

Elektrochemie.

Verarbeitung von Schwefelmetallen. Um aus Zinkblende für elektrolytische Zwecke das Zink in Lösung zu bringen, werden nach C. Höpfner (D.R.P. No. 86 543) Sauerstoffsäuren des Stickstoffes, besonders Salpetersäure, mit Wasser und Salzsäure oder aber mit Salzsäure entwickelnden Stoffen und mit dem betreffenden gemahlene Erz vermengt. Dies muss in solchen Verhältnissen, bei solchen mässigen Concentrationen und Temperaturen geschehen, dass möglichst alle dabei verwendete Salpetersäure in Form von leicht regenerirbaren nitrosen Gasen abdestillirt, eine Oxydation des Schwefels, sowie eine zu weit gehende Reduction der Salpetersäure vermieden wird und neben freiem Schwefel eine Lösung von Chlorzink zurückbleibt. Aus der Chlorzinklösung wird durch Eindampfen oder durch Abkühlen etwa in ihr enthaltenes Natriumsulfat abgeschieden. Darauf wird die Chlorzinklösung von etwa in ihr enthaltenen Metallen, welche elektronegativer als Zink sind, sowie von etwaigen anderen schädlichen Stoffen gereinigt und schliesslich elektrolytisch.

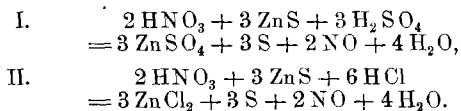
Der grösste Theil des in der Lösung enthaltenen Chlorzinks wird durch die Elektrolyse zersetzt und reines Zink und Chlor gewonnen. Die zurückbleibende verdünnte Chlorzinklösung wird bei der angegebenen Behandlung von Zinkblende bez. der Regenerirung der Salpetersäure wieder als Verdünnungsmittel benutzt; dadurch wird dann auch ein etwaiger Restgehalt derselben an Salpetersäure wieder nutzbar gemacht.

Es ist zweckmässig, dieses Verfahren durchweg mittels kochsalzhaltigen Chilisalpeters, Kochsalz und Schwefelsäure auszuführen und die regenerirte reine Salpetersäure für sich zu verwerten. Das Kochsalz kann natürlich auch durch Chlorkalium, Chlormagnesium oder andere geeignete Chloride ersetzt werden.

Ebenso wie Zink können auch andere Metalle, wie solche in zinkhaltigen oder in anderen Erzen enthalten sind, extrahirt und als Sauerstoffsalze oder Chloride in Lösung gebracht werden, so insbesondere Blei zu Chlorblei, Kupfer zu Kupferchlorid, Nickel zu Chlornickel, Silber zu Chlorsilber, Eisen zu Eisenchlorid, welche sämmtlich alsdann, etwa nach vorheriger durch Schwefligsäure bewirkter Reduction zu Chlorür, elektrolytisch oder durch metallisches Zink oder wie Eisenchlorid durch Zinkoxyd oder die entsprechenden Oxyde anderer Metalle zersetzbar sind, wodurch wieder Chlorzink bez. andere Metallsalze entstehen. Bei diesem

Verfahren kann auch freier Schwefel gewonnen werden.

Vor der Anwendung der Salpetersäure wird zweckmässig das Erz behufs Entfernung von alkalischen Erden, sowie säurelöslichen Sulfiden mit Säuren, wie Salzsäure, behandelt, wobei der entstehende Schwefelwasserstoff beliebig nutzbar gemacht wird. Die chemischen Umsetzungsformeln sind folgende:



Elektrolytisch hergestellte Rotationskörper werden nach C. Zipernowsky (D.R.P. No. 85 713) zunächst mit Draht oder Band, z. B. mit Stahldraht, Stahlband, Bronzedraht o. dgl. in geeigneter Weise umhüllt. Diese Umhüllung wird dann, nachdem die bei dem Process des Umhüllens entstandenen Lücken mit Metall ausgefüllt worden sind, wiederum elektrolytisch mit Metall überzogen.

Zur Herstellung von Metallsiegeln auf elektrischem Wege verwendet H. Boas (D.R.P. No. 85 435) ein luftdicht verschliessbares Glasgefäss *A* (Fig. 105), durch

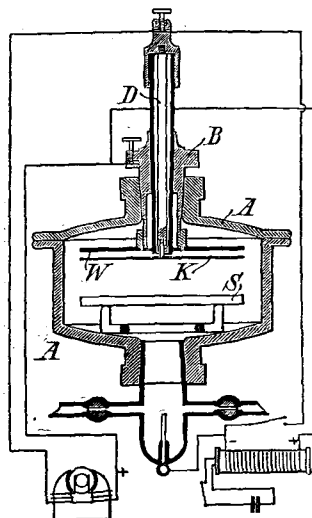


Fig. 105.

dessen eingeschliffenen Tubus *B* die Zuleitung *D* für die Kathode *K* erfolgt, während *B* selbst der Anode *W* den Strom zuführt. Beide Elektroden sind parallel zu einander in etwa 2 bis 5 mm Abstand angeordnet. Wird unter diesen Umständen ein hochgespannter Induktionsstrom durch den Apparat geschickt, so findet bei genügender Evacuirung desselben eine Zerstäubung von Metall nur auf der von der Anode *W* abgewandten Kathodenseite statt. Das zer-

stäubte Metall schlägt sich hierbei auf eine unter der Kathode *K* angeordnete Glasplatte *S* zu einem Metallspegel von hohem Glanze nieder.

Hüttenwesen.

Desoxydirung sauerstoffhaltiger Metalle oder Metalllegierungen nach Fr. Krupp (D.R.P. No. 86 607). Die Patentschrift lautet:

Das vorliegende Verfahren soll dazu dienen, beim Giessen von Metallen und Metalllegierungen, welche, wie Stahl, Flusseisen, Nickelstahl u. s. w., infolge der Art ihrer Herstellung sauerstoffhaltig sind, den Sauerstoff auf einfache Weise zu entfernen und unschädlich zu machen. Der Sauerstoff verbindet sich nämlich, wenn er nicht daran verhindert wird, mit dem im Gussmaterial stets vorhandenen Kohlenstoff zu Kohlenoxyd, und zwar geht diese Verbindung ziemlich langsam vor sich, auch noch während des Erstarrens der Gussmasse, so dass sich in letzterer Blasen bilden können. Man hat bisher versucht, diesem Übelstande dadurch zu begegnen, dass man dem flüssigen Material beim Giessen Aluminium entweder rein oder in Form von Aluminiumeisen oder Aluminiumstahl zusetzte, und erreichte dadurch, dass der Sauerstoff, dessen chemische Verwandtschaft zu Aluminium grösser ist als zu Kohlenstoff und Eisen bez. zu den anderen in der Gussmasse enthaltenen Metallen, von dem Aluminium gebunden wurde und Thonerde mit ihm bildete, und zwar in Form eines feinen Pulvers, welches in der erstarrenden Masse zum grossen Theil suspendirt blieb. Obgleich dadurch die Blasenbildung verhindert wurde, bildete die Thonerde doch eine gewisse Verunreinigung des Metallgussstückes. Die Verunreinigung kann jedoch ebenfalls in Fortfall gebracht werden, und zwar dadurch, dass man an Stelle des Aluminiums oder seiner Eisenlegirung dem flüssigen Gussmaterial während des Giessens oder auch vorher eine Legirung zusetzt, welche aus einem oder mehreren Metallen, deren chemische Verwandtschaft zu Sauerstoff diejenige der zu giessenden Metalle überwiegt, und einem oder mehreren elektronegativen, nichtmetallischen Elementen (Metalloiden), wie Silicium oder Bor, besteht. Die Elemente dieser Legirung werden, wenn sie in einem passenden Mischungsverhältniss darin enthalten sind, durch die Aufnahme des Sauerstoffes der Gussmasse in einfache, doppelte oder mehrfache Silicate, Borate u. s. w. umgesetzt, welche eine mehr oder minder leichtflüssige Schlacke ergeben.

Letztere, welche sich sehr schnell bildet, steigt alsdann in einzelnen Tropfen in der flüssigen, erheblich schwereren, metallischen Gussmasse in die Höhe und macht diese vollständig rein und blasenfrei.

Für die Desoxydirung von Stahl-, Nickelstahl- und Flusseisengüssen werden sich als metallische Zusätze am besten Aluminium oder auch alkalische Erdmetalle, wie Magnesium, eignen, und zwar jedes Metall für sich allein, oder zwei oder mehrere von ihnen in Verbindung mit einander oder auch in Verbindung mit einem oder mehreren anderen Metallen, wie Mangan oder Eisen, während der nichtmetallische Zusatz am zweckmässigsten aus Silicium besteht. Da die einfachen Silicate strengflüssigere Schlacken bilden als die doppelten und mehrfachen Silicate, so wird die Verwendung von wenigstens zwei Zusatzmetallen neben einander immer empfehlenswerth sein.

Von der Anwendung von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium u. s. w., wird man meistens absehen, obgleich ihre chemische Verwandtschaft zum Sauerstoff am grössten ist, oder vielmehr gerade aus diesem Grunde, weil die Lebhaftigkeit, mit der sie den Sauerstoff binden, leicht zu explosiven Erscheinungen führen kann. Ausserdem spricht auch ihr höherer Preis gegen ihre Verwendung.

Das Bor als nichtmetallischer Zusatz kann sich in verschiedenen Fällen ebenso gut oder auch manchmal besser als Silicium eignen, weil die Borate meistens bei nicht zu hohen Temperaturen flüchtig werden und sofort bei ihrer Entstehung aus der flüssigen Gussmasse verdampfen. Es ist auch nicht ausgeschlossen, das Silicium oder das Bor durch Phosphor oder ein ähnliches Element zu ersetzen, da es bei den nichtmetallischen Zusätzen im Wesentlichen nur darauf ankommt, dass sie durch die Absorption des im Gussmaterial enthaltenen Sauerstoffs mit den neben ihnen zugesetzten Metallen leicht schmelzbare oder flüchtige Verbindungen bilden und dadurch die Bildung von pulverförmigen Ausscheidungen verhindern.

Als besonders zweckmässiger Zusatz für Stahlgüsse hat sich eine Legirung von Aluminium mit Mangan und Silicium, letztere beiden Stoffe in Form von Ferromangan und Ferrosilicium, erwiesen, und zwar in einem Verhältniss von 5 Proc. Aluminium zu 10 Proc. Mangan und 10 Proc. Silicium neben 75 Proc. Eisen.

Lässt man das Mangan aus dieser Mischung heraus, so wird sich wahrscheinlich dennoch ein Doppelsilicat, bestehend aus Aluminiumeisensilicat, bilden; aber jedenfalls gewährt

die Anwesenheit von Mangan eine grössere Sicherheit für die Bildung einer leichtflüssigen Schlacke.

Glas, Thon, Cement.

Um Decorationen in Schmelzfarben auf Glas scharf zu umgrenzen, werden nach Jäckel & Cp. (D.R.P. No. 85 934) zunächst die Umrissse derselben in Emailfarben hergestellt und eingebrannt und dann erst die aus Metalloxyden bestehenden Schmelzfarben in die durch die Umrissse begrenzten Räume eingetragen und eingebrannt.

Neumann's Kalkofen bespricht A. Stein (Z. Böhmen. 20, 411). Der mit feuerfesten Steinen ausgekleidete Füllraum gleicht einem Cylinder mit aufgesetztem Kegelstumpf, wodurch ein Spiessen oder Hängenbleiben des Kalkes bei normalem Betriebe vermieden wird. Ein Eisenmantel hindert das Eindringen falscher Luft durch Risse und Sprünge, gleichzeitig wird eine grössere Dauerhaftigkeit gesichert. Zwischen Mantel und Ofen befindet sich eine isolirende Schichte. Die Gase treten durch mehrere Kanäle gleichmässig vertheilt in den Schacht, während die erforderliche Luftmenge durch Öffnungen und Rosetten der Kalkabzugthüren zuströmt, wodurch der Kalk gekühlt, die Luft vorgewärmt wird. (Vgl. Fig. 106 und 107.)

Die zur Gasbildung erforderliche Luft gelangt, geregelt durch stellbare Schieber der Aschenfallthür, unter den Rost. Eine Eisenpfanne dient zur Aufnahme der Asche. Zur Beobachtung sind entsprechend gruppirte Schaulöcher angeordnet. Das entwickelte Gas durchzieht den Wascher. Neumann empfiehlt einen Gegenstromapparat, welcher die innige Mischung des Gases mit dem Wasser ermöglicht, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff vollständig absorbiert.

Der Ofen wird mit einem Deckel geschlossen, oder es wird ein Trichter angeordnet, dessen Boden ein mittels Krahn und Kette bewegter Eisenblechkegel bildet, so dass die Füllung binnen einigen Sekunden erfolgen kann und das Ansaugen von Luft vermieden wird. Ein Wasseraufzug dient zum Heben des Materials. Beim Anheizen wird der Zug durch einen Schlot mit Drosselklappe erzielt. Als Brennstoff wird in vorliegendem Falle Duxer Braunkohle, Mittel I., verwendet, der Kalkstein stammt aus dem Berouner Becken. Kohle und gebrannter Kalk jeder Charge werden gewogen.

Zum Inbetriebsetzen wird auf der Ofensohle ein 1 bis $1\frac{1}{2}$ m hoher Holzstoss er-

richtet, auf welchen wechselnde Lagen von Kalkstein und Brennstoff kommen. Be-
findet sich der Ofen in mässiger Rothglut, so werden die Generatoren angeheizt. Letztere sind $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ gefüllt. Nach einiger Zeit werden die gebildeten Gase beobachtet.

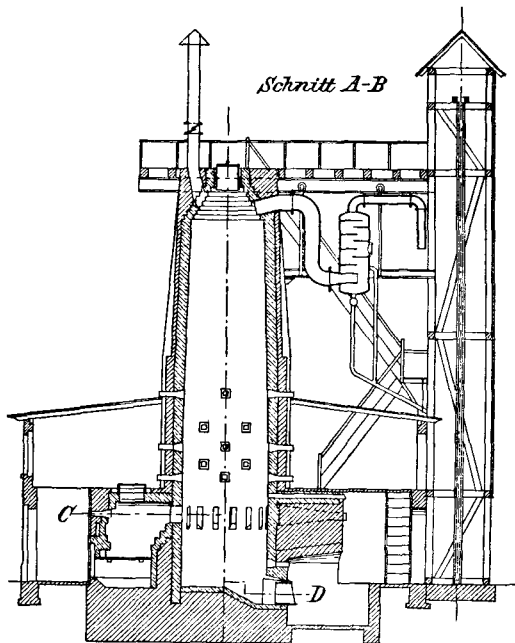


Fig. 106.

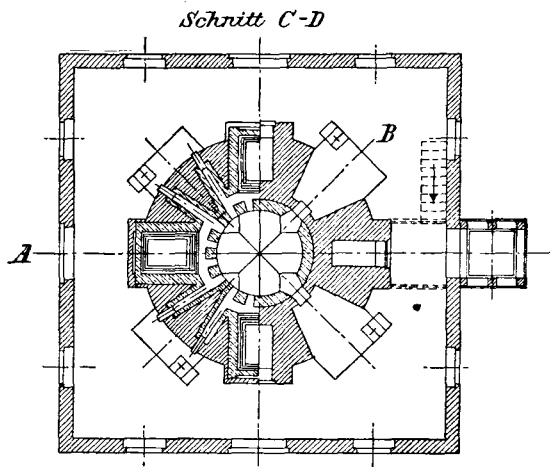


Fig. 107.

Der Generatorbetrieb erfordert anfangs ein empirisches Suchen der günstigsten Verhältnisse. Seitliche Schaulöcher ermöglichen die Beobachtung. Die Gase müssen fast undurchsichtig erscheinen, sonst wäre auf eine vorzeitige Verbrennung im Generator infolge grossen Luftzutrittes, oder auf eine geringe Gasbildung, bedingt durch dichte Auflage des Brennstoffs auf dem Roste, zu schliessen. Nach einer nochmaligen Revision der vorhandenen Schaulöcher und des Gene-

ratordeckelsandverschlusses bezüglich des Dichtens wird der Aschenfallthürschieber stärker gesperrt. Innerhalb der ersten 8 Tage sich zeigende Risse sind mit Lehm sorgfältig zu schliessen. Die Gasproduction wird durch Verringerung der Schütthöhe gesteigert, letztere kann von 15 m bis 40 cm wechseln. Jedenfalls ist eine möglichst hohe S hichte vorzuziehen, indem eine zwar langsamere, jedoch gleichmässige Gasproduction erreicht wird. Eine stärkere Glut wird durch Steigerung der Luftzufuhr unter den Rost erreicht. Der Kalk wird in vierstündigen Zwischenräumen abgezogen, eine Stunde später erfolgt das Beschicken der Generatoren. Die Gase entzünden sich nach einigen Sekunden, ohne den Arbeiter zu gefährden. Im Generator darf kein Überdruck herrschen, der Druck muss dem Luftdruck gleichen. Eine der Kolbenbewegung entsprechende Oscillation der Flamme aus dem Schauloch zeigt das Gleichgewicht. Bei herausragender Flamme muss der Generatorluftzutritt gedrosselt werden. Innerhalb 12 Stunden werden sämtliche mit Querrippen versehene Roststäbe behufs Entfernung der Asche einmal gedreht, nach 72 Stunden wird die Schlacke durch Einschaltung eines Hilfsrostes beseitigt, indem die Originalroststäbe einzeln herausgenommen werden.

Zur Gasanalyse wird der Fischer'sche Apparat verwendet¹⁾, welcher wärmstens empfohlen werden kann. Der etwas grössere Zeitaufwand wird durch die nur auf Grund einer Gesamtanalyse erreichbare hohe Kohlensäure- und Brennmaterialersparniss reichlich aufgewogen. Die Arbeit mit dem Apparate ist wesentlich einfacher und reiner als die primitive Manipulation mit der Kohlensäurebürette und dem Kautschukfinger. Da der Apparat auch zur Controle des Kesselhauses nothwendig ist, so sollte jedes Fabriklaboratorium über dieses wichtige Hilfsmittel verfügen.

Die Gesamtanalyse gibt uns Aufschluss über die vollständige Verbrennung, den Luftüberschuss, sowie über jene Kohlensäuremenge, welche dem Brennmaterial entstammt.

Die Formel lautet:

CO_2 aus dem Brennmaterial = $0,271 \text{ N} - \text{O}$, wobei N Stickstoff-, O Sauerstoffvolumprocente bedeutet.

Bei Berechnung des N ist das der Laboratoriumtemperatur entsprechende Wasserdampf-volumen des Gases (der Luft) zu berücksichtigen.

$0,271 = \frac{21,33}{78,67}$ ist das Verhältniss O : N der atm. Luft nach Regnault.

Die Formel gibt das zur Verbrennung verbrauchte Sauerstoffvolumen an, welches jenem der gebildeten Kohlensäure gleicht.

¹⁾ Vgl. Ferd. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker 2. Aufl. S. 41.

Kohlensäure-Gesammt-Durchschnitt:

CO ₂	30,40
O	2,32
CO	0,09
H ₂ O	3,11 (25°)
N	64,08

CO_2 aus dem Brennmaterial = $0,271 \cdot 64,08 - 2,32$.
 CO_2 Brennmaterial = 15,05 } 30,40 Kohlensäure im
 CO_2 Kalkstein = 15,35 } Sauerstoffgas.

Niedrige Kalksteinkohlensäure ist ein Zeichen für ausgebrannten Kalk, es wäre in diesem Falle rascher abzuziehen, oder es bleibt die Kohlensäureentwicklung in Folge schwacher Glut zurück. Ein Forciren der Generatoren durch erhöhten Luftzutritt oder Verringerung der Schütthöhe erzielt den normalen Betrieb.

Zugfestigkeit des Cementes. Nach Versuchen von A. Föppl (Thonzg. 1896, 145) liefert die Prüfung des Cementes nach den Normen einen von dem wahren Werthe der Zugfestigkeit dieses Materials weit abweichenden, scheinbaren Werth. Die Zugkraft wird an den gekrümmten Seitenflächen auf den Probekörper übertragen. Dadurch werden zunächst und vorwiegend die in der Nähe des Randes liegenden Fasern gezogen; die mehr nach innen hin liegenden werden nur dadurch gespannt und an der Übertragung der Zugkraft theilhaft, dass sie genöthigt werden, die elastische Streckung des ganzen Stückes bis zu einem gewissen Betrage mitzumachen. Die endgültige Vertheilung der Zugspannungen über den ganzen Bruchquerschnitt hängt daher ausschliesslich von den elastischen Formänderungen ab, die unter dem Einflusse des äusseren Zuges zu Stande kommen. Je weiter eine Faser nach innen hin liegt, je weiter sich also die Wirkung des äusseren Zuges übertragen muss, desto weniger wird die Faser an der Dehnung des Stückes theilnehmen. Bei vergleichenden Untersuchungen kommt dies wenig in Betracht. Sobald aber ein Ingenieur, der die Berechnung einer aus Cement hergestellten Construction auszuführen hat, den Werth der Zugfestigkeit des Cementes nöthig hat (z. B. bei der Berechnung von Betonbrücken, Futtermauern u. s. w.), darf man ihm nicht die scheinbare Zugfestigkeit angeben, da er sonst die Festigkeit des Materials unterschätzen würde, sondern die erheblich höhere wahre Zugfestigkeit, auf die es bei diesen Anwendungen allein ankommt. Die wirkliche Festigkeit ist mehr als doppelt so gross, wie die scheinbare.

Sandcement, hergestellt durch Zusammenmahlen von 1 Th. Portlandcement und 3 bis 12 Th. Quarzsand, soll nach B. H. Wallin (Thonzg. 1896, 18) folgende Vorzüge vor Kalkmörtel haben: 1. dass der

Sandcementmörtel in kürzester Zeit erhärten und dann die Härte des gewöhnlichen Kalkmörtels, die dieser erst nach Jahren erhält, übersteigen soll. Ein dreizölliger Nagel kann nach einigen Wochen nicht mehr in eine Fuge von Sandcement eingetrieben werden; 2. dass Sandcementmörtel ohne Einwirkung der Luft erhärtet, gleich schnell unter Wasser, in feuchtem Boden oder inmitten einer starken Mauer, wo gewöhnlicher Kalkmörtel niemals oder erst nach vielen Jahren vollständig fest wird; 3. dass Sandcementmörtel wie gewöhnlicher Cementmörtel bei der Erhärtung nicht schwindet, sondern die Wand ohne jegliche Setzung lässt; 4. dass Sandcement keinerlei chemisch gebundenes Wasser, wie der gelöste Kalk enthält, so dass die Gebäude sofort zu beziehen sind, nicht durch Feuchtigkeit oder Senkung leiden.

Braunes Porzellan, sog. Mulattenporzellan, erhält man nach A. Schmidt (Sprechs. 1896, 187) aus einem Gemisch von 1 Th. Basalt, 2 Th. Zettlitzer Kaolin und 0,3 bis 0,5 Th. Steingutthon.

Untersuchung von Cementmörteln mit verschiedenen Sandsorten führten nach A. S. Cooper (J. Frankl. 140; Thonzg. 1896, 123) zu folgenden Schlussfolgerungen: 1. Unter sonst gleichen Umständen sind grobe Sande zur Herstellung von Cementmörtel besser geeignet als feine Sande bis zu der zwischen dem 22- und 40-Maschensiebe liegenden Abstufung (d. h. bis zur Sandkorngrösse von ungefähr 2,1 mm). — 2. Bei den unterhalb der zwischen dem 223- und 335-Maschensiebe liegenden Kornfeinheitsabstufungen (d. h. unterhalb der Sandkorngrösse von etwa 0,42 mm) spielt die Korngrösse keine wesentliche Rolle. — 3. Die Form und Oberflächenbeschaffenheit der Körner verschiedener Sande sind von gleicher Bedeutung hinsichtlich der Werthschätzung für Cementmörtel wie die Grösse, und zwar geben Sandkörner mit rauen zackigen Flächen festere Mörtel als solche mit glatten Flächen.

Apparate.

Das Misch- und Rührwerk der Zöptauer und Stefanauer Bergbau- und Eisenhütten-Gewerkschaft (D.R.P. No. 86502) kann sowohl zum Mischen von Flüssigkeiten mit einander, als auch zum Mischen einer Flüssigkeit mit pulverförmigen festen Körpern oder mit Gasen oder mit beiden zugleich dienen. Es wird hervorgehoben, dass

die vor einem beiderseits offenen Cylinder rotirenden Rührarme aus je zwei abwechselnd in entgegengesetzter Richtung gekrümmten, schraubenförmigen Schaufeln bestehen, welche bei der Drehung der Rührarme der Flüssigkeit entgegengesetzt gerichtete, zur Rührwelle parallele Bewegungen erteilen.

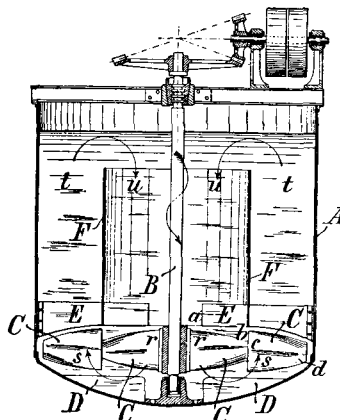


Fig. 108.

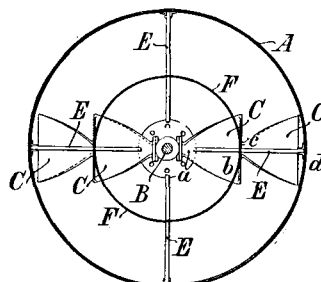


Fig. 109.

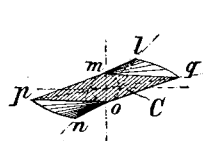


Fig. 110.

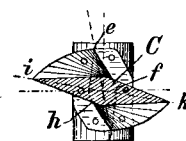


Fig. 111.

In einem Gefässe A (Fig. 108) rotirt eine Welle B mit an ihr befestigten Rührarmen. Diese Arme rotiren vor einem beiderseits offenen Cylinder F, welcher als Stromleitungsmantel dient und bewirkt, dass sich der ganze Inhalt der Mischung in Bewegung setzt. Prellwände DE hindern die Flüssigkeit oder Mischung, mit annähernd derselben Geschwindigkeit zu rotiren wie die Rührarme selbst. Die Rührarme sind dazu bestimmt, der im Gefässe befindlichen Flüssigkeit oder Mischung parallel zur Achse B gerichtete Bewegungen in den zwei einander entgegengesetzten Richtungen zu erteilen. Jeder Rührarm besteht zu diesem Zwecke aus zwei in der Art der Schiffsschraube geformten Elementen C, die am treffendsten

als linksgängige und rechtsgängige Schrauben zu bezeichnen sind. Bei ihrer Bewegung ertheilen sonach beide Elemente Bewegungsimpulse parallel zur Achse, jedoch das eine in entgegengesetzter Richtung wie das andere. Bei dem in der Zeichnung dargestellten Falle erstreckt sich das eine Element von *a* bis *b*, das andere von *c* bis *d*. Ein Schnitt durch die Rührschaufel bei *a* zeigt die Form *efgh*, bei *b* die Form *ifkk*; ein Schnitt durch die Rührschaufel bei *c* zeigt die Form *lmno*, bei *d* die Form *pmqo*. In der dargestellten Ausführung, welche den Stromleitungsmantel *F* über den Berührungsstellen zweier entgegengesetzt gekrümmten Elemente angeordnet zeigt, bewirkt das innere Element eines jeden Rührflügels ein Abwärtsreiben der Mischung, jedes äussere Element einen Emportrieb derselben. Die Flüssigkeit und die in ihr etwa schwebenden Theilchen fester Körper nehmen also der Hauptsache nach die Bewegung nach den Pfeilen *rs* an, steigen ausserhalb des Mantels *F* nach oben, folgen dann der Richtung der Pfeile *tu*, um neben der Welle herabzusinken und wieder bis *r* zu gelangen.

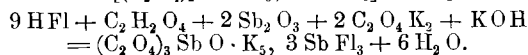
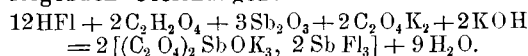
Unorganische Stoffe.

Verbindungen des Antimonfluorürs. O. Frölich (D.R.P. No. 86 668) empfiehlt die Herstellung von Verbindungen des Antimonfluorürs mit neutralen Oxalaten der Alkalien oder des Ammoniaks einerseits und solchen Oxalaten andererseits, in denen ein Atom der betreffenden Alkalimetalle durch das monovalente Antimonyl (Sb O) ersetzt ist, sowie schliesslich von Doppelverbindungen dieser beiden Gruppen derart, dass man zu einer Lösung von Oxalsäure und Flusssäure im Verhältniss von 1 Mol. Oxalsäure zu 3 Mol. Flusssäure die zur Bildung der gewünschten Verbindung erforderliche Menge Antimonoxyd und Alkali oder Ammoniak, oder die genannten Alkalien zu den entsprechenden Mischungen der fertigen Lösungen von Alkali- oder Ammoniakoxalaten bez. -Antimonyloxalaten und Fluorantimon hinzufügt.

Eine durch 3 theilbare Anzahl (beispielsweise 6, 9, 12, 15) Molecüle Flusssäure und 1 (bez. 2 oder mehr) Molecül Oxalsäure, dem gewünschten Salze entsprechend, werden mit heissem Wasser gelöst und mit Antimonoxyd gesättigt, dann 1 (bez. 2, 3 oder mehr) Molecül neutrales oxalsaures Alkali oder Ammoniak und weiter so lange Alkali oder Ammoniak hinzugefügt, als kein Niederschlag von Antimonoxyd erfolgt. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt das neue Product beim Erkalten

je nach der Concentration derselben bis auf 80 Proc. aus und nach weiterem Eindampfen der Rest.

Die Reaction erfolgt beispielsweise nach folgenden Gleichungen:



Ein brauchbares Recept soll beispielsweise folgendes sein:

- 15 k Flusssäure (50 Proc. H Fl),
- 5 k Oxalsäure (krystallisirt),
- 25 k Antimonoxyd,
- 13 k Kaliumoxalat (neutral),
- 2 1/4 k Kaliumhydrat.

Man erhält durch das Verfahren über 45 k leicht lösliche glänzende Krystalle.

Diese Doppelverbindungen lassen sich auch gewinnen, wenn man eins der bekannten Doppeloxalate des Antimons und eines Alkalis oder des Ammoniaks mit der nöthigen Menge Antimonfluorür in wässriger Lösung vereinigt, alsdann mit dem entsprechenden Alkali oder Ammoniak neutralisirt und auskrystallisiren lässt. Ein Überschuss von Antimonfluorür ist ohne Nachtheil, doch ist zur Erzeugung von leicht und vollständig löslichen Salzen ein möglichst genaues Neutralisiren unerlässlich.

Eisenoxydul aus Kiesabbränden soll nach W. Mills (D.R.P. No. 86 589) als Malerfarbe oder in der Pharmacie verwendet werden. Man lässt die Abbrände über ein Sieb gehen, um Steine o. dgl. zu entfernen, mahlt dieselben fein, mischt mit Eisenpulver und glüht unter Luftabschluss. Enthalten die gerösteten Pyrite nur geringe Mengen von Kieselsäure und Schwefeleisen, so kann man dieselben zur Herstellung von Eisenoxydul benutzen, welches als Malerfarbe (Schwarz) benutzbar ist. Nachdem die abgesiebten und gemahlenen Pyritabbrände mit amorphem, metallischem Eisen gemischt sind, werden dieselben unter Luftabschluss zu Rothglut erhitzt. Die Menge des anzuwendenden Eisens hängt von dem Gehalt der Masse an Eisenoxyd und Eisenoxyduloxyd ab. Diese beiden Oxyde werden durch Eisen zu Eisenoxydul reducirt, jedoch erfordert das letztere eine viel höhere Temperatur als das erstere. Sobald Eisenoxydul in praktisch reinem Zustande gewünscht wird, wie solches z. B. für pharmaceutische Zwecke erforderlich ist, wird das in beschriebener Weise erhaltene unreine Eisenoxydul in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Natronlauge gefällt, der Niederschlag getrocknet und mit Eisen reducirt.

Düngmittel für Pflanzen. Für Herstellung von sog. „Jadoo-Faser“ gibt Ch. H. Thompson (D.R.P. No. 86 715) folgende eigenthümliche Vorschrift:

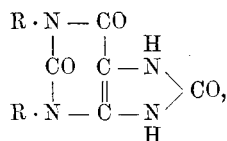
Etwa 225 l Wasser werden in ein geeignetes Gefäß gebracht und ungefähr 240 g Phosphorsäure zugesetzt. In einem anderen Gefäß werden dann die folgenden Stoffe in geeigneter Weise gemischt: 4,5 k Russ, 7,2 k fein gemahlenes Knochenmehl und 7,2 k ungebrannter Gyps.

Diese Stoffe werden mit etwas Wasser oder einem kleinen Theil der erstgenannten Flüssigkeit vermischt, bis sie die Consistenz des Mörtels angenommen haben. Das mit der Phosphorsäure angesäuerte Wasser ist inzwischen zum Kochen gebracht worden, und die Masse wird in diese kochende Flüssigkeit hineingebracht. Der noch freibleibende Theil des Kessels wird dann mit Torfmoos gefüllt. Dieses wird in der Lösung etwa 20 bis 30 Minuten gekocht, je nachdem das Material mehr oder weniger aufsaugungsfähig ist, und während dieser Zeit gut umgerührt, worauf die Masse herausgenommen und in ein Gefäß mit durchlöcherter Boden gebracht wird. In diesem Gefäß wird die Masse einer Pressung unterworfen, so dass die überschüssige Flüssigkeit ausgepresst wird. Die abgelassene Flüssigkeit wird wieder in den Kessel gebracht, letzterer mit frischem Wasser gefüllt und ungefähr 90 g Phosphorsäure zugesetzt, worauf der Kessel von neuem mit Torfmoos gefüllt werden kann. Auf diese Weise verfährt man ein drittes Mal. Darauf wird die ganze so erhaltene Masse in einer Grube auf einen Haufen zusammengebracht, worauf dieselbe in Gährung geräth. Wenn die Temperatur, welche von Zeit zu Zeit gemessen wird, 50° erreicht oder überschritten hat, wird die Masse herausgenommen, aus einander gebreitet, 2 Stunden liegen gelassen und dann wieder auf einen Haufen zusammengebracht. Dies wird so lange fortgesetzt, bis die Temperatur nicht höher steigt als 50°.

Organische Verbindungen.

Zur Darstellung des wirksamen Bestandtheils der Thyreoidea kocht man nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 86 072) die Thyreoidea oder Schilddrüse (vom Hammel) 25 bis 30 Stunden lang mit 10proc. Schwefelsäure, kühlt die erhaltene Lösung ab, filtrirt den sich dabei absondernden feinflockigen braunen Niederschlag ab, welcher fast die gesammte wirksame Substanz der Thyreoidea enthält, kocht den Niederschlag mit Alkohol aus und verdunstet den letzteren, wobei die wirksame Substanz als undeutlich krystallinische braun gefärbte Substanz in Menge von etwa $\frac{1}{2}$ Proc. vom Gewicht der frischen Drüse zurückbleibt. Zur Dosirung verreibt man die Substanz mit der 25fachen Menge Milchzucker und extrahirt das schwach gelb gefärbte Gemisch zur Entfernung von Fett mit absolutem Äther.

Derivate des Xanthins aus alkylirten Harnsäuren. Emil Fischer (D.R.P. No. 86 562) ist es gelungen, aus den Alkyl-derivaten der Harnsäure, welche 2 Alkyle im Alloxankern enthalten und deren Structur dem allgemeinen Schema entspricht:

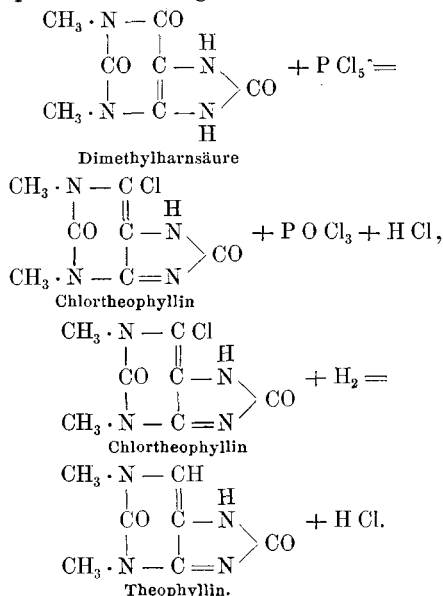


mit Hülfe von Chlorphosphor oder Bromphosphor Halogenverbindungen zu gewinnen, welche durch Reduction leicht in Homologe des Xanthins umgewandelt werden können. Die Reactionen vollziehen sich bei Anwendung von Chlorphosphor nach den empirischen Gleichungen:

- I. $\text{C}_5\text{H}_2\text{R}_2\text{N}_4\text{O}_3 + \text{P Cl}_5 = \text{P O Cl}_3 + \text{H Cl} + \text{C}_5\text{H R}_2\text{Cl N}_4\text{O}_2,$
- II. $\text{C}_3\text{H R}_2\text{Cl N}_4\text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{C}_3\text{H}_2\text{R}_2\text{N}_4\text{O}_2 + \text{H Cl}.$

Geht man von der Dimethylharnsäure aus, so ist das gebildete Dimethylxanthin identisch mit dem von Kossel (Z. f. physiol. 13, 298) im Thee aufgefundenen Theophyllin, und das chlorhaltige Zwischenproduct ist dementsprechend Chlorthetheophyllin.

Bei Benutzung der gebräuchlichen Structurformeln lässt sich der Process für die Methylproducte in folgender Weise darstellen:



Die so erhaltenen Xanthinderivate können noch ein drittes Alkyl aufnehmen. Nach der Beobachtung von Kossel (a. a. O. S. 304) verwandelt sich dabei das Theophyllin in Kaffein.

Wie Fischer festgestellt hat, lässt sich das obige Chlorthetheophyllin auf ähnliche Art und sogar noch leichter als die chlorfreie

Base durch Einwirkung von Halogenmethyl auf die Salze in Chlorkaffein überführen. Man ist somit im Stande, durch Combination der erwähnten Reactionen von obiger Dimethylharnsäure bis zum Kaffein zu gelangen und auf analoge Weise andere Di- und Trialkylderivate des Xanthins zu bereiten.

Die bisher unbekannte Dimethylharnsäure, welche die beiden Methyle im Alloxankern enthält, wurde aus der von Techow beschriebenen Dimethylpseudoharnsäure durch Lösen in der dreifachen Menge geschmolzener Oxalsäure und rasches Erhitzen auf 170° gewonnen (Sitzungsber. d. Ak. d. Wiss. Berlin 1895, 171). Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser, von welchem sie ungefähr 60 bis 70 Th. zur Lösung verlangt, in feinen Nadeln oder Prismen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Sie unterscheidet sich von den beiden bisher bekannten Dimethylharnsäuren (Ber. 17, 337 u. 1780) ganz scharf durch die Spaltung in Harnstoff und Dimethylalloxan, welche sie durch Chlor und Wasser erfährt.

Erhitzt man diese Dimethylharnsäure fein gepulvert mit der doppelten Menge Phosphor-pentachlorid und der vierfachen Menge Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr auf ungefähr 150°, so geht sie im Laufe von einer Stunde grösstentheils in Lösung und bald darauf beginnt die Krystallisation des neugebildeten Chlorthephyllins. Nach zweibis dreistündigem Erhitzen ist die Reaction beendet. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird dann nach dem Erkalten von der Flüssigkeit getrennt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das Chlorthephyllin schmilzt nicht ganz scharf gegen 300° unter Zersetzung. Es ist in heissem Alkohol leicht, in Aceton etwas schwerer und in Chloroform schon recht schwer löslich. Auf ähnliche Art erhält man das Bromtheophyllin, wenn man an Stelle des Pentachlorids das Phosphor-pentabromid setzt.

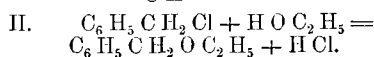
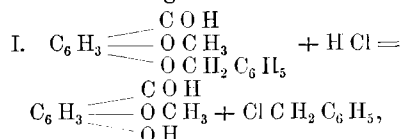
Für die Umwandlung des Chlorthephyllins in die chlorfreie Base kann man sich verschiedener Reductionsmethoden bedienen. Entweder löst man in starker Salzsäure und erwärmt mit Zink, Eisen oder Zinn, oder man löst in warmer starker Jodwasserstoffsäure und entfernt das freiwerdende Jod durch Jodphosphonium oder durch Metalle. Aus der sauren Lösung lässt sich das Theophyllin nach den üblichen Methoden durch Abdampfen und Neutralisation mit Ammoniak abscheiden und durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol reinigen. Das künstliche Product ist in jeder Beziehung gleich mit dem von Kossel aufgefundenen Bestandtheil des Thees.

Um das Chlorthephyllin in Chlorkaffein umzuwandeln, kann man sich der in der Xanthinreihe schon bekannten Methylierungsmethoden bedienen. Erhitzt man z. B. das in Wasser fast unlösliche, in feinen Nadeln krystallisirende Silbersalz des Chlorthephyllins mit Jodmethyl während 20 Stunden auf 100°, so findet eine fast vollständige Umsetzung statt, und das gebildete Chlorkaffein lässt sich von dem gleichzeitig entstandenen Jodsilber mit grösster Leichtigkeit durch heisses Wasser oder Alkohol trennen. An Stelle des Silbersalzes und des Jodmethyls kann man hier auch mit kleinen Abänderungen das Bleisalz und das Chlor- oder Brommethyl benutzen. Das so resultirende Chlorkaffein lässt sich, wie schon bekannt ist, mit grösster Leichtigkeit durch nascirenden Wasserstoff in Kaffein verwandeln (Lieb. Ann. 215, 263).

Ganz in der gleichen Art gewinnt man aus anderen Dialkylharnsäuren, z. B. der Äthylmethylharnsäure oder der Diäthylharnsäure, welche die Alkyle im Alloxankern enthalten, analoge Derivate des Xanthins vom Typus des Theophyllins, Kaffeins und ihrer Halogenderivate.

Die so gewonnenen Producte sollen ebenso wie das Kaffein für therapeutische Zwecke oder als Genussmittel verwendet werden.

Darstellung von Vanillin. Von Böhlinger & Söhne (D.R.P. No. 86 789) wurde gefunden, dass die Spaltung der Vanillinäther vom Typus des Benzylvanillins mit einer sehr geringen Menge Säure (Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure) quantitativ durchgeführt werden kann, wenn sie bei Gegenwart eines Alkohols, z. B. Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol u. s. w., vorgenommen wird. In diesem Falle setzt sich das entstandene aromatische Halogenalkyl (z. B. Benzylchlorid) mit dem vorhandenen Alkohol um in einen Benzyläther (z. B. Benzyl-methyl-, -äthyl- oder -amyläther) und in die entsprechende Säure, welche letztere wieder spaltend auf Benzylvanillin einwirkt. Die Reaction verläuft hierbei nach zwei Phasen und bei Anwendung von Salzsäure und Äthylalkohol nach folgenden Gleichungen:



Am besten arbeitet man bei der Spaltung mit 20 Proc. der theoretisch erforderlichen

Menge an Salzsäure nach folgendem Beispiel: 4 k Benzylvanillin werden mit 6 k Äthylalkohol, 3 l Wasser und 330 g Salzsäure (1,19 spec. G.) im Druckgefäße unter Rühren 4 bis 6 Stunden auf 100° erhitzt. Der Alkohol wird abdestillirt, der Benzyläthyläther mit Wasserdampf übergetrieben und das im Rückstande befindliche Vanillin nach bekannten Methoden isolirt. Im angeführten Beispiele lässt sich die Salzsäure ebenso durch Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure ersetzen, der Äthylalkohol durch Methyl-, Amylalkohol u. dgl.

Ebenso wie bei Anwendung der Halogenwasserstoffsäuren kann man die Vanillinäther vom Typus des Benzylvanillins mittels kleiner Mengen Schwefelsäure in Vanillin und die entsprechenden Benzyläther spalten, wenn man die Spaltung in Gegenwart eines Alkohols, z. B. Methyl-, Äthyl- oder Amylalkohol, vornimmt. 4 k Benzylvanillin werden mit 8 k Feinsprit, 4 l Wasser und 400 g concentrirter Schwefelsäure im Autoclaven während 6 Stunden auf 100 bis 110° erhitzt. Nach Abdestilliren des Alkohols und Übertreiben des entstandenen Benzyläthyläthers mit Wasserdampf wird das Vanillin nach bekannten Methoden isolirt und gereinigt.

Homologe des Vanillins erhält man nach Chemische Fabrik auf Actien (vorm. Schering) (D.R.P. No. 85 196) dadurch, dass man nach dem Verfahren des Patentes 82 816 das zur Anwendung kommende Halogenmethyl bez. methylschwefelsaure Salz durch andere Halogenalkyle, wie Halogenäthyl-, -propyl-, -isopropyl-, -butyl-, -isobutyl bez. durch andere alkylschwefelsaure Salze, wie äthyl-, propyl-, isopropyl-, butyl-, isobutylschwefelsaure Salz ersetzt.

Herstellung von künstlichem Moschus der Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse (D.R.P. No. 86 447). Nach dem durch Patent 47 599 geschützten Verfahren kann man nach Moschus riechende Stoffe erhalten, wenn man Butyltoluol und Butylxylo, welche in der bei 170 bis 200° siedenden Fraction vorhanden sind, nitrirt. Untersuchungen haben gezeigt, dass bei Ersatz dieser zu nitrirenden Verbindungen durch m-Brombutyltoluol, m-Chlorbutyltoluol und m-Jodbutyltoluol Körper erhalten werden, welche ebenfalls intensiven Moschusgeruch besitzen. So erhält man beispielsweise aus dem symmetrischen Brombutyltoluol durch Erhitzen mit Salpeterschwefelsäure ein aus Alkohol in feinen weissen Nadeln krystallisirendes Tri-

nitroderivat, welches bei 129° schmilzt und starken Moschusgeruch besitzt.

Man kann z. B. das s-Brombutyltoluol aus dem s-Butylkresol durch Behandeln mit Phosphorpentabromid gewinnen. Mit besonderem Vortheil jedoch in gut verlaufender Reaction lassen sie sich durch Anwendung der Friedel-Crafts'schen Methode auf im Kern halogenisirte Kohlenwasserstoffe herstellen.

Zur Gewinnung des symmetrischen Brombutyltoluols lässt man vorthellhaft Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von t-Butylchlorid und m-Bromtoluol einwirken, ohne zu erwärmen. Zu 1 k m-Bromtoluol gibt man 1 k t-Butylchlorid, fügt allmählich 240 g Aluminiumchlorid hinzu und lässt einige Zeit stehen, bis die Halogenwasserstoffentwicklung aufgehört hat. Das entstandene Öl wird gewaschen, getrocknet und fractionirt. Der bei 230 bis 250° übergehende Antheil besteht grössentheils aus s-Brombutyltoluol. Das reine s-Brombutyltoluol ist ein gelblich gefärbtes, stark lichtbrechendes Öl von angenehmem Geruch, welches unter 747 mm Druck bei 243 bis 246° übergeht. Das reine Brombutyltoluol oder der bei 230 bis 250° überdestillirte Antheil wird unter Abkühlung in etwa die zehnfache Menge Salpeterschwefelsäure eingetragen. Später wird so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine in Wasser gegossene Probe nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt 129° zeigt. Auf ganz analogem Wege können auch die entsprechenden Chlor- und Jodproducte erhalten werden. m-Chlorbutyltoluol ist ein gelbliches Öl von eigenthümlichem, gewürzhaftem Geruch, welches gegen 220° siedet. m-Jodbutyltoluol ist ebenfalls ein gelbliches Öl von charakteristischem, wenig angenehmem, etwas lauchartigem Geruch; es siedet gegen 255 bis 260° unter geringer Zersetzung. Trinitrochlorbutyltoluol wird aus Alkohol in feinen weissen Nadeln erhalten, die sich am Lichte gelb färben; Schmelzpunkt 82°. Trinitrojodbutyltoluol krystallisirt aus Alkohol in kurzen gelblichen Säulen vom Schmelzpunkte 152°. Die neuen Nitroproducte sollen als Riechstoffe Verwendung finden.

Darstellung von Brom- und Jod-Hämol geschieht nach E. Merck (D.R.P. No. 86 714) durch Fällen einer Blutlösung mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von Brom oder Jod mit oder ohne Neutralisation der Flüssigkeit durch ein alkalisches Medium, Auswaschen und Sammeln des Niederschlages. 20 k frisches Rinder-

blut werden mit 80 k destillirtem Wasser gelöst und die von den Blutkörperhüllen möglichst getrennte Flüssigkeit mit 200 k frisch hergestellten gesättigten Bromwassers vermischt unter Neutralisation der Flüssigkeit mit einer Lösung von Natriumcarbonat (an deren Stelle auch eine andere Alkalilösung Verwendung finden kann). Der entstandene reichliche Niederschlag von Bromhämol wird unter gutem Durchrühren mit Wasser gewaschen, abgepresst und bei ganz gelinder Wärme getrocknet. Alle Flüssigkeiten werden bei diesen Operationen auf einer 0° nicht erheblich übersteigenden Temperatur gehalten.

10 k frisches Rinderblut werden mit 90 k Wasser gelöst und zu der von den Blutkörperchenhüllen möglichst befreiten Flüssigkeit unter Umrühren eine Lösung von chemisch reinem Jod in 96 proc. Alkohol von möglichst starker Concentration nach und nach zutropfen gelassen, bis die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit durch die Gegenwart des Jods gerade beginnt gelblich gefärbt zu werden. Die Flüssigkeiten werden bei diesen Operationen auf einer 0° nicht erheblich übersteigenden Temperatur gehalten. Der Niederschlag wird in der Filterpresse gewaschen, gepresst und sodann bei möglichst gelinder Wärme getrocknet. Das Jodhämol bildet ein roth-braunes Pulver.

An Stelle des Rinderblutes kann das Blut beliebiger Thiere genommen werden.

Zur Darstellung des Kupferhämols bereitet man nach E. Merck (D.R.P. No. 86 146) eine Lösung von möglichst neutralem weinsäuren Kupferoxydnatron in destillirtem Wasser von der Concentration, dass in 1 cc nicht mehr als 3 mg Kupfer enthalten sind. Nun löst man frisches Rinderblut in 10 Th. möglichst kalten, mit Kohlensäure geschwängerten, destillirten Wassers, filtrirt die ungelöst bleibenden Stromata ab und setzt der Lösung vorsichtig unter Umrühren so lange von der Kupferlösung zu, bis eine Lösung des Kupferblutgemisches nach dem Filtriren nicht mehr roth, sondern farblos aussieht und mit gelbem Blutlaugensalz und einem Tropfen Säure versetzt braunes Ferrocyan kupfer erkennen lässt. Der Niederschlag wird von der Lauge getrennt und mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der Kupferreaction ausgewaschen, sodann vorsichtig bei niedriger Temperatur getrocknet.

Quecksilberhämol. Nach E. Merck (D.R.P. No. 86 147) werden 100 l von den

Blutkörperchenhüllen befreite Rinderblutlösung mit etwas reiner Chlorwasserstoffsäure angesäuert und in dünnem Strahle unter fortdauerndem Rühren eine 10 proc. Jodkaliumlösung, die mit rothem Quecksilberjodid gesättigt ist, zugesetzt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt. Der Niederschlag wird gewaschen, abgepresst und getrocknet. Sowohl Blutlösung als Quecksilberlösung sollen bei einer 0° nicht erheblich übersteigenden niederen Temperatur verwendet werden.

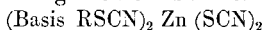
Verbindung von Aloin und Formaldehyd. Versetzt man nach E. Merck (D.R.P. No. 86 449) eine Lösung von Aloin und Formaldehyd mit einem Condensationsmittel, z. B. concentrirte Schwefelsäure, so scheidet sich eine neue Verbindung als gelber, flockiger Niederschlag ab, der in Wasser nicht, wohl aber in Alkalien löslich ist. Eine heisse Lösung von 10 k Aloin in 20 k Wasser und 10 k 40 proc. Formaldehyd wird mit 10 k concentrirter Schwefelsäure versetzt, das Condensationsproduct scheidet sich als gelber, flockiger, zum Theil harziger Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen der Schwefelsäure mit Wasser pulverförmig wird. Das Product wird dann vollkommen ausgewaschen, abgepresst und getrocknet. Die Verbindung soll zu Arzneizwecken Anwendung finden und besitzt erhebliche Vorzüge vor dem Aloin, indem sie infolge ihrer Schwerlöslichkeit anhaltender wirkt und nicht den intensiv bitteren Geschmack des Aloins besitzt.

Darstellung von Kohlensäureäthern, abgeleitet von p-Oxyphenylurethanen bez. von acidylirten p-Amidophenolen von der allgemeinen Formel $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$, wobei 1 R ein einfaches Alkyl sein kann, geschieht nach E. Merck (D.R.P. No. 85 803) durch Einwirkung von Phosgengas oder Chlorkohlensäureäther auf das betreffende p-Oxyphenylurethan bez. acidylirte p-Amidophenol, in Gegenwart von Alkali, eventuell in Form eines Alkoholates und erforderlichenfalls in Gegenwart von Wasser oder eines Alkohols.

Zur Herstellung von Chinolinrhodanat werden nach A. P. Edinger (D.R.P. No. 86 251) 12,7 k Chinolin in 1,45 k Salzsäure (spec. G. 1,161) gelöst und eine Lösung von 10 k Rhodankalium zugesetzt. Es scheidet sich sofort das Chinolinrhodanat in farblosen Krystallen ab, welches, abfiltrirt und mit wenig Wasser gewaschen, rein ist. Das Chino-

linrhodanat bildet farblose Krystalle vom Schmp. 140° , es ist in Wasser und Alkohol wenig löslich.

Derselbe (D.R.P. No. 86 148) hat in Verfolg der Untersuchungen, welche zu den Patenten 80 768 und 86 251 geführt haben, gefunden, dass die Rhodanate und Alkylrhodanate des Pyridins und Chinolins und ihrer Derivate in Form ihrer Zink- und Wismuthrhodanatdoppelsalze besonders nützliche Verwendung für therapeutische Zwecke finden können. Zur Darstellung dieser Verbindungen werden Lösungen der Rhodanate oder Alkylrhodanate mit Lösungen von Zink- bez. Wismuthrhodanat gemischt. Zink- und Wismuthrhodanat werden nicht als solche, sondern nur in Lösung genommen, indem man z. B. Chlorzink oder Wismuthnitrat mit der berechneten oder auch überschüssigen Menge Ammonium- oder Kaliumrhodanat in Wasser löst. Die Zinkdoppelt-rhodanate sind gut krystallisirende, in heissem Wasser leicht lösliche weisse oder gelbrothe Verbindungen, deren Zusammensetzung der allgemeinen Formel



entspricht. Die Zusammensetzung der Wismuthrhodanate entspricht der allgemeinen Formel $(\text{Basis RSCN})_2 \text{Bi} (\text{SCN})_3$; sie sind gelblich bis roth gefärbt, schmelzen theilweise unter Wasser und sind auch in heissem Wasser wenig löslich.

Eine Lösung von 13,8 k Pyridinrhodanat in etwa 30 l Wasser wird mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 9 k Zinkrhodanat versetzt. Es entsteht sofort ein weisser Niederschlag von Pyridinzinkrhodanat, welches, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in grossen farblosen Nadeln erhalten wird und den Schmp. 195° besitzt.

Alkyloxyilirte Isochinoline. Nach P. Fritsch (D.R.P. No. 85 566) wird 1 Theil m-Methoxybenzylidenamidoacetal, dargestellt durch Vermischen von m-Methoxybenzaldehyd mit Amidoacetal und Trennung des entstehenden Wassers, in 4 Th. concentrirter Schwefelsäure, die vorthellhaft durch Eisessig verdünnt ist, gelöst; die erhaltene Lösung bleibt etwa 2 Tage stehen und wird sodann in Wasser gegossen. Aus der Lösung kann das m-Methoxyisochinolin entweder durch Pikrinsäure als Pikrat gefällt werden, oder die Base wird durch Alkalien freigemacht und entweder in Äther aufgenommen oder mit Wasserdampf destillirt. Verwendet man an Stelle von m-Methoxybenzylidenamidoacetal das m-Äthoxybenzylidenamidoacetal, so erhält man bei gleichen Verfahren das m-Äthoxyisochinolin.

Die neuen Verbindungen m-Methoxyisochinolin und m-Äthoxyisochinolin finden Verwendung für medicinische Zwecke.

Isochinolinabkömmlinge erhält derselbe (D.R.P. No. 86 561), wenn er an Stelle der in Pat. 85 566 genannten Verbindungen des Amidoacetals mit m-Äthoxy- und m-Methoxybenzaldehyd hier die Verbindung des Amidoacetals mit Piperonal bez. m-Oxybenzaldehyd der condensirenden Einwirkung der Schwefelsäure unterwirft.

Zur Darstellung von Condensationsproducten des Acetylamidophenylhydrazins gemäss dem Verfahren des Patentes 26 429 wird nach J. D. Riedel (D.R.P. No. 85 883) der genannte Körper mit Acetessigester oder mit Alkylacetessigester durch Erhitzen auf etwa 150° condensirt und das Product acetylirt. Die Verbindungen wurden dargestellt, von der Voraussetzung ausgehend, dass durch Condensation des nach Patent 80 843 erhaltenen neuen Phenylhydrazinderivates, nämlich des p-Acetylamidophenylhydrazins, mit Acetessigester u. s. w. Producte erhalten werden müssten, welche in sich die Eigenschaften des Antipyrins und des Acetanilids vereinigen und sie im erhöhten Maasse besitzen würden.

Jodabkömmlinge des Phenolphthaleins. Nach A. Classen (D.R.P. No. 85 930) wurde gefunden, dass sich das Phenolphthalein durch geeignete Behandlung mit Jod in Jodproducte überführen lässt, denen ausgezeichnete antiseptische Wirkungen zukommen. So sind sie beispielsweise im Stande, das Wachsthum von Typhus- und Milzbrandbacillen vollkommen zu verhindern. Sie unterscheiden sich von den bisher dargestellten Jodderivaten der Oxykörper hauptsächlich dadurch, dass durch den Eintritt aller Jodatome in die Phenolkerne die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen frei bleiben und den resultirenden Verbindungen den Charakter starker Säuren verleihen. Sie sollen das Jodoform ersetzen. Das Jod kann entweder als solches, z. B. in Jodkaliumlösung oder anderen Mitteln gelöst, verwendet werden oder in Form seiner Salze unter Zusatz eines das Jod freimachenden Mittels, wie z. B. Chlorkalk, Chlor, Brom u. s. w. Als das wichtigste der das Jod aus seinen Verbindungen in Freiheit setzenden Mittel ist hier noch der elektrische Strom zu nennen. Endlich kann man das Jod auch in Form von Chlorjod oder Chlorjodsäure oder ähnlichen Verbindungen anwenden.

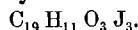
30 g Phenolphthalein werden in 100 g

Wasser, das 35 g Natriumhydrat enthält, gelöst, hierzu 140 g Jodkali in 200 g Wasser zugefügt und einige Stunden mit einem Strom bis 1,5 Amp. elektrolysiert. Der Farbumschlag zeigt das Ende der Reaction an; man erwärmt nun so lange, bis der blaue Ton dem gelbbraunen gewichen ist, und fällt das Tetrajodphenolphthalein mit Salzsäure.

Nach fernem Vorschlage desselben (D.R.P. No. 86 069) werden 20 g Phenolphthalein in 3,5 bis 4 l Wasser, welches 400 g Borax (oder ein anderes Borat oder Biborat) gelöst enthält, in der Wärme aufgelöst und dazu eine Lösung von 90 g Jod und 100 g Jodkali in 0,5 l Wasser (oder in einem anderen Lösungsmittel für Jod oder eine Lösung von jodsauren Salzen unter Zusatz eines das Jod freimachenden Mittels, wie Chlor, Brom, Chlorkalk) in der Wärme zugesetzt. Es tritt zuerst bei noch alkalischer Reaction der Flüssigkeit, welche von dem Überschuss an den alkalisch reagierenden borsaurigen oder biborsaurigen Salzen herührt, die blaue Lösungsfarbe des Tetrajodphenolphthaleins auf, welche bei weiterem Zusatz von Jod in Gelb umschlägt, wobei sich gleichzeitig der Jodkörper auszuschcheiden beginnt. Die Reaction ist beendet, wenn die Flüssigkeit dauernd die Jodfarbe behält. Das abfiltrirte Reactionsproduct wird im Dampfstrom vom etwa anhaftenden Jod befreit und ist sofort rein.

Jodabkömmlinge der Oxytriphenylmethane sollen nach A. Classen (D.R.P.

hierzu lässt man eine Lösung von 26 g Jod und 30 g Jodkali in 300 cc Wasser langsam unter Umschütteln zufließen. Ein merklicher Farbumschlag tritt dabei nicht auf. Durch Zusatz von Salzsäure wird ein rothes Pulver gefällt, welches nach dem Filtriren durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure gereinigt wird. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln mit röthlicher Farbe leicht löslich; schwer nur in Ligroin, unlöslich in Wasser. Es besitzt keinen festen Schmelzpunkt, da es schon vor dem Flüssigwerden unter Jodabgabe sich zersetzt. Auch starke Säuren machen Jod frei; mit Wasser und Alkali kann es ohne Veränderung gekocht werden; es ist gegen feuchte Luft, sowie gegen Licht vollkommen beständig und absolut geruchlos. Seine saure Natur befähigt dieses Product, beständige Salze zu bilden. Die Analyse stimmt auf die Formel



10 g Aurin werden in 100 g Wasser gelöst, welches 20 g Natriumhydrat und 40 g Jodkali enthält, und einige Stunden mit einem Strom von 1,5 Amp. elektrolysiert. Durch Ansäuern der alkalischen klaren Lösung wird das Reactionsproduct ausgeschieden und wie oben behandelt.

Farbstoffe.

Disazofarbstoffe aus monoalkylirter $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure von L. Casella & Cp. (D.R.P. No. 86 716) haben folgende Färbereigenschaften:

Combination von 1 Mol. α_1 -Alkylamido- α_4 -naphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure mit 1 Mol. der Tetrazoverbindung von	und 1 Molecül				
	α_1 -Alkylamido- α_4 -naphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure	γ -Amido- naphtol- sulfosäure	α_1 -Amido- α_4 -naphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure	$\alpha_1\alpha_2$ -Naphtol- sulfosäure	$\alpha_1\alpha_4$ -Dioxy- naphtalin- α_2 -sulfosäure
Benzidin	blau	schwarzblau	blau	rothblau	blau
Tolidin	grünblau	schwarzblau	grünblau	tiefblau	blau
Diamidoäthoxydiphenyl . . .	grünblau	dunkelblau	grünblau	blau	grünblau
Diamidodiphenoläther . . .	sehr grünlich blau	dunkelblau	grünblau	blau	grünblau

No. 85 929) zu pharmaceutischen Zwecken dienen. Zur Darstellung derselben soll man Aurin oder Rosolsäure in alkalischer Lösung mit Jod, Chlorjod, Chlorjodsäure oder analogen Verbindungen oder mit Jodsäuren unter Benutzung eines das Jod in Freiheit setzenden Mittels (wie z. B. der elektrische Strom, Chlor, Brom, Chlorkalk u. s. w.) behandeln und u. U. die Jodverbindungen durch Zusatz von Säuren ausfällen.

10 g Aurin werden in 100 g Wasser, welches 20 g Natriumhydrat enthält, gelöst;

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus α_1 -Alkylamido- α_4 -naphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure, welche Baumwolle direct färben, darin bestehend, dass Tetrazokörper entweder mit 2 Mol. jener Säure in alkalischer Lösung zu symmetrischen Farbstoffen verbunden werden, oder dass durch Vereinigung der Tetrazokörper mit 1 Mol. jener Säure in alkalischer Lösung ein Zwischenkörper gebildet und letzterer mit Aminen oder Phenolen combinirt wird.

2. Die Ausführungsformen des im Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass in alkalischer Lösung die Tetrazoderivate von Benzi-

din, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl (gemäss Patent No. 46 134), Diamidodiphenoläther

- a) mit 2 Mol. α_1 -Alkylamido- α_4 -naphtol- β_2 , β_3 -disulfosäure, oder
- b) mit 1 Mol. dieser Säure und 1 Mol. γ -Amidonaphtolsulfosäure gemäss Patent No. 57 857, Amidonaphtoldisulfosäure H(α_1 , α_4 , β_2 , β_3), α_1 , α_2 -Naphtolsulfosäure, α_1 , α_4 -Dioxynaphtalin- α_2 -sulfosäure verbunden werden.

Scharlachrothe Farbstoffe der Safraninreihe vom Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Cp. (D.R.P. No. 86 608) zeigen folgende Eigenschaften:

Farbstoff aus	Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Beim Verdünnen mit Wasser	Löslich in Spiritus	Wässrige Lösung beim Kochen mit Natronlauge	Die wässrige Lösung gibt beim Diazotiren
Amidoazo-benzol	blaugrün	violett, dann scharlachroth	scharlachroth mit gelber Fluorescenz	unverändert	blaue Lösung
Amidoazotoluol	grün	violett, dann scharlachroth	scharlachroth mit gelber Fluorescenz	unverändert	blaue Lösung
Amidoazoxytol	grün	violett, dann scharlachroth	scharlachroth mit gelber Fluorescenz	unverändert	blaue Lösung
Benzolazo- α -naphthylamin	grün	erst violett, dann roth	scharlachroth mit gelber Fluorescenz	unverändert	violettblaue Lösung

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung scharlachrother Farbstoffe der Safraninreihe gemäss dem durch das Patent No. 69 188 geschützten Verfahren durch Einwirkung der Salze von nicht substituirt p-Amidoazokörpern auf p-Dimethyl-amido-o-toluidin bez. dessen Salze bei erhöhter Temperatur und bei Gegenwart indifferenten Lösungs- oder Vertheilungsmittel.

Beizenfärbende diazotirbare Monoazofarbstoffe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 86 314).

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung neuer beizenfärbender Monoazofarbstoffe, welche sich nach ihrer Fixirung auf der Baumwollfasser (mittels metallischer Beizen) weiter diazotiren und mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen, Amidophenoläthern, deren Sulfo- und Carbonsäuren kuppeln lassen, darin bestehend, dass man unter Benutzung des im Patent No. 60 494 beschriebenen Verfahrens solche α -Naphthylaminsulfosäuren, Amidonaphtolsulfosäuren bez. Amidonaphtoläthersulfosäuren, welche sich nach ihrer Kuppelung weiter diazotiren lassen, mit den aus aromatischen Amido-carbonsäuren entstehenden Diazoverbindungen combinirt.

2. Die besonderen Ausführungsformen des nach Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man

- a) die Diazoverbindungen von o-Amidobenzoösäure, m-Amidobenzoösäure, p-Amidobenzoösäure, p-Amidosalicylsäure
(CO OH : OH : NH₂ = 1 : 2 : 5)

bez. Amido-p-oxybenzoösäure (aus p-Oxybenzoösäure durch Nitriren und Reduciren) auf die folgenden Sulfosäuren: α -Naphthylamin-o-monosulfosäure (Patent No. 56 563), Clève's α -Naphthylaminmonosulfosäure β (Bull. de la soc. chim. 26, 447), Clèves's α -Naphthylaminmonosulfosäure θ (Ber. der deutsch. chem. Ges. 21, 3264), γ -Amidonaphtolmonosulfosäure nach dem Verfahren des Patentes No. 55 024 bez. α -Amido- β -naphtoläthyläther- β -monosulfosäure, welche aus β_1 -Naphthol- β_3 -monosulfosäure durch Äthyliren, durch weiteres Nitriren der so entstandenen β -Naphtholäthyläther- β -monosulfosäure und darauffolgendes Reduciren erhalten wird,

- b) die Diazoverbindung von Amido-p-oxybenzoösäure (aus p-Oxybenzoösäure durch Nitriren und Reduciren) auf die unter a) näher bezeichneten Säuren: Clève's α -Naphthylaminmonosulfosäure β , Clève's α -Naphthylaminmonosulfosäure θ bez. α -Amido- β -naphtoläther- β -monosulfosäure einwirken lässt.

Blaue beizenfärbende Thiazinfarbstoffe derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 86 717).

Patentanspruch: Die besondere Ausführungsform des durch Patent No. 84 849 (zweiter Zusatz zum Patent No. 83 046) geschützten Verfahrens zur Darstellung blauer beizenfärbender Thiazinfarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der α_1 , β_1 -Naphtochinon- α_2 -sulfosäure hier α_1 , β_1 -Naphtochinon mit den alkylsubstituirt p-Phenylendiaminthiosulfosäuren condensirt.

Oxazinfarbstoff von L. Durand, Huguenin & Cp. (D.R.P. No. 86 415).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines grünen beizenfärbenden Oxazinfarbstoffes durch Nitriren der Sulfosäure des anilidirt Condensationsproductes von Nitrosodimethylanilin mit Tanninanilid.

Baumwolle direct färbende Disazofarbstoffe aus Diamidophenylazimido-benzol der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 86 450) zeigen folgendes Verhalten: .

Farbstoff aus 1 Mol. Diamido-

	2 Mol. Resorcin	2 Mol. m-Toluyldiaminsulfosäure	2 Mol. Naphthionsäure	2 Mol. β -Naphthylaminsulfosäure F	2 Mol. β -Naphthylaminsulfosäure (Brönner)	2 Mol. α -Naphtholsulfosäure (Neville und Winther)	2 Mol. β -Naphtholsulfosäure (Schäffer)	2 Mol. Salicylsäure	2 Mol. o-Kresotinsäure	2 Mol. Dioxynaphtolsulfosäure
Aussehen des Farbstoffs	Braunroth	Braunroth	Gelbroth	Braunroth mit Metallglanz	Roth	Graubraun	Rothbraun mit Metallglanz	Hellbraun	Rothbraun	Schwarzbraun
Lösung in Wasser	Orange-roth	Gelbroth	Roth	Roth	Gelb-orange	Dunkel-roth	Roth	Röthl. gelb	Reingelb	Dunkel-roth
Dieselbe mit Salzsäure angesäuert	Rothe Fällung	Dunkel-rothe Fällung	Dunkel-blaue Fällung	Braune Fällung	Dunkel-braune Fällung	Unverändert	Trüb-rothe Fällung	Braune Fällung	Gelb-braune Fällung	Dunkel-rothe Fällung
Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Gelbroth	Roth-braun	Blauroth	Dunkel-purpur-roth	Kirsch-roth	Blauroth	Gelbroth	Braun-gelb	Gelbroth	Braun-roth
Färbung auf ungebeizte Baumwolle	Gelb	Gelbes Orange	Gelbroth	Orange	Gelbstich. Orange	Blauroth	Orange	Gelb	Gelb	Bordeaux-braun

Patentsprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von einfachen und gemischten, Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffen unter Verwendung von Diamidophenylazimidobenzol, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung desselben

- a) mit 2 gleichen Molecülen derselben Componente (Amine, Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren, Amidonaphtolsulfosäuren u. s. w.),
- b) mit 2 unter einander verschiedenen Molecülen obiger Componenten verbindet.

2. Die Ausführungsformen des in Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung des Diamidophenylazimidobenzols combinirt:

- a) mit 2 Mol. Resorcin, m-Toluyldiaminsulfosäure, Naphthionsäure, β -Naphthylaminsulfosäure F, β -Naphthylaminsulfosäure Brönner, α_1 -Naphthol- α_2 -sulfosäure Neville und Winther, β -Naphtholsulfosäure Schäffer, Salicylsäure, o-Kresotinsäure, Dioxynaphtolsulfosäure (Patent No. 67 000), Amidonaphtolsulfosäure γ , Amidonaphtoldisulfosäure H,
- b) mit 1 Mol. Naphthionsäure und bez. 1 Mol. Resorcin, Toluyldiaminsulfosäure, α_1 -Naphthol- α_2 -sulfosäure Neville und Winther, β -Naphthylaminsulfosäure R, Salicylsäure,
- c) mit 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure γ und bez. 1 Mol. Salicylsäure, β -Naphthylaminsulfosäure Brönner,

d) mit 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H und bez. 1 Mol. m-Phenylendiamin, Salicylsäure, Phenol.

Baumwolle direct färbende secundäre Disazofarbstoffe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 86 420).

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung eines säure-, alkali- und lichtechten secundären Disazofarbstoffs für Baumwolle, darin bestehend, dass man denjenigen Farbstoff einer Behandlung mit alkylirenden Mitteln unterwirft, welcher aus der Diazoverbindung der Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure durch Kuppeln mit α_1 -Naphthylamin- β_3 -sulfosäure, durch Weiterdiazotiren des so gebildeten Amidoazoproducts und Kuppeln mit Phenol gewonnen wird.

Violettblaue basische Farbstoffe vom Farbwerk Mühlheim (D.R.P. No. 86 706).

Patentspruch: Bei dem durch Anspruch 3 des Patentes No. 82 233 geschützten Verfahren der Ersatz der dort speciell verwendeten p-Amidoazokörper durch Benzolazo- α -naphthylamin oder Benzolazoäthyl-naphthylamin.

Farbstoffe aus Salicylmetaphosphorsäure und Phenolen von P. Schulze (D.R.P. No. 86 319).

phenylazimidobenzol und

2 Mol. Amidonaphtholsulfosäure γ	2 Mol. Amidonaphtholdisulfosäure II	{ 1 Mol. Naphthionsäure 1 Mol. Resorcin	{ 1 Mol. Naphthionsäure 1 Mol. m-Toluyldiaminsulfosäure	{ 1 Mol. Naphthionsäure 1 Mol. α -Naphtholsulfosäure (Neville und Winther)	{ 1 Mol. Naphthionsäure 1 Mol. β -Naphthylamin-disulfosäure R	{ 1 Mol. Naphthionsäure 1 Mol. Salicylsäure	{ 1 Mol. Amidonaphtholsulfosäure γ 1 Mol. Salicylsäure	{ 1 Mol. Amidonaphtholsulfosäure γ 1 Mol. β -Naphthylaminsulfosäure (Brönner)	{ 1 Mol. Amidonaphtholdisulfosäure II 1 Mol. m-Phenylendiamin	{ 1 Mol. Amidonaphtholdisulfosäure II 1 Mol. Salicylsäure	{ 1 Mol. Amidonaphtholdisulfosäure II 1 Mol. Phenol
Schwarzbraun	Schwarzbraun	Dunkelroth	Roth	Braunroth	Roth	Braunroth	Graubraun	Graugrün mit Metallglanz	Graugrün	Graubraun	Graubraun
Braunroth	Violett	Orange-roth	Gelbroth	Roth	Gelbroth	Gelbroth	Weinroth	Braunroth	Braun	Violett-roth	Weinroth
Dunkelrothe Fällung	Rothviolett	Violettbrauner Niederschlag	Violette Fällung	Dunkelbraune Fällung	Braunrothe Fällung	Violette Fällung	Rothbraun	Schmutzige-roth	Braun	Dunkelviolett	Dunkelviolett
Purpurroth	Blauroth	Gelbroth	Purpurroth	Blauroth	Rothviolett	Kirschroth	Braun	Kirschroth	Purpurroth	Rothviolett	Rothviolett
Rothbraun	Violettbraun	Röthl. Orange	Röthl. Orange	Blauroth	Orange	Reines Orange	Roth	Braun	Braun	Violett	Violett

Patentsprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der durch Patent No. 75 830 geschützten Salicylmetaphosphorsäure durch Einwirkung eines Phenols oder Naphthols auf dieselbe bei einer über dem Schmelzpunkt der Salicylsäure gelegenen Temperatur.

2. In Ausübung des unter 1 gekennzeichneten Verfahrens die Darstellung von Phenol-, Resorcin-, Pyrogallol-, α -Naphtholsalicyleinen durch Erhitzen von Salicylmetaphosphorsäure oder ihrer Componenten mit Phenol, Resorcin, Pyrogallol, α -Naphthol über den Schmelzpunkt der Salicylsäure.

Gährungsgewerbe.

Analysen von 1895er Rheingauer Mosten hat P. Kulisch (Weinbau und Weinhandel 1895, 451) in grosser Anzahl ausgeführt. Bei nachfolgender Zusammenstellung der 1893er und 1895er Moste aus denselben Weinbergen sind allererste Lagen ausser Berücksichtigung geblieben, weil für diese die Überlegenheit des 1893er wohl kaum noch einem Zweifel begegnet. Ganz geringe Lagen sind leider nur wenig vertreten, so dass das Gesamtbild etwas zu ungünstig für den 1895er wird.

Gemarkung	L a g e	1893		1895	
		Mostgewicht nach Oechsle bei 15°	Säure %/100	Mostgewicht nach Oechsle bei 15°	Säure %/100
Geisenheim	Kies	93,9	8,8	83,5	5,2
-	Hoherech	94,0	8,6	91,4	5,9
-	Begt	118,8	8,3	93,7	5,2
-	Schorchen	86,7	7,8	92,0	5,1
-	Fuchsberg	109,5	10,9	91,8	5,9
-	-	77,5	10,9	89,3	5,8
Eibingen	Dechaney	80,9	10,3	91,5	7,8
-	-	72,0	12,1	87,3	5,6
Rüdesheim	Gessel	91,3	8,5	85,5	5,5
-	Wallmachersberg	96,0	7,4	87,3	5,3
-	Wilgert	92,6	6,7	83,4	6,1
-	-	91,3	5,5	86,2	5,8
Mittelheim	Neuberg	95,0	7,4	89,2	5,5
Winkel	Hasensprung	83,7	9,6	87,3	5,6
Oestrich	Eiseweg	133,0	7,8	89,4	5,9
-	Doosberg	123,7	8,7	94,1	4,9
Hallgarten	Schönheil	116,3	8,8	90,1	5,6
Johannisberg	Kerzenstück	96,5	9,7	78,0	5,4

Bemerkenswerth ist, dass die Säuregehalte im Jahre 1895 allgemein erheblich niedriger waren als 1893.

Griechische Südweine untersuchte E. List (F. Lebensm. 1896, Sonderabdr.)

Bezeichnung des Weines	Spec. Gew. des Weines	Spec. Gew. des Destillates	Spec. Gew. der entgeisteten Flüssigkeit	Alkohol in Gew.-Proc.	Extract nach Haken- Möllinger	Extract gewogen	Asche	Alkalität der Asche in cc Normalsäure	Pflüchtige Säuren in cc Normal- säure	Gesamtsäure (Weinsäure)	Glycerin	Invertzucker	Lävulose	Dextrose	Polarisation im 100 mm Rohr	Stickstoff	Eiweisssubstanz	Schwefelsäure	Phosphorsäure	Extractrest
Achauer	0.9960	0.9782	1.0080	14.44	4.20	4.38	0.2770	0.825	0.978	0.4496	0.7450	1.78	0.915	0.864	-0.80	0.0152	0.0937	0.0428	0.0445	2.42
Rother Malvasier	2.0755	0.9745	1.1010	17.53	26.65	26.95	0.3220	1.14	1.20	0.6500	0.8360	23.67	12.20	11.47	-5.83	0.0169	0.1036	0.0548	0.0512	3.28
Guthard Malvasier	1.0842	0.9770	1.1080	15.46	28.48	28.92	0.3130	1.10	1.00	0.6327	-	25.30	15.00	10.30	-8.92	0.0184	0.1150	0.0426	0.0640	3.62
Mavrodaphne	1.0414	0.9785	1.0629	14.23	16.53	16.90	0.2840	0.95	0.90	0.5660	0.7750	13.00	8.03	5.00	-5.02	0.0135	0.0843	0.0462	0.0620	3.90
Weisser Malvasier	1.0440	0.9781	1.0647	14.56	17.00	17.20	0.2930	1.00	0.85	0.4940	0.5800	13.60	7.87	5.73	-4.52	0.0160	0.1000	0.0432	0.0442	3.60
Moscato	1.0480	0.9805	1.0667	12.56	17.51	17.90	0.2770	1.32	1.08	0.6826	0.6450	13.63	8.25	5.28	-5.06	0.0200	0.1250	0.0500	0.0465	4.27
Junger Moscato	1.0640	0.9830	1.0815	10.65	21.21	21.44	0.3290	-	1.60	0.6599	0.5980	17.12	8.75	8.37	-3.96	-	-	0.0309	0.0633	4.32
Rombola	0.9910	0.9805	1.0110	12.56	2.78	2.82	0.2070	2.05	1.66	0.7635	0.6440	0.2476	0.147	0.039	-0.11	0.0216	0.1350	0.0369	0.0243	-
Moscato Ausbruch	1.0795	0.9800	1.0995	12.98	26.25	26.25	0.3412	1.90	1.82	0.6000	0.6240	21.60	11.95	9.65	-5.96	0.0730	0.4562	0.0511	0.0661	4.65
Keph. Malvasier	1.0685	0.9805	1.0860	12.56	22.65	22.41	0.2770	0.60	0.90	0.6300	0.8020	18.42	9.88	8.54	-4.96	0.0299	0.1868	0.0507	0.0654	3.99
1894er Moscato	1.0570	0.9820	1.0750	11.41	19.72	19.50	0.2230	1.15	2.57	0.6000	0.8450	16.96	8.72	8.24	-4.00	-	-	0.0426	0.0422	2.54
Korinthen Ausbruch	1.0555	0.9800	1.0755	12.98	19.86	19.69	0.2876	1.72	0.76	0.5002	0.8430	16.19	8.90	7.29	-4.74	0.0165	0.1031	0.0432	0.0456	3.50
Alter Rombola	0.9905	0.9780	1.0135	14.65	3.36	3.42	0.1960	1.35	0.41	0.8325	1.0550	0.44	-	-	±	0.0218	0.1388	0.0452	0.0307	-

Es ist zu erwarten, dass mit der Erweiterung der begonnenen Untersuchungen südlicher Weine und der dadurch erlangten grösseren Übersicht und Sicherheit sich Typen erkennen lassen werden, wie wir sie im deutschen Weinbaugebiete bereits haben, und dann wird es an der Zeit sein, die Grenzzahlen zu bezeichnen, welche für die Beurtheilung nöthig sind. Ob die Extractreste sich etwas höher oder niedriger berechnen, ob der Phosphorsäuregehalt etwas grösser oder kleiner wird, die Mineralstoffe in engeren oder weiteren Grenzen schwanken, das wird die Zeit lehren. Aber an der Auffassung muss wie bisher auch in Zukunft festgehalten werden, dass wir als Süssweine bez. Medicinalweine nur concentrirte Weine gelten lassen. Nur dann wird es möglich werden, die fast unglaublichen Auswüchse des Handels zu beseitigen, die unter der stolzen Flagge „Medicinalweine“ segeln.

Mikroskopisch-biologische Betriebscontrole bespricht P. Lintner (W. Brauer. 1896, 80). Von Bierwürze saugt man in eine mehr oder weniger lange sterile Glasröhre so viel ein, dass dieselbe ganz erfüllt ist, und bringt sie, nachdem sie an beiden Enden verschlossen ist, in eine wagrechte Lage. In den nächsten Tagen achtet man auf das Erscheinen von Hefeflecken oder sonstigen Trübungen. Eine Probeentnahme zum Zweck der mikroskopischen Untersuchung der Flecken ist sehr erschwert.

Vergährungsgrad der bayerischen Biere. E. Prior (Bayer. Brauer. 1896, 14) vertheidigt den Satz: „Bayerische Biere besitzen in der Regel einen Vergährungsgrad von 48 Proc. und darüber, mindestens aber einen solchen von 44 Proc. W. Windisch (W. Brauer. 1896, 27) ist damit nicht einverstanden.

Vergährungsgrad bespricht E. Ehrlich (Z. Bierbr. 1896, 364). 250 cc Bier werden in einem Halbliter fassenden Erlenmeyer-Kolben, der mit einem Wattebausch verschlossen wird, ungefähr auf $\frac{1}{3}$ eingekocht, um das Bier zu entgeistern und zu sterilisiren. Nach der Abkühlung wird dann mit der Platinöse eine Spur Reihefe zugefügt und bei 25° das Ende der Gährung abgewartet. Nun wird die Flüssigkeit sammt der Hefe mit Wasser auf 250 cc aufgefüllt und filtrirt. Von dem Filtrate werden dann 150 cc entgeistert, der Rückstand wird nach dem Erkalten wieder auf 150 cc aufgefüllt und in der so erhaltenen Flüssigkeit das specifische Gewicht bestimmt. Ausserdem

wird eine zweite Probe des Bieres zur Bestimmung seiner Vergährungsgrade und des Extractgehaltes seiner Stammwürze direct analysirt. Aus dem Extractgehalte der Stammwürze und dem oben gefundenen Extractgehalte des vollkommen vergohrenen Bieres wird dann der „Endvergährungsgrad“ des Bieres berechnet. Derselbe gibt also an, bis zu welcher Höhe der wirkliche Vergährungsgrad im äussersten Falle gelangen kann. Und die Differenz zwischen dem Endvergährungsgrade und dem wirklichen Vergährungsgrade des Bieres sagt uns, wie viel Procent vergärbare Substanz im consumfertigen Biere noch vorhanden ist. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse einiger solcher Untersuchungen zusammengestellt:

(Bull. Assoc. 1896, 319) die Vergährung der an sich unvergärbaren Disaccharide nicht veranlassen. Er verwendete zwei Torulaarten, welche beide Dextrose und Lävulose energisch zersetzen, von denen aber die eine, Torula I, nicht die Maltose, die andere, Torula II, zwar Maltose, nicht aber Rohrzucker zu zersetzen im Stande ist. Es wurden z. B. 200 cc einer 2proc. Maltoselösung in Hefenwasser in 2 Theile getheilt; zur einen Hälfte wurden 10 cc destillirtes Wasser, zur anderen 10 cc einer concentrirten Dextroselösung gesetzt. Die erste Lösung polarisirte im 100 mm-Rohr 7,1; die zweite wurde unter Vermeidung von Infection mit Torula I versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur der Gährung überlassen. Nach 8 Tagen war die Polarisation 7,1.

Bezeichnung des Bieres	Specificsches Gewicht	Scheinbarer Extract Proc. B.	Wirklicher Extract Proc. B.	Alkohol Proc.	Extract der Stammwürze Proc. B.	Scheinbarer Vergährungsgrad Proc.	Wirklicher Vergährungsgrad Proc.	Endextract Proc. B.	Endvergährungsgrad Proc.	Differenz zwischen Endextract und wirklichem Extract	Differenz zwischen Endvergährungsgrad und wirklichem Vergährungsgrad
1. helles Bier I aus W.	1,0157	3,925	5,76	4,01	13,47	70,86	57,24	5,375	60,10	0,385	2,86
2. helles Bier II aus W.	1,0145	3,625	5,28	3,86	12,73	71,52	58,52	4,700	63,08	0,580	4,56
3. dunkles Bier aus W.	1,0167	4,175	5,81	3,85	13,22	68,42	56,05	5,125	61,23	0,685	5,18
4. dunkles Bier aus L.	1,0171	4,275	6,27	4,39	14,66	70,84	57,23	5,300	63,85	0,970	6,62
5. helles Bier aus L.	1,0166	4,150	6,14	4,54	14,76	71,90	58,40	4,950	66,46	1,190	8,06
6. dunkles Bier aus M.	1,0248	6,195	7,68	3,30	14,01	55,78	45,18	5,550	60,39	2,130	15,20

Es folgt daraus, dass der wirkliche Vergährungsgrad in keinem Falle den Endvergährungsgrad erreicht. Die Differenz zwischen beiden ist sehr verschieden. Im ersten Falle beträgt sie nur wenige (2,86) Proc., im

Die Torula I hatte also die Maltose nicht angegriffen.

Pilsener Biere. F. Schönfeld (W. Brauer. 1895, 1158) gibt folgende Analysen:

Name des Bieres	Scheinbarer Extractgehalt Proc.	Wirklicher Extractgehalt Proc.	Alkohol (Gew. Proc.) Proc.	Extractgehalt der Stammwürze Proc.	Scheinbarer Vergährungsgrad Proc.	Wirklicher Vergährungsgrad Proc.	Scheinbarer Extractgehalt bei der Endvergährung Proc.	Endvergährungsgrad Proc.	Im Bier war vergärbbarer Extract Proc.	Der scheinbare Vergährungsgrad blieb hinter dem Endvergährungsgrad zurück um Proc.	Farbe in $\frac{1}{100}$ Normal-Jod-Lösung
Pilsener Bier A	3,2	4,87	3,71	11,99	73,3	59,4	2,95	75,4	0,25	2,1	5,5
Pilsener Bier B	3,25	4,87	3,6	11,78	72,4	58,6	2,35	80,0	0,9	7,6	6,5
Bier aus Stadt B., Böhmen	2,45	4,05	3,56	11,0	77,7	63,2	2,35	78,6	0,1	0,9	2,0
Bier aus L., Böhmen	3,05	4,5	3,23	10,81	72,2	58,9	2,97	72,8	0,08	0,6	6,5
Pilsener Bier aus R.	2,85	4,51	3,65	11,6	75,4	61,2	2,85	75,4	0,0	0,0	6,0
Norddeutsches Pilsener Bier I	3,0	4,5	3,4	11,10	72,8	59,2	2,75	75,2	0,25	2,4	7,5
- - - II	2,43	4,30	4,12	12,34	80,3	65,1	2,1	82,9	0,33	2,6	7,5
- - - III	4,5	5,9	3,16	12,0	62,5	50,8	3,25	73,0	1,25	10,5	12,0
- - - IV	3,21	4,75	3,46	11,47	72,0	58,6	2,55	77,8	0,66	5,8	7,0
- - - V	2,72	4,5	4,0	12,3	77,9	63,4	2,35	80,9	0,37	3,0	4,0
- - - VI	3,75	5,65	4,2	13,85	72,9	59,2	-	-	-	-	12,0
- - - VII	2,65	4,45	4,0	12,16	78,2	63,7	2,45	80,0	0,2	1,8	7,0
Dortmunder Bier	2,95	5,05	4,68	14,0	79,0	64,0	2,95	79,0	0,0	0,0	6,0

letzten Biere beträgt sie aber beträchtliche (15,2) Proc.

Bei der Gegenüberstellung von echten Pilsener Bieren mit norddeutschen Pilsener Bieren wären folgende Merkmale besonders hervorzuheben: 1. Das echte Pilsener Bier hat einen besonderen, ihm fast allein eigenen

Die Anwesenheit einer vergärbaren Zuckerart kann nach H. von Laer

Hopfen-Hefengeschmack, 2. hat im Allgemeinen nicht die vermuthete Endvergährung, 3. kann deshalb nicht mit besonderem Rechte für Zuckerkranke empfohlen werden, 4. ist meistens wenig blank, schlecht haltbar, 5. leidet häufig an Hefentrübung, manchmal an Bacterientrübung.

Die heimischen lichten Pilsener Biere erreichen, einige besondere Fälle ausgenommen, 1. den Hopfengeschmack des echten Pilsener nicht ganz, 2. haben im Allgemeinen annähernd Endvergährung, 3. sind vorzüglich haltbar, glanzfein, 4. für Zuckerkranke empfehlenswerth.

Zwei süddeutsche helle Biere hatten nach Angabe desselben (das. S. 1231) folgende Zusammensetzung:

Name des Bieres	Scheinbarer Extractgehalt	Wirklicher Extractgehalt	Alkohol-Gew - Proc.	Extractgehalt der Stammwürze	Scheinbarer Vergährungs- grad	Wirklicher Ver- gährungsgrad	Scheinbarer Ex- tractgehalt bei der Endver- gährung	Endver- gährungsgrad	Im Bier war vergärbare Extract	Der scheinbare Vergährungs- grad blieb hinter dem Endver- gährungsgrad zurück um	Farbe in 1/100 Normal- fl.-Lösung
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	
Helles bayerisches Bier I	4,2	5,75	3,45	12,37	66,00	53,5	2,5	79,8	1,7	13,8	7,00
Helles bayerisches Bier II	4,15	5,9	3,8	13,2	68,6	55,3	2,45	81,4	1,7	12,8	11,5

Ein neuer Typus eines hellen Bieres scheint damit geschaffen zu sein. Er vereinigt sehr niedrige Vergährung, die Eigenschaft der Münchener Biere, mit einem kräftigen Hopfenbittergeschmack und feuriger Glanzfeinheit und theilweise auch vorzüglicher Haltbarkeit.

Abstammung der Saccharomyceten. O. Seiter (Bayer. Brauer. 1896, 146) vergleicht die verschiedenen Angaben hierüber und schliesst aus seinen Versuchen, dass die Abstammung der Saccharomyceten von Schimmelpilzen bis heute keineswegs feststeht und wir uns eher für die entgegengesetzte Annahme entscheiden müssen, doch ist immerhin die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Hefenarten aus einer mit der Zeit ausgestorbenen Pilzgattung hervorgegangen sein könnten. Sollte aber wirklich einmal eine Ableitung der Hefen von den Schimmelpilzen gelingen, so wäre dieselbe nur in der Weise möglich und entscheidend, wenn man Sprosszellen eines Schimmelpilzes, die untergetaucht sich vermehren und Alkoholgährung hervorbringen (z. B. Mucor), längere Zeit, vielleicht Jahrzehnte hindurch in einer zuckerhaltigen Flüssigkeit unter gewissen Bedingungen so lange züchten würde, bis dieselben eine Mycelbil-

dung vollständig aufgegeben hätten und sich deren neu aufgezwungene Eigenschaft in ähnlicher Weise, wie Hansen dies bei der Züchtung von Hefevarietäten öfter gelungen ist, als vollkommen vererblich erwiese. Allerdings müsste eine spätere Ausbildung von Endosporen bei derartigen sprossenden Zellen noch hinzutreten.

Die Dextrin vergärende Hefe Schizosaccharomyces Pombe untersuchte F. Rothenbach (Z. Spirit. 1896, 58). Er gelangt zu folgenden Schlüssen:

1. Die Pombehefe erreicht einen höheren Endvergährungsgrad in diastasefreien Verzuckerungsproducten der Stärke als die Hefen vom Typus Froberg.

2. Die Pombehefe vergährt einen Theil der Achroodextrine, Hefe Logos den anderen, unter

der Voraussetzung, dass nur zwei Achroodextrine existiren.

3. Es sind sonach folgende, für die Gährungswissenschaft hauptsächlich in Betracht kommende Hefetypen zu unterscheiden: Saaz, Froberg, Logos, Pombe.

4. Die Spaltheife ist befähigt, verhältnissmässig viel Alkohol zu bilden.

5. Die Spaltheife bildet Säure und zwar um so mehr, je höher die Concentration der zu vergährenden Zuckerlösung ist.

6. Die Pombe unterdrückt Spaltpilze, sofern die Hefeaussaat nicht zu gering ist.

7. Die Pombegährung verläuft bei niedriger Temperatur langsam; in diesem Falle hat die Spaltheife untergährigen Charakter. Bei hoher Temperatur (30 bis 35°) ist die Gährung sehr energisch. Die Pombe ist unter diesen Bedingungen eine obergährige Hefe.

8. Bei genügender Aussaat leistet die Pombehefe in der Vergährung diastasehaltiger Würzen bez. Maischen während derselben Zeit mehr als Brennereihefe Rasse II.

9. Indessen ist ihr Vermehrungsvermögen in Kartoffelmaische ohne künstliche Anregung (Lüftung, chemische Agentien) sehr gering.

10. Mischungen von Rasse II und Pombe leisten in derselben Zeit mehr als die Componenten für sich allein.

Beurtheilung von Hopfen. Nach E. Prior (Bayer. Brauer. 1896, 85) ist die Beurtheilung der Herkunft geschwefelten oder

conservirten Hopfens ausserordentlich erschwert und in hohem Grade bedauerlich, dass die Chemie zur Zeit ganz im Stiche lässt. Das Einzige, was sicher entschieden werden kann, ist die Feststellung der Schwefelung des Hopfens. Diese ist in vielen Fällen sehr wichtig.

Vergährbarkeit von Kartoffelmaischen. G. Heinzelmann (Z. Spirit. 1896, 32) hat aus den Ergebnissen einer Brennerei in Posen folgende Tabelle über die Kartoffelsorten, den Zuckergehalt der süssen und die Vergährung der reifen Maische zusammengestellt; die Zahlen sind Durchschnittszahlen von mehreren Tagen in der Zeit von Anfang Januar bis März 1895. Es zeigt sich, dass bei gleicher Hefenführung und bei gleichem Malz (Gerste und Hafer) die Vergährungen der Daber'schen Kartoffel und die der gelben Rosen immer niedrig (1,2⁰), dagegen die Vergährungen der übrigen neueren Sorten stets höher (1,6 bis 4,0⁰ B.) waren. Die einzelnen Kartoffelsorten sind in derselben Reihenfolge, wie in der Tabelle angegeben, verarbeitet worden.

Kartoffelsorten	Saccharom. der süssen Maische	Saccharom. der reifen Maische
Gelbe Rose	25	1,3
Juno	24,5	1,7
Reichskanzler	24,7	4,0
Gelbe Rose	24	1,2
Athene	23,8	1,6
Athene und Reichskanzler	24,5	1,8
Simson	24	2,3
Gelbe Rose	23	1,2
Daber	23	1,2
Fürst von Lippe	24	2,6
Fürst von Lippe und Daber	24	1,8

W. Paulsen (das. S. 112) fordert zur Entscheidung dieser Frage eingehendere Versuche; man soll die Ursache durch chemische Untersuchung derselben ermitteln und versuchen, ob durch geeignete Mittel, als stärkeres Dämpfen, grösseren Malzzusatz u. a., das Übel zu beseitigen ist. Ausserdem ist aber durch Versuche im Felde und in der Brennerei zu ermitteln, ob nicht doch die schwerer vergärende Sorte vorthellhafter ist.

Gährversuche mit verschiedenen Hefen führte J. Schukow (W. Brauer. 1896, 303) aus. Bei Verwendung von ungehopfter Würze von 11,3⁰ Bllg. und einer Gährtemperatur von 25 bis 27,5 (20 bis 22⁰ R.) ergab sich z. B.

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass die Hefen: 128, 80, 77, 33 und 35 vom Typus Froberg, die Hefen: 130 und Peoria vom Typus Saaz und die Hefen: 129, Apicu-

Art der Hefe	Sacch.-Anzeige nach der Gährung	Säurezunahme während der Gährung, ausgedrückt in Cubikcentimetern Normal-Natron pro 20 cc Würze	Scheinbarer Vergährungsgrad	Gährungsdauer Tage
128 Rasse II	Brennereihefen 2,8	0,2	75,2	13
129	aus einer 9,5	0,1	15,9	13
130	Maische isolirt 4,3	0,2	61,9	14
80 Presshefe Rasse I . . .	2,7	0,2	76,1	14
77 Presshefe Rasse IV . .	2,9	0,2	74,3	14
33 Weissbierhefe	2,9	0,2	74,3	13
35 Weissbierhefe	2,8	0,2	75,2	14
19 Froberg) untergährige	2,9	0,2	74,3	11
6 Saatz . .) Brauereihefen	4,3	0,15	61,9	11
Peoria ¹⁾	4,3	0,2	61,9	11
Octosporus	1,9	0,1	83,2	17
Pombe	1,8	0,25	84,0	13
Logos	0,7	0,2	93,8	15
Apiculatus	9,8	0,1	13,2	10
274 Anomalus	9,3	0,15	17,7	13
Exiguus	9,8	0,1	13,2	10
Ludwigii	9,8	0,05	13,2	10
Mischungen:				
128 + 129 + 130	2,9	0,2	74,3	12
128 + 129	2,9	0,2	74,3	13
Pombe und Logos	0,3	0,25	97,3	14
Octosporus und Logos . .	0,35	0,2	96,7	16
Octosporus und Pombe . .	1,35	0,2	88,05	14
Rasse II und Octosporus und Pombe	1,25	0,25	88,9	14
Mit Lüften ²⁾ :				
128 + 129 + 130	2,8	0,2	75,2	12

latus, Anomalus, Exiguus und Ludwigii sehr wenig, wahrscheinlich nur Dextrose vergähren und drei: Logos, Pombe und Octosporus noch weiter als Froberg vergähren. Zwei andere Versuche ergaben:

Ungehopfte Würze von 17,7⁰ Bllg., sauer von Pediococcus acidi lactici. Säure, ausgedrückt in Cubikcentimetern Normalnatron pro 20 cc Würze = 1,2 cc.

Hefen: 128 (Rasse II) und 129.
Temperatur: 22 bis 27⁰.

Zellenverhältniss	Rasse II Proc.	Hefe 129 Proc.
Bei der Aussaat	3	97
1. Gährung, nach 24 Stunden	7	93
2. - - 24 -	13	87
3. - - 24 -	25	75
4. - - 24 -	50	50
5. - - 24 -	79	21
6. - - 24 -	94	6
7. - - 24 -	99	1
1. - - 6 Tagen	98	2
2. - - 6 -	99	1
3. - - 6 -	98	2

¹⁾ Amerikanische Brennereihefe, welche Herr Delbrück aus Peoria (Amerika) mitgebracht hat. — „Naturhefe“ — das Hefengut kommt in dieser Brennerei von selbst in Gährung.

²⁾ Die Würze wurde die ersten 6 Tage täglich 2 Stunden gelüftet.

Ungehopfte süsse Würze von 11,3° Bllg.
Hefen: 128 (Rasse II) + 129 + 130 (ober-
gährige Brauereihefe, Typus Saaz).
Temperatur: 22 bis 27°.

Zellenverhältniss Aussaat	Rasse II 33 1/3 Proc.	Hefe 130 33 1/3 Proc.	Hefe 129 33 1/3 Proc.
1. Gährung nach 16 Tagen	70 Proc.		30 -
2. - - 6 -	71 Proc.	7 Proc.	22 -
3. - - 6 -	95 -	2 -	3 -
4. - - 21 -	89 Proc.		11 -

Demnach hat Rasse II nach drei Gäh-
rungen Hefe 129 sowie Brauereihefe Saaz
ausgetrieben, und nachdem die Gährung be-
endet ist, entwickelt sich 129 etwas weiter
als im ersten Versuche, und das Verhältniss
zwischen normalen Hefen und 129 hat sich
zu Gunsten letzterer verändert. Die That-
sache, dass eine Dextrosehefe wie 129 über-
haupt erst nach beendeter Hauptgährung
zahlreich sich vermehrt, muss auf eine Neu-
bildung von Dextrose mit Hülfe der Enzyme
der normalen Hefe erklärt werden. Es stel-
len sich also in einer Gährflüssigkeit von
selbst Bedingungen ein, die einer Symbiose
verschiedener Hefen günstig sind. Dieses
symbiotische Verhältniss kann jedoch in wei-
ten Grenzen schwanken, beziehungsweise ganz
aufgehoben werden. In concentrirter 17,7 Proc.
saurer, ungehopfter Würze z. B. verschwindet
die Hefe 129 vollständig, jedenfalls infolge
des zu hohen Alkoholgehaltes (Vorthelle der
Dickmaischen in Brennereien).

Maischekochen. Nach Windisch
(W. Brauer. 1896, 79) wird zu Gunsten des
langen Maischekochens behauptet: Bessere
Aufschliessung des Malzes, was nur für
schlechtes Malz zutreffen kann. Erzielung
von vollmundigen und schaumhaltigen Bieren;
es gibt aber auch helle, vollmundige und
vorzüglich schaumhaltige Biere, deren Maischen
entweder gar nicht oder nur kurze Zeit ge-
kocht haben. Für die angebliche Bekämpfung
der sog. Glutintrübung fehlt jeder Beweis.

Die Nachtheile des langen Maische-
kochens sind: 1. Das lange Maischekochen
kostet Zeit; die Sudhausarbeit wird verlän-
gert, statt, wie es entschieden richtiger ist,
auf das thunlichst kürzeste Zeitmaass zurück-
geführt zu werden. Bei Verarbeitung eines
guten Malzes kann man bedeutend an Zeit
im Sudhause ersparen. 2. Das lange Maische-
kochen kostet mehr Kohlen. 3. Durch das
lange Maischekochen gehen sicherlich Stoffe
in die Würze, die den Geschmack des Bieres
nicht veredeln, rauh schmeckende Spelzen-
stoffe u. s. w. Deswegen wird auch bei
Bieren, die von ganz edlem Geschmack sein
sollen, nur kurzes Maischekochen empfohlen.
4. Durch das lange und kräftige Maische-

kochen werden die Treber unnöthig zer-
kleinert. Die Folge davon ist, dass die
Würze schlecht läutert, dass dadurch ein
Verlust an Ausbeute entsteht und die Arbeit

im Sudhaus abermals unnöthig verlängert
wird.

Zuckerbildung beim Mälzen. Petit
(C. r. 1895; W. Brauer. 1896, 350) schliesst
aus seinen Versuchen, dass während des
Weichprocesses die reducirenden Zucker nur
unwesentlich zunehmen, dass jedoch die
Menge des Rohrzuckers fortwährend wächst.
Um die Verhältnisse durch Zahlen zu veran-
schaulichen, theilt der Verfasser folgende
Ergebnisse mit, wobei der Zuckergehalt in
mg auf 1000 Körner angegeben wird:

Weichprocess.

	Red. Zucker als Glukose	Rohrzucker
Ursprüngliche Gerste	24	214,7
Nach 1 tägiger Weiche	29	230,0
- 2 - -	30	260,3
- 3 - -	31	307,0
- 4 - -	32	384,8
- 5 - -	39	406,6

Auf der Tenne.

	Red. Zucker als Glukose	Rohr- zucker	Diastatische Kraft
1. Tag	48	413	0
2. -	86	420	0
3. -	187	426	0
4. -	269	433	564
5. -	319	437	225
6. -	363	453	143
7. -	394	476	83
8. -	417	542	34
9. -	402	642	31
Nach dem Darren . . .	330	782	150

Isomaltosefrage bespricht A. Kwisda
(Jahresb. d. Mödlinger Brauerschule 1894/95).
Seiner Ansicht nach steht nur fest: die
Darstellung der Isomaltose aus Glucose
durch Emil Fischer und zweitens das Vor-
kommen einer schwer vergärbaren, reduci-
renden Substanz im Bier. Die Identität
beider Körper erscheint nach den letzten
Veröffentlichungen im Zusammenhalte mit
den Angaben von Lintner sehr zweifelhaft.

Ein drittes Diastase-Achroodextrin fand E. Prior (Bayer. Brauer. 1896, 158) in den Producten der unvollständigen Verzuckerung von Kartoffelstärke mit Grünmalz nach der Vergährung. Er bemerkt, dass dieses Dextrin III im Gegensatz zu Achroodextrin I und II durch die Hefen Froberg und Saaz zwar schwieriger und nicht vollständig, von Froberg jedoch mehr als von Saaz, unter den gewöhnlichen Bedingungen bei 25° vergohren wird, dass aber beide Hefen das Achroodextrin III in seinem Vacuumgährapparat vollständig zu vergähren scheinen. Wird dieses Dextrin mit etwa 20 Proc. reiner Maltose gemischt, so erhält man mit essigsauerm Phenylhydrazin das für das sog. Isomaltosazon bislang als charakteristisch angesehene Osazon in der bekannten Krystallform vom Schmelzpunkt 150 bis 152°, aber keine Spur Maltosazon. Ebenso verhält sich auch das in 80 proc. Alkohol unlösliche Dextringemisch von $[\alpha]_D = 183$ und $R = 13,47$ in Mischung mit Maltose. Überwiegt in dem Gemisch aber die Menge der Maltose diejenige der Dextrine, so erhält man Maltosazon und, beim Eingiessen der Mutterlauge hiervon in Wasser, Isomaltosazon. Ob die reinen Achroodextrine I und II in Mischung mit Maltose ebenfalls Isomaltosazon liefern, oder ob nur die Mischung von Achroodextrin III mit Maltose dieses Osazon gibt, ist noch durch weitere Versuche zu entscheiden.

Nach dem Verhalten dieses, auch in Methylalkohol löslichen Körpers und nach dem Verhalten des mit 97 proc. Alkohol abgeschiedenen löslichen zuckerhaltigen Antheiles ist die Isomaltose als ein Gemenge, das in der Hauptsache aus dem Achroodextrin III und Maltose bestehen dürfte, zu bezeichnen.

Fettindustrie, Leder u. dgl.

Fettschmelzapparat. Nach J. Haas (D.R.P. No. 86 201) fördert ein Hebewerk *E* (Fig. 112 bis 113) das Schmelzgut zur Zerkleinerungsmaschine *S*, von welcher es in die Rinne *R* geschoben wird. Diese Rinne *R* ist heizbar, entweder dadurch, dass sie doppelwandig hergestellt ist und zwischen die Wandungen das Heizmittel in Gas- oder flüssiger Form eingeleitet wird, oder dadurch, dass Heizröhren *r* innen oder aussen oder aussen und innen zugleich am Rinnenmantel entlang geführt sind. Die selbstthätige Bewegung des Schmelzgutes in dieser Rinne wird entweder durch geneigtes Lagern derselben erzielt oder durch Anordnen einer Transportvorrichtung, z. B. einer Transportschnecke *T*,

oder durch eine endlose, mit Krücken besetzte Kette. Bei Anwendung einer Transportschnecke *T* kann dieselbe selbst wieder durch ihre Rohrwelle, durch Einleiten von Dampf, Heisswasser o. dgl. zum Erwärmen eingerichtet sein.

Das Schmelzgut, z. B. Speck, wird vom Elevator *E* in den Trichter der Zerkleinerungsmaschine *S* geworfen, welche dasselbe zerschneidet und in die erhitzte Rinne *R* schiebt. Bei dem in Fig. 112 und 113 dargestellten Falle ist der erste Theil derselben,

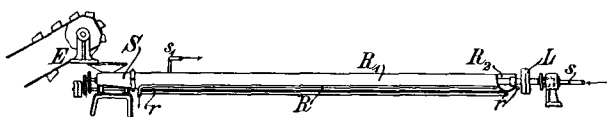


Fig. 112.

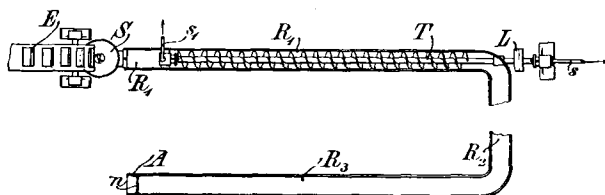


Fig. 113.

R', wagrecht geführt, kann aber auch geneigt angeordnet sein. Die in demselben angeordnete Schnecke *T*, welche durch Riemenscheiben *L* in Umdrehung versetzt wird, bewegt das Schmelzgut gegen das Rinnenende. Die Erwärmung der Rinne *R* bez. das Einleiten des Heizmittels geschieht vom Rinnenende *A* gegen die Zerkleinerungsmaschine zu, so dass das von derselben austretende Schmelzgut bei seinem Weiterbewegen in der Rinne immer auf höher erhitzte Rinnentheile trifft und das flüssige Fett an der höchst erwärmten Stelle *A* abgeleitet wird. Durch den am Rinnenende *A* angeordneten Schieber *n* ist der Abfluss des flüssigen Fettes in das Sammelgefäss, dem Nachschub durch die Zerkleinerungsmaschine *S* entsprechend, zu regeln. Die Rinne *R* kann geneigt im Zickzack, in Spiral- oder Schraubenwindungen geführt sein.

Verarbeitung von Seifen-Unterlauge. Nach J. van Ruymbeke und W. F. Jobbins (D.R.P. No. 86 563) wird die mit $\frac{1}{32}$ bis $\frac{1}{4}$ Proc. Kalk behandelte Lauge auf freies Alkalihydrat und -carbonat analysirt, wobei das Alkali, welches mit Harz, Fettsäuren und anderen organischen Säuren verbunden ist, nicht mit in Rechnung gezogen wird. Dann wird Eisensulfat in ausreichender Menge zugesetzt, um diese freien Alkalien zu neutralisiren, etwa in einer Menge von 0,03 bis 0,06 Proc. der gesamten Alkalität.

An Stelle von Eisensulfat kann auch Eisenchlorid oder ein äquivalentes Salz, z. B. Aluminiumsulfat oder -chlorid, verwendet werden.

Die festgestellte erforderliche Menge Eisensulfat wird in heissem Wasser aufgelöst und nach Zusatz zu der Unterlauge mit derselben gut untermischt. Hierauf wird die Lauge filtrirt und zwar gewöhnlich kalt; ist indessen die Lauge sehr reich an Glycerin, so muss dieselbe erhitzt werden, weil das Eisenhydrat und die Eisenseife, welche durch Reaction des Eisensulfats gebildet werden, in der Kälte theilweise gelöst bleiben, obwohl sie sich nicht wieder lösen, nachdem sie erhitzt und gefällt worden sind. Wenn eine Concentration des Filtrates in dieser Beschaffenheit veranlasst würde, so würde das erhaltene Chlornatrium durch die suspendirten unlöslichen Stoffe, welche durch das Filter nicht abgeschieden worden sind, sowie durch das Eisenhydrat und basische Eisenacetat, die durch die Zersetzung des Eisenacetates und anderer zersetzbarer Eisensalze ausgefällt sind, bis zum Siedepunkt erhitzt und erforderlichenfalls zur vollständigen Ausfällung des Eisens eine geringe, aber ausreichende Menge Ätznatron zugesetzt. Nach dieser Ausfällung wird die Lauge filtrirt, worauf sie abgedampft und in üblicher Weise destillirt werden kann.

Zur Herstellung von hellem Wollfett wird nach W. Kleemann (D.R.P. No. 86 707) Wollfettbenzinlösung mit 3 bis 4 Proc. der im Benzin enthaltenen Fettmenge syrupöser Phosphorsäure versetzt, gut durchgeschüttelt und erhitzt. Die Lösung kann auch vor dem Zusatz von Phosphorsäure schon erhitzt sein. Nach und nach färbt sich die Wollfettlösung immer dunkler, bis nach etwa ein- bis zweistündigem Erhitzen unter Ausscheidung eines fest an den Wandungen haftenden braunschwarzen pechartigen Niederschlages sich die Lösung zu klären beginnt und schliesslich hell weingelb wird. Man hört nun auf zu erhitzen, lässt noch einige Zeit ruhig stehen und kann nun die klare weingelbe Lösung glatt von dem festhaftenden Niederschlag abgiessen oder sonstwie entfernen. Zur Entfernung der noch in Spuren in der Wollfettlösung befindlichen Phosphorsäure wird die Lösung noch mit Wasser gewaschen und kann nach der Trennung von demselben eingedampft werden, wobei ein hellgelbes Fett zurückbleibt. (Vgl. Z. 1894, 471.)

Zum Entkalken und Schwellen aller Arten von Fellen werden nach J. Hauff

(D.R.P. No. 85 933) die Sulfosäuren des Phenols und Kresols verwendet. Man gewinnt ein sehr wirksames Präparat am besten in der Weise, dass man Rohkresol, also das aus den drei inneren isomeren Kresolen und aus mehr oder weniger Phenol bestehende Nebenproduct aus der Carbonsäurefabrikation mit dem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure 10 Stunden in einem bleiernen Gefäss auf Wasserbadtemperatur erhitzt und das so erhaltene Product mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt. Man nimmt auf 100 k Blössengewicht etwa 1 l von der Beizflüssigkeit und die nöthige Menge Wasser, um schon nach 2 bis 3 Stunden die nöthige Entkalkung zu bewirken. Eine $\frac{1}{2}$ proc. Lösung der Sulfosäuren genügt zur Schwellung von vorher entkalkten oder geschwitzten Häuten.

Neue Bücher.

Ferd. Fischer: Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1895. (Leipzig, Otto Wigand.)

Der bereits S. 242 d. Z. erwähnte Jahresbericht ist nunmehr erschienen.

Patentanmeldungen.

Klasse: (R. A. 16. April 1896.)

10. O. 2393. Liegender **Koksofen**. — C. Otto & Co., Dahlhausen a. d. R. 7. 12. 95.
12. A. 4521. Verhütung der **Kesselsteinbildung**. — C. Abel jr., Frankfurt a. M. 5. 11. 95.
— H. 16 141. Darstellung von **Ketonen** aus Propenylverbindungen der aromatischen Reihe. — A. Hesse, Leipzig. 30. 5. 95.
22. R. 9980. Herstellung von **Firnissen**, Siccativen und fetten Lacken. — H. Rütgers, Gräfrath, Kr. Solingen. 19. 12. 95.
40. G. 9830. Ausziehung goldhaltiger Erze durch **Cyanidaugen**. — Goerlich & Wichmann, Hamburg. 7. 6. 95.
— S. 9164. Verfahren der **elektrolytischen Gewinnung** von Zink. — Siemens & Halske, Berlin S. W. 31. 12. 95.
75. C. 4273. **Elektrolytische** Zersetzung von Alkalisalzen. — H. Y. Castner, London. 13. 9. 92.
— C. 5924. Darstellung von **Natriumhydrosulfid** oder von Natriumsulfat und Schwefelwasserstoff aus Calciumsulfid (Sodarückstand) und saurem Natriumsulfat. — Chemische Fabrik Griesheim, Frankfurt a. M. 2. 1. 96.
— V. 2495. Darstellung reiner concentrirter **Salpetersäure**; Zus. z. Pat. 63 207. — Fr. Valentiner, Leipzig-Plagwitz. 28. 9. 95.
76. D. 7298. Reinigen der **Gespinnstfäden** bei Spulmaschinen u. dgl. — L. Drach, Bühl. 17. 1. 96.

(R. A. 26. April 1896.)

12. F. 8110. Darstellung von **Paraamidophenylglycin**. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 23. 2. 95.
— N. 3529. Reinigung von **Schwerspath**. — C. Nolte Söhne, Frankenhain. 13. 7. 95.
— St. 4390. Reinigung von **Abwässern**. — F. Sterba, Pöcek. 7. 11. 95.
— W. 11 701. Darstellung von **Pseudotropin** aus Tropin. — R. Willstätter, München. 14. 3. 96.
22. B. 18 350. Darstellung eines blauvioletten Farbstoffs aus α , α -**Dinitronaphthalin**. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigsbafn a. Rh. 22. 11. 95.