht bis auf den Boden gehende undurchlässige Wände W und W_1 und durch eine solche mittlere W_2 , die vom Boden ausgehend nicht bis an den Deckel reicht, in vier mit einander verbundene Abtheilungen A , B , C , D getrennt, in welchen der Stromdurchgang von der Anode N zur Kathode K ohne Hinderniss stattfindet. Die beiden inneren Räume B und C können durch eine herablassbare Wand E von einander getrennt werden, so dass dann der Apparat in zwei

mit einander nicht mehr verbundene Abtheilungen $A+B$ und $C+D$ zerlegt ist.

Wird in dem Apparat Bromnatrium der Elektrolyse unterworfen, so sinkt das an der Kathode gebildete Natronhydrat zunächst in D wegen seines specifischen Gewichtes zu Boden. Sobald aber dasselbe nach C übertritt, tritt die Bildung der Grenzschicht gegen das unzersetzte Bromnatrium ein. Gleichzeitig scheidet sich an der Anode Brom aus, welches zuerst zu Boden sinkt, um dann in B aufzusteigen und dort die Grenzschicht entstehen zu lassen. In diesem Falle zeigt sich die Grenzschicht schon äusserlich.

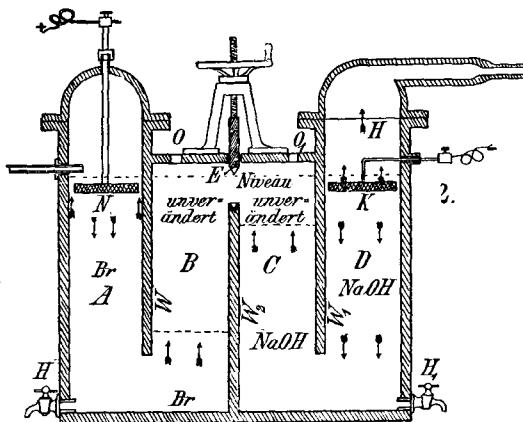


Fig. 30.

Sobald diese Grenzschicht bis zur Oberkante der Trennungswand vorgeschritten ist, wird die Öffnung mit E geschlossen. Durch zwei durch Öffnungen O und O_1 im Deckel eingeführte Heber wird die geringe Menge unzersetzte, in B und C über der Grenzschicht stehende Bromnatriumlösung abgelassen, und dann werden durch Öffnen der Hähne H und H_1 die reinen Zersetzungspoducte gewonnen.

Dieses Verfahren lässt sich, um den Widerstand der zu elektrolysirenden Lösung möglichst zu verringern, was in technischer Beziehung von grösster Wichtigkeit ist, noch in folgender Weise vereinfachen. Bei der Elektrolyse von Bromnatrium und überhaupt immer dann, wenn die entstehenden Zersetzungspoducte beide specifisch schwerer sind als der Elektrolyt, kann auch die in Fig. 31 skizzirte Anordnung getroffen werden. Es sind nur zwei trennende Wände W und W_1 vorhanden. Die Anode befindet sich in 3 am Boden, die Kathode in 1 nahe an der Oberfläche der Flüssigkeit. Das Brom sammelt sich in 3 an und steigt sehr langsam in die Höhe. Die in 1 entstehende Natronlauge sinkt allmählich zu Boden, tritt nach 2 über, und sobald die Oberkante

von W erreicht wird, werden die Producte getrennt. Die Anordnung der Kathode gestattet, dass der Wasserstoff, ohne in dem Stromkreise Störungen durch mechanisches Durcheinanderwirbeln der Schichten hervorzurufen, entweicht.

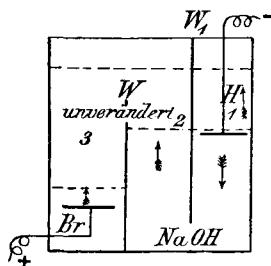


Fig. 31.

Unterscheiden sich die beiden bei der Elektrolyse entstehenden Zersetzungspoducte durch ihr specifisches Gewicht, so dass das eine nach oben steigen, das andere nach unten sinken würde, handelt es sich also z. B. um die Elektrolyse von Chlorkalium und Cyankalium, wo Chlor und Cyan als Gase entweichen und Kalilauge zu Boden sinken würde, oder um die Elektrolyse von Rhodankalium, wo die specifisch leichtere Rhodawasserstoffsäure aufsteigen würde und die Kalilauge gleichfalls zu Boden sinken würde, so kommt, wie Fig. 32 andeutet, nur noch eine trennende Wand zur Anwendung.

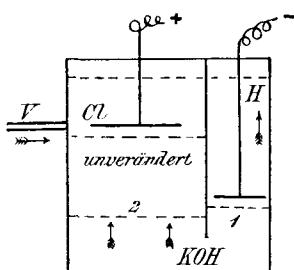


Fig. 32.

Die gebildete Kalilauge steigt allmählich von 1 nach 2 auf. Die Grenzschicht wird gebildet durch eine allmählich in 2 nach oben steigende Schicht unzersetzten Salzes, welche, sobald sie in die Nähe der Elektrode kommt, wo eine Störung stattfinden würde, durch Einschieben eines seitlich angebrachten Verschlussstückes V (entsprechend E der Fig. 30) von der Lauge getrennt wird.

Das erläuterte Verfahren soll sich mit grossem Nutzen auf die Verarbeitung aller künstlichen oder natürlichen Salzsoolen, auf die Elektrolyse der Stassfurter Abraumsalze (es fallen hierbei die Erdalkalien als Hydrate aus), überhaupt zur Verarbeitung fast aller löslichen Salze anwenden

lassen. Ferner soll die Reingewinnung von Säuren: der Salpetersäure mittels Elektrolyse des Salpeters, der Schwefelsäure aus Sulfaten, der Salzsäure aus Gemischen von Chlorid und Sulfat möglich sein. Benutzt man aus Erzen gebildete Anoden, so kann man erstere mittels des Verfahrens in Lösung bringen. Auch zur Reinigung verschiedener Stoffe und Ausscheidung einiger Stoffe aus Gemengen soll sich das Verfahren eignen; z. B. zur Reinigung von Salzen des Eisens oder des Kupfers, von sulfidhaltigen Abfalllaugen, von Zuckersäften, ferner zur Elektrolyse organischer Stoffe, bei der die Reductions- oder die Oxydationsfähigkeit des Stromes an der einen Elektrode benutzt wird.

Herstellung von Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff geschieht nach Siemens & Halske (D.R.P. No. 85 103) mittels dunkler elektrischer Entladung. Eine praktisch verwerthbare Ausbeute erhält man, wenn man die Luft oder das Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff mit Ammoniakgas vermischt und diese Mischung der dunklen elektrischen Entladung aussetzt; dann schlägt sich festes salpetersaures Ammoniak an den Wänden des Apparates nieder, und zwar in bedeutend grösserer Menge als bei den bereits bekannten Versuchen. Wichtig ist hierbei, dass sowohl die Luft, als das Ammoniakgas sorgfältig getrocknet sind. Man kann auf diese Weise, wenn man die Mischung richtig wählt, sämmliches Ammoniakgas in Ammoniumnitrat verwandeln. Die Wirkung wird noch verstärkt, wenn man die Luft vor deren Eintritt in den Raum der dunklen Entladung ozonisirt hat; die Hauptreaction findet jedoch stets bei dem Zusammentreffen mit dem Ammoniakgas und unter der gleichzeitigen Einwirkung der dunklen Entladung statt.

Bei der Ausführung des Verfahrens wird in der Weise vorgegangen, dass durch einen im Prinzip den Ozonapparaten ähnlichen Entladungsapparat ein Gemenge von Luft, welche vorher durch Schwefelsäure, und Ammoniakgas, welches vorher durch Natronkalk getrocknet ist, in langsamem Strom geführt und auf diese Weise der elektrischen Entladung ausgesetzt wird. Als eine für die praktische Ausbeute zweckmässige Gas-mischung hat sich bewährt das Verhältniss von 1 Vol. Luft zu $\frac{1}{100}$ bis $\frac{2}{100}$ Vol. Ammoniak. Da ein schwacher Ammoniaküberschuss den Verlauf der Reaction nicht stört, so kann zur Sicherheit mit einem solchen gearbeitet und das entweichende Ammoniak behufs Wiedergewinnung an der Ausströ-

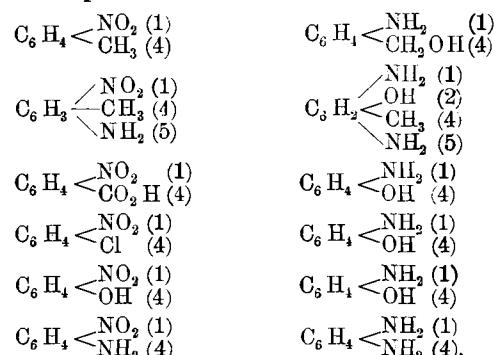
mungsoffnung in einer Vorlage aufgefangen werden.

Quantitative Bestimmung von Mangan und Zinn durch Elektrolyse. Nach C. Engels (Ber. deutsch. 1895, 3182) löst man das Mangansalz in der Schale in etwa 50 cc Wasser, fügt 10 g Ammoniumacetat und 1,5 bis 2 g Chromalaun hinzu. Die Flüssigkeit wird dann auf 150 cc ergänzt und auf 80° erwärmt. Die Fällung wird vorgenommen mit einem Strom von ND₁₀₀ = 0,6 bis 1 Ampère. Der Strom wurde von 4 hintereinander geschalteten Accumulatoren geliefert; die Stromstärke kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken. Eine Erhöhung derselben über ND₁₀₀ = 0,9 bis 1 Ampère hat auf die Dauer der Analyse keinen Einfluss; bei dieser Stromstärke wird man sich in der Regel schon nach einer Stunde durch Aufgiessen von Wasser überzeugen können, dass keine Abscheidung mehr erfolgt. Die Spannung an den Elektroden schwankte bei den verschiedenen Stromstärken zwischen 3 und 4 Volt. Wesentlich ist zur Erzielung eines vollkommen haftenden Überzuges, dass die Schale auf das Sorgfältigste gereinigt ist, und dass die Temperatur während der Analyse über 80° gehalten wird.

Wie die Ausscheidung von Blei und Mangansperoxyd, so wird auch die Bildung von Zinnsäure durch Hydroxylamin verhindert. Man braucht nur 0,2 bis 0,3 g schwefelsaures Hydroxylamin der Lösung des Zinnsalzes zuzufügen, um unter den verschiedenen Bedingungen der Temperatur, Stromstärke und Spannung eine quantitative Abscheidung des Zinns zu ermöglichen. Es zeigt sich jedoch, dass gleichzeitige Anwesenheit anderer Stoffe, wie Essigsäure, Ammoniumacetat und Weinsäure, auf die Art und Schnelligkeit der Abscheidung von wesentlichem Einflusse ist. Will man mit schwachem Strom arbeiten und die Analyse längere Zeit gehen lassen, so empfiehlt es sich, zu der klaren Lösung des Zinnsalzes nur 0,25 g schwefelsaures Hydroxylamin hinzuzufügen. Salzaures Hydroxylamin ist zu vermeiden, weil es dann vorkommen kann, dass nach Zerstörung der Salzsäure sich Zinnsäure ausscheidet. Die Analyse wird in der Kälte ausgeführt bei einer Stromstärke ND₁₀₀ = 0,2 Ampère. Eine hohe Spannung ist für die Vollständigkeit der Ausscheidung und die Beschaffenheit des Überzuges günstig; es wurde meistens der Stiel der Scheibenelektrode zum positiven Pole gemacht, so dass bei der angegebenen Stromstärke fast die volle Accumulatoren-

spannung an der Platschale herrschte. Das Zinn scheidet sich bei diesem Verfahren mit weisser Farbe in deutlich krystallinischer Form ab.

Elektrolytische Reduction von Paranitroverbindungen in Schwefelsäurelösung. A. Noyes und J. Dorrance (Ber. deutsch. 1895, 2349) geben folgende Zusammenstellung der Paranitroverbindungen, welche bisher der elektrolytischen Reduction unterworfen worden sind, neben ihren Reduktionsprodukten.



Auffallend sind die Ergebnisse mit der Nitrobenzoësäure und dem Chlornitrobenzol, indem die zum Nitroradical in Parastellung befindliche Gruppe in beiden Fällen durch den Sauerstoff ausgetrieben wird. Ob dieses Verhalten ein allgemeines Kennzeichen von Nitroverbindungen mit negativen Paragruppen ist, muss durch eine Untersuchung anderer solcher Körper festgestellt werden. Es ist auch bemerkenswerth, dass das Sauerstoffatom in blos einem der sechs Fälle, dem des Nitrotolidins, Neigung hat, in eine andere als die Parastellung zu wandern.

Synthese von Monocarbonsäuren der Fettsreihe auf elektrochemischem Wege. W. v. Miller und H. Hofer (Ber. deutsch. 1895, 2427) erhielten bei Anwendung von propionsaurem, buttersaurem und isobuttersaurem Kalium mit dem Kaliumäthylsuccinat die Ester der Valeriansäure, Capronsäure und Isobutylessigsäure. Insbesondere wurde die normale Capronsäure in so guter Ausbeute erhalten, dass sich diese Methode als einfache Darstellungsweise derselben empfiehlt. Andererseits wurden statt des Bernsteinsäuremonäthylesters der Malonsäuremonäthylester und die verschiedenen Estersäuren der Tricarballylsäure verwendet und z. B. mit Kaliumäthylmalonat und Kaliumacetat Propionsäureester, mit propionsaurem Kali Buttersäureäthylester und mit buttersaurem Kali Valeriansäureester erhalten.

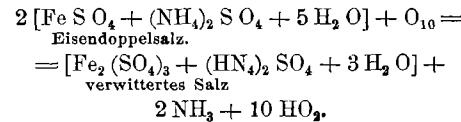
Hüttenwesen.

Beim Cementirungsprocess für Panzerplatten und andere Guss- und Schmiedestücke ist es seit einigen Jahren gebräuchlich, die Ränder, welche nach dem Härtungsprocess einer Bearbeitung benötigten, sowie andere Theile auf der Vorderfläche der Platte, welche für Löcher, Öffnungen, Bolzen- und Nietlöcher und sonstige Stellen, die, nachdem die Platte gehärtet ist, ausgebohrt werden mussten, vor der Cementirung zu schützen. Der Zweck dieser Maassnahme besteht darin, die Kohle an dieser Stelle auf einem solch niederen Punkte zu halten, dass das Metall, wenn es nach der Cementation abgeschreckt wird, daselbst nicht gehärtet werden kann und somit auch nach der Härtung der Platte bearbeitbar bleibt. A. Ackerman (D.R.P. No. 84 831) empfiehlt nun, die Theile der Platte, welche vor der Cementirung geschützt werden sollen, mit einem Überzug von Stoffen zu versehen, welche die Kohlengase, die durch dieselben hindurchdringen können, oxydiren, ehe dieselben die Fläche der Platte erreichen. Dieses Material besteht aus Metalloxyd, welches durch die Kohlengase reducirt wird, und welches mit Asbest, Thon oder andern Stoffen vermischt und versteift ist, welch letzteres als eine Verdünnung und als ein Dämpfer der oxydirenden Wirkung dient. Über diese Schicht kann noch das gewöhnliche Material gelagert werden, so dass die Menge der zu demselben gelangenden kohlenhaltigen Gase nur sehr gering ist. Dieser Überzug kann auch während des der Cementation folgenden Härtungsprocesses an den zugehörigen Stellen belassen werden, so dass, da er ein schlechter Wärmeleiter ist, die Ausstrahlung an diesen Stellen verzögert wird, besonders wenn man diesen Überzug, wie vorher erwähnt, mit nicht leitendem Material, wie Asbestpappe, bedeckt.

Härten von Panzerplatten geschieht nach W. Beardmore (D.R.P. No. 84 771) dadurch, dass die Härteflüssigkeit in Flächenstrahlen gegen die Platte geleitet wird und die Strahlen um die Grösse ihres Abstandes von einander hin- und herbewegt werden.

Zur Titerstellung von Chamäleonlösung versuchte H. v. Jüptner (Österr. Bergh. 1896, 14) Oxalsäure, Eisendoppelsalz und Stahl von bekannter Zusammensetzung. Darnach lieferte die Titerstellung mit Oxalsäure durchaus befriedigende Resultate. Die Titerstellung mit metallischem

Eisen ohne vorhergehende Reduction mit Zink ergab in den meisten Fällen zu hohe Resultate (was auf theilweise Oxydation zurückzuführen ist), in einigen Fällen aber (namentlich bei höherem Kohlenstoffgehalte) doch auch niedere Werthe als jene mit Oxalsäure (möglicherweise infolge des Auftretens organischer, Chamäleon reducirender Verbindungen). Die Titerstellung auf metallisches Eisen nach erfolgter Reduction mit Zink ergab theils dieselben, theils höhere Werthe als ohne Reduction. Gegenüber der Titerstellung mit Oxalsäure liegen sie theils höher, theils tiefer als diese. Ob diese Unterschiede von Schwankungen in der Zusammensetzung des Eisens oder von unvermeidlichen Beobachtungsfehlern herrühren, ist nicht zu entscheiden. Die Anwendung des Eisendoppelsalzes zur Titerstellung des Permanganates ist nur dann zulässig, wenn der Eisengehalt gewichtsanalytisch bestimmt und die Lösung des Salzes mit Zink reducirt wird. Natürlich muss für das angewendete Zink die entsprechende Menge $K Mn O_4$ in Abzug gebracht werden. Selbst scheinbar ganz unverwitterte Krystalle des Mohr'schen Salzes können beträchtliche Mengen Eisenoxyd enthalten und auch anderweitige Zersetzungsergebnisse erlitten haben. Der Umstand, dass der Titerwerth des Chamaleons bei seiner Bestimmung mit Eisendoppelsalz ohne Reduction mit Zink manchmal grösser, manchmal aber auch kleiner ausfällt als nach der selben, lässt vermuten, dass die Verwitterung erfolgt nach der Gleichung:



Je nachdem nun das frei gewordene Wasser verdunstet oder noch auf oder in den Krystallen als solches vorhanden ist, muss man das einmal einen zu niederen, das anderermal einen zu hohen Titerwerth erhalten.

Siliciumverbindungen der Metalle. Nach H. Moissan (C. r. 121, 621) verbindet sich pulverförmiges Silicium beim Erhitzen im Wasserstoffstrom mit Eisen, ohne dass dieses schmilzt, zu einer weissen spröden Legirung. Beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure bleiben kleine prismatische Krystalle von $Si Fe_2$ zurück. Diese Verbindung löst sich in Fluorwasserstoffsäure oder Königswasser und wird durch ein schmelzendes Gemisch von Soda und Salpeter zerstellt. Wie das Siliciumeisen, lässt sich auch $Si Cr_2$ herstellen. Dieses ist wesent-

lich härter als die Eisenverbindung, ist dieser aber im Übrigen sehr ähnlich. Dagegen löst Silber in geschmolzenem Zustande das Silicium auf, scheidet es aber beim Abkühlen in krystallisirter Form wieder ab, ohne eine Verbindung damit zu bilden.

Vigouroux (das. 121, 686) erhielt in derselben Weise die Verbindungen Si Ni_2 und Si Co_2 .

Manganbestimmung im Roheisen. F. Ulzer und J. Brüll (M. Gewerb. 1895, 312) erhielten bei Oxydation des Manganoxyduls zu Übermangansäure zu niedrige Zahlen, weil die Übermangansäure durch die Einwirkung der starken Säure (bei dem Weissmann'schen Verfahren ein verdünntes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, bei dem Schneider'schen Verfahren Salpetersäure allein) während der Zeitdauer der Filtration über das Asbestfilter schon zum Theil einer Zersetzung anheimfällt. So wurde z. B. bei dem Weissmann'schen Verfahren, nach welchem Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel verwendet wird, während Schneider Wismuthtetroxyd zur Oxydation benutzt, festgestellt, dass bei verhältnissmäßig kurz andauernder Einwirkung des Säuregemisches auf bekannte Mengen von Kaliumpermanganat in der Kälte schon verhältnissmäßig bedeutende Mengen des letzteren, wie die Titration mit Eisendoppelsalzlösung zeigte, zerstört waren. Weitaus rascher geht die Zerstörung der Übermangansäure beim Erwärmen vor sich.

Die auf der Abscheidung des Mangans als Mangansuperoxyd beruhende Hampe'sche Methode, bei welcher die Oxydation mit Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. unter Anwendung von Kaliumchlorat ausgeführt wird, lieferte zu niedrige Resultate, und das Verfahren, das Eisenoxyd aus der Lösung des Roheisens nach der Acetatmethode zu entfernen und im Filtrate durch Zusatz von Bromwasser bei Gegenwart von Natriumacetat das Mangan als Mangansuperoxyd zu fällen, besitzt einerseits den Nachtheil, dass oft die Ausfällung, der grossen Menge von basischem Eisenacetat halber, unvollständig ist, und andererseits bleiben nach einmaligem Kochen mit Bromwasser oft noch kleine Mengen Manganoxydulsalz in Lösung, welche im Filtrate neuerdings gefällt werden müssen und so die Methode umständlich gestalten. Weitaus besser liess sich in dieser Beziehung an Stelle des Bromwassers Ammoniumpersulfat verwenden, welches der etwa 0,1 g Mangan enthaltenden neutralen, vom Eisenoxyd befreiten Lösung zugefügt und mit der Lösung aufgekocht

wurde. Die Persulfatmenge beträgt für obige Manganmenge zweckmässig 10 g, welche Menge, in wenig Wasser gelöst, mit Ätznatron neutralisiert und der Lösung des Mangansalzes zugefügt wird. Nach dem Aufkochen, wobei die Lösung wieder sauer geworden ist, wird abermals neutralisiert und nochmals aufgekocht und das Mangansuperoxyd abfiltrirt.

Die nach Vortmann (d. Z. 1890, 715) erhaltenen Resultate waren ziemlich genau, nur hat es sich gezeigt, dass nach dem erfolgten Ansäuern das Abtitiren des Jodüberschusses möglichst rasch vorgenommen werden muss, da im anderen Falle die Resultate zu niedrig ausfallen. Die einmal abtitrte Jodzinkstärkelösung enthaltende Flüssigkeit färbt sich sehr rasch wieder blau. Beim Ansäuern soll der Säureüberschuss möglichst gering sein.

Sehr scharf übereinstimmende Resultate wurden nach der folgenden Methode erhalten: Die nach der Volhard'schen Vorschrift mit Zinkoxyd vom Eisenoxyd befreite, etwa 0,1 g Mangan enthaltende Lösung wird mit 20 cc einer 0,5 proc. Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt, Ätznatron zugefügt, so lange noch ein Niederschlag ausfällt, aufgekocht, erkalten gelassen, mit Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalte versetzt, verdünnte reine Salpetersäure zugefügt (wenn kein zu grosser Alkaliüberschuss zur Fällung angewandt wurde, genügten 10 bis 20 cc [1 : 10]) und digerirt, bis sich der Niederschlag gelöst hat. Nach eingetreterener Lösung wird bis nahe zum Kochen erhitzt, und der Oxalsäureüberschuss mit Permanganatlösung rücktitriert. Aus der verbrauchten Oxalsäuremenge wird die Manganmenge berechnet, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Mangankällung der Zusammensetzung $5 \text{ MnO}_2, \text{MnO}_7$ entspricht. Der Wasserstoffsuperoxydüber- schuss, welcher zur Anwendung gelangt, ist in der alkalischen Lösung bei Gegenwart des Mangansuperoxydniederschlages durch kurz andauerndes Aufkochen völlig zerstört, so dass keine Gefahr vorhanden ist, dass nach dem Ansäuern noch Wasserstoffsuperoxyd einen Permanganatverbrauch bedingen könnte.

Es wurde auch versucht, die Manganbestimmung ohne vorherige Ausfällung des Eisenoxydes durch Zinkoxyd vorzunehmen; es ergab jedoch dieses Vorgehen weniger genaue Resultate, da der Endpunkt der Titration mit Kaliumpermanganat der Färbung der Eisenoxydsalzlösung halber nicht so gut kenntlich war. Jedenfalls wird sich dieses vereinfachte rasche Verfahren bei Ferromanganproben und bei manganreichen

Spiegeleisenproben, wenn es sich mehr um Raschheit der Ausführung, als um einen sehr hohen Grad von Genauigkeit handelt, empfehlen, es wird jedoch für manganarme Eisensorten nicht zweckmässig zu verwenden sein. Bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure neben Oxalsäure zur alkalischen Flüssigkeit anstatt der oben erwähnten verdünnten Salpetersäure wurden stets zu niedrige Resultate erhalten.

Zur Auflösung der Eisenproben bewährte sich das von G. Weissmann angegebene Säuregemisch, bestehend aus 10 Vol. concentrirter Salpetersäure, 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 10 Th. Wasser; während des Eindampfens wurden noch 10 cc concentrirte Salzsäure zugefügt.

Bestimmung des Schwefels in weissem Gusseisen. — Fr. C. Phillips (Am. Chemic. 27, No. 11) weist nach, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf kohlenstoffreiches Eisen keineswegs aller Schwefel in Schwefelwasserstoff übergeführt wird, dass vielmehr in nicht unbedeutender Menge auch schwefelhaltige organische Verbindungen entstehen, welche durch Oxydationsmittel nur schwer angegriffen werden. Unter den gasförmig entweichenden Bestandtheilen konnte Methylmercaptan und Methylsulfid mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen werden. Behandelte man die Wandungen des Entwicklungsgefäßes, die Eisenchlorürlösung und den Silicatrückstand mit Alkohol und Chloroform, so hinterblieb nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine ölige Masse, welche in geeigneter Weise oxydiert, bestimmbare Mengen von Schwefelsäure ergab. Das Gasentwicklungsverfahren wird daher zu geringe Werthe für Schwefel liefern, falls man nicht folgende Vorsichtsmaassregeln beobachtet: Salzsäure von 1,12 spec. Gew. wird langsam zum Eisen hinzugefügt und gleichzeitig ein Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet. Die entwickelten Gase werden durch ein rothglühendes Verbrennungsrohr aus Porzellan, welches mit Platinfolie beschickt ist, getrieben, indem man dafür Sorge trägt, dass das Verbindungsrohr der Entwicklungsflasche und des Porzellanrohres bis zur Platinfolie reicht. Um alle organischen Schwefelverbindungen aus dem Entwicklungsgefäß auszutreiben, wird 2 bis $2\frac{1}{2}$ Stunde schwach gekocht. Nachdem die aus dem Porzellanrohr austretenden Gase durch eine Lösung von Brom in verdünnter Salzsäure geleitet wurden, lässt man sie in ein Gefäß von etwa 8 l Inhalt austreten, welches ebenfalls ein wenig der erwähnten Bromlösung enthält. Versuche ergaben, dass ein solch grosses

Absorptionsgefäß für Schwefelsäure unbedingt nothwendig sei. Der Schwefel wird dann als Baryumsulfat bestimmt. Die Anwendung der Platinfolie ist empfehlenswerth, aber nicht unbedingt nothwendig; man kann statt dessen auch Glimmer anwenden, der jedoch durch die heissen Säuredämpfe bald zerstört wird. Bei Benutzung der beschriebenen Methode erhält man ebenso genaue Werthe wie bei der Oxydation des Eisens mit Königswasser.

G.

Zinkweiss, welches einen ausgesprochenen Stich in's Gelbe zeigte, enthielt nach F. Fuchs und F. Schiff (Österr. Bergh. 1896, 29) Spuren von Schwefelcadmium. Durch mehrstündigem Rösten an der Luft wurde die rein weisse Farbe wiederhergestellt, indem Cadmiumsulfid in Oxyd übergeführt wurde.

Zinkuntersuchung. R. Funk (Ber. deutsch. 1895, 3129) verwendet für die Bestimmung geringer Mengen von Schwefel in Zink die von E. Fischer vorgeschlagene Reaction, welche auf der Überführung des Schwefelwasserstoffs in Methylenblau durch p-Amidodimethylanilin und Eisenchlorid beruht. Er konnte in 30 cc Flüssigkeit noch 0,001 mg Schwefelwasserstoff an der Blaufärbung erkennen und grössere Gehalte durch die tiefere Färbung gut davon unterscheiden, so dass eine colorimetrische Bestimmung für seinen Zweck am Platze erschien. Als Absorptionsmittel für den Schwefelwasserstoff hat sich am besten eine Mischung aus gleichen Volumentheilen einer 2 proc. Zinksulfatlösung und einer $\frac{1}{2}$ proc. Ammoniaklösung bewährt.

In einem Kölbchen von 200 cc Inhalt mit aufgeschliffenem Tropftrichter wird das Zink mit Salzsäure in Lösung gebracht; das sich entwickelnde Gas tritt durch ein schräges Pettenkofer'sches Rohr, welches mit 25 cc des Absorptionsmittels beschickt ist und zum Schutz gegen den Schwefelwasserstoff der Atmosphäre eine Waschflasche mit Natronlauge trägt. Nach beendetem Auflösung des Zinks, welche oft lange Zeit in Anspruch nimmt, wird der Inhalt des Rohres in ein kleines, etwa 40 cc fassendes, cylinderförmiges Standgläschen gegossen, das Rohr mit 2 cc verdünnter Salzsäure ausgespült, und die vereinigte, nunmehr saure Lösung bis auf 30 cc verdünnt. Darauf versetzt man die Mischung mit 1 cc einer Lösung von p-Amidodimethylanilin in Salzsäure (1 : 500) und fügt einen Tropfen einer 10 proc. Eisenchloridlösung hinzu. Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff tritt innerhalb weniger Minuten Blaufärbung ein, welche sich nicht wieder

verändert und nun mit anderen Färbungen verglichen werden kann, welche auf ähnliche Weise in Lösungen von bekanntem Gehalt an Schwefelwasserstoff hervorgerufen werden. Die käuflich bezogene Salzsäure war niemals ganz frei von schwefriger Säure bez. Schwefelwasserstoff. Zur Reinigung wurde sie mit einer Spur chlorsauren Kalis gekocht und der Überschuss an Chlor durch reines Zink oder durch Zusatz von etwas Alkohol entfernt. Für die Ausführung der Bestimmungen kommt in Betracht, dass das Zink bei der Aufbewahrung im Laboratorium sich stets mit einer dünnen Schicht von Schwefelzink umkleidet, welche man entfernen muss; es ist daher durchaus nothwendig, das zu analysirende Zink vor dem Versuch mit Salzsäure anzuätzen. Die Schwefelbestimmung in gereinigten Zinksorten ergab:

| | In Millionteilen |
|--|---------------------|
| Zink II von Kahlbaum | 0,23 |
| Dasselbe | 0,22 |
| Dasselbe wiederholt geschmolzen und filtrirt | — |
| Zink von Trommsdorff | 0,18 |
| Zink von Merck, „absolut chem. rein“ | — |
| Zink besonders rein von Kahlbaum | — |
| Dasselbe gewalzt | 0,36 |
| Zink elektrolytisch gereinigt und sublimirt | 0,10 |

Man erhält also Werthe für den Schwefelgehalt des gereinigten Zinks, welche zwischen 0 und 2,5 Th. Schwefel in 10 Millionen Theilen Zink schwanken. Ein einfaches Mittel, die letzten nachweisbaren Spuren von Schwefel aus Zink zu entfernen, besteht in dem mehrfachen Umschmelzen und Filtriren des Metalls durch einen Asbesttrichter. Es scheint daher, dass Schwefel im geschmolzenen Zink nicht merklich löslich ist, und dass der kleine Schwefelgehalt mancher Zinksorten auf suspendirte Theile von Zinksulfid zurückgeführt werden muss.

Da der Gehalt der gereinigten Zinksorten an Kohlenstoff nur gering sein kann, so bedarf es scharfer Methoden zur Prüfung. Fromm hat in der Reichsanstalt versucht, die bei der Eisenanalyse so wirksame Verbrennung auf nassem Wege mit Hülfe von Chromschwefelsäure auf das Zink anzuwenden; technisch ist das Verfahren wohl ausführbar und vielleicht zur Analyse des rohen Metalls zweckmässig; bei der Oxydation des gereinigten Zinks erhielt man stets eine kleine Menge Kohlensäure; es zeigte sich aber, dass es nicht möglich war, das Oxydationsmittel so vollständig von organischen Stoffen zu befreien, wie es für diesen Zweck nothwendig erschien, und darum musste dieser Weg aufgegeben werden. Es wurde nun ein günstiger Erfolg durch ein Verfahren erzielt, bei welchem

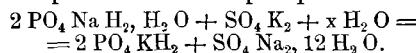
die Verbrennung des Zinks durch Sauerstoff unter Vermittlung von Kupferoxyd geschieht. Ein gewöhnliches starkwandiges Verbrennungsrohr ist an einem Ende zugeschmolzen und etwa 8 cm von diesem Ende entfernt zu einem Winkel von 140° umgebogen. In den kurzen Schenkel füllt man chlorsaures Kalium, welches durch Schmelzen von jeder Spur organischer Substanz befreit war, und setzt einen losen Asbestspopfen davor: der längere Schenkel wird bis zur Hälfte etwa mit gekörntem Kupferoxyd beschickt; alsdann folgt das zu verbrennende Zink in einem Porzellanschiffchen oder -Röhrchen und darauf wieder eine längere Schicht Kupferoxyd. Man evauirt das Rohr mit einer Quecksilberluftpumpe und beginnt mit dem Erhitzen. Ist das Zink verflüchtigt, so erhitzt man vorsichtig das chlorsaure Kali; sobald Atmosphärendruck im Rohr herrscht, setzt man dasselbe mit einem Pettenkofer'schen Rohr, welches als Absorptionsgefäß dient, in Verbindung. Als Absorptionsmittel hat sich ausser Barytwasser eine von Dupré und Hake vorgeschlagene 2 proc. basische Bleiacetatlösung bewährt, deren Empfindlichkeit sehr gross ist.

Bei Anwendung genügender Vorsichtsmaassregeln ergaben die Zinkpräparate, welche zur Aufsuchung des Schwefels gedient hatten, beim Verbrennen von 10 g häufig gar keine Trübung der Bleiacetatlösung; bisweilen entstand eine solche; dieselbe war aber so gering, dass sie durch weniger als 0,5 mg Kohlenstoff hervorgerufen sein musste. Bei Anwendung von Barytwasser blieb die Trübung stets aus. Es ergab sich ferner, dass in einem weniger reinen kohlenstoffhaltigen Zink (Zink II von Kahlbaum), welches mehrfach umgeschmolzen und durch Asbesttrichter filtrirt worden war, kein Kohlenstoff nachzuweisen war. Dies scheint darauf hinzuweisen, dass ein etwa vorhandener Gehalt an Kohlenstoff im Zink niemals gelöst, sondern in irgend einer Gestalt darin suspendirt ist, wie man es auch für das rohe Zink öfters gefunden hat. Es ist also nichtschwierig, Zinkmetall soweit zu reinigen, dass der darin vorhandene Gehalt an Kohlenstoff kleiner ist als 1 : 100 000.

Unorganische Stoffe.

Zur Herstellung von Kaliumsulfat versetzt die Stassfurter chemische Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg (D.R.P. No. 84 954) eine Lösung von Calciumphosphat mit Natriumsulfat. Die vom Gyps getrennte primäre Natriumphosphatlösung wird mit der berechneten Menge Kaliumsulfat versetzt und

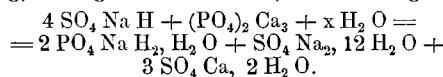
diese Lösung unter $+ 4^{\circ}$ abgekühlt; es scheidet sich Glaubersalz aus und die Lösung enthält primäres Kaliumphosphat:



Durch Eindampfen u. s. w. der von Glaubersalz getrennten Lösung wird das primäre Kaliumphosphat erhalten. Das ausgeschiedene Glaubersalz dient zur Umsetzung neuer Mengen Calciumphosphats.

Man kann auch Rohphosphate (unaufgeschlossene) mit der berechneten Menge von Natriumsulfat (wasserfrei oder als Glaubersalz) gemengt mit Schwefelsäure aufschliessen und den wässrigen Auszug dann direct mit Kaliumsulfat, wie oben angegeben, behandeln.

Besonders vortheilhaft aber stellt sich die Aufschliessung der Rohphosphate mit Natriumbisulfat und gelingt diese Aufschliessung, wie gefunden wurde, vollständig:



Die Umsetzung des so erhaltenen primären Natriumphosphats mit Kaliumsulfat geschieht dann auf gleiche Weise, wie schon angegeben. Man erhält so auf jedes Molekül primären Kaliumphosphats 1 Mol. Glaubersalz als Nebenprodukt.

Die Bildung eines Doppelsalzes von Calcium-Natriumsulfat bei der Behandlung einer Calciumphosphatlösung mit Natriumsulfat ist bei gewöhnlicher Temperatur und bis $+ 80^{\circ}$ ausgeschlossen.

Die Explosion von Sprengschüssen veranlasst C. Roth (D.R.P. No. 84 704) durch Einleiten von Gasen oder Flüssigkeiten in die Sprengpatrone. (Vgl. d. Z. 1894, 721.) Bei dem mit einem brisanten Sprengstoff S (Fig. 33) beschickten Bohrloch steht der Detonator durch den Papierstreifen oder kleinen Hohlzylinder C , welcher auf seiner rauen Oberfläche mit der Zündmischung bestrichen ist, mit dem Einleitungskanal E in Verbindung, so dass ein den letzteren durchziehender Gasstrom den einige Centimeter in den Kanal hineinragenden Streifen oder Cylinder C unmittelbar und ungetheilt treffen muss. Bei Verwendung von Chlor als zündungshervorrufendem Gas kann der Streifen C , welcher nur lose zwischen den Detonatorwandungen eingeklemmt ist und seine Endigung in der Füllmasse der Sprengkapsel findet, z. B. mit einer Mischung aus feingepulvertem Schwefel (1 Vol.) und gelbem, gefälltem Quecksilberoxyd (3 Vol.) oder mit einer aus gleichen Gewichtsteilen rothem Phosphor und Kalisalpeter bereiteten Überzugsmasse bekleidet werden. Werden diese oder ähn-

lich sich verhaltende Stoffe, die, wenn der Sprengstoff leicht entzündlich ist, statt in auch auf der Patronenhülse angebracht werden können, vom Chlorstrom oder einem ihm analog wirkenden Gas getroffen, so entzünden sie sich und verpflanzen die Entzündungstemperatur in das Innere des Detonators bez. des Sprengstoffes. Beufs Abfeuerung des Schusses wird zunächst das rechtwinklig gebogene Rohr R mit Thon, Gyps oder einem anderen ähnlichen Dichtungsmaterial bei B luftdicht in dem Einleitungskanal E befestigt.

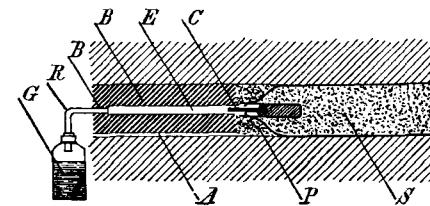


Fig. 33.

Sobald nun in das Gläschen G , welches concentrirte Salzsäure enthält, ein Röhrchen geworfen wird, das die Tempirung der Explosion durch eine Überlagerung von kohlensaurem Zink über seinem aus übermangan-saurem oder chlorsaurem Kali bestehenden Inhalt gewährleistet, verdrängt nach Verschluss des Entwicklungsfächchens G die sich entwickelnde Kohlensäure zuvörderst die in dem System enthaltene Luft. Letztere nimmt ihren Weg durch den Einleitungskanal E über P , wo sich zusammengesetztes Papier oder ein ähnliches, Lufträume lassendes Conglomerat befindet, in den Ableitungskanal A nach aussen. Die nachdrängende Kohlensäure, welche zu den keinen störenden Einfluss auf die nachfolgende Zündung durch Chlor ausübenden Gasen gehört, bietet ausserdem den Vortheil, dass sie in dem Bohrloch etwa vorhandene Schlagwetter austreibt und die Explosion sonach im Medium eines inerten Gases erfolgt, sobald das zuletzt sich entwickelnde Chlor in Contact mit den zündungsfähigen Substanzen tritt.

Benutzt man statt Salzsäure und chlor-entwickelnden Materialien oder anderen Gasarten, die einer ähnlichen Wirkung wie Chlor mit den ihnen hinsichtlich der Zündungserregung entsprechenden Substanzen innerhalb des Bohrloches fähig sind, z. B. concentrirte Schwefelsäure und eine Pille aus kohlen-saurem Natron, und führt man das Rohr R statt bis zur Endfläche des Verschlussstopfens bis zum Boden des Gefässes G , so wird die Schwefelsäure bis zum Cylinder oder Streifen C , der in diesem Falle mit einer Mischung von chlorsaurem Kali und Zucker überzogen sein mag, längs dem durch den Thonbesatz

gezogenen Kanal *E* vorgetrieben und bewirkt in Berührung mit *C* die Zündung.

Die Zuführung einer Flüssigkeit zu den zündung- oder explosionerregenden Stoffen im Bohrloch, wie z. B. von Salpetersäure höchster Concentration oder anderen Oxydationsmitteln zu Phosphorzündmassen oder zu einer in eine zerstörungsfähige Hülle eingeschlossenen Kaliumpille, ferner zu ebenso eingeschlossenem, gasförmigem, comprimirtem oder in Alkohol gelöstem Ammoniak kann natürlich auch da, wo die örtlichen Verhältnisse und die Richtung des Bohrloches ein selbstständiges Abfliessen der Flüssigkeit durch ihre eigene Schwere gestatten, durch einfaches Eingiessen in den Zuleitungskanal von einem höher als das Patronenlager gelegenen Punkte aus erfolgen. Zur Regelung des Abflusses bez. Tempirung der Explosion stattet man dann am einfachsten das trichterförmige Eingussgefäß oder den Zuleitungskanal durch eine Einschnürung aus, welche in der Zeiteinheit nur einer ganz bestimmten Flüssigkeitsmenge Durchlass gewährt.

Atomgewichtsverhältniss zwischen Sauerstoff und Wasserstoff. Nach Untersuchungen von J. Thomsen (Z. anorg. 11, 14) ist das Verhältniss

$$H : O = 1 : 15,8690 \pm 0,0022.$$

Atomgewicht des Sauerstoffes ist nach E. W. Morley (Amer. Chem. 17, 267)

$$O = 15,8792 \pm 0,00032; H_2O = 17,8785;$$

die volumetrische Zusammensetzung des Wassers bei 0°

$$= 2,0027 \pm 0,00014.$$

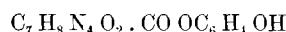
Knallgas. V. Meyer und W. Raum (Ber. deutsch. 1895, 2804) zeigen, dass beim Erwärmen von Knallgas Wasserbildung bei 518° (P_2S_5 -Dampf) sehr reichlich stattfindet, langsam im Schwefeldampfe (448°) und kaum merklich im Quecksilberdampf (350°). Bei 300° betrug die Wasserbildung nach 65 tägiger Erwärmung 0,4 bis 9,5 Proc.; bei 100° liess sich selbst nach 218 Tagen keine Wasserbildung nachweisen.

Organische Verbindungen.

Salicylsaures Theobromin. Das Theobromin-Natrium-Natriumsalicylat hat unter der Bezeichnung Diuretin Anwendung in der Therapie gefunden und wird als zuverlässiges, ungiftiges Diureticum geschätzt. Sehr unangenehm empfunden wird indessen die durch starke Alkalität bedingte Ätzwirkung und der damit im Zusammenhang stehende laugenartige Geschmack, der

durch den widerlich süßen Geschmack des Natriumsalicylates noch unangenehmer gemacht wird.

Es ist nun der Firma E. Merck (D.R.P. No. 84 987) gelungen, das bisher noch nicht bekannte salicylsaure Theobromin darzustellen, welches bei Entfaltung der gleichen Wirksamkeit die geschilderten Unannehmlichkeiten des Theobromin-Natrium-Natriumsalicylates nicht besitzt und sich noch durch einen höheren Gehalt an Salicylsäure und Theobromin auszeichnet. 10 k Theobromin werden mit 8 bis 10 hl Wasser angeschlemmt und zum Kochen erhitzt, sodann Salicylsäure bis zu völliger Lösung hinzugegeben, wozu etwa 12,5 k erforderlich sind. Nach dem Erkalten der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das salicylsaure Theobromin kristallinisch aus; durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wird es von Spuren bez. beigemengter überschüssiger Salicylsäure befreit und besitzt dann die der chemischen Formel



entsprechende Zusammensetzung. Das salicylsaure Theobromin reagirt sauer, kann also auch die Verdauungsthätigkeit nicht ungünstig beeinflussen; es wird im Magen nicht zersetzt und besitzt einen angenehmen bitteren Geschmack. Während das Theobromin-Natrium-Natriumsalicylat, welches überhaupt keine chemische Verbindung, sondern eine Mischung ist, schon durch Luft, Kohlensäure und Feuchtigkeit leicht zersetzt wird, also stets sehr vorsichtig aufbewahrt werden muss, ist dieses Salz eine durchaus beständige Verbindung.

Das salicylsaure Theobromin soll als Arzneimittel Anwendung finden.

Zur Herstellung von Brenzcatechin erhitzt man nach E. Merck (D.R.P. No. 84 828) in einem verschliessbaren Gefäß, welches mit Rührwerk ausgestattet ist, o-Brom- bez. o-Chlorphenol mit Ätzalkalilauge bei geöffnetem Verschlussorgan (Ventil, Hahn) bis auf etwa 180° , worauf das Ventil oder der Hahn geschlossen und das Gefäß ungefähr auf 250° erhitzt wird. Die Erhitzung braucht auch nur bis 130° bez. 150° anstatt 180° bez. 250° getrieben zu werden. Nach etwa 6 bis 8 Stunden, wobei ein Druck von 3 bis 4 Atm. entsteht, wird die Einwirkung beendet sein. Es empfiehlt sich, hierbei reichliche Mengen Alkali, so etwa auf 1 Mol. des o-Brom- bez. o-Chlorphenols etwa 3 bis 4 Mol. Ätzalkali anzuwenden. So kann man vortheilhaft auf 16 k Ätznatron, welche in Form von Natronlauge (22 l von 1,53 spec. G.) benutzt wird, 17,3 k o-Bromphenol oder

12,85 k o-Chlorphenol bei diesem Verfahren anwenden.

Bei Benutzung von o-Chlorphenol empfiehlt es sich, die Erhitzung des geschlossenen Gefäßes nicht auf etwa 250° oder bis 150°, sondern etwa 50° höher zu treiben, wobei ein Druck von ungefähr 5 bis 6 Atm. entsteht. Das erzielte Schmelzproduct wird zur Isolirung des reinen Brenzcatechins in wenig Wasser gelöst und angesäuert, für welchen Zweck sich Schwefelsäure oder Salzsäure empfiehlt. Hierbei wird man eine Harzausscheidung nicht bemerken. Aus der angesäuerten und darauf nöthigenfalls filtrirten Lösung wird durch Schütteln mit Äther das Brenzcatechin ausgezogen. Die ätherische Brenzcatechinlösung wird von der anderen Flüssigkeit etwa durch Abgiessen getrennt und kann man alsdann den Äther abdunsten lassen bez. abdestilliren. Reines Brenzcatechin bleibt alsdann zurück, welches mit Phtalsäure kein Fluorescein gibt.

Darstellung einer α_1, α_4 -Amidonaphthol-trisulfosäure der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & C°. (D.R.P. No. 84 597). In Patent 84 140 ist eine Naphtsultamtrisulfosäure beschrieben, die unter Benutzung des Verfahrens des Patentes 79 566 aus α_1 -Naphtylamin- $\alpha_2, \beta_3, \alpha_4$ -trisulfosäure durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure oder deren Ersatzmitteln erhalten wird. Es hat sich nun gezeigt, dass diese neue Naphtsultamsulfosäure wie die früher beschriebenen Derivate derselben Reihe beim Verschmelzen mit Alkalien nach dem Verfahren des Hauptpat. 80 668 unter Aufspaltung des Sultamringes und Ersatz des in Peristellung zum Amidorest befindlichen Sulforestes durch die Hydroxylgruppe in eine Trisulfosäure des α_1, α_4 -Amidonaphtols übergeht. Amidonaphthol-trisulfosäuren sind bislang nicht bekannt geworden. Es liegt hier also die erste Säure dieser Reihe vor.

1 Th. der durch Behandeln von α_1 -Naphtylamin- $\alpha_2, \beta_3, \alpha_4$ -trisulfosäure mit rauchender Schwefelsäure bei 80 bis 90° erhaltenen Naphtsultamtrisulfosäure wird (in Form eines Alkalosalzes) mit 2 Th. Kali und 0,4 Th. Wasser bei 150 bis 160° so lange verschmolzen, bis in einer herausgenommenen Probe nach dem Kochen mit verdünnter Mineralsäure und nach Zusatz von Natriumacetat und einer Diazoverbindung die Menge des gebildeten fuchsinothen Farbstoffes nicht mehr zunimmt. Die Schmelze wird alsdann in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, wobei das saure Kaliumsalz der gebildeten α_1, α_4 -Amidonaphtoltrisulfosäure aussfällt.

Dasselbe ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwerer löslich und kry stallisiert aus Wasser langsam in zu Kügelchen vereinigten Nadelchen. In Salzlösungen ist es schwer löslich. Das saure Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich und kry stallisiert nur sehr langsam aus. Die Lösungen der sauren Salze fluoresciren violettblau, auf Zusatz von Alkalien grünblau. Eisenchlorid erzeugt in den Lösungen der sauren Salze eine grüne, Chlorkalk eine gelbe Färbung. Durch Natriumnitrit wird in der salzauren Lösung bez. Suspension eine rothgelbe, leicht lösliche, aber aussalzbare Diazoverbindung erhalten; giesst man die Lösung derselben in Sodalösung, so tritt vorübergehend Blau färbung auf, die in Gelbbraun übergeht.

Die Säure combinirt sich mit Diazover bindungen zu werthvollen Azofarbstoffen.

Halogenessigsäureanilide erhalten dieselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 84 654) durch Erhitzen der Salze primärer aromatischer Amine oder deren Substitutionsprodukte mit Halogenessigsäureamiden.

129 Th. salzaures Anilin werden mit 93 Th. Chloracetamid zusammengemischt und dann im Ölbad langsam auf 120 bis 130° erwärmt. Das Gemisch fängt anfangs an zu schmelzen, später wird die Masse durch den sich ausscheidenden Salmiak wieder breiig. Nachdem nun etwa 1 Stunde erhitzt wurde, wird die Reactionsmasse mit Wasser behandelt, worin sie beim Kochen ziemlich löslich ist, und die Lösung von geringen Unreinigkeiten abfiltrirt. Im Filtrate fällt dann das ω -Chloracetanilid beim Erkalten in weissen Krystallen aus. Diese sind in heissem Wasser ziemlich, in kaltem schwer löslich, in Alkohol leicht löslich; sie schmelzen bei 135° und greifen die Schleimhäute sehr an.

1 Mol. salzaures p-Phenetidin wird mit 1 Mol. Chloracetamid im Ölbad auf 160 bis 170° erhitzt. Es tritt zuerst Schmelzen ein, bald beginnt jedoch die Abscheidung des Salmiaks und nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde ist die Reaction vollendet. Es wird nun die Schmelze mit Wasser gewaschen, um den Salmiak fortzuschaffen, und darauf das schwer lösliche Anilid aus verdünntem Alkohol oder aus heissem Wasser umgelöst, wobei sofort ein reines ω -Chloracetphenetid erhalten wird. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 138°.

Zur Herstellung von ω -Chlorsalophen (ω -Chloracetamidosalol, Salicylsäure- ω -chlor acetylaminodophenylester) werden 265 Th. salzaures Amidosalol (Salicylsäure-p-amidophenylester, Pat. No. 62 533) mit 100 Th. Chlor-

acetamid im Ölbad auf 150 bis 160° gebracht und 2 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Dann wird der Salmiak mit Wasser ausgezogen und der Rückstand aus verdünntem Sprit umkristallisiert. Das Product bildet helle Krystalle, die in Sprit leicht löslich, in Wasser dagegen fast unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 158°.

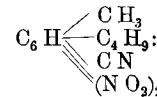
An Stelle des Chloracetamids kann man in obigen Beispielen auch die entsprechende Brom- oder Jodverbindung nehmen und an Stelle der oben angeführten salzsäuren Salze andere Salze, sowie die Salze isomerer oder homologer Amine und deren Substitutionsprodukte. Die theils bereits bekannten, theils neuen ω -Halogenessigsäureanilide sollen zur Darstellung von pharmaceutischen Präparaten Verwendung finden.

Zur Darstellung der Benzamid-*o*-sulfosäure werden von denselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 84 666) 500 Th. *o*-Sulfobenzoësäure (saures Kaliumsalz) mit 300 Th. Rhodanammonium 20 bis 30 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt, wobei die Schmelze vortheilhaft während der ganzen Dauer der Operation mittels eines Rührwerks in Bewegung gehalten wird. Nach dem Erkalten wird die zu einem festen Kuchen erstarnte Schmelze fein gemahlen, mit siedendem Alkohol extrahirt und das in Form sandiger Krystalle zurückbleibende Kaliumsalz der Sulfosäure des Benzamids abfiltrirt. In ganz reinem Zustande erhält man es durch Umkristallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol. Es scheidet sich hierbei in Gestalt grosser, glasglänzender Krystalle ab. Dieses Kaliumsalz ist im Gegensatz zu dem der *o*-Sulfobenzoësäure in Wasser sehr leicht löslich. Bei längerem Kochen mit verdünnter Natronlauge tritt unter Entwicklung von Ammoniak Verseifung ein. Die *o*-Sulfosäure des Benzamids soll zur Darstellung von Saccharin Verwendung finden.

Künstlicher Moschus. Die Fabriques de produits chimiques de Thann & de Mulhouse (D.R.P. No. 84 336) haben gefunden, dass nicht nur die in Pat. 47 599 und 62 362 genannten Kohlenwasserstoffe und Phenoläther, sondern auch die Cyanabkömmlinge derselben verwendet werden können.

1. 10 Th. Butyltoluolcyanid werden eingetragen in ein Gemisch von 40 Th. rauchender Salpetersäure von etwa 50° B. und 80 Th. rauchender Schwefelsäure von 10 Proc. SO₃ und einige Stunden auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen und die ausge-

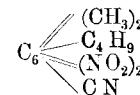
schiedene Krystallmasse aus Alkohol kry stallisiert. Man erhält so weisse Nadeln, welche bei 85,5° schmelzen und die Zusammensetzung eines Dinitrobutyltolylcyanids zeigen.



In ähnlicher Weise werden auch die anderen Cyanide der Nitrierung unterworfen.

Das erwähnte Butyltolylcyanid ist das bei 59 bis 60° schmelzende Nitril von Effront (Ber. deutsch. 17, 2333).

2. Das bis jetzt noch nicht beschriebene Butylxylylcyanid wird erhalten, indem man das von Baur (Ber. 24, 2841) beschriebene Nitrobutylxylol reducirt und in dem gebildeten Butylxylylidin in bekannter Weise nach Sandmeyer's Methode die Amidogruppe durch Cyan ersetzt. Das Butylxylylcyanid bildet weisse, bei 83° schmelzende Nadeln. Es ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Äther und den übrigen organischen Lösungsmitteln. Mit Wasserdämpfen ist es, wie das Butyltolylcyanid, flüchtig. 10 Th. Butylxylylcyanid werden in der Kälte in ein Gemisch von 40 Th. rauchender Salpetersäure von 50° B. und 80 Th. rauchender Schwefelsäure von 10 Proc. SO₃ eingetragen und dann einige Stunden auf 30° erwärmt. Das Reactionsproduct wird wie im Beispiel 1. behandelt. Der gebildete Körper krystallisiert aus Alkohol in kleinen prismatischen Kräställchen, die bei 105° schmelzen und die Zusammensetzung eines Dinitrobutylxylylcyanids haben.



3. Zur Herstellung von Butyl-*m*-kresolmethyläthercyanid wird Butylkresolmethyläther des Pat. No. 62 362 in Eisessig gelöst und mit der für 1 Mol. berechneten Menge Salpetersäure von 100 Proc. bei 0° langsam versetzt. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen und der Nitrobutylkresoläther mit Äther ausgezogen. Nachdem der Äther abdestillirt ist, wird das rothe ölige Product in Alkohol gelöst und mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt. Nachdem mit Natronlauge alkalisch gemacht ist, wird das Amidoderivat mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wird mit Äther ausgezogen und durch Einleiten von Salzsäuregas das salzsäure Salz der Base aus dieser Lösung gefällt. Die Überführung in das Cyanid erfolgt in der üblichen Weise über die Diazoverbindung mit Kupfercyanür. Das

Cyanid bildet gelblich - weisse, bei 117° schmelzende Nadeln, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind, und ist im Übrigen den oben erwähnten Kohlenwasserstoffcyaniden sehr ähnlich.

Die Nitration des Butylkresolmethyläthercyanids geschieht in der in Beispiel 1. und 2. angegebenen Weise. Das Nitroderivat, welches schwieriger als die entsprechenden Producte aus Butyltolyl- und Butylxylylcyanid rein zu erhalten ist, riecht ebenfalls stark nach Moschus.

Farbstoffe.

Chinazin- und Oxazinfarbstoffe untersuchten eingehend R. Möhlau und K. Uhlmann (Lieb. Ann. 289, 90).

Indigobildung aus Pflanzen der Gattung Indigofera untersuchten C. J. van Lookeren-Campagne und P. J. van der Veen (Landw. Vers. 46, 249).

Darnach gibt:

1. Ein normales Extract von Indigoferablättern mit Phenolphthalein als Indicator eine saure Reaction, mit Lackmus und Rosolsäure dagegen eine alkalische. Die letztere Reaction soll als die richtige betrachtet werden.

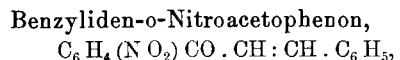
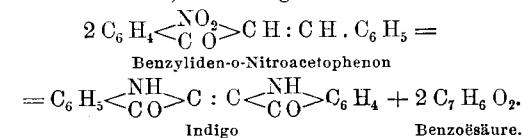
2. Wenn Indigofera-Blätter mit verdünnten Säuren ($\frac{1}{2}$ bis 1 proc.) fermentirt werden, so bildet sich ebenfalls eine Lösung, die bei Einwirkung des Luftsauerstoffs Indigo liefert. Die Menge desselben ist jedoch viel geringer als sonst, besonders bei Anwendung von Mineralsäuren, welche sich in dieser Hinsicht anders verhalten als organische Säuren, wenn diese in äquivalenter Stärke angewandt werden.

3. Die Eigenschaften der so erhaltenen Lösung stimmen überein mit denjenigen einer Lösung, welche man erhalten kann durch Reduction von Handelsindigo in einer alkalischen Flüssigkeit, Präcipitirung des grösseren Theiles des Indigeweiss mittels einer verdünnten Lösung einer Säure oder Kohlensäure, Ausschütteln mit Chloroform oder Äther, rasches Verdunsten und Ausziehen mit Wasser. Aus reinem Indigotin kann man diese Lösung nicht darstellen.

4. Indigotinweiss neben Indirubinweiss und anderen Zersetzungsp producten des Indicans, aus diesem Stoffe, in wechselndem Verhältniss bei Luftabschluss, durch Enzymwirkung sich bildend, verhält sich in Betreff der Löslichkeit in Wasser und Chloroform und mehr oder weniger leichter Oxydierbarkeit anders als reines Indigeweiss, oder wenn dasselbe mit indifferenten Stoffen gemischt ist. Ein anscheinend ähnliches Verhalten zeigt auch Indigblau, welches zusammen mit dem sog. Indigbraun von einer freien Alkali enthaltenden Flüssigkeit in geringer Menge gelöst wird und neben dem Indigroth auch in Alkohol sich auflöst.

5. Dieses erklärt die Thatsache, dass auch saure Extracte Indigeweiss gelöst enthalten können.

Indigobildung unter der Wirkung des Sonnenlichtes. Nach C. Engler und K. Dorant (Ber. deutsch. 1895, 2497) färbt sich das Benzyliden-Orthonitroacetophenon, eine farblose Verbindung, im directen Sonnenlichte ziemlich rasch blau und geht unter Abspaltung von Benzoësäure (und Bittermandelöl) in Indigo über



erhält man durch Condensation von o-Nitroacetophenon und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung mittels wässriger verdünnter Natronlauge. Der dabei sich bildende Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Äther in farblosen, langen seidenglänzenden Nadeln erhalten, die bei 124° schmelzen.

Chinizarinderivate der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 84 504).

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Hauptpatentes No. 79 768 und seiner Zusätze zur Darstellung von Oxyanthrachinonderivaten unter Zuhilfenahme von Borsäure, darin bestehend, dass man Anthrachinon- β -carbonsäure, β -Methylanthrachinon, Anthrachinomonosulfosäure oder Anthrachinon- α - oder β -disulfosäure bei Gegenwart von Borsäure und salpetriger bez. Salpetersäure oder deren Salzen mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt.

Beizenfärrende Thiazinfarbstoffe derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 84 233).

Patentansprüche: 1. Die Abänderung des in den Ansprüchen des Hauptpatentes No. 83 046 und der Zusatzpatente No. 84 232 und 84 849 geschützten Verfahrens zur Darstellung blauer beizenfärrender Thiazinfarbstoffe, darin bestehend, dass an Stelle der dort verwendeten $\alpha_1\beta_1$ -Naphtochinon- α_2 -sulfosäure bez. der entsprechenden Naphtohydrochinonsulfosäure hier die isomeren Mono- bez. Polysulfosäuren des $\alpha_1\beta_1$ -Naphtochinons bez. $\alpha_1\beta_1$ -Naphtohydrochinons verwendet werden.

2. Die besonderen Ausführungsformen des unter 1 geschützten Verfahrens unter Anwendung der $\alpha_1\beta_1$ -Naphtochinon- β_3 -monosulfosäure, $\alpha_1\beta_1$ -Naphtochinon- β_4 -monosulfosäure, $\alpha_1\beta_1$ -Naphtochinon- α_2 -monosulfosäure, $\alpha_1\beta_1$ -Naphtochinon- $\alpha_2\alpha_4$ -disulfosäure, $\alpha_1\beta_1$ -Naphtochinon- $\beta_3\alpha_4$ -disulfosäure bez. der entsprechenden $\alpha_1\beta_1$ -Naphtohydrochinonsulfosäuren.

Blaue beizenfärrende Thiazinfarbstoffe derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 84 849).

Patentanspruch: Die besondere Ausführungsform des in den Ansprüchen des Patentes No. 83 046 geschützten Verfahrens zur Darstellung blauer beizenfärbender Thiazinfarbstoffe, darin bestehend, dass man, anstatt die dort erwähnten Nitrosoverbindungen bei Gegenwart von Natriumthiosulfat auf $\alpha_1\beta_1$ -Naphtochinon- α_2 -sulfosäure einwirken zu lassen, hier die Reactionsprodukte aus diesen Nitrosoverbindungen und Natriumthiosulfat, d. h. die alkylsubstituirten p-Phenylen-diaminthiosulfosäuren mit $\alpha_1\beta_1$ -Naphtochinon- α_2 -sulfosäure condensirt.

Naphtofluorescein derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 84 990).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Naphtofluorescein, darin bestehend, dass man $\alpha_1\beta_2$ -Dioxynaphthalin bei Gegenwart von Condensationsmitteln mit Phtalsäureanhydrid auf Temperaturen über 100° erhitzt.

Direct ziehende Azofarbstoffe derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 84 991).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung neuer direct ziehender Azofarbstoffe durch Combination der Tetrazoverbindungen der p-Diamine mit der $\alpha_1\beta_2$ -Dioxynaphthalin- β_3 -sulfosäure.

Rothe bis violette Azinfarbstoffe derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 84 992).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von rothen bis violetten Azinfarbstoffen, darin bestehend, dass man in den Verfahren des Hauptpatentes No. 81 963 und des 1. Zusatzes No. 84 504 die dort verwendeten Alphyl-p-amido-o-toluidine durch ihre Benzylsubstitutionsproducte, die Alphyl-p-amidobenzyl-o-toluidine, ersetzt.

Desgl. (D.R.P. No. 84 993).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von rothen bis violetten Azinfarbstoffen, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Hauptpatentes (84 442) die dort verwendeten Amido- oder Azoderivate der Alphyl-p-amido-o-toluidine durch die Amido- oder Azoderivate der Alphyl-p-amidobenzyl-o-toluidine ersetzt.

Polyazofarbstoffe der Farbwereke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 84 292).

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung brauner bis schwarzer Baumwollazofarbstoffe der allgemeinen Zusammensetzung

Diamin { $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphthalinmono- bez. -disulfosäure-Diazoverbindung
m-Diamin-Diazoverbindung,

darin bestehend, dass man

- a) die aus 1 Mol. Tetrazoverbindung und 1 Mol. Azofarbstoff, letzterer erhalten durch Einwirkung von 1 Mol. Diazoverbindung auf 1 Mol. Chromotropsäure bez. nach dem Verfahren der Patente No. 54 116 bez. 73 551 auf 1 Mol. Dioxy-naphthalinmonosulfosäure S, gebildeten Zwischenkörper mit

- 1 Mol. eines Chrysoidins oder dessen Sulfo- oder Carbonsäuren vereinigt, oder dass man b) auf den Trisazofarbstoff — gebildet aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung, 1 Mol. eines Azofarbstoffes, dieser erhalten aus 1 Mol. Diazoverbindung und 1 Mol. Chromotropsäure bez. nach dem Verfahren der Patente No. 54 116 bez. 73 551 1 Mol. Dioxy-naphthalinmonosulfosäure S und 1 Mol. m-Diamin — 1 Mol. einer Diazoverbindung einwirken lässt, oder dass man c) den Azofarbstoff, gebildet aus 1 Mol. Tetrazoverbindung, 1 Mol. Chromotropsäure bez. Dioxy-naphthalinmonosulfosäure S und 1 Mol. m-Diamin mit 2 Mol. Diazoverbindung vereinigt, oder d) auf den Trisazofarbstoff — gebildet aus 1 Mol. Tetrazoverbindung, 1 Mol. Chromotropsäure bez. Dioxy-naphthalinmonosulfosäure S und 1 Mol. eines Chrysoidins — 1 Mol. einer Diazoverbindung einwirken lässt.

2. Die besonderen Ausführungsformen des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens zur Herstellung folgender Combinationen:

| | |
|------------|--|
| Benzidin + | Chromotropsäure — Naphthionsäure (diaz.), m-Phenylenediamin — Amidonaph-tolomonosulfosäure G (diaz.), Dioxy-naphthalinmonosulfosäure S — Anilin (diaz.), m-Phenylenediamin — Sulfanilsäure (diaz.), Dioxy-naphthalinmonosulfosäure S — p-Toluidin (diaz.), m-Phenylenediamin — Sulfanilsäure (diaz.), Dioxy-naphthalinmonosulfosäure S — Sulfanilsäure (diaz.), m-Phenylenediamin — Sulfanilsäure (diaz.), u. s. w. |
| - + | |
| - + | |
| - + | |

Fernereres Zusatzpatent No. 84 658.

Patentanspruch: Als weitere Ausführungsformen des unter Anspruch 1 des Patentes No. 84 292 geschützten Verfahrens zur Darstellung brauner bis schwarzer Baumwollazofarbstoffe der allgemeinen Zusammensetzung:

| | |
|-------------------------|---|
| Diamin + | $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphthalinmono- bez. di-sulfosäure-Diazoverbindung m-Diamin-Diazoverbindung |
| folgende Combinationen: | |
| Benzidin + | Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.), m-Phenylenediamin — Sulfanilsäure (diaz.). |
| - + | Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.), m-Toluylenediamin — Sulfanilsäure (diaz.). |
| - + | Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.), m-Phenylenediamin — Naphtionsäure (diaz.). |
| - + | Chromotropsäure — Sulfanilsäure (diaz.), m-Phenylenediamin — Amidonaph-tolomonosulfosäure G (diaz.). |

| | |
|------------|---|
| Benzidin + | Dioxynaphthalinmonosulfosäure S — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), m-Phenyldiamin — Naphtionsäure (diaz.), Dioxynaphthalinmonosulfosäure S — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), |
| + + | m-Phenyldiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), Dioxynaphthalinmonosulfosäure S — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), |
| Tolidin + | m-Phenyldiamin — Sulfanilsäure (diaz.), Dioxynaphthalinmonosulfosäure S — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), |
| - + | m-Toluyldiamin — Sulfanilsäure (diaz.), Dioxynaphthalinmonosulfosäure S — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), |
| - + | m-Phenyldiamin — Naphtionsäure (diaz.), Dioxynaphthalinmonosulfosäure S — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), |
| - + | m-Phenyldiamin — Amidonaphtolmonosulfosäure G (diaz.), |

Farbstoffe aus Phtalsäure-Rhodaminen und Phenolen derselben Farbwerke (D.R.P. No. 84 656).

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung neuer Derivate der alkylirten m-Amidonaphenolphthaleine, darin bestehend, dass man Phenole, sowie deren Homologe und Substitutionsprodukte gemäss dem durch das Patent No. 71 490 geschützten Verfahren auf die di- und tetraalkylierten m-Amidophenolphthaleine oder deren salzaure Salze neben Phosphoroxychlorid einwirken lässt.

2. Ausführung des unter Anspruch 1 geschützten Verfahrens unter Anwendung von

- a) salzaurem Teträthyl-m-amidophenolphthalein einerseits und Phenol, o- und p-Kresol, α - und β -Naphtol, Resorcin, o- und p-Nitrophenol andererseits,
- b) salzaurem Diäthyl-m-amidophenolphthalein und Phenol.

Sulfurirte Rhodamine derselben Farbwerke (D.R.P. No. 84773).

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rhodaminreihe, darin bestehend, dass man in dem durch Patent No. 48 367 und Zusätze geschützten Verfahren das Fluoresceinchlorid ersetzt durch Sulfofluoresceinchlorid, welches aus dem durch Kuppelung von Sulfophitalsäure und Resorcin entstehenden Sulfofluorescein erhalten wird, und dasselbe in der Wärme auf fette und aromatische Amine einwirken lässt.

2. Ausführung des unter 1. genannten Verfahrens unter Anwendung von Sulfofluoresceinchlorid und Monoäthylamin, Diäthylamin, Mono-methylamin, Dimethylamin, Monoäthyl-o-toluidin,

Anilin, o- und p-Toluidin, p-Phenetidin, α -Naphtylamin, Monoäthylanilin, Monomethylanilin, Mescalidin.

Purpurinsulfosäure derselben Farbwerke (D.R.P. No. 84 774).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Purpurinsulfosäure, darin bestehend, dass man die Lösung der Alizarinsulfosäure in conc. oder schwach rauchender Schwefelsäure mit Salpetersäure oder geeigneten Nitraten behandelt.

Gemischte Disazofarbstoffe erhalten L. Casella & C. (D.R.P. No. 84 610) aus θ -Amidonaphtol.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus θ -Amidonaphtol des Patentes No. 69 458, darin bestehend, dass 1 Mol. der Tetrazoderivate der Paradiamine mit 1 Mol. einer Disulfosäure der Amidonaphthole oder Dioxynaphthaline und 1 Mol. θ -Amidonaphtol in alkalischer Lösung combinirt wird.

2. Die Ausführungsformen des im Anspruch 1 geschützten Verfahrens, bestehend in der Verwendung von Tetrazoditolyl oder Tetrazodiphenoläther und $\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_2 \beta_3$ - bez. $-\beta_1 \alpha_2$ -disulfosäure oder $\alpha_1 \alpha_4$ -Dioxynaphthalin- $\beta_2 \beta_3$ - bez. $-\beta_1 \alpha_2$ -disulfosäure.

Disazofarbstoffe derselben (D.R.P. No. 84 859) aus Phenyl- γ -amidonaphtolsulfosäure haben folgende Färbeeigenschaften:

| Combinirt mit 1 Mol. Phenyl- γ -amidonaphtolsulfosäure und 1 Mol. | Tetrazoverbindung von Benzidin Tolidin Dianisidin färbt ungebeizte Baumwolle | | |
|---|--|--------------|-----------------|
| Salicylsäure . . . | braun | dunkelblau | schwarz |
| Naphtionsäure . . | violett | violett | violett-schwarz |
| $\alpha_1 \alpha_2$ -Naphtolsulfosäure . . . | violett | rothblau | dunkelblau |
| γ -Amidonaphtolsulfosäure . . . | schwarz | schwarz | schwarz |
| Amidonaphtoldisulfosäure H . . | schwarz-blau | schwarz-blau | dankelblau |

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von gemischten Disazofarbstoffen, welche sich von der Phenyl- γ -amidonaphtolsulfosäure ableiten, darin bestehend, dass Tetrazokörper mit 1 Mol. dieser Säure und 1 Mol. der Sulfo- oder Carbonsäure eines Amins oder Phenols verbunden werden.

2. Die Ausführungsformen des im Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass 1 Mol. der Tetrazoverbindung von Benzidin, Tolidin, Dianisidin combinirt wird mit 1 Mol. Phenyl- γ -amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung und 1 Mol. Salicylsäure, Naphtionsäure, $\alpha_1 \alpha_2$ -Naphtolsulfosäure, γ -Amidonaphtolsulfosäure gemäss dem Verfahren des Patentes No. 57 857, Amidonaphtoldisulfosäure H.

Blaue basische Oxazinfarbstoffe vom Farbwerk Mühlheim, vorm A. Leonhardt & C. (D.R.P. No. 84 667).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe aus Nitroso-o-dimethylamido-p-kresol, darin bestehend, dass statt des im Hauptpatent (75 753) verwendeten α -Naphthylamins hier dessen Alkylsubstitutionsprodukte, wie Aethyl-naphthylamin, Dimethylnaphthylamin, Benzylnaphthylamin, zur Verwendung kommen.

Blauviolette basische Farbstoffe desselben Farbwerks (D.R.P. No. 84 668).

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung blauvioletter basischer Farbstoffe, indem bei dem Verfahren des Hauptpatentes (77 885) die dort angewendeten Azoderivate des o-Amido-p-kresols hier durch Nitroso-o-amido-p-kresol bez. Nitroso-m-amido-phenol ersetzt werden.

2. Abänderung des unter 1. charakterisierten Verfahrens dahin, dass statt der dort genannten Nitrosoamidophenole hier deren Acetylderivate angewendet und die damit gebildeten acetylirten Farbstoffe versetzt werden.

Alkylirte Farbstoffe der Pyrongruppe desselben Farbwerks (D.R.P. No. 84 955).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Pyrongruppe, darin bestehend, dass der gemäss dem durch das Patent No. 75 138 geschützten Verfahren hergestellte unalkylierte Farbstoff mit Alkylierungsmitteln behandelt wird.

Grüne Beizenfarbstoffe von Dahl & Cp. (D.R.P. No. 84 850).

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung grüner Beizenfarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent (82 740) angeführten o-Amidonaphthsulfosäuren auf β -Naphtochinonsulfosäure hier die entsprechenden o-Nitrosonaphthsulfosäuren auf die β -Naptho-hydrochinonsulfosäure einwirken lässt.

Farbstoffe der Benzidinreihe der Badischen Anilin- und Soda-fabrik (D.R.P. No. 84 893).

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen der Benzidinreihe, darin bestehend, dass man je 2 Mol. der einfachen von Aminen der Benzolreihe mit freier Parastellung abgeleiteten Azofarbstoffe durch Oxydation verkettet.

2. Die Ausführung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens unter Anwendung von Braunstein mit concentrirter Schwefelsäure.

3. In dem durch Anspruch 1 und 2 geschützten Verfahren die Verwendung derjenigen Azofarbstoffe, welche sich einerseits von Anilin, o-Toluidin und o-Anisidin, und andererseits von α_1 -Naphtol- α_2 - oder α_3 -monosulfosäure, - β_2 α_4 - oder α_2 α_4 -disulfosäure, β_1 -Naphtol- β_3 -sulfosäure, - β_2 β_3 -disulfosäure, α -Naphthylamin- α_2 -sulfosäure, β_1 -Naphthylamin- β_3 -sulfosäure, α_1 α_4 -Dioxynaphthalin- β_2 β_3 -disulfosäure und Salicylsäure ableiten.

Nigrosinartige Farbstoffe von W. Brauns (D.R.P. No. 84 293).

Ch. 96.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von spritlöslichen Farbstoffen durch Einwirkung von Trinitrophenol auf aromatische salzaure Monamine, wie Anilin, Toluidin und Xylidin, ev. im Gemisch mit den freien Basen mit oder ohne Sauerstoffüberträger.

2. Überführung der nach Anspruch 1 erhaltenen spritlöslichen Farbstoffe in wasserlösliche, entweder durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure und Überführung in das Natronsalz, oder durch Zusammenschmelzen mit Phenylendiamin und Überführung in die salzaure Verbindung.

Indulinartige Farbstoffe von W. Brauns (D.R.P. No. 84 294).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Farbstoffe durch Einwirkung von Trinitrophenol auf salzaure Diamine der Benzolreihe in Substanz oder gelöst in den freien Basen.

Schwarze Farbstoffe von R. Vidal (D.R.P. No. 84 632).

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung substantiver, schwarzer, schwarzgrüner und schwarzblauer Farbstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass man auf o- oder p-Dioxybenzole, wie z. B. Chinon, Hydrochinon, Toluchinon, Brenzkatechin, Schwefel oder alkalische Schwefelverbindungen in Gegenwart von Ammoniak oder von Aminen der Fettreihe bei 180° bis 220° wirken lässt.

Farbstoff aus Mineralöl nach H. A. Frasch (D.R.P. No. 84 626).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines Seide oder Wolle in angesäuert Lösung gelb bis röthlich braun färbenden Nitrofarbstoffes, darin bestehend, dass man Mineralöle oder ihre Destillations- bez. Raffinationsrückstände nitriert, das vom unveränderten Öl getrennte und mit kaltem Wasser gewaschene Eiwerkungsproduct mit heißem Wasser auszieht, die Lösung mit Kalk neutralisiert und aus dem Filtrat mit Salzsäure, Kochsalz oder dergl. den Farbstoff abscheidet.

Trisazofarbstoffe der Gesellschaft für chemische Industrie (D.R.P. No. 83 244).

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen, welche m-Amido-p-kresoläther in Mittelstellung enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man die Zwischenprodukte, welche bei der Combination gleicher Moleküle diazotirter Diphenylbasen und m-Amido-p-kresoläther entstehen und neben einer Diazogruppe eine leicht diazotirbare Amidogruppe enthalten, weiter diazotirt und die erhaltenen Tetrazoverbindungen mit 2 Mol. gleicher oder verschiedener Farbstoffkomponenten combiniert.

2. Als besondere Ausführungsform des unter Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens die Verwendung derjenigen Tetrazoverbindungen, welche durch Weiterdiazotirung der Zwischenprodukte aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl oder Tetrazoäthoxydiphenyl oder Tetrazoäthoxydiphenoläther und 1 Mol. m-Amido-p-kresoläther entstehen:

- a) zur Combination mit je 2 Mol. γ -Amidonapholmonosulfosäure (Patent No. 53 076), $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure (Patent No. 69 722);
- b) zur Combination mit je 1 Mol. der unter a) genannten Componenten zu Zwischenproducten und Überführung derselben in Trisazofarbstoffe durch Einwirkung eines weiteren Moleküls eines dieser Componenten oder von Dioxynaphthoëmonosulfosäure (Nigrotin-säure), α -Naphtolmonosulfosäure Neville & Winther, ϵ -Naphtoldisulfosäure, α -Naphthylamin, α -Naphtol oder $\beta_1\beta_3$ -Dioxynaphthalin.

Gährungsgewerbe.

Chemische Bestandtheile des Lupulins. H. Seyffert und R. v. Antropoff (Z. Brauw. 1896, 1) prüften die Angaben von Lermér (1863), Lintner und Bungener (Fischer's J. 1891, 996) und Seyffert (das. 1892, 855); sie gelangen zu folgenden Schlüssen:

1. Bungener's Hopfenbittersäure und die aus dem Petroläther sowohl, als aus dem Äthylätherextracte (nach der Fällung der α -Körper mit Bleiacetat) gewonnenen β -Hopfenbittersäuren sind identisch.

2. α - und β -Säure erleiden bei der Behandlung ihrer ätherischen Lösungen mit Kalilauge, abgesehen von geringer Verharzung, keine Zersetzung.

3. Lermér's Bittersäure kann nicht identisch sein mit der α -Bittersäure.

4. Ausser den beiden bekannten α - und β -Hopfenbittersäuren war kein dritter krystallisirender Körper nachweisbar, der den Namen einer Hopfenbittersäure verdiente. Der im γ -Harze gefundene gelbe, krystallisirbare Körper scheint zwar auch den Charakter einer schwachen Säure zu besitzen (wurde auch von uns provisorisch als γ -Säure bezeichnet), gehört aber allem Anschein nach in eine ganz andere Klasse von Körpern.

5. Die Hopfenharze sind in fortschreitender Zersetzung begriffene Stoffgemenge; unter den Zersetzungsp producten scheinen auch Hayduck's Harz-modificationen aufzutreten.

6. Eine quantitative Bestimmung der α - und β -Körper lässt sich am sichersten durch Erschöpfung des Hopfens mit Äthyläther und darauffolgende Extraction des Destillationsrückstandes mit Petroläther erzielen.

Österreichisch-ungarische Süsseweine bespricht L. Rösler (Z. anal. 1895, 355). Das Glycerinverhältniss zeigt, dass viel mit Sprit gearbeitet wird.

Stachelbeeren haben nach A. Einecke (Landw. Vers. 46, 21) mehr Zucker, aber weniger Säure als Johannisbeeren.

Die in Bierwürze vorhandenen amorphen stickstoffhaltigen organischen Verbin-

dungen suchte H. Schjerning (Z. anal. 1895, 135) dadurch zu bestimmen, dass er die Fällungen mit Baryt, Natron, Baryt ohne Natronfällung u. s. w. sonderte. Darnach tritt die grösste Löslichkeit für die im Malze vorhandenen Stickstoffverbindungen, sowie der höchste Peptonisierungsgrad bei 60° ein. Pepton wird hauptsächlich auf Kosten des Albumins gebildet, und die Bildung von Propepton findet auf Kosten des Denucleins statt.

Analyse von Most und Wein. Der ausführlichen Arbeit von A. Halenke und W. Möslinger (Z. anal. 1895, 263) sei folgendes Verfahren zur Bestimmung der Weinsäure entnommen. Zu 100 cc Most oder Wein werden im Becherglase etwa 2 cc Eisessig und 15 g gepulvertes reines Chlorkalium gesetzt, letzteres durch Umschwenken möglichst gelöst und bei Most noch etwa 20 cc, bei Wein 10 bis 15 cc 94 bis 96 proc. Alkohol zugefügt. Alsdann wird durch starkes, etwa 1 Minute anhaltendes Reiben, und zwar durch Herumführen des Glasstabes an der Wand des Becherglases, die Abscheidung des Weinstens eingeleitet und befördert. Man lässt mindestens 15 Stunden bei Zimmertemperatur absetzen. Filtern und Auswaschen des krystallinischen Niederschlages erfolgen nicht durch die üblichen Filter, sondern im Gooch'schen Platin- oder Porzellantiegel über dünne Asbestschicht oder, was vorzuziehen ist, über eine Schicht reinen Filterpapierstoffs auf dem bekannten Witt'schen Porzellansiebplättchen, in beiden Fällen mit Hülfe der Saugpumpe (damit sich der Asbest beim Aufgiessen nicht aufschwemme, ist es zweckmässig, über die Asbestschicht ein geeignetes kleines Platindrahtnetz mit Maschen nicht unter 0,5 mm Weite zu legen. Den für die letzterwähnte Art der Filtration benötigten Filterstoff verschafft man sich durch Zerschütteln von 30 g Filtrerpapier mit etwa 1 l Wasser unter Zusatz von 50 cc Salzsäure, Filtriren des Breies über die Witt'sche Platte, sorgfältiges Auswaschen mit siedendem Wasser und Zerdeihen des Stoffes in 2 l destillirtem Wasser. Zur Verwendung gelangen für die einzelne Filtration etwa 60 cc dieses Breies.) Zum Auswaschen dient ein Gemisch von 15 g Chlorkalium, 20 cc Alkohol und 100 cc destillirtem Wasser. Das Becherglas wird etwa dreimal mit wenigen Cubikcentimetern dieser Lösung abgespült, indem man jedesmal gut abtropfen lässt. Alsdann werden Tiegel bez. Trichter und Niederschlag durch etwa dreimaliges Abspülen und Aufgiessen mit wenigen Cu-

bikzentimetern der Auswaschflüssigkeit ausgewaschen, so dass von letzterer Alles in Allem nicht mehr wie etwa 20 cc zur Verwendung gelangen. Zuletzt wird mehrmals starker Alkohol (96 proc.) aufgegossen. Den Niederschlag sammelt Filtermasse spült man dann in das Fällungsglas mit heissem, alkali-freiem, destillirtem Wasser zurück und titriert die zum Sieden erhitzte Lösung noch heiss mit der für die Bestimmung der Gesammt-säure dienenden, genau gestellten Alkalilauge unter Verwendung des früher erwähnten blauvioletten Azolithminpapiers. Da der Weinstein unter den obwaltenden Umständen eine Löslichkeit von etwa 1:4500 in der Fällungs- und Auswaschflüssigkeit besitzt, so wird als Correctur zur abgelesenen Anzahl Cubikzentimeter Normallauge in allen Fällen die gleiche Menge, nämlich 0,15 cc, bezogen auf Normalalkali, hinzugezählt. Diese Methode liefert die gesammelte, im Bitartratverhältniss gebundene Weinsteinsäure und von der etwaigen freien Weinsteinsäure ungefähr $\frac{4}{5}$, daher in den weit-aus meisten Fällen die Gesammtweinsteinsäure. Ergibt aber die Bestimmung der Alkalinität der Asche, dass freie Weinsteinsäure in merklichen Mengen zugegen ist, so wird das Verfahren nach Zusatz entweder von 2 bis 3 Tropfen einer 20 proc. Lösung von Kaliumacetat oder von 0,5 bis 1,0 cc Normalalkali (oder nach Bedarf mehr) wiederholt und dann auch in diesem Falle die Gesamtmenge der Weinsteinsäure gefunden. In dieser Gestalt ist die Methode gleich-mässig anwendbar auf Jungweine, trockene, süsse gegypste und schäumende Weissweine wie Rothweine, und, sofern man nicht den Anspruch auf äusserste Genauigkeit erhebt, auch auf Moste.

Zur Bestimmung des Alkohols und Extractes im Wein empfiehlt E. Riegler (Z. anal. 1896, 27) das Refractometer von Pulfrich. Er hat folgende Factoren bestimmt. Die Erhöhung des Brechungsexponenten der Extractlösung gegen diejenige des Wassers durch 1 g Extract in 100 cc Wein = 0,00145. Die Erhöhung des Brechungsexponenten des Weines gegen diejenige der Extractlösung durch 1 g Alkohol in 100 cc Wein = 0,00068.

In einem Kölbchen von 25 cc Inhalt, welches mit einer Marke versehen ist, misst man den zu untersuchenden Wein ab, giesst denselben in eine Platin- oder Porzellanschale mit Auguss und lässt auf dem Wasserbade bis ungefähr 8 cc eindampfen; den Rückstand bringt man in dasselbe Kölbchen, in welchem der Wein gemessen

wurde (vorher ausgespült mit dest. Wasser), spült die Schale mit kleinen Portionen destillirten Wassers aus, welche man ebenfalls in das Kölbchen bringt, bis das Volumen der Extractlösung wieder 25 cc beträgt. Das Kölbchen mit der Extractlösung, den Wein und das destillirte Wasser stellt man in ein Gefäß mit Wasser, welches die Temperatur des Zimmers besitzt, in welchem die Bestimmung der Brechungsexponenten vorgenommen wird, so dass alle 3 Flüssigkeiten dieselbe Temperatur besitzen.

Jetzt bestimmt man hinter einander:

1. den Brechungsexponenten des Weines = N, 2. den Brechungsexponenten der Extractlösung = (a + b), 3. den Brechungsexponenten des destillirten Wassers = a.

Zieht man den Brechungsexponenten der Extractlösung = (a + b) von demjenigen des Weines N ab, so ergibt die Differenz = c, dividirt durch 0,00068, den Alkoholgehalt in Grammen in 100 cc Wein:

$$\frac{N - (a + b)}{0,00068} = \text{Alkohol in Grammen in 100 cc Wein.}$$

Zieht man den Brechungsexponenten des Wassers = a von demjenigen der Extractlösung = (a + b) ab, so ergibt die Differenz, durch 0,00145 dividirt, den Extractgehalt in 100 cc Wein, ausgedrückt in Grammen:

$$\frac{a + b - a}{0,00145} = \frac{b}{0,00145} = \text{Extract in 100 cc W.}$$

Reinen Stärkezucker und den damit hergestellten Wein bespricht R. Fresenius (Z. anal. 1896, 50). Neuerdings kommt unter dem Namen Dextrosezucker ein Product in den Handel, welches wesentlich verschieden von der früher allein im Handel vorkommenden Form festen Stärkezuckers ist. Während dieser eine dichte, amorphe Masse von erheblichem Gehalt an Mineralstoffen und an Zwischenproducten zwischen Stärke und Dextrose darstelle, ist der Dextrosezucker ein krystallinischer, ausser Hydratwasser nur geringe Mengen von Mineralstoffen und Zwischenproducten enthaltender Stärkezucker, bei dem wohl in Frage kommt, ob er auf den Namen technisch rein Anspruch machen darf.

Das bis jetzt fabrikmaessig hergestellte neue Product enthält etwa 14 Proc. Wasser, etwa 0,3 Proc. Mineralstoffe und (aus der Differenz zwischen directer und nach der Inversion nach Sachsse auftretender Reduction berechnet) eine etwa 1 Proc. betragende Menge von Zwischenproducten zwischen Stärke und Dextrose. Unter letzteren sind nur ganz geringe Mengen von wirklichem, durch Alkohol von 90 Vol.-Proc. fällbarem Dextrin, die Hauptmenge ist Mal-

tose und Isomaltose. Erstere ist vergährbar und somit dem Zucker direct zuzuzählen. Letztere ist mit den sog. unvergährbaren Stoffen des unreinen Stärkezuckers identisch.

Es wird sich eine völlige Entfernung der letzteren Stoffe wohl nicht technisch erreichen lassen, doch dürfte es auch genügen, wenn die Reinheit des Stärkezuckers so weit getrieben wird, dass bei Verwendung dieses Zuckers zur Weinbereitung eine Erhöhung des Extractgehaltes nicht in merklichem Maasse eintritt. Es kann dies im gegebenen Falle ziemlich leicht und einfach daran erkannt werden, dass die hier in Frage kommenden Zwischenprodukte des Inversionsvorganges die Polarisationsebene des Lichtes rechts drehen. Ein Zucker, bei dessen Verwendung ein nach völliger Ausgährung die Polarisationsebene nicht rechts ablenkender, bez. nicht in höherem Maasse, als dies auch bei Naturweinen beobachtet wird, ablenkender Wein erhalten wird, kann demnach als ein technisch reiner bezeichnet werden.

Seit technisch reiner Stärkezucker wirklich im Handel vorkommt, ist nachzuweisen, dass in der That die unvergährbaren Stoffe in solcher Menge vorhanden sind, dass durch diese allein eine stärkere Rechtsdrehung als $0,3^\circ$ direct, bez. eine stärkere Rechtsdrehung als $0,5^\circ$ nach der Alkoholabscheidung bewirkt wird. Ohne diese Beschränkung würde man Gefahr laufen, einen erlaubtermaassen mit technisch reinem Stärkezucker hergestellten, nur noch nicht ganz ausgegohrenen Wein als mit dem gesetzlich verbotenen unreinen Stärkezucker bereitet zu beanstanden.

Der Nachweis, dass eine etwa beobachtete $0,3^\circ$ übersteigende Rechtsdrehung in der That nicht von unvergohrener Dextrose herrührt, kann sicher nur geführt werden durch einen mit Bierhefe angestellten Vergährungsversuch mit dem entgeisteten Wein. Zeigt ein Wein auch nach der Gährung mehr als $0,3^\circ$ directe Drehung, so ist er der Alkoholabscheidung zu unterwerfen und, falls er dann mehr als $0,5^\circ$ dreht, zu beanstanden.

Nahrungs- und Genussmittel.

Milchgerinnung. Nach C. Günther und H. Thierfelder (Arch. Hyg. 25, 164) wird die Säuerung der Milch durch eine kleine Bakterienart veranlasst, welche eingehend beschrieben wird.

Gerinnung der Eiweißstoffe des Fleisches beim Erhitzen. Nach J.

H. Milroy (Arch. Hyg. 25, 154) gerinnen die Albuminate des gesalzenen oder mit Essigsäure versetzten Fleisches rascher als die des frischen Fleisches.

Zur Herstellung von Blutalbumin wird nach O. Finsen (D.R.P. No. 84 551) frisches, durch Peitschen von Fibrin befreites Blut mit 6 mal so viel Wasser gemischt, dem 5 g Citronensäure für jedes Liter Blut hinzugesetzt wurden. Danach wird die Mischung bis zu etwa 90° erwärmt und etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang bei dieser Temperatur erhalten. Der hierdurch auscoagulirte Eiweißstoff wird abgesiebt und sehr sorgfältig mit Wasser ausgewaschen. Durch Ausschleudern wird die Masse darauf von der überflüssigen Flüssigkeit befreit und in der Luftleere bei etwa 45° eingetrocknet. Die so hergestellte spröde Masse ist allerdings noch von brauner Farbe (chocoladenfarbig), aber ohne Geschmack. Sie wird schliesslich sehr fein gepulvert, um als Nahrung zu dienen.

Myristicaceen und ihre Arillen. Vergleichende anatomische Studien von A. Tschirch (Arch. Pharm. 233, 443), besonders auch der Muscatnüsse.

Das Schwarzwerden von Gemüseconserven in Weissblechdosen. A. Rössing (Z. anal. 1896, 38) findet, dass weder die Beschaffenheit des Materials der Büchsen noch die Gummidichtungsringe, sondern vielmehr die Gemüse selbst die Veranlassung zum Schwarzwerden geben. Die in den letzteren, namentlich in Erbsen, enthaltenen natürlichen Schwefelverbindungen sind so zersetzlicher Natur, dass auch in den Fällen, wo man die Conserven selbst für völlig tadellos erklären muss, ein in dieselben getauchtes Silberblech nach kurzer Zeit durch Bildung von Schwefelsilber dunkel gefärbt wird. Es ist deshalb sehr häufig zu beobachten und durchaus nicht zu beanstanden, dass die Wandung der Dosen mehr oder weniger dunkel gefärbt ist. Der Grad der Färbung richtet sich ganz nach dem Schwefelgehalt der conservirten Gemüse, bez. nach dem Grade der Reife derselben. Erbsen zeigen in allen Fällen mehr Färbung als Spargel, bei Bohnen ist Bildung von Schwefelzinn noch nicht beobachtet, da dieselben ganz geringe Mengen von Schwefel enthalten und in viel unreiferem Zustande zur Conservirung gelangen als junge Erbsen. Die Schwarzfärbung darf nur nicht soweit gehen, dass infolge einer zu starken Bildung von Schwefelzinn sich solches auch auf den Gemüsen absetzt und dieselben unansehnlich

macht. Ein solcher Übelstand ist aber lediglich auf die Beschaffenheit der Gemüse selbst zurückzuführen, die, was besonders wieder bei den Erbsen der Fall ist, um so mehr Schwefelverbindungen, bez. diese in um so höherem Grade zersetzbare, enthalten, je weiter sie in der Vegetation vorgeschritten sind, oder je längere Zeit zwischen Ernte und Conservirung verstrichen ist.

Typhusbacillen im Hühnerei. Piorkowski (Arch. Hyg. 25, 145) zeigt, dass ebenso, wie dies bereits für einige saprophytische Bakterienarten und für den Choleravibrio festgestellt war — auch dem Typhusbacillus die Fähigkeit zukommt, unter geeigneten Bedingungen die unverletzte Schale des Hühnereies zu durchwandern und in das Innere des Eies einzudringen. Es wurde festgestellt, dass die Durchwanderung besser bei 37° und bei 28° stattfindet als bei 21° .

Zusammensetzung des Fleischextractes. Untersuchungen von J. König und A. Bömer (Z. anal. 1895, 548) ergaben:

| | v. Liebig's Fleischextract in Prozenten der Substanz | v. Liebig's Fleischextract in Prozenten des Stickstoffs | Kemmerich's Fleisch-extract in Prozenten der Substanz | Kemmerich's Fleisch-extract in Prozenten des Stickstoffs | Kemmerich's Fleisch-pepton in Prozenten der Substanz | Kemmerich's Fleisch-pepton in Prozenten des Stickstoffs | Cibil's Fleischextract in Prozenten der Substanz | Cibil's Fleischextract in Prozenten des Stickstoffs |
|--|--|---|--|---|---|--|--|---|
| Gesammt-Stickstoff | 9,28 | 100 | 9,14 | 100 | 10,08 | 100 | 2,77 | 100 |
| Davon in Form von: | | | | | | | | |
| 1. Löslichem Eiweiss | Spur | Spur | 0,08 | 0,87 | 0,06 | 0,59 | Spur | Spur |
| 2. In 60 bis 64 proc. Alkohol unlöslichen Stickstoffverbindungen | 0,21 | 2,26 | 0,33 | 3,61 | 1,36 | 18,49 | 0,25 | 9,02 |
| 3. Albumosen | 0,96 | 10,34 | 1,21 | 13,24 | 4,15 | 41,17 | 0,70 | 25,27 |
| 4. Pepton | 0 bis Spur | 0 bis Spur | 0 bis Spur | 0 bis Spur | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5. Fleischbasen | 6,81 | 73,38 | 5,97 | 65,32 | 3,97 | 39,38 | 1,56 | 56,31 |
| 6. Ammoniak | 0,47 | 5,06 | 0,41 | 4,49 | 9,29 | 2,88 | 0,09 | 3,25 |
| 7. Sonstige Stickstoffverbindungen | 0,83 | 8,96 | 1,14 | 12,47 | 0,25 | 2,49 | 0,17 | 6,15 |

Die bisherige Annahme, dass das Fleischextract neben den Extractivstoffen Leim enthalte, ist nicht zutreffend; der Gehalt an Leim ist jedenfalls nur von untergeordneter Art. Dagegen enthält das Fleischextract nicht zu unterschätzende Mengen Albumosen. Pepton ist im Fleischextract nicht oder nur in äusserst geringer Menge vorhanden. Auch Amido- oder Säureamidverbindungen sind im Fleischextract nicht oder nur in geringer Menge enthalten. Dagegen ist die Menge des Ammoniak-Stickstofes nicht immer zu vernachlässigen. Der Haupttheil der Stickstoffverbindungen des Fleischextracts besteht aus Fleischbasen; neben diesen und den obigen Stickstoffverbindungen verbleibt nur eine geringe Menge

organischer, durch Phosphorwolframsäure nicht fällbarer Stickstoffverbindungen (vielleicht Inosinsäure, Harnsäure u. s. w.).

Für die chemische Untersuchung der Fleischextracte ergibt sich Folgendes: Die Fällung mit 80 proc. Alkohol nach der alten Liebig'schen Vorschrift kann keinen Maassstab für die Art der Stickstoffverbindungen und für die Beschaffenheit des Fleischextractes abgeben. Zur Beurtheilung der Fleischextracte ist eine Bestimmung der Albumosen durch Aussalzen der wässerigen Lösung mit Ammon-, bez. Zinksulfat unerlässlich, hierbei wird die wässerige Lösung mit dem betreffenden festen Salz bis zur völligen Sättigung unter stetigem Umrühren versetzt und der Niederschlag mit einer gesättigten Lösung des Salzes ausgewaschen. Die Fällung mit Ammonsulfat wird zweckmässig wie üblich gewogen und die Menge der Albumosen durch Bestimmen und Abziehen des Ammonsulfats im gewogenen Rückstand berechnet. Der Niederschlag mit Zinksulfat kann direct zur Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl benutzt werden. Das Filtrat der Aussalzung wird durch die Biuret-Reaction oder nach

Entfärben mit Thierkohle auf Pepton geprüft. Verläuft die Reaction negativ, so sind Peptone nicht oder nur in zu vernachlässiger Menge vorhanden.

Eine Bestimmung des Ammoniaks im Fleischextract — durch Destillation einer wässerigen Lösung mit gebrannter Magnesia — ist wünschenswerth.

Hat sich das Fleischextract als frei von Pepton erwiesen, so kann der mit Phosphorwolframsäure erhaltene Niederschlag, d. h. der Stickstoff desselben, nach Abzug des Stickstoffs in Form von (Leim + Albumosen + Ammoniak) als auf Fleischbasen entfallend angesehen werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Fällung mit Phosphorwolframsäure, bez. das Filtrat der ersten nach

etwa 1 Tage erhaltenen Fällung, zur Abscheidung aller fällbaren Basen genügend lange (5 bis 7 Tage) stehen bleiben muss. Die Differenz zwischen Gesamtstickstoff minus Stickstoff in Form von (Leim + Albumosen + Fleischbasen + Ammoniak) gibt einen Maassstab für die Menge der sonstigen im Fleisch-extract vorhandenen, durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Stickstoffverbindungen.

Neue Bücher.

K. Hoffmann: Reichschemikerkalender für das Jahr 1896. (Leipzig, W. Malende.) Pr. 3,50 M.

Verf. will einen dem Reichsmedicinalkalender entsprechenden Reichschemikerkalender liefern. Nach einem Kalender folgen Tabellen, welche etwas sorgfältiger hätten ausgewählt werden können. Für Schwefelsäure ist z. B. nur die alte Tabelle von Otto angeführt. Auch bei den übrigen Säuren hätten die Arbeiten von Lunge berücksichtigt werden müssen. Anerkennenswerth ist die Zusammenstellung der bez. gesetzlichen Bestimmungen.

Völlig neu ist der Versuch eines Verzeichnisses der akademisch gebildeten Chemiker des deutschen Reiches. Dass einige Fehler vorkommen (z. B. Hölzke auf S. 39 u. 40) ist leicht erklärlich, ebenso, das sehr viele Namen fehlen. —

Von einem hiesigen Mitgliede erhalten wir folgende bez. Mittheilung. Ohne jede Bestellung erhielt er den Kalender unter Kreuzband zugeschickt, mit der Rechnung für Kalender 3,50 M., Porto 0,20 M. = 3,70 M. und der Bemerkung:

„Ich bitte den kleinen Betrag per Post einzusenden. Sollte derselbe innerhalb 14 Tagen nicht gezahlt sein, werde ich mir erlauben, den kleinen Betrag unter Zuschlag der Spesen per Postauftrag zu erheben.

Portoabzüge sind unter keinen Umständen gestattet und müssten selbige, falls dieses geschieht, apart unter Berechnung der Spesen, eingezogen werden.“

Es wird also diesem Herrn zugemuthet, 3,95 M. für ein Buch zu zahlen (dazu der Weg zur Post), welches jede Buchhandlung frei für 3,50 M. in's Haus liefert.

Das ist ja ärger, als es sonst wohl mit Lotterielososen und Cigarren geschieht. Ein derartiges Verfahren ist entschieden zu tadeln und kann den betr. Leuten am besten abgewöhnt werden, wenn sämtliche derartige Sendungen unfrankirt zurückgeschickt werden.

F.

A. Welter: Die tiefen Temperaturen. (Crefeld, J. Greven.)

Verf. beschreibt eingehend die künstliche Erzeugung tiefer Temperaturen, ihre Einwirkung auf Thiere, Pflanzen, Mikroorganismen, chemische Processe, physikalische Vorgänge u. s. w., sowie kurz ihre Anwendung in der Industrie. Die kleine Schrift ist empfehlenswerth.

Victor Meyer: Probleme der Atomistik. (Heidelberg, C. Winter.) Pr. 1 M.

In bekannter glänzender Weise behandelt dieser Vortrag Aufgaben dieses Theiles der theoretischen Chemie. Es sollte kein Chemiker versäumen, diese Rede zu lesen.

A. Jolles: Über Margarine. (Bonn, E. Strauss.)

Die kleine Schrift gibt ein anschauliches Bild über Herstellung und Beurtheilung von Margarine. Das verwendete Fett soll von gesunden Thieren stammen, mit reinem Wasser verarbeitet werden. Zur Überwachung des Butterhandels wird das Oleorefractometer von Zeiss empfohlen.

H. Amsel: Über Leinöl und Leinölfirniß, sowie die Methoden der Untersuchung derselben. (Zürich, E. Speidel.) Pr. 1 M.

Vorliegender Sonderabdruck aus einem Bericht an die internationale Conferenz zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsverfahren in Zürich 1895 gibt eine Zusammenfassung der Untersuchungsverfahren. Verf. empfiehlt die Bestimmung der

1. Verseifungszahl,
2. Wasserreaction,
3. Trockenfähigkeit,
4. des in Alkohol Löslichen.

C. Kippenberger: Beiträge zur Reinisolirung, quantitativen Trennung und chemischen Charakteristik von Alkaloiden und glycosidartigen Körpern in forensen Fällen. (Wiesbaden, C. W. Kreidel.)

Verf. gibt eine kurze, aber besonders für Gerichtschemiker recht beachtenswerthe Anleitung zum Nachweise der Alkaloide in verwesten Cadavern.

A. Stavenhagen: Einführung in das Studium der Bakteriologie und Anleitung zu bakteriologischen Untersuchungen für Nahrungsmittelchemiker. (Stuttgart, F. Enke.)

Während die sonstigen Werke über Bakteriologie von Medicinern und somit vom medicinischen Standpunkte aus geschrieben sind, hat Verf. nur das für den Nahrungsmittelchemiker Nothwendige zweckmäßig zusammengestellt. Diesem wird daher das Buch sehr willkommen sein.

J. Kühn: Berichte aus dem physiologischen Laboratorium und der Versuchsanstalt des landwirthschaftlichen Instituts der Universität Halle. (Dresden, G. Schönfeld.)

Das vorliegende 12. Heft enthält besonders eine umfassende Arbeit von L. Steiner: Über Entbitterung und Entgiftung der Lupinen-