

Punkte aufmerksam machen, welche sich bei Herrn Marmier's Titrirungen herausgestellt haben.

1. Sundstrom empfiehlt, das Bicarbonat in einer Porzellanschale mit Wasser von 15 bis 20° zu übergiessen, dann sofort den grössten Theil der zu verwendenden Alkalilösung hinzuzusetzen, dann durch Umrühren aufzulösen und nun fertig zu titriren. Der Grund dieser Vorschrift ist natürlich die Thatsache, dass eine wässrige Lösung von Bicarbonat schnell etwas Kohlensäure verliert, um so mehr, als beim Auflösen eine Temperaturerhöhung eintritt; es soll also gleich so viel NaOH vorhanden sein, dass schon während des Auflösens fast alles  $\text{NaHCO}_3$  in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  übergeht. Aber wenn man nach der Vorschrift in einer Porzellanschale arbeitet, so ist es kaum möglich zu beobachten, ob wirklich alle Substanz aufgelöst ist, da die Flüssigkeit ohnehin durch  $\text{BaCO}_3$  getrübt ist. Man muss deshalb jedenfalls empfehlen, in einem Becherglase zu arbeiten, so dass man dann ungelöste Körner von Bicarbonat leicht wahrnimmt.

2. Am Schlusse muss der Zusatz von Normallauge sehr langsam und unter tüchtigem Umrühren erfolgen, sonst tritt die Tüpfelreaction zu früh ein. Wenn man glaubt, dass man zu Ende sei, muss man doch noch eine bis zwei Minuten recht gut umröhren; dann muss beim Tüpfeln auf Silbernitrat der braune Fleck augenblicklich wieder erscheinen. Falls er etwas auf sich warten lässt, muss man doch wieder 1 bis 2 Tropfen Normallauge zusetzen und wieder wie oben verfahren.

Schliesslich wurden noch einige Versuche gemacht, um zu entscheiden, ob man nicht einfach mit einer gewöhnlichen Normalnatriumlauge statt der von Sundstrom vorgeschriebenen mit Chlorbaryum und Ätzbaryt versetzten Lauge verwenden könne. Aber die erstere arbeitet in der That nicht gut; die Färbung mit Silbernitrat tritt zu spät ein (es wurden z. B. statt 98,42 Proc. in zwei Versuchen 98,96 und 98,78 Proc.  $\text{NaHCO}_3$  gefunden); auch ist der Fleck mehr gelb als braun und nicht so deutlich zu unterscheiden, so dass der Begriff des „augenblicklichen“ Erscheinens nicht bestimmt festzuhalten ist. Ich würde Sundstrom's Vorschrift um so mehr empfehlen, als dabei die Lauge eine Aufnahme von Kohlensäure sofort durch Trübung zu erkennen gibt, und man bei klarer Lauge von vornherein sicher ist, dass kein Carbonat in Lösung ist. Man wird also die Alkalilauge immer klar absetzen lassen und vor jeder Versuchsreihe ihren Titer frisch bestimmen, was ja

wegen der Abwesenheit von Carbonat einfach durch Normalsäure mit jedem beliebigen Indicator geschehen kann. Selbstverständlich wird man sich am besten in bekannter Weise einer Bürette mit Zufluss von unten bedienen, die oben mit dem oberen Theile der Vorrathsflasche communicirt, während die in letztere nachströmende Luft durch Natronkalk streichen muss.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

### Mittheilungen aus der organisch-chemischen Technik.

Von

Ludwig Paul, Charlottenburg.

[Schluss von S. 152.]

#### C. Über Metol.

Vor einigen Jahren wurde zuerst von der Firma F. Hauff, Chemische Fabrik in Feuerbach, ein neuer photographischer Entwickler unter dem Namen „Metol“ in den Handel gebracht. Dieses Metol stellt ein weisses krystallinisches Pulver dar, welches in Wasser leicht, in Alkohol aber schwerer löslich ist. Aus einer Mischung gleicher Theile Alkohol und Wasser krystallisiert es in schönen prismatischen Krystallen. Die weitere Untersuchung des Körpers liess ihn als das schwefelsaure Salz einer secundären Base erscheinen.

1. Darstellung der Metolbase. Das Metol wird in Wasser gelöst, mit Soda alkalisch gemacht und die Flüssigkeit dann mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterlässt ein dickes, schwer erstarrendes Öl. Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. Besonders aus letzterem Lösungsmittel krystallisiert sie in Nadelchen, die bei 85° schmelzen.

2. Einwirkung salpetriger Säure. 5 g Metol werden in Wasser und Salzsäure gelöst und unter Kühlung Normalnitritlösung zugegeben; es wurden 27,8 cc verbraucht. Dabei entstand eine in dicken Prismen krystallisirende Nitrosoverbindung, welche die Liebermann'sche Reaction zeigt und sich gegen concentrirte Schwefelsäure wie Nitrosodimethylanilin verhielt.

3. Oxydation des Metols. 6 g Metol wurden in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und unter Umschütteln 50 g 84 proc. Bleisuperoxyd eingetragen. Durch Ausschütteln mit Äther wurden 1,5 g Chinon erhalten. Die Identität dieses Körpers mit dem gewöhnlichen Benzo-chinon wurde durch den Schmelzpunkt (114°) und die Überführung in Hydrochinon erkannt.

Das Chinon wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit schwefliger Säure gesättigt. Durch Ausschütteln wurden weisse Krystalle vom Schmelzpunkt  $189^{\circ}$  erhalten, die alle charakteristischen Reactionen des Hydrochinons zeigten.

Durch Einwirkung von Chlorkalk auf Metol entsteht ebenfalls das gewöhnliche Benzo-chinon. Chinonchlorimid wurde nicht erhalten.

4. Destillation mit Zinkstaub. Bei der Destillation des Metols mit Zinkstaub wurde ein dickliches schweres Öl erhalten, welches nicht weiter untersucht wurde.

5. Analysen. Zur Analyse wurde das Metol aus  $50^{\circ}$ igem Alkohol umkrystallisiert und dann bis zum constanten Gewicht bei  $105^{\circ}$  getrocknet.

I.	0,6747 g Substanz lieferten:						
	0,3661 g H <sub>2</sub> O	entsprechend	0,0407 g H	=	6,03 Proc.	und	
	1,1974 g CO <sub>2</sub>	-	0,3266 g C	=	48,41		
II.	0,4940 g lieferten:						
	0,2768 g H <sub>2</sub> O	-	0,0301 g H	=	6,09 Proc.	und	
	0,8790 g CO <sub>2</sub>	-	0,2387 g C	=	48,52		
III.	0,7765 g lieferten:						
	0,5230 g Ba SO <sub>4</sub>	-	0,2200 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	=	28,33 Proc.		
IV.	0,5419 g lieferten:						
	0,3690 g Ba SO <sub>4</sub>	-	0,1552 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	=	28,27 Proc.		
V.	0,5 g lieferten:						
	0,3397 g Ba SO <sub>4</sub>	-	0,1429 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	=	28,58 Proc.		

Nach diesen Analysen stellt das Metol das schwefelsaure Salz des Monomethyl-p-Amidophenols dar =  $(C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ NH \cdot CH_3 \end{matrix})_2 H_2SO_4$ .

Für diesen Körper berechnet sich:

$$\begin{array}{ll} C & = 48,84 \text{ Proc.} \\ H & = 5,81 \\ H_2SO_4 & = 28,48 \end{array}$$

Gefunden wurde (Proc.):

I.	II.	III.	IV.	V.
48,41	48,52	—	—	—
6,03	6,09	—	—	—
—	—	28,27	28,33	28,58

In einer diesen Gegenstand behandelnden Patentanmeldung seitens der Firma F. Hauff in Feuerbach wurde ein Verfahren zur Herstellung von Metol angegeben, welches zwar mit der Zusammensetzung desselben im Einklang stand und dementsprechend durch Einwirkung von Chlormethyl auf p-Amidophenol entstehen sollte. Jedoch haben alle in dieser Richtung ausgeführten Versuche, welche eine directe Methylirung bezweckten, ein negatives Resultat gegeben.

Ehe ich nun die darauf bezüglichen Versuche folgen lasse, die auch vom wissenschaftlichen Standpunkt aus ein gewisses Interesse haben, gebe ich zunächst eine Beschreibung derjenigen Methode, nach welcher die hierfür benutzte p-Amidophenolbase dargestellt wurde.

### I. p-Amidophenolbase.

Im 19. Heft dieser Zeitschrift (Jahrgang 1896) S. 587ff. ist ein Verfahren angegeben, p-Amidophenol durch Reduction von p-Nitrophenol mit Zinnsalz darzustellen. Aber auch mit Eisen und Salzsäure lässt sich die Reduction ausführen. Zu dem Zweck werden 250 g p-Nitrophenol, 45 g Salzsäure von  $20^{\circ}$  Bé. und 500 g Wasser in einem mit Rührwerk und Rückflussküller versehenen eisernen Kessel auf  $98^{\circ}$  erhitzt und danach 15 bis 20 g Eisenspähne eingetragen. Mit dem weiteren Eintragen wird so lange gewartet, bis sich die von lebhaftem Kochen begleitete Reaction vollzogen hat, was etwa 2 Minuten dauert. Nach Eintragen von 400 g Eisenspähnen wird die Reaction schwächer. Man erhitzt jetzt zum Kochen, trägt noch

50 g Eisenspähne ein und setzt nach vollendetem Eintragen das Kochen noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde fort. Danach wird die Reduktionsmasse mit etwa 2 l Wasser und unter Zusatz von 25 bis 30 g Soda ausgekocht, absitzen lassen und filtrirt. Das beim Erkalten auskrystallisirende p-Amidophenol wird abgesaugt und der Eisenrückstand so oft mit der Mutterlauge ausgekocht, als nach dem Erkalten noch Krystalle von p-Amidophenol erhalten werden. Die Ausbeute beträgt 140 g p-Amidophenol, entsprechend 71 Proc. der Theorie.

Nach einem etwas geänderten Verfahren werden 500 g nicht krystallisiertes p-Nitrophenol in eine Mischung von 1000 g Eisen und 100 g eisenhaltiger Salzsäure eingetragen. Nach erfolgter Reduction erhält man nach dem Auskochen mit 50 g Soda 12 l einer 3,13 proc. Lösung, entsprechend 375 g p-Amidophenolbase, durch Titriren mit eingestellter Nitritlösung gefunden.

Da 392 g theoretisch entstehen müssten, so haben sich etwa 96 Proc. der Theorie gebildet.

### II. Methylirung von p-Amidophenol.

1. Es wurde zunächst versucht, das p-Amidophenol oder ein Salz desselben durch Kochen mit Methylalkohol in offenen Gefäßen bei Gegenwart einer Säure zu methyliren. Dabei zeigte sich, dass das salz- und schwef-

felsaure Salz in Methylalkohol unlöslich sind, die wässerige Lösung beider aber durch Methylalkohol als voluminöse Niederschläge gefällt werden. Leicht löst sich die Base in Methylalkohol beim Erwärmen. Auf Zusatz von Schwefelsäure fällt aus dieser Lösung das Sulfat, während Salzsäure keine Ausscheidung hervorruft.

10 g Base mit 250 cc Methylalkohol, 4 cc Schwefelsäure oder 7,5 cc conc. Salzsäure im Wasserbade längere Zeit erhitzt, blieben unverändert.

Auch beim Erhitzen von 14,5 g salzaurem p-Amidophenol und 3,2 g Methylalkohol 7 Stunden im Autoclaven bei 150 bis 160° blieb der Inhalt anfangs unverändert.

## 2. Einwirkung von Chlormethyl unter Druck auf p-Amidophenol.

### a) Darstellung von Chlormethyl und -Äthyl.

*α)* Chloräthyl. In einen geräumigen Kolben (Fig. 48) kommen 500 g Kochsalz

Manometer kann beobachtet werden, ob die Condensation eine vollständige ist. Sobald die Temperatur im Kolben 3 auf 98° gestiegen ist, werden vorsichtig, nach einem Abkühlen, noch 200 g Alkohol zugegeben und diese Operation mehrmals wiederholt, so dass etwa die 6 bis 7fache Menge Alkohol vom angewandten Chlorzink in Chloräthyl umgewandelt werden kann. Zum Schluss lässt die Wirkung des Chlorzinks nach; Schwefelsäure konnte an dessen Stelle nicht verwandt werden. Die T-förmige Röhre dient zum Durchstossen, um die beim Einleiten von Salzsäure etwa entstehenden Abscheidungen von Chlorzink zu entfernen.

*β)* Chlormethyl. In einen etwa 10 l fassenden Kolben kommen 7,4 k 66 proc. Schwefelsäure = 4 l, 1,4 k Wasser und 5 k Kochsalz, welcher in einem grossen Wasserbad erwärmt wird. Die sich entwickelnde Salzsäure streicht zunächst durch Schwefelsäure und danach in eine auf etwa 10 bis

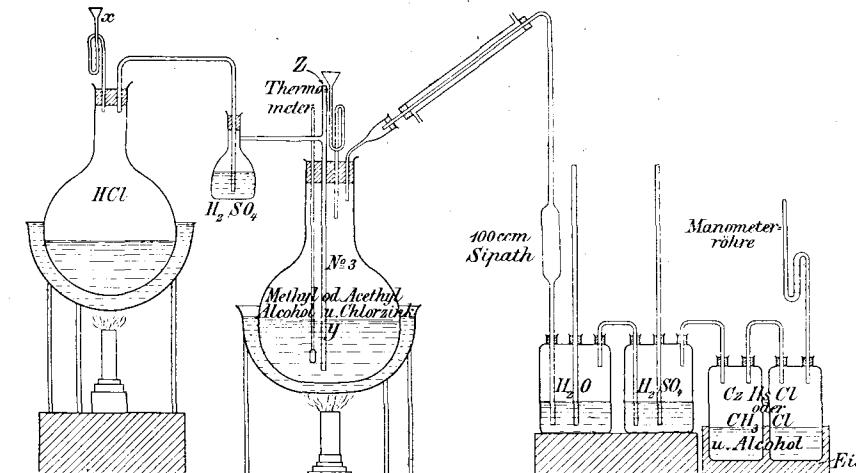


Fig. 48.

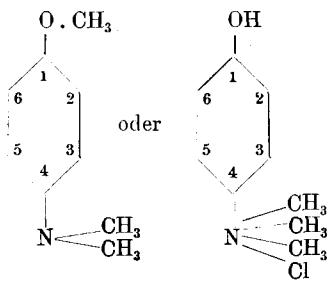
und 750 g Schwefelsäure von 66° Bé., die mit 150 g Wasser versetzt sind. Die sich beim Erwärmen entwickelnde Salzsäure wird zunächst durch Schwefelsäure getrocknet und danach in eine Lösung von 300 g Chlorzink und 600 g Alkohol von 97° Tr. unter Abkühlung bis zur vollständigen Sättigung geleitet. Indem nun, bei fortwährendem Einleiten von Salzsäure, die alkoholische Lösung zum Sieden erhitzt wird, entwickelt sich ein regelmässiger Strom von Chloräthyl, während der mitgerissene Alkohol zurückfliesst. Um das Chloräthyl von Salzsäure zu befreien, wird es zunächst mit Wasser gewaschen, kleinere Mengen Äther aber durch conc. Schwefelsäure entfernt und gelangt so gereinigt schliesslich in 2 durch eine Kältemischung stark abgekühlte Gefässe, um hier condensirt zu werden. An einem zuletzt angebrachten

20° abgekühlte Lösung von  $\frac{1}{2}$  k Chlorzink und 1 k Methylalkohol, die sich in einem etwa 3 l haltenden Kolben befindet. Durch Erwärmen der methylalkoholischen Lösung auf 40 bis 50° entwickelt sich das Chlormethyl als regelmässiger Strom, der, wie vorher beim Chloräthyl angegeben, gereinigt wird und schliesslich in mit Eis gekühlten Methylalkohol geleitet wird. 350 g Methylchlorid nehmen dabei um 46 g an Gewicht zu, was einem Procentgehalt von 13,2 entspricht.

Je mehr nun der Methylalkohol in dem 3 l-Kolben abnimmt, desto leichter entweicht die Salzsäure aus dem Sicherheitstrichter bei *x*. Dann lässt man das Rohr bei *y* nur wenig eintauchen, kühl den Kolbeninhalt sich auf 10° ab und leitet von Neuem Salzsäure ein; dabei entsteht auch schon in

der Kälte ein regelmässiger Strom von Chlormethyl.

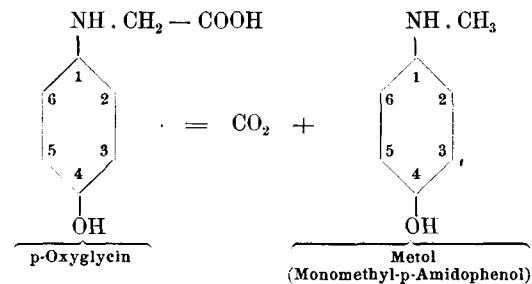
b) Einwirkung von Chlormethyl auf p-Amidophenol im Autoklaven. 109 g p-Amidophenol werden mit 650 g methylalkoholischer Chlormethylösung, enthaltend 70 g Chlormethyl und 20 g Soda, 10 Stunden im Autoklaven bei einem Druck von 8 bis 10 Atm. erhitzt. Der Autoklaveninhalt wird zunächst durch Filtriren von der Soda und durch Destillation vom Methylalkohol befreit. Der eingedampfte Rückstand, von Neuem in Alkohol aufgenommen, hinterlässt einen anorganischen Rückstand, der abfiltrirt wird. Das alkoholische Filtrat scheidet zunächst auf Zusatz von Benzol etwas Harz ab, nach dem Abfiltriren desselben aber farblose Blättchen, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren, später aus Alkohol allein, bei 223 bis 224° schmelzen. Da dieselben weder die charakteristische Nitrosoverbindung des Metols geben und der Schmelzpunkt des Monomethyl-p-amidophenol (Metol) bei etwa 86° liegt, so ist der neue Körper vielleicht durch eine weitergehende, sich auch auf die Hydroxylgruppe erstreckende Methylierung entstanden zu denken. Da nun aber ein Phenoläther noch tiefer schmelzen müsste als das Metol, so ist die Annahme auch zulässig, dass hier ein Anlagerungsproduct von Chlormethyl an das Metol vorliegt, wofür das dem p-Amidophenol ähnliche Verhalten spräche, sich wie dieses mit Natronlauge zu schwärzen.



c) Bildungsweise von Metol. Auf alle Fälle steht fest, dass sich das Metol nicht, wie angegeben, durch directe Methylierung des p-Amidophenols bildet. Dasselbe bildet sich vielmehr in glatter Weise, wenn man das p-Oxyglycin<sup>1)</sup> über etwa 220° erhitzt.

Werden 2 Mol. p-Amidophenol und 1 Mol. Monochloressigsäure in wässriger Lösung 1/2 bis 1 Stunde gekocht, so entsteht p-Oxyglycin, welches beim Abkühlen auskrystallisiert. Beim Erhitzen auf 200° bräunt es sich, beginnt bei 220° zu schmelzen und ist bei 245 bis 247° vollständig geschmolzen. Dabei hat sich

das Glycin vollständig unter Kohlensäureabgabe zersetzt, unter Bildung von Metol,



welches in Folge seiner vorher beschriebenen Eigenschaften, namentlich aber durch die Nitrosoverbindung, leicht als solches erkannt wurde.

#### D. Blutalbumin.

Vor einigen Jahren wurde in der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation nach folgendem, zum Patent angemeldeten Verfahren Blutalbumin gewonnen. 30 k frisches Ochsenblut werden mit 3,5 k reinem Alkohol von 95° Tr. versetzt, wodurch dasselbe für Wochen haltbar wird. Diese Mischung fliesst in dünnem Strahle mittels eines Glashebers in 198 k Alkohol von 89,5 Vol.-Proc., welcher 2,2 k reine Schwefelsäure enthält und mittels eines Rührwerks in steter Bewegung gehalten wird.

Das Blutalbumin scheidet sich dabei als grauweisse flockige Masse ab. Dieselbe wurde anfangs auf 2 Nessel-Sackfilter, die sich in einem mit doppeltem Boden, Deckel und Hahn versehenen halben Petrolfass befanden, abfiltrirt und danach auf dem Filter etwa 4 mal mit Alkohol angerührt und ausgewaschen, bis das Blutalbumin eine rein weisse Farbe erhalten hat. Dazu werden für gewöhnlich 260 k Alkohol verbraucht. Dann röhrt man die Masse mit Wasser an und setzt so viel Ammoniak hinzu, bis schwach alkalische Reaction nachzuweisen ist. Das Blutalbumin wird nach dem Abfiltriren abgesaugt und gepresst und in dünnen Schichten bei 35° getrocknet. Aus 8 mal 30 k Blut werden 41,5 k Blutalbumin erhalten. Es bildet eine grauweisse, schwer pulvrisirbare Substanz von unbegrenzter Haltbarkeit, die genossen, vollkommen resorbirt wird. Die alkoholischen Filtrate werden abdestillirt und von Neuem verwendet.

Später wurde das gefällte Blutalbumin durch eine Filterpresse mit Auswaschvorrichtung filtrirt, um den durch Verdampfen entstehenden Alkoholverlust möglichst zu beschränken. Allerdings functionirte die Auswaschvorrichtung anfangs durchaus nicht in Folge falscher Construction, da die Pressplatten alle gleich gearbeitet waren (Fig. 49).

<sup>1)</sup> Beilstein, Handbuch der organ. Chemie 1894, Bd. II, S. 721 (Heft 12).

Eine jede Platte besitzt einen breiten Rand, innerhalb dessen Rippen oder bez. kanalartige Vertiefungen heruntergehen, die durch siebartig durchlöcherte kupferne Platten verdeckt sind, auf welch letztere dann die Filter zu liegen kommen, und die durch eine Hohlschraube bei *c* befestigt werden. Für gewöhnlich tritt die Masse durch *c* in die Presse, vertheilt sich zwischen den Tüchern und lässt in Folge herrschenden Druckes ihre

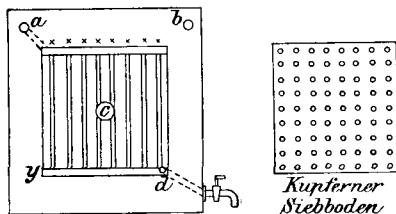


Fig. 49.

Brühe durch diese hindurchgehen, während sich die feste Substanz allmählich in Form eines Kuchens ansammelt. Das durchgedrückte Filtrat passirt zunächst die kupfernen Siebbäder und fliesst längs den Rippen *x* in den durch alle Platten hindurchführenden Kanal *d* und aus diesem schliesslich zu den Hähnen 1, 2, 3 u. s. w. Für den Fall aber, dass die Presskuchen direct in der Presse ausgewaschen werden sollen, sind die oberen Theile der Platte mit 2 gegenüberliegenden, durch alle Platten hindurchführenden Kanälen *a* und *b* versehen, die in 2 ausserhalb der Presse angebrachte und mit Flantschen versehene Hähne *a*, *b* münden. Von diesen beiden Kanälen wird der eine *a* mit der Wasserleitung bez. mit in einem Druckkessel befindlichem Alkohol verbunden, der andere *b* aber benutzt, um die Luft herauszulassen. Sobald die durch *a* einfließende Waschflüssigkeit bei *b* voll wieder ausfliesst, wird letzterer Hahn geschlossen. Außerdem ist zu bemerken, dass die Platten mit Hähnen von verschiedener Höhe versehen sind, von denen die grösseren 2, 4, 6 u. s. w. geschlossen, die kleineren 1, 3, 5 u. s. w. geöffnet werden. Der Vorgang beim Auswaschen selbst ist folgender:

Durch den Hahn *a* tritt die Waschflüssigkeit von aussen zunächst durch Platte 1, die einen kleinen geschlossenen Hahn besitzt. Da nun in den breiten Rand derselben kein Kanal eingelassen ist, der *a* mit den Rippen, bez. mit der kanalartigen Vertiefung *y*, in welche letztere münden, verbindet, so tritt die Waschflüssigkeit an die rechte Seite der 2. Platte, in deren Rand sich solch ein zu den Rippen führender Kanal befindet.

Durch diesen gelangt dieselbe in den Verbindungskanal *y*, dann zu den Rippen,

durchströmt der Reihe nach den Siebboden, das Filtertuch und schliesslich den ganzen zwischen Platte 1 und 2 (s. Fig. 50) befindlichen Kuchen, diesen auf diese Weise auswaschend. Einen Ausweg findet die Auswaschbrühe nur in dem kleinen offenen Hahn der Platte 1. Der Überschuss der Waschflüssigkeit durchströmt die 2. Platte, um durch den auf deren linker Seite angebrachten Kanal in vorher beschriebener Weise den

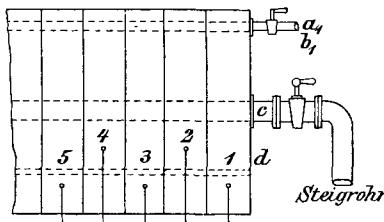


Fig. 50.

Kuchen zwischen der 2. und 3. Platte auszuwaschen und schliesslich durch den kleinen offenen Hahn der 3. Platte die Presse zu verlassen. Da nun die 3. Platte, wie überhaupt diejenigen mit ungeraden Zahlen keine Auswaschanäle besitzen, so lässt sich der Auswaschvorgang in der soeben beschriebenen Weise von Platte zu Platte verfolgen.

Man lässt die Waschflüssigkeit, hier in diesem Fall den Alkohol, so lange durch die kleinen offenen Hähne der Platten mit ungerader Zahl durchlaufen, als eine Probe noch gefärbt erscheint. Zuletzt bläst ein durchströmender Luftstrom (Trockenblasen) den noch in der Presse befindlichen Alkohol heraus.

Wie schon erwähnt, functionirte die Waschvorrichtung der Presse anfänglich und zwar aus dem Grunde nicht, weil alle Platten gleichmässig gearbeitet und mit Auswaschanälen versehen waren. Die Folge davon war, dass der z. B. aus der 1. Platte austretende Alkohol sofort, ohne auszuwaschen, durch deren Hahn die Presse verliess. Erst nachdem die in Folge falscher Construction angebrachten unnöthigen Kanäle durch Einschlagen kleiner Kupferstückchen verstopft waren, functionirte die Auswaschvorrichtung vorzüglich in vorher beschriebener Weise.

### Über Tokayer Weine.

Von

Eduard László.

(Mittheilung aus dem önolog. Laboratorium des kgl. Josephs-Polytechnikum in Budapest.)

In neuerer Zeit werden Tokayer Weine, hauptsächlich im Auslande, vielfach verfälscht. Schon der Umstand, dass in neuester