

Titer des Silicats allein	0,957 Na ₂ CO ₃	1,923 Na ₂ CO ₃	
Kieselsäure	0,271 SiO ₂	0,544 SiO ₂	
Oxydirt, Gesamtsulfat	3,388 Na ₂ SO ₄	2,903 Na ₂ SO ₄	
Erdige u. metallische Verunreinigung	0,036	0,238	

Das NaCl ist aus der Chlorbestimmung berechnet und umfasst auch das KCl.

Das Kupferoxyd stammt aus dem Robert-Apparat.

Aus beiden Analysen ergibt sich übereinstimmend, dass im Kern die erdigen und metallischen Verunreinigungen sich anhäufen und hier etwa zehnmal so reichlich vorhanden sind als im Mantel.

Um den Kern möglichst klein zu machen oder gar zum Verschwinden zu bringen, muss man daher das fertig geschmolzene Ätznatron vor dem Packen möglichst gut klären lassen und dafür sorgen, dass der Bodensatz während des Ausschöpfens nicht angerührt wird.

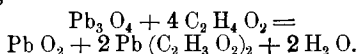
Zweiter internationaler Congress für angewandte Chemie.

[Fortsetzung von S. 167.]

Section VI: Chemische Industrie.

Beitrag zur Vereinbarung allgemein gültiger Methoden für die Analyse der Mennige. Nach H. Forestier hängt der Handelswerth der Mennige von ihrem Gehalt an Pb₃O₄ und der Menge ihrer Verunreinigungen ab, welche er folgendermaassen zu bestimmen vorschlägt. 10 g Mennige werden in einem Kolben mit 10 g in 50 bis 60 cc siedenden Wassers gelöster Saccharose und 10 cc Salpetersäure von 36° bis zum vollständigen Verschwinden der rothen Farbe geschüttelt und durch ein tarirtes Filter filtrirt; ist die Menge an Verunreinigungen bedeutend, so ist eine Erhitzung obigen Gemisches während 1/4 Stunde vorzunehmen.

Bezüglich der Bestimmung des Pb₃O₄, welches bekanntlich augenblicklich durch Zersetzung mittels Salpetersäure in Bleisuperoxyd und Bleinitrat erfolgt, hat Redner aus Gründen der Löslichkeit des ersteren in Salpetersäure Versuche, diese Säure durch Essigsäure zu ersetzen, angestellt und auch günstige Resultate erhalten.



Nach dieser Modification behandelt man 1 g Mennige mit 10 cc Essigsäure von 10° und 20 cc destillirtem Wasser auf dem Wasser-

bade während einer halben Stunde und bestimmt sodann das ausgeschiedene Bleisuperoxyd durch directe Wägung oder Titration mittels Jod. Das Filtriren des Niederschlags geht allerdings langsamer als bei der Salpetersäuremethode vor sich.

Der Congress nimmt das Forestier'sche Verfahren als giltig an.

Untersuchungsmethode für die Analyse der Pfannensteine und rohen Potaschen. Ferdinand Jean führt die Analyse eines Pfannensteins, welcher caustisches Kali und Natron, Kalium- und Natriumcarbonat, Kalium- und Natriumchlorid, Kalium- und Natriumsulfat enthält, auf folgendem Wege aus:

2 g der fein gepulverten Probe werden in einem mit siedendem Wasser gut ausgewaschenen und getrockneten Musselinbeutelchen von bekanntem Aschengehalt in einem Soxhletapparat der Extraction mit absolutem Alkohol unterworfen, welcher das caustische Kali und Natron, sowie das Chlorkalium und -natrium löst. In die alkoholische Lösung leitet man behufs Überführung der caustischen Alkalien in Bicarbonate Kohlensäure ein, filtrirt den diese enthaltenden Niederschlag ab, wäscht mit Alkohol nach und verwandelt durch Erhitzen des ersteren bei Rothglut in einer Platinschale bis zum constanten Gewicht die Alkalibicarbonat in Carbonate, welche in Wasser gelöst und in der Hitze unter Anwendung von Lackmus als Indicator mit Salzsäure von bekanntem Gehalt titrirt werden, um die der Kohlensäure entsprechende Chlormenge berechnen zu können. Zieht man nach Maassgabe dieser für je 35,46 Th. Cl 30 Th. (d. i. das Gewicht der in den Carbonaten vorhandenen Kohlensäure und des Sauerstoffs in Bezug auf 1 Th. Cl) vom Gewicht der Carbonate ab und fügt zum Rest die gefundene Menge an Chlor, so sind in der Summe die den Carbonaten entsprechenden Chloride gegeben. Multiplirt man dann den gefundenen Gehalt an Chlor mit 2,1029, subtrahirt von diesem Product die Summe der oben berechneten Chloride und multiplicirt die Differenz mit 3,6238, so erhält man in dem Product die Menge an Chlornatrium und damit aus der Differenz der Alkalichloride den Gehalt an Chlorkalium, welche nun in caustisches Natron, bez. Kali umzurechnen sind.

Zur Bestimmung der in der alkoholischen Lösung enthaltenen Alkalichloride wird der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand bei 100° getrocknet, gewogen und in 100 cc Wasser gelöst, worauf man in 25 cc dieser Lösung das Chlor mittels Nor-

malsilberlösung titirt. Aus diesen Zahlen berechnet man leicht nach der eben beschriebenen Weise die Menge an Chlorkalium und Chlornatrium.

Es bleibt nun noch die Trennung der in dem Rückstande der ersten Alkoholextraction verbliebenen Alkalicarbonate und -Sulfate übrig. Zu diesem Zweck glüht man das jene enthaltende Musselinbeutelchen bei Rothglut bis zum constanten Gewicht (zieht die Asche des ersteren ab) und dampft die mit Wasser befeuchtete und mit Chlorammonium vermischte Masse auf dem Wasserbade ein, um die Alkalicarbonate in Chloride überzuführen, welcher Process so oft zu wiederholen ist, bis keine Ammoniakdämpfe mehr entweichen, worauf das Trocknen, Glühen und Wägen erfolgt. Aus der Vermehrung des Gewichts ist die Menge des eingetretenen Chlors zu berechnen, indem eine solche von 5 g 35,46 g Cl entspricht. Nach Extraction der Masse mittels Alkohols behufs Eliminirung der entstandenen Alkalichloride wird der Rückstand gewogen und damit die Menge der Alkalisulfate und aus der Differenz die Menge der Alkalichloride erhalten, deren Gesamtgehalt an Chlor bekannt ist, worauf der Berechnung des Kalium- bez. Natriumcarbonats nichts mehr im Wege steht.

Schliesslich bestimmt man noch in den in Wasser gelösten Alkalisulfaten mittels Chlorbaryum die Schwefelsäuremenge, multiplicirt das gefundene Gewicht mit 2,177, subtrahirt das Product von der Gesamtsumme der Sulfate, multiplicirt die Differenz mit 4,407 und erhält so die Menge an Natriumsulfat, und aus der Differenz der Gesamtalkalisulfate den Gehalt an Kaliumsulfat.

Über die volumetrische Bestimmung des Nickels. Goutal's Vortrag enthält eine kritische Übersicht über die hauptsächlichsten, bis jetzt vorliegenden, zur volumetrischen Bestimmung des Nickels und seiner Trennung vom Kobalt dienenden Methoden. Unter den Verfahren, welche auf der Bildung eines höheren Oxyds beruhen, nimmt die erste Stelle das von Fleischer angegebene, heute als unzuverlässig erklärte ein, welches in 2 gleichen Theilen der zu untersuchenden Lösung zunächst beide Metalle als Sesquioxyde (Ni_2O_3 , bez. Co_2O_3), mittels Kali und Natriumhypochlorit in der Siedehitze fällt. In dem einen der erhaltenen Niederschläge wird sodann durch Kochen mit Ammoniak das Nickelsesquioxyd in Nickeloxydul übergeführt, während das Kobaltsesquioxyd unverändert bleibt, welches mittels einer gemessenen Menge einer Eisen-

oxydulsulfatlösung von bekanntem Gehalt (durch Reduction) bestimmt wird, dessen Überschuss wiederum durch Chamäleonlösung festzustellen ist. Der zweite Niederschlag gibt nach gleicher Behandlung mit Eisenoxydulsalz u. s. w. die Summe des Nickels und Kobalts, die Differenz beider Zahlen also die Menge an Nickel an.

Nach den Untersuchungen Carnot's jedoch bildet einmal das Kobalt unter den genannten Bedingungen ausser seinem Sesquioxyd noch andere, höhere Oxyde, ist ferner die Reduction des Nickelsesquioxys durch Ammoniak langwierig und oft unvollständig, und bietet endlich die Titration der Eisenlösung mit Chamäleon Schwierigkeiten hinsichtlich der Erkennung der Endreaction, indem das Kobalt der Lösung eine Rosafärbung ertheilt. Die einerseits auf der Fällung des Kobalts (als Sesquioxyd) und Nickels (als Oxydul) mittels Kali und Jod nebst sich anschliessender Titrirung des ersteren, und andererseits auf der durch Kali und Brom erfolgenden Umwandlung beider Metalle in Sesquioxyde, deren Summe ja leicht volumetrisch zu bestimmen ist, beruhenden Modificationen Donath's und Mayrhofer's besitzen die Nachtheile der ursprünglichen Methode.

Wicke's Vorschlag, nach der Fällung mit Hypochlorit den Sauerstoff der Sesquioxyde durch einen Überschuss von arseniger Säure, der seinerseits wieder durch Jod zu bestimmen wäre, festzustellen, vermeidet allerdings den durch die Verwendung von Chamäleon hervorgerufenen Missstand, aber er kann natürlich nicht die anderen erwähnten Fehler aufheben.

Ph. Dirvell versetzt behufs Trennung des Nickels vom Kobalt die schwach salpetersaure Lösung der Metalle (etwa 50 cc) mit gleichen Volumina Phosphorsalzlösung (enthaltend 120 g im Liter) und Ammoniumbicarbonatlösung derselben Concentration und leitet Kohlensäure in die Mischung ein. Dem sich zunächst bildenden bläulichen Niederschlag werden unter vorsichtigem Erwärmen und folgendem kurzen Sieden 2 bis 3 cc Ammoniak hinzugefügt, worauf sich jener theilweise löst; nach 20 Minuten langer, weiterer Erwärmung und unter häufigem Umschwenken entsteht eine violett gefärbte Fällung von phosphorsaurem Kobaltammonium, welche nach Lösung in Phosphorsäure nochmals niedergeschlagen wird. Aus dem ammoniakalischen Filtrat wird das Ammoniak durch Kochen mit Kali entfernt, das Nickel mittels Brom in Sesquioxyd übergeführt und in bekannter Weise titirt. Dieses Verfahren erfordert allerdings viel Zeit und Sorgfalt

zu seiner Ausführung, aber es liefert befriedigende Resultate.

Dasselbe ist von folgender, von Carnot ausgearbeiteter Trennung der Metalle zu sagen, behufs welcher ihre salzsaure Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd oder Brom und Ammoniak und 2 bis 3 g Chlorammonium versetzt, einige Minuten zur Zerstörung des oxydierenden Agens gekocht und nach dem Erkalten mit verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure genau neutralisirt wird, worauf nach Zusatz von Ammoniummolybdatlösung Kobaltmolybdat ausfällt. Nach dem Kochen des Filtrats mit überschüssigem Kali wird das ausgeschiedene Nickeloxydul filtrirt, in Salzsäure gelöst, mit Kali und Brom als Sesquioxyd niedergeschlagen und titirt.

Eine andere, von demselben Autor stammende Methode arbeitet auf sehr einfache Weise, indem sie die salpetersaure Lösung beider Metalle mit Kali neutralisirt, Cyankalium bis zur Lösung des sich zunächst bildenden Niederschlags hinzufügt und dann mit Brom das Nickel allein fällt. Dieses kann nun, wie eben erwähnt, bestimmt werden, oder nach dem Vorschlag des Redners durch Lösen mittels einer gemessenen Menge einer titrirten Jodkaliumlösung und verdünnter Salzsäure — in der Kälte — und Titrirung des freien Jods mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatriumhyposulfitlösung.

Das auf der gegenseitigen Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und Nickelperoxyd und Messung des gebildeten Sauerstoffs beruhende, von Syssoeff angegebene Verfahren bietet nach dem Redner grosse Schwierigkeiten in seiner Ausführung dar und ist nicht einmal von besonderem Erfolg begleitet.

Bezüglich der auf der Verwendung von Nitroso- β -Naphtol beruhenden Trennung von Nickel und Kobalt und Titrirung des später als Sesquioxyd gefällten Nickels ist keine Einwendung zu machen. Von den Methoden, welche sich auf Bildung eines Sulfürs stützen, sei hier nur die Künze'sche erwähnt, nach welcher man eine ammoniakalische Nickellösung mit Schwefelkalium unter Anwendung von Nitroprussidnatrium als Indicator titirt; sie ist übrigens nicht zu empfehlen, da Schwefelnickel eine wechselnde Zusammensetzung besitzt und etwas in Ammoniak löslich ist.

Gibbs's Verfahren, das Nickel mittels einer gemessenen überschüssigen Menge Oxalsäure als Nickeloalat zu fällen und jenen Überschuss nach dem Filtriren zurückzutitriren, liefert aus Gründen der theilweisen Löslichkeit des oxalsauren Nickels keine berühmten Resultate, wo hingegen die von

Classen angegebene Modification — in der Fällung des Nickels in essigsaurer Lösung als Oxalat, Auflösung desselben in Salzsäure und Titration der Oxalsäure bestehend — mehr zu empfehlen ist, obschon eine voraufgehende Abscheidung des Kobalts nöthig ist.

Die Verwendung des Cyankaliums zur Bestimmung des Nickels gab zuerst Th. Moore an, dessen älteres Verfahren darin bestand, eine ammoniakalische Nickellösung bis zum Verschwinden der blauen Färbung mit titrirter Cyankaliumlösung zu versetzen, eine gemessene Menge Ferrocyanpuffers, welche der Flüssigkeit eine braune Farbe ertheilte, hinzuzufügen und mittels Cyankalium die Titration zu Ende zu führen.

Nach einer späteren Modification dieser Methode, welche auf der Jodsilber lösenden Eigenschaft des Cyankaliums beruht, titirt man die ammoniakalische Nickellösung mit einer 25 g Cyankalium und ungefähr 0,25 g Silbernitrat pro l enthaltenden Lösung, welche zunächst einen Niederschlag von Jodsilber erzeugt, welcher indessen, sobald als das Nickel vollständig in Cyandoppelsalz umgesetzt ist, wieder verschwindet.

Recht gute Resultate sind auf diese Weise zu erhalten, wenn man folgenden Punkten Beachtung schenkt.

1. Das Verhältniss zwischen Cyankalium und Silbernitrat muss ein höheres als das angegebene sein, sobald die Nickelmenge gering ist und umgekehrt.
2. Kobalt ist vorher abzuscheiden, da es sonst mitbestimmt wird.
3. Die Gegenwart von Mangan, Kupfer, Zink stört die Bestimmung des Nickels; eine Abscheidung gleichzeitig vorhandenen Eisens, Magnesiums, kann durch Arbeiten in weinsaurer oder citronensaurer Lösung unterbleiben, doch wird Eisen stets der Methode etwas hinderlich sein.
4. Die Menge der Ammoniumsalze darf nicht zu gross, die Lösung nur schwach alkalisch sein und die Temperatur 20° nicht überschreiten.

Das Cyankalium enthält ausserdem oft Schwefel, durch welchen die Lösung infolge der Bildung von weniger löslichem Schwefelsilber gebräunt wird; ein Zusatz von Wis-muthoxyd hilft diesem Übelstande ab.

Vom gleichen Autor existirt fernerhin eine Vorschrift, welche die Anwendung seiner Methode auf die Bestimmung des Nickels im Nickelstahl u. s. w. erlaubt; nach ihr löst man 2,5 g desselben in 20 cc Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 und 5 cc Salzsäure vom spec. Gew. 1,21 und fügt 175 cc einer 10procentigen krystallisirten Natriumphosphatlösung hinzu. (Bildet sich ein kleiner Niederschlag, welcher durch Umschütteln

nicht wieder in Lösung zu bringen ist, so bewerkstelligt man diese durch etwas Salzsäure.) Nach Zusatz von 30 cc conc. Essigsäure vom spec. Gew. 1,04 und 100 cc einer 25 proc. Natriumacetatlösung, infolgedessen das Eisen als Phosphat zu Boden fällt, verdünnt man auf 503 cc und lässt nach dem Umschwenken ruhig stehen. 250 cc der klaren Lösung werden mit 20 g (in 40 cc Wasser gelöst) Kali 5 Minuten lang behufs Abscheidung der Oxyde des Kupfers, Mangans und Nickels gekocht, welche nach dem Filtriren, Auswaschen und Lösen in gleichen Theilen Salzsäure und heissen Wassers, das Volum soll etwa 50 cc betragen, mit 15 g granulirtem und mittels Salzsäuregewaschenem Blei versetzt werden. Man schüttelt in Zwischenräumen von 5 bis 10 Minuten um, filtrirt den Überschuss des Bleis und das gefällte Kupfer ab, fügt zur Flüssigkeit, deren Volumen vielleicht 60 cc beträgt, 10 cc Natriumphosphatlösung und Ammoniak, bis ein Niederschlag entsteht, dessen salzsaure Lösung nach dem Abkühlen und Überführen in einen 125 cc fassenden Maasskolben mit 5 cc conc. Ammoniak (spec. Gew. 0,9) versetzt und bis zur Marke aufgefüllt wird. Nach dem Filtriren des abgeschiedenen Mangans- und Bleiphosphats bestimmt man in 100 cc des Filtrats das Nickel in folgender Weise:

Der anfangs blauen, mit Salzsäure vorsichtig entfärbten und mit 1 cc Ammoniak wieder alkalisch gemachten Lösung fügt man 5 cc der gleich zu beschreibenden Ferrocyan- kupferlösung hinzu und titirt mit Cyan- kaliumlösung so lange, bis die purpurne Färbung in strohgelb umschlägt.

Die zur Titerstellung dienende Nickel- lösung wird durch Auflösen von 2,5 g reinem Nickel in Salpetersäure unter Zusatz von Salzsäure, Abdampfen der Flüssigkeit bis fast zur Trockne und Auffüllen derselben auf 1 l hergestellt.

20 cc dieser Lösung versetzt man mit 6 cc Salzsäure, 10 cc Natriumphosphatlösung, Ammoniak, bis zum Auftreten einer blauen Färbung, 5 cc Alkalilösung und nach darauf folgender Entfärbung mittels Salzsäure mit 1 cc Ammoniak, worauf auf 200 cc zu verdünnen und unter Zusatz von 5 cc Ferrocyan- kupferlösung zu titiren ist. (Von den erhaltenen cc muss die Anzahl derselben, welche zur Zersetzung der 5 cc Ferrocyan- kupferlösung nöthig war, abgezogen werden.)

Diese bereitet man durch Auflösen von 2,5 g krystallisirtem Kupfersulfat in 25 cc Wasser, unter Zusatz einer Lösung von oxal- saurem Ammon bis zum Verschwinden des anfangs sich bildenden Niederschlags und

Auffüllen auf 500 cc. In diese trägt man dann eine Lösung von 2,5 g Ferrocyan- kalium in 500 cc Wasser langsam und unter Um- schütteln ein. Behufs Feststellung obiger Correctur titirt man nun 15 cc jener Lösung in einer Verdünnung von 200 cc bei schwach ammoniakalischer Reaction bis zum bekannten Farbumschlag. (5 cc der Ferrocyan- kupfer- lösung sollen höchstens 0,2 cc Cyankalium- lösung verbrauchen.)

Am Schluss seines Vortrags fasst Redner die Resultate seiner Untersuchungen kurz in Folgendem zusammen:

Die auf der Verwendung des Broms und Cyankalium beruhende, hier nicht angeführte Methode Moore's zur Nickelbestimmung lässt sich bei der Analyse von Mineralien und metallurgischen Producten sehr wohl, selbst bei Anwesenheit von Kobalt, verwerthen, wie auch das Verfahren desselben Autors, die directe Titration mit Cyankalium be- treffend, bei der Untersuchung des Nickel- stahls u. s. w., sobald ein geringer Gehalt an Nickel und Spuren an Kobalt aufzuweisen sind, von Erfolg begleitet sein wird. — Die sich nach Abscheidung des Kobalts auf die Anwendung von Phosphorsalz, Ammonium- molybdat, Nitroso- β -Naphtol stützenden Me- thoden erfordern eine geübte Hand, viel Zeit zu ihrer Ausführung, geben allerdings vor- treffliche Resultate, dagegen sind die übrigen Bestimmungsarten wenig genau und bieten eigentlich keine Vortheile vor der Bestim- mung des Nickels auf gewichtsanalytischem Wege dar.

Guttapercha. I. A. Montpellier schildert in seinem Vortrage die Herkunft, Ge- winnung, Eigenschaften, Zusammensetzung und Untersuchungsmethoden des Guttapercha. Dieses harzartige Gummi, welches 1848 von dem malaiischen Archipel zuerst nach Europa gelangte und vornehmlich zur Herstellung von unterirdischen und unterseeischen Kabeln dient, wurde in dem milchigen Saft der zwischen Holz und Rinde befindlichen Ge- fässe von Isonondra percha aufgefunden und von den Eingeborenen zu jener Zeit durch Fällen und Abschälen der Bäume gewonnen. Heute schlägt man ein ihr Bestehen weniger schädigendes Verfahren ein, indem man den — infolge in die Bäume ausgeführter Ein- schnitte — aus ihnen hervorquellenden Saft sammelt, welcher alsbald eine wässrige und eine klebrige, das Guttapercha enthaltende, Schicht erkennen lässt, aus welcher dieses, wie es jetzt gebräuchlich ist, nach genügender Coagulation durch Kneten mit den Händen gewonnen wird. Das in Gestalt etwa 30 cm langer und etwa 12 cm dicker Brote ge-

formte, rohe Guttapercha stellt eine feste Masse von grauweisser bis brauner, wahrscheinlich von einem kleinen Gehalt an der oben erwähnten wässrigen Flüssigkeit herührender, Färbung dar und enthält Reste von Holz, Rinde, Sand u. s. w., jedoch auch Steine und Blei, welche Verunreinigungen ihren Ursprung theils unsorgfältiger Behandlung des Saftes, theils Betrug, soweit es die beiden letzteren betrifft, verdanken. Der Gefahr, welche für das Fortbestehen der Bäume in der zweiten Gewinnungsmethode immerhin noch drohte, machten die Forschungen Jungfleisch's ein Ende, welcher die Gegenwart des Guttapercha in allen Theilen von Isonondra, namentlich in den Blättern, deren Verlust für seine Existenz ohne Bedeutung ist, und zwar in einer die Extraction des Gummi lohnenden Menge, feststellte. Das von Jungfleisch eingeführte und in der Industrie allgemein übliche Verfahren beruht auf einer Behandlung der trocknen und gepulverten Blätter mit Toluol bei 100°, welches ausser den Bestandtheilen des Guttapercha nur noch etwas Chlorophyll löst. Aus dem daher grün gefärbten Extract wird das Toluol mittels Wasserdampf (bei 100°) entfernt, und erhält man auf diese Weise ein bedeutend reineres Guttapercha, als es das Ausland liefert.

Zu erwähnen ist noch eine Modification Rigole's bezüglich der Extraction der Blätter, welcher statt Toluol Schwefelkohlenstoff in einem besonders construirten Apparat verwendet. Die Entfernung oben gedachter Verunreinigungen geschieht durch Waschen des in Späne zerschnittenen und in Bottichen befindlichen Guttapercha mittels kalten und, darauf folgend, warmen Wassers und Trocknen im Dampfstrom, die Reinigung durch Filtration des in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelösten Guttapercha und Verdampfen des Lösungsmittels an der Luft auf Glasplatten oder in flachen Porzellanschalen.

Nach ausführlicher Erörterung des zellenartigen Baues des Guttapercha, welches durch jene Prozesse ein fast weisses Aussehen erlangt hat, seiner physikalischen Eigenschaften (Verhalten bei Temperaturen von 0 bis 110°, Elasticität, Porosität, Löslichkeit) und seiner chemischen (Verhalten gegen verschiedene Säuren, gährungserregende Keime, bei höheren Temperaturen, Einfluss des Lichtes und der Luft) wendet sich Redner den dasselbe zusammensetzenden Körpern: dem Gutta, Fluavile und Albane zu.

Gutta, der nützlichste und an Menge vorwiegende (40 bis 85 Proc.) Bestandtheil des Guttapercha, kann durch Fällung seiner Lösung in Chloroform mit absolutem Alko-

hol in Form weisser Flocken erhalten werden und besteht nach Oudemans aus 88,24 Proc. C und 11,76 Proc. H, welcher Gehalt der Formel $C_{20}H_{32}$ entspricht. — Seine Eigenschaften zeigen im Grossen und Ganzen Ähnlichkeit mit denen des Guttapercha selbst.

Fluavile stellt ein festes amorphes Harz dar und wird aus einer auf kaltem Wege hergestellten alkoholischen Guttaperchalösung durch Verdampfen dieser bei 100° im luftleeren Raum gewonnen. Seine Zusammensetzung ist aus der Formel: $C_{20}H_{32}O$ (C: 83,33 proc. — H: 11,11 proc. — O: 5,56 proc.) ersichtlich.

Albane endlich ist durch Lösen in siedendem Alkohol und langsames Verdunsten dieser Lösung in Gestalt blättriger Krystalle zu erhalten, welche in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich sind, einen Gehalt von C: 78,94 proc., H: 10,53 proc., O: 10,53 proc. aufweisen, also die Formel: $C_{20}H_{32}O_2$ besitzen und in ihren chemischen Eigenschaften sich dem Fluavile analog verhalten.

Die das Guttapercha verändernden und in seiner Verwendung schädigenden Einflüsse sind auf den Grad seiner Verunreinigungen und namentlich auf die Oxydation des Gutta zurückzuführen, welche dieses in Fluavile und Albane spaltet und deren Grund einmal in der Einwirkung des Lichts und der Luft und ferner in dem wechselnden Wassergehalt des Guttapercha liegt. Danach wird also die Analyse desselben auf eine Bestimmung des reinen Gutta (bez. Fluavile und Albane), des Wassers und der Verunreinigungen hinauslaufen.

Die erstere beruht auf seiner Unlöslichkeit in siedendem Alkohol, in welchem Fluavile und Albane löslich sind. 0,5 bis 1 g des in kleine Stücke zerschnittenen Guttapercha werden in einem kleinen tarirten, auf einem Platinkonus befindlichen Filter in einem Kölbchen aufgehängt, welches mit einer bis zur Hälfte des Konus reichenden Alkoholmenge gefüllt und mit einem gewöhnlichen Soxhletapparat nebst Rückflusskühler versehen ist. Nach 5 bis 6 stündigem Erhitzen auf dem Sandbade und folgendem vollständigen Erkalten hängt man den Konus sammt Filter in dem Extractionsraum eines zweiten Soxhletapparates auf, in welchem durch 5 bis 6 stündiges Erhitzen das Gutta mittels Alkohol ausgewaschen und von den Resten anhaftenden Fluaviles oder Albanes befreit wird. — Alsdann wirft man das reine Gutta enthaltende Filter in einen Platintiegel, trocknet es bei 100° im Kohlen säurestrom und wägt es. Den innerhalb 5 bis 6 Stunden sich vollziehenden Trocknungsprocess nimmt man in einem grossen,

seitwärts tubulirten und in ein Ölbad tauchenden Gasballon vor, in welchem der Platinriegel hängt und dessen den oberen Hals verschliessender Stopfen zwei Durchbohrungen trägt: die eine nimmt ein Thermometer auf, die andere empfängt das Zuleitungsrohr der mit Kaliumbicarbonat gewaschenen und mit Schwefelsäure getrockneten Kohlensäure, während der seitliche Tubulus mit den Apparaten, welche einen Eintritt feuchter Luft in den Ballon während des Erkaltes verhindern, in Verbindung steht. Von der erhaltenen Zahl ist dann noch die Menge der Verunreinigungen in Abzug zu bringen, um das Gewicht an reiner Gutta zu erhalten.

Die Differenz der angewandten Substanz einerseits und des reinen Gutta nebst dem Gehalt an Wasser andererseits gibt denjenigen des Fluaviles und Albanes an, welche quantitativ sehr schwer zu trennen sind, aber annähernd in folgender Weise bestimmt werden können. Nach Extraction von 5 g Guttapercha mit siedendem Alkohol in der bei der Trennung des Gutta von seinen Begleitern beschriebenen Weise wird die alkoholische Lösung bei mässiger Temperatur verdampft, worauf sich zunächst nur Albane ausscheidet, welches nach bekannter Vorschrift abfiltrirt, getrocknet und gewogen wird, während sich Fluavile durch eine leicht anzustellende Rechnung ergibt.

Der Wassergehalt kann annähernd durch einfaches Trocknen von 1 g Guttapercha bei 100 bis 110° im Trockenschrank bestimmt werden, eine bessere Resultate liefernde Methode berücksichtigt die leicht erfolgende Oxydation des Productes und vollzieht das Trocknen während 6 bis 7 Stunden im Kohlensäurestrom, wie es oben beschrieben wurde.

Bezüglich der Feststellung der Verunreinigungen werden 1 g in der bei der Bestimmung des Guttag gekennzeichneten Weise mit Chloroform auf dem Wasserbade extrahirt, welches das Gutta und die Harze löst, darauf genau wie oben ausgewaschen, im Kohlensäurestrom getrocknet und gewogen.

Hinsichtlich der Bestimmung der Asche, welche 0,5 bis 1 Proc. nicht übersteigen soll, ist nichts hinzuzufügen.

E. Aglot's Studie über die Bestimmung des Tannins enthält in ihrem ersten Theile eine kurze Zusammenstellung der augenblicklich zur Tanninbestimmung dienenden Methoden, beschreibt das „Albumin-, Eisen- und Gelatineverfahren“ und gibt in einer Reihe von Versuchen über den durch den wechselnden Gehalt der Tanninlösung an verschiedenen Säuren und Salzen hervorgerufenen Einfluss auf die Analysenresultate Auskunft.

Alle Methoden beruhen auf dem Princip der Vergleichung gewisser Reactionen, welche einerseits mittels der zu untersuchenden Tanninlösung und andererseits einer aus Galläpfeln hergestellten, reinen Tanninlösung von bestimmten Gehalt erzielt werden, liefern also nur relative Werthe und lassen sich auf folgende 6 Haupttypen zurückführen.

1. Bestimmung durch — mit Hilfe reiner Tanninlösung — titrirte Flüssigkeiten und Feststellung ihrer zur Analyse nothwendigen Menge, — Verfahren, nach welchem Fehling (Gelatine und Alaun), Schulze (Gelatine und Ammoniumsalz), Haudtke (Eisenacetat), Wagner (Cinchoninsulfat), Gerland (Breachstein) arbeiten.

2. Erzeugung eines Niederschlages durch eine jener im Überschuss zugesetzten Flüssigkeiten (Kupferacetat) nach Fleck, und Bestimmung dieses Überschusses nach den gewöhnlichen Methoden.

3. Absorption von Sauerstoff mittels Tannin nach Monier-Löwenthal oder Einwirkung mittels Jods nach Ferd. Jean.

4. Erzeugung eines Niederschlages durch ein im Überschuss hinzugefügtes Reagenz, Auflösung des ersteren und Bestimmung des Tannins in dieser Lösung auf dem soeben erwähnten Wege, wie Carpenè, Sisley u. a. m. verfahren.

5. Absorption des Tannins durch thierische Haut oder Darmsaiten, welche vor und nach der Absorption gewogen werden, nach Girard, Jean.

6. Absorption des Tannins durch thierische Haut, Auflösung desselben nach Typus 4 und Bestimmung entweder nach Typus 3 oder mittels des spec. Gew. oder endlich durch Wägung des Trockenextractes, nach Muntz, Jean, Hammer.

Bezüglich der leichteren oder schwereren Ausführbarkeit dieser Methoden, sowie der sich aus ihnen ergebenden Resultate ist leider festzustellen, dass sich keine einzige zur allgemeinen Einführung eignet und dass die von ihnen gelieferten Zahlen sowohl von einander abweichen, wenn es sich um die Untersuchung ein- und desselben Tanninpräparates handelt, als auch dass ein und dieselbe Methode in ihren Ergebnissen schwankt, sobald es die Analyse verschiedener Tanninpräparate betrifft. Die Begründung für die Thatsachen liegt einmal in der starken Färbung, welche die Lösungen der Tanninpräparate besitzen und welche das Erkennen der Endreaction erschweren, und ferner in ihrem Gehalt an fremden Substanzen, wie Säuren, Basen, Salzen, deren Verhalten gegen die angewendeten Reagentien nur recht unvollständig bekannt ist.

Hat man nun das Tannin nach irgend einer der sogleich zu beschreibenden Verfahren als Niederschlag erhalten, so bestimmt man seinen Gehalt an jenem auf optischem Wege durch die Undurchsichtigkeit der trüben Flüssigkeit (in Bezug auf eine Lichtquelle), deren Schicht in ihren Grössenverhältnissen das Maass angibt. Bezeichnen E die Dicke der Schicht, C eine Constante, deren Grösse mittels reiner Tanninlösung festgestellt ist, und Q den Gehalt einer Lösung an Tannin, so ist $E \times Q = C$, aus welcher Gleichung sich Q leicht berechnen lässt. — Die auf diese Weise erhaltenen Resultate stimmen recht gut miteinander überein, wie auch die Methode selbst rasch und leicht auszuführen ist.

Die Fällung des Tannins mittels Albumin aus seinen Lösungen wird am besten derart ausgeführt, dass man in ein 50 cc fassendes Maassgefäss 25 cc der Albuminlösung, 10 Tropfen Essigsäure (1:20) und 5 bis 10 cc der zu untersuchenden Tanninlösung gibt und nach dem Absetzen bis zur Marke mit einer Kochsalzlösung von 23° B. auffüllt, worauf die optische Untersuchung beginnen kann.

Dieses Verfahren weist den grossen Vortheil auf, dass durch das Albumin (wie auch Cinchonin) nur das Tannin allein niedergelassen wird, während die fremden Substanzen von ihnen wenig beeinflusst werden, doch ist im Allgemeinen das Albumin dem Cinchonin vorzuziehen, abgesehen von den Analysen der Kaffeegebersäure.

Um nun den Grad des Einflusses der in den Tanninpräparaten enthaltenen Säuren und Salzen auf die sich aus obiger Methode ergebenden Zahlen festzustellen, fügte Redner wechselnde Mengen jener Verbindungen einer reinen Tanninlösung von bekanntem Gehalt hinzu und bestimmte alsdann von Neuem die Tanninmenge.

Unter den zahlreichen Versuchen seien nur folgende als Beispiel erwähnt.

Essigsäure, Milchsäure oder Weinsäure beeinflussen den Analysenbefund proportional dem Gehalt an jenen Säuren, und zwar in einem kleinen Verhältniss bezüglich der beiden ersteren Säuren und in einem grösseren hinsichtlich der letzteren, während Acetate und Lactate sich umgekehrt verhalten und Schwefelsäure (in jener geringen Menge) sowie neutrale Tartrate, Sulfate, Nitrate u. s. w. der Bestimmung nicht hinderlich sind.

Weiterhin aus seinen Zahlen folgernd, schlägt der Vortragende vor, Tanninlösungen, deren Säuregehalt von Essigsäure verursacht wird, vor der Fällung zu $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{2}$ mittels

Natron oder Ammoniak abzusättigen, indem man von 3 gleichen Volumina der Lösung das eine neutralisirt und mit den beiden anderen mischt mit Rücksicht auf die erfolgte Vermehrung des Gesamtvolumens.

Zur Fällung des Tannins mittels Eisenacetats in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat versetzt man in einem 50 cc fassenden Maassgefäss 25 cc Eisenlösung, 5 cc arabischer Gummilösung von 12° B. mit 5 bis 10 cc Tanninlösung und verfährt darauf wie bei der Bestimmung mittels Albumins.

Im Gegensatz zu diesem reisst das Eisenacetat die fremden Beimischungen mit nieder, welcher Umstand einestheils zum Nachtheil, andernteils jedoch auch zum Vortheil gereicht, wie später nachgewiesen werden wird. Fremde Säuren und Salze, mit Ausnahme der Weinsäure und Tartrate, benachtheiligen diese Methode nicht, doch würde es Schwierigkeiten verursachen, bei der Analyse von Tanninlösungen in Gegenwart der Weinsäure und ihrer Salze eine Feststellung des Einflusses jener bezüglich einer Correctur des gefundenen Resultates auszuführen.

In ziemlich leichter und rascher Weise kann man endlich noch das Tannin durch Gelatine niederschlagen, von welcher man eine etwa 3 bis 4 g im l enthaltende Lösung unter Zusatz von Alaun bereitet, deren Titer man mit Hilfe reinen Tannins, wie folgt, stellt:

In einem Glase werden 10 cc der Tanninlösung mit 6 bis 8 cc der Gelatinelösung vermischt, wonach man den Niederschlag sich absetzen lässt. Aus der klaren Lösung bringt man mittels eines rund geschmolzenen Glasstabes 3 Tropfen auf eine schwarze, glänzende Fläche nebeneinander, fügt zu dem einen einen Tropfen Gelatine- und zum anderen einen Tropfen Tanninlösung, während der dritte zur Beobachtung der Trübung dient. Hat man zu viel Gelatine hinzugesetzt, ist der Versuch von Neuem zu beginnen, ist das Gegentheil der Fall, so fährt man vorsichtig mit dem Zusatz fort, bis der Moment eintritt, in welchem beide Tropfen zugleich eine Trübung liefern, welche nach einiger Zeit mit Hilfe einer Lupe zu prüfen ist. In den verbrauchten cc Gelatinelösung ist der Titer gegeben.

Ist nun eine Tanninlösung zu untersuchen, so verdünnt man dieselbe in später angegebenem Maasse und fällt mit Albumin. Darauf fügt man zu 10 cc der Lösung eine dem Tanningehalte entsprechende Menge der titrirten Gelatinelösung, worauf wie oben zu verfahren ist und die verbrauchte Menge an Gelatine den gesuchten Gehalt angibt.

Anstatt diese Bestimmung wirklich auszuführen, könnte man auch durch eine Reihe von Versuchen die zwischen dem Albumin- und diesem Verfahren bestehenden Beziehungen feststellen und hätte dann nur aus den nach der ersteren Methode bestimmten Zahlen diejenigen, wie sie sich nach der letzteren ergeben würden, zu berechnen.

Der zweite Theil des Vortrages behandelt die Anwendung der soeben besprochenen Methoden auf die Bestimmung des Tannins in den Tanninpräparaten, welche entweder sich im natürlichen Zustande, fest (z. B. Holz, Baumrinde) oder flüssig (z. B. Wein), oder in Gestalt fester oder flüssiger, dargestellter Extracte oder endlich als Tanninbrühen darstellen.

Bezüglich des günstigsten Concentrationsgrades der Tanninlösungen, in Hinsicht auf ihre Analyse ist ein Gehalt von 1 bis 5 g pro l zu empfehlen, und wird man bei der Ausführung jener die Tanninlösungen (einem orientirenden Versuch gemäss) nach diesem Verhältniss verdünnen. Sollten die Untersuchungsobjecte nicht klar sein, so leistet ein Zusatz von trocknem und reinem Baryumsulfat gute Dienste.

Bei Tanninsäften, welche vornehmlich Essigsäure und Milchsäure enthalten, ist es nöthig, vor der Fällung des Tannins den Säuregrad festzustellen und die Lösung in bekannter Weise abzusättigen, indem man ein bestimmtes Volum vollständig neutralisirt und es mit 1,5 oder 2 Volumen mischt.

Für die Bestimmung der Säuremenge in den Tanninsäften schlägt Redner eine auf der Fällung des Tannins mit Chlornatrium in alkalischer Lösung beruhende Methode vor, nach welcher zu 25 cc des Tanninpräparates einige cc einer gesättigten Kochsalzlösung und eine genügende Menge Ammoniak gefügt werden und die Lösung titrirt wird. Die Anzahl der für die Titration verwendeten cc gibt, mit 0,98 multiplicirt, die Säuremenge im l, in Schwefelsäure ausgedrückt, an. (Ein etwaiger Gehalt an Calciumacetat wird wegen der geringen Menge keinen Einfluss auf die Tanninbestimmung ausüben.)

Bei Bestimmung des Tannins in Weinen schadet die Gegenwart von Alkohol (in der vorhandenen Menge) nichts bei der Fällung des Tannins mittels Albumin. Da die Weine jedoch Essigsäure u. s. w., Kaliumbitartrat und oft Weinsäure enthalten, wird eine Bestimmung des Säuregrades nach den gewöhnlichen Methoden nothwendig, welchem eine Sättigung eines Volums der Lösung mit Natron oder Ammoniak und Mischung mit 2 gleich grossen unter der bereits erwähnten Rücksichtnahme folgt.

Unterwirft man endlich die auf der Fällung mittels Albumin und Eisenacetat beruhenden Methoden einem Vergleich, so wird das Ergebniss folgendes sein:

Sobald als in dem Girard'schen Verfahren, welches darin besteht, das isolirte, und durch Darmsaiten absorbirte Tannin zu wägen, bewiesen wird, dass kein Verlust der Saiten in ihrer Substanz stattfindet, sobald also feststeht, dass der durch die jetzigen Methoden erhaltene relative Werth mit dem wirklichen übereinstimmt, wird nichts mehr gegen die Bestimmung mittels Albumin einzuwerfen sein.

Ausser dieser Überlegung ist hinsichtlich der Fällung mit Eisenacetat noch eine zweite anzustellen, welche in der Mitbestimmung der fremden Beimengungen der Tanninpräparate ihren Grund hat.

Da erstere in ein und demselben Präparate stets von gleicher Natur sein und in der gleichen Menge vorhanden sein werden, während ihr Charakter und ihr Gehalt in verschiedenen Präparaten Unterschiede aufweisen wird, ist in der Eisenacetatmethode dem Chemiker ein Mittel in die Hand gegeben, welches einen Schluss auf die Natur eines Tanninpräparates zu ziehen erlaubt.

Wenn man — ferner — auch gewohnt ist, den Werth einer Tanninlösung nach seinem Gehalt an Tannin zu schätzen, so darf man doch nicht vergessen, dass bei dem Process des Gerbens noch eine Anzahl anderer Substanzen an jenem theilnehmen, deren Mangel fühlbar sein würde, deren Gegenwart also den Handelswerth eines Tanninpräparates erhöht. — Die Vermuthung nun, dass sämmtliche, das Gerben bedingenden Stoffe durch Gelatine niedergeschlagen würden, hat sich nach den Versuchen des Vortragenden im Ganzen und Grossen als richtig erwiesen, man darf die Fällung mit Gelatine gewissermaassen als eine die Albuminmethode ergänzende ansehen.

Über Titration der weinsäurehaltigen Producte des Weins. P. Carles gibt zur Bestimmung ihres Handelswerthes folgende allgemein giltige „Krystallisationsmethode“ an, welche den Fabrikanten einen richtigen Vergleich zwischen den im Kleinen und Grossen gewonnenen Resultaten erlaubt. Genau abgewogene 50 g der gut gemischten Probe werden in einer Abdampfschale von geringer Oberfläche mit etwa 1200 cc Wasser gekocht, nach innerhalb etwa 10 Minuten erfolgter Lösung durch ein die groben Verunreinigungen zurückhaltendes Sieb in eine glisirte Casserole übergeführt und während 12 Stunden erkalten gelassen. Nach Eindampfen der Flüssigkeit auf etwa

950 cc und Decantiren der Mutterlauge werden die ausgeschiedenen Krystalle durch Zerreiben mit etwa 50 cc Wasser und Decantiren von weiteren Verunreinigungen befreit und nach dem Trocknen gewogen. Des unlöslich gebliebenen Sandes und Calciumtartrats halber ist es nöthig, das erlangte Resultat mit 2 zu multipliciren und 10 zu addiren, um die wirkliche Ausbeute zu erhalten. Dieses Verfahren besitzt 2 Schwächen, von welchen die eine in der Schwierigkeit, den in der Mutterlauge verbliebenen Antheil des Weinstens genau zu bestimmen, besteht, und die andere in dem Umstande liegt, dass die Krystalle keineswegs reines Kaliumbitartrat sind. Dem ersteren Fehler hilft eine Correctur ab, welche in einer Addition von 10 Proc. zum oben ermittelten Gehalt besteht unter der Bedingung, dass das Volum der Mutterlauge 1 l beträgt und beim Arbeiten eine zwischen 14 und 18° schwankende Temperatur innegehalten wurde. Der zweite Mangel lässt sich durch eine Feststellung des Säuregehaltes in dem Producte mittels Titration, *essai sodique* genannt, aufheben. Der Titer der zu dieser dienenden, durch Auflösung von 6 g kaustischem Natron in 1 l Wasser erhaltenen Lösung wird mit 1 g chemisch reinem, in 50 cc Wasser gelöstem Kaliumbitartrat unter Anwendung von Lackmus oder Phenolphthalein als Indicator gestellt. Die zur Untersuchung verbrauchten cc der Natronlösung geben, mit 0,798 multiplicirt, den Gehalt des Weinstens an Weinsäure an.

Der Säuremenge des hier natürlich nicht mitbestimmten (unlöslichen) Calciumtartrats ist nur im Falle eines 2 Proc. übersteigenden Gehaltes an ihm Rechnung zu tragen.

Redner wendet sich alsdann besonderen Bestimmungsmethoden des Kaliumbitartrats in den Weinstenen, verschiedenen Krystallen und Hefen zu, unter welche das soeben beschriebene acidimetrische Verfahren ebenfalls zu zählen ist. Nachtheilig in ihm ist, dass die Weinstene und Hefen fremde organische Säuren, als Äpfelsäure, Essigsäure, Gerbsäure enthalten, welche natürlich mittitrirt werden und das Resultat erhöhen.

Nach einem zweiten, dem englischen, Verfahren wird das Filtrat einer Lösung von 2 g der Probe in 200 cc Wasser auf dem Wasserbad bis auf 20 cc eingedampft, mit 200 cc absoluten Alkohols versetzt und der erhaltene Niederschlag behufs vollständiger Ausfällung während 12 Stunden stehen gelassen. Nach dem Filtriren ist sein Gehalt an Kaliumbitartrat mit Hülfe der bekannten Natronlösung festzustellen. Diese sehr elegante Methode wird jedoch nur in

der Hand eines geübten Chemikers der unausbleiblichen Verluste an Substanz wegen vergleichbare Resultate ergeben.

Die Bestimmung der Gesamtsäure, d. h. der in Form von Kaliumbitartrat und Calciumtartrat vorhandenen, kann auf zwei Wegen erfolgen. Bezüglich des ersteren, welcher auf der Überführung der gesamten Säure in Calciumtartrat beruht, lässt man 50 g des möglichst einheitlichen Untersuchungsmaterials, 50 g Salzsäure (22° B.) und 100 cc Wasser während einer Stunde in der Kälte aufeinander einwirken und nach Zusatz von 50 cc Wasser und Umschütteln absetzen, worauf man durch ein Filter decantirt und dieses sowie den Rückstand auswäscht, bis das Volum des Filtrats $\frac{1}{2}$ l beträgt. Nach dem Erwärmen von 100 cc desselben (= 10 g ursprünglicher Substanz) auf dem Wasserbade bis annähernd 100° wird die Flüssigkeit mit in Wasser aufgeschlemmter Kreide gesättigt, sobald die Krystalle sich abzusetzen beginnen, verdünntes Ammoniak (1 + 5) bis zur neutralen Reaction hinzugefügt und sodann mit Essigsäure angesäuert. Nach 12 Stunden der Ruhe decantirt man die klare Flüssigkeit durch ein Filter, wäscht den Niederschlag durch Decantation aus, filtrirt ihn ab, trocknet ihn bei 60° und wägt ihn schliesslich; das erhaltene Gewicht, mit 0,5769 multiplicirt, zeigt die in ihm vorhandene Menge an Weinsäure an, welche, auf Procen umgerechnet, die Grade der Totalacidität liefert.

Carles modificirt dieses Verfahren in folgender Weise: 100 cc (= 10 g Substanz) der filtrirten und auf 500 cc gebrachten Lösung von 50 g des zu prüfenden Weinstens u. s. w. in 250 cc Wasser und 50 cc Salzsäure (20° B.) werden in der Wärme in einer Porzellanschale unter stetigem Umrühren mit 30 cc einer gesättigten Calciumacetatlösung (250 g Salz in 1 l Wasser gelöst) langsam versetzt. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde, während welcher sich der Boden der Schale mit Krystallen bedeckt hat, fügt man abermals 30 cc obiger Calciumacetatlösung hinzu und wiederholt nach 15 Minuten zum dritten Mal den Zusatz mit 10 cc. Nach 1 Stunde kann die Filtration, das Auswaschen mit kaltem Wasser, das Trocknen bei einer unter 60° liegenden Temperatur und die Wägung vor sich gehen. Die Berechnung der Analyse geschieht wie oben.

Die Goldenberg-Geromond'sche Methode bestimmt die Totalacidität durch Umwandlung der Weinsäure in Kaliumbitartrat. Nach ihr werden 3 g der fraglichen Substanz mit 2,5 g kohlen-saurem Kalium (von 98 bis 99 Proc.) gemischt und in einer Porzellan-

schale mit 40 cc Wasser während 20 Minuten unter Ersatz des verdampfenden Wassers erhitzt. Nach dem Erkalten und Überführung der Lösung in ein 100 cc fassendes Maassgefäss, Auffüllen desselben bis zur Marke und Absitzen des Niederschlages dampft man 50 cc der filtrirten Flüssigkeit auf dem Wasserbad bis auf 5 cc ein und versetzt nach dem Erkalten mit 2 cc krystallisirbarer Essigsäure, schüttelt um, zerreibt die gebildeten Klumpen, verdünnt nach 10 Minuten mit 100 cc Alkohol von 95° und überlässt das Gemenge unter zeitweiligem Umschütteln 3 Stunden lang sich selbst, worauf man filtrirt, mit Alkohol derselben Stärke bis zum Verschwinden der sauren Reaction auswäscht, den dem Filter anhaftenden Alkohol verjagt und den Niederschlag wie gewöhnlich titrirt. Dieses Verfahren gibt etwa um 0,5 bis 1 Proc, zu niedrige, bei Anwesenheit von Äpfelsäure jedoch zu hohe Resultate.

Hinsichtlich der zur Werthbestimmung dienenden Methoden für Hefen und rohe Weinstein, welche zur Herstellung der Aschen verwendet werden, sei dem Vortrage Folgendes entnommen.

Nach erfolgter Einäscherung (in einer Muffel) von 100 g der gepulverten und an der Luft getrockneten, in einer Porzellan-, Silber- oder Nickelschale befindlichen Substanz und Wägung der Asche löst man diese in 200 bis 300 cc siedendem Wasser, titrirt 10 oder 20 cc der Flüssigkeit mit Normalschwefelsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator und kann aus den verbrauchten cc die Menge des gebildeten kohlen sauren Kalis leicht berechnen.

Diese Aschen, welche nur Kaliumcarbonat enthalten sollen und aus diesem Grunde für gewisse Zwecke sehr geschätzt werden, sind jedoch oft durch Zusatz von Natriumcarbonat gefälscht und daher auf diese Verbindung zu prüfen, indem man 1 cc der aus 1 bis 2 g Probe wie oben erhaltenen und filtrirten, siedenden alkalischen Lösung mit einer gesättigten Weinsäurelösung (1 + 10) im Überschuss versetzt und das hierzu nothwendig gewesene Volumen nochmals in einem Guss ersterer Lösung hinzufügt, welche alsdann 12 Stunden lang der Ruhe überlassen wird. Während in der I. Operation neutrale lösliche Alkalitartrate dargestellt wurden, bildete sich durch die II. unlösliches Kaliumbitartrat und lösliches Natriumsalz, und bleibt nun noch übrig, die ausgeschiedenen Krystalle auszuwaschen, zu trocknen und zu wägen und ferner aus dem Umstand, dass 100 Th. Kaliumbitartrat 36,7 Th. Kaliumcarbonat entsprechen, einen Schluss auf die Anwesenheit von Natriumcarbonat zu ziehen.

Die Gegenwart des weinsauren Kalkes ist lange Zeit hindurch wenig in Betracht gezogen worden, doch schenkt man ihr jetzt mehr Beachtung, da man in diesem Salz ein Mittel besitzt, um die Weinsäure der Abfälle geringerer Güte abzuschneiden, und fernerhin weiss, dass das Calciumtartrat, welches in den Hefen und Weinsteinen vorhanden ist, in Kaliumbitartrat leicht durch eine Behandlung mit Kaliumbisulfat umzuwandeln ist. Liegen an Kaliumbitartrat reiche Weinsteinen vor, so ist die Trennung des weinsauren Kalkes mittels siedenden Wassers leicht zu bewerkstelligen, im anderen Falle ist sie mit Schwierigkeit verknüpft. Die Bestimmung des weinsauren Kalkes ist keineswegs leicht auszuführen, und liegt der Grund hierzu in der verwickelten Natur der dieses Salz begleitenden Verunreinigungen, welche sich den Reagentien gegenüber wie Calciumtartrat selbst verhalten; als Beispiel seien Gyps, Calcium- und Magnesiumphosphat, Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd erwähnt, welche sich in Form eines Lackes mit den färbenden Substanzen des Weines im gegebenen Falle niederschlagen, und ferner die Äpfelsäure, welche gleichfalls ausfällt, sobald die leichteren Weine der Destillirien mit Kalk behandelt werden.

Um nun eine brauchbare Methode ausfindig zu machen, stellte Redner verschiedene Versuche an, welche sich z. B. auf die Menge der zur Abscheidung des Calciumtartrats nothwendigen Säure, auf die Temperatur bezüglich des Trocknens des Calciumtartrats u. s. w. bezogen, und ist sodann zu folgender Verfahrungsweise gelangt.

50 g des zu untersuchenden Productes werden in einer $\frac{1}{2}$ l fassenden Schale der Einwirkung von 100 cc Wasser und 50 cc Salzsäure (20° B.) während einer Stunde ausgesetzt, darauf mit weiteren 300 cc Wasser versetzt, umgeschüttelt, filtrirt und ausgewaschen, bis das Volum des Filtrats 0,5 l beträgt. Zu 100 cc der klaren Flüssigkeit, welche auf einem siedenden Wasserbade bis nahezu 100° erhitzt wird, fügt man langsam verdünntes Ammoniak (1 : 5) bis zur Neutralisation hinzu, säuert mit einigen Tropfen Essigsäure an und lässt während 12 bis 24 Stunden erkalten. Nach dem Abgiessen der klaren Flüssigkeit rührt man mit Hülfe eines Spatels die Masse mit einem kleinen Theil der wieder hinzugefügten Lösung durch, decantirt und trennt dadurch die leichteren Verunreinigungen von dem schwereren Kalkniederschlag, filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser aus, bis das Filtrat 100 cc beträgt, trocknet bei einer unter 60° liegenden Temperatur und wägt.

Der Vortrag schliesst mit einer Angabe, den raffinierten Weinstein zu analysiren, welcher Kaliumbitartrat und Calciumtartrat (0 bis 12 Proc.) in wechselnden Mengen, gemischt mit den Verunreinigungen der Muttersubstanz, enthält.

Nachdem in 1 bis 2 g der Probe mit Hülfe von Natronlauge der Gehalt an Kaliumbitartrat ermittelt ist, bestimmt man in 10 g derselben die Menge an Calciumtartrat, indem man in einer Retorte jene 10 g mit 50 cc siedendem Wasser versetzt und mit Ammoniak bleibend neutralisirt, wodurch alles Kaliumbitartrat in eine lösliche Mischung von neutralem Kaliumtartrat und Ammoniumtartrat umgewandelt wird, während das Calciumtartrat unlöslich geblieben ist. Da jedoch ein Theil desselben infolge der Ammonsalze in Lösung gegangen sein und sich nur langsam aus jener wieder abscheiden wird, so ist es nöthig, diese Flüssigkeit 12 Stunden lang stehen zu lassen. Nach dieser Zeit filtrirt man sie durch ein kleines tarirtes Filter, wäscht dieses und die Hauptmenge des Rückstandes aus, trocknet beide bei 50° und wägt. Ein geübter Chemiker kommt schneller zum Ziel, wenn er 10 g der Substanz in einer Porzellanschale einäschert, bis die Entwicklung der Dämpfe nachlässt, die Kohle sodann mit salzsäurehaltigem Wasser auszieht, den grössten Theil der Säure mit Ammoniak abstumpft und den Kalk durch Ammoniumoxalat als oxalsauren Kalk fällt, von welchem in Form von kohlensaurem Kalk 100 Th. 260 Th. weinsaurem Kalk entsprechen.

Diese Methode liefert etwa um 1 Proc. zu hohe Resultate.

Bestimmung des Hämateins. E. Aglot bestätigt die Unmöglichkeit, eine Bestimmung des Gehaltes an färbender Materie im Hämatein, mit Rücksicht auf seine leichte Reactionsfähigkeit gegen Säuren, Alkalien und Sauerstoff, auf colorimetrischem Wege vorzunehmen, weist auf die Unzuverlässigkeit in den Resultaten der heute üblichen, viel Zeit zu ihrer Ausführung beanspruchenden Methode hin, welche in dem Vergleich der färbenden Kraft des Hämateins besteht, und beschreibt ein neues Verfahren. Sein Princip beruht auf der Messung des Lichtabsorptionsvermögens einer mit einigen Tropfen Ammoniak kirschroth und darauf mittels neutralen Kaliumchromats blau gefärbten Hämateinlösung in Hinsicht auf eine solche als Typus dienende, indem bei gleichbleibender Schicht der Lösung ihre Licht absorbirende Fähigkeit sich proportional der Menge des vorhandenen Hämateins verhält.

Jene wird auf optischem Wege vermöge eines vom Redner construirten Apparates ermittelt, welcher im Wesentlichen aus einem Fernrohr, dessen Hülse die zu prüfende Flüssigkeit aufnimmt, einer zur Messung der Dicke ihrer Schicht dienenden Vorrichtung und einer Lichtquelle von constanter Leuchtkraft besteht.

Da die Dicke der Schicht einer solchen Lösung umgekehrt proportional ihrem Lichtabsorptionsvermögen und damit auch ihrem Gehalt an färbender Substanz ist, so muss sich — bezeichnet man mit E und Q die Dicke der Schicht und den Gehalt der „Normal“-Hämateinlösung und mit E' und Q' die entsprechenden Werthe einer zu untersuchenden — verhalten: $\frac{E}{E'} = \frac{Q}{Q'}$, aus welcher Proportion Q' leicht zu berechnen ist, da Q und E bekannt sind und E' durch den Versuch bestimmt wird.

Behufs Herstellung der als Typus geltenden Hämateinlösung werden 2 g Hämatoxilin nach seiner Umwandlung in Hämatein an der Luft in 1 l Wasser gelöst, und versetzt man von dieser Flüssigkeit einen aliquoten Theil, z. B. 10 cc, in einem 50 cc fassenden Maassgefäss mit 1 Tropfen verdünnten Ammoniaks (1 : 10), danach mit 10 cc einer 3 g Salz im Liter enthaltenden neutralen Kaliumchromatlösung, verdünnt mit 20 cc Wasser, kocht schwach während 10 Minuten und füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf. Die so bereitete Lösung zersetzt sich nach einiger Zeit, indem sie eine fahlrothe Färbung annimmt und ihr Färbungsvermögen in Bezug auf das Kaliumchromat verliert.

Auf dieses Salz ist die Gegenwart von Melasse und Kastanienbaumextract sowie von Natron, Natriumcarbonat und Ammoniak insofern von Einfluss, als seine mit Hämatein resultirende Färbung durch diese Körper mehr oder weniger geschwächt wird, so dass also seine Menge gegebenen Falls in hinreichender Weise zu vermehren und ferner bei Anwesenheit obiger anorganischen Verbindungen die Zeit des Erhitzens zu verlängern ist. — Die Licht absorbirende Fähigkeit des Hämateins an und für sich berühren die genannten Substanzen nicht. Was nun die Analyse der zusammengesetzten Extracte des Campêcheholzes, welche aus derselben Fabrik stammen, nicht mit Kastanienbaumextract versetzt und aus Hölzern ähnlicher Beschaffenheit hergestellt sind, anbelangt, so ist in ihnen eine Prüfung auf Tannin u. s. w., bez. Feststellung seines Gehaltes, leicht durch Fällung mittels Albumins oder Eisenacetats auszuführen, welches letztere Reagenz auch noch den Vortheil zu-

gleich bietet, dass das erhaltene Resultat eine relative Werthbestimmung der färbenden Materie des Hämateins in den untersuchten Extracten nach sich zieht, da einerseits Eisenacetat ausser dem Tannin das Hämatein fällt und andererseits das Verhältniss zwischen den Mengen an Tannin und Hämatein in ein und demselben Holze ein constantes ist; mit anderen Worten: die durch das Eisenacetat gewonnene Zahl steht im directen Verhältniss zum Gehalt an Hämatein, oder vielmehr an seinen färbenden Verbindungen.

Ferner enthält der Vortrag noch einige Angaben über eine qualitative Prüfung auf Kastanienbaumextract in einer Hämateinlösung, welche z. B. durch Brechweinstein nicht verändert wird, während ersterer durch dieses Reagenz nach etwa 10 Minuten in Gestalt eines gelatinösen Niederschlages fällt; auch saures Wismuthnitrat soll sich zu diesem Zweck eignen, indem dasselbe in einer Hämateinlösung zunächst eine Trübung hervorruft, welche sich jedoch im Überschuss jenes Salzes löst und erst nach langer Zeit sich wieder bildet, Kastanienbaumextract trübt sich dagegen dauernd und lässt nach etwa 10 Minuten einen deutlichen Niederschlag erkennen.

Bericht über die Papierindustrie. Nach Urbain und Schlumberger betrug im Jahre 1896 die Papierproduction in der ganzen Welt 1,5 Millionen Tonnen, von welchen mehr als die Hälfte für den Druck von Büchern und Zeitungen verwendet wurde, und zwar verbrauchte nach der neuesten Statistik England pro Jahr und Kopf seiner Einwohner 6,5 k, Amerika 5,7 k, Deutschland 4,4 k, Frankreich 4,2 k an Papier. Diese Zahlen veranschaulichen die Bedeutung jener Industrie, sie mussten aber schon in früheren Jahren angesichts des Mangels an Lumpen den Fabrikanten veranlassen, sich nach einem anderen Ausgangsmaterial umzusehen, um den sich steigernden Ansprüchen gerecht werden zu können. Schon seit Jahren hatten die Papiermüller ihr Augenmerk auf gewisse krautartige, spinnbare Pflanzen gerichtet, aber erst nach langer Arbeit der Chemiker wurde die grosse Frage der Entfaserung und Bleichung gelöst. Während man z. B. in Frankreich, Belgien, Italien das Stroh des Roggens, des indischen Hanfes u. s. w. verwendete, welche Stoffe noch heute ein vortreffliches Material für die Fabrikation widerstandsfähigen Packpapiers liefern, beutete man in England das spanische Pfriemenkraut und den türkischen Flachs aus. Im Verlauf dieser Zeit gelang es nun Wölter, auf

mechanischem Wege gewisse weiche Hölzer in Pülpe überzuführen, durch welches Verfahren er einen neuen Zweig in der Papierindustrie, den des gemahlten Holzes, schuf, welches sehr bald in grossen Mengen zur Bereitung geringerer Papiersorten Absatz fand. Dergestalt war die Lage der Fabrikation, als auf dem Papiermarkt ein auf chemischem Wege entfasertes Holz, die Holzcellulose oder Lignose erschien und nach den Angaben von Berzelius, Liebig u. s. w. im Grossen dargestellt werden konnte. Die hohen Preise des Strohs, seine geringe Ausbeute an Papier, in Hinsicht auf die durch die Behandlung erwachsenden Kosten u. a. m. lieferten günstige Bedingungen für die Einführung jenes neuen Productes; es fand überall in Europa, ausgenommen in England, welches öconomische Rücksichten zur Beibehaltung des alten Materials zwangen, Eingang. Sein Erfolg wurde noch mehr infolge der von Mitscherlich entdeckten Ausnutzung der Sulfide zur Darstellung von Lignose aus Holz befestigt; sofort entstanden Fabriken in Schweden, Norwegen, Österreich, Deutschland, und es producirte Frankreich im Verein mit England während dieses Jahres mehr als 400 000 t jener Cellulose aus Schweden und Norwegen entstammendem Holze.

Der Holzteig wird nun in drei Formen, als chemischer, brauner Teig und gemahlenes Holz zur Papierbereitung verwendet, und zwar liefern die beiden ersteren, mit mehr oder weniger Lumpen gemischt, ein ausgezeichnetes Papier unter der Voraussetzung einer sachgemässen Behandlung. Diese findet nun keineswegs immer statt, und die Folge davon ist, dass das erhaltene Papier sich mit der Zeit verschlechtert, hart und spröde wird und dass, sobald nämlich der Teig noch Säurereste einschliesst, der Buchdruck unter diesem Uebelstand sehr zu leiden hat, indem ein derartiges Papier bald zu riechen anfängt, oder an gewissen Stellen sich mit einer unangenehmen Anblick bietenden Hülle umgibt. Das gemahlene Holz ist nur als Lückenbüsser zu verwenden, indem alle aus, auf mechanischem Wege, entfasertem Holze dargestellten Papiere am Licht und an der Luft gelb werden, und zwar um so schneller, je grösser die Menge des vorhandenen Holzmehles ist. Dieser Missstand rührt von einer Oxydation der den Cellulosefäserchen anhaftenden organischen Substanzen her, welche bei dem Holzteig eines chemisch verarbeiteten Holzes durch Waschen entfernt sind.

Hinsichtlich der aus guten Lumpen hergestellten Papiere — die schlechten Lumpen liefern ein Papier von ungefähr derjenigen

Beschaffenheit, wie das aus türkischem Flachs hergestellte aufweist — so fabriciren jene noch viele, in der ganzen Welt in gutem Ruf stehende Fabriken Frankreichs, indessen geht dieser Zweig der Papierindustrie infolge der grossen Concurrenz stetig zurück.

Die Arbeiten des Chemikers sind von grossen Erfolgen begleitet gewesen: das Bleichen, Planiren des Papiers, Färben des Teiges, Fabrikation des pflanzlichen Pergaments, alle diese Fortschritte sind ihnen zu verdanken, aber die Zukunft stellt noch weitere Forderungen an ihr Können.

Der sich stets steigernde Verbrauch an Papier wird bald eine Ergänzung des Ausgangsmaterials fordern, und, da das Holz anfängt seltener aufzutreten, gelangt die Ausnutzung der Pflanzen wieder in den Vordergrund; die Aufgabe des Chemikers besteht darin, jenen eine mit wenig Kosten verbundene, zweckdienliche Behandlung an dem Orte, an welchem sie wachsen, zu Theil werden zu lassen, da die getrockneten, versandten Pflanzen unter den besten Bedingungen nicht mehr als 50 Proc. ihres Gewichts an Papier erzeugen und die Transportkosten den pecuniären Ertrag noch mehr verringern.

Auf folgende zwei grosse Übelstände in der Papierindustrie macht noch Redner schliesslich aufmerksam. Es fügen nämlich manche Fabrikanten den Holzteigen, um ihren Papieren eine reinere Weisse zu geben oder um ihr Gewicht zu vermehren, mineralische Substanz — charge genannt — hinzu, wie z. B. schwefelsauren Baryt, Gyps, Zinkcarbonat u. a. m. Während nun der eine Theil dieser Verbindungen durch das Waschen während der Fabrikation ausgezogen wird, bleibt der andere in den Fasern der Cellulose haften und wird mit der Zeit die Ursache zur Zerstörung des Papiers. — Fernerhin ist seit drei Jahren in Amerika für den Druck illustrirter Werke ein behufs Erzeugung starken Glanzes mit einem leichten mineralischen Anstrich versehenes Papier in Gebrauch; sein äusserer Anblick ist tadellos, aber leider ist seine Haltbarkeit eine stark begrenzte, und wäre hier in den Planungsverfahren dem Chemiker ebenfalls noch ein weites Arbeitsfeld eröffnet. [Schluss folgt.]

Tl.

Organische Verbindungen.

Essigbakterien. Nach W. Henneberg (C. Bakt. 1897, 223) sind Bact. aceti, Bact. Kützingianum und Bact. acetosum gute Essig-

bilder. Bez. B. Pasteurianum und B. Kützingianum ergibt sich Folgendes. Äthyl- und Propylalkohol werden von beiden Bakterienarten in Essigsäure, bez. in Propionsäure übergeführt; aber auch normaler Butylalkohol und Isobutylalkohol vermögen durch diese Bakterien oxydirt zu werden, letzterer namentlich dann, wenn günstige Ernährungsbedingungen für die Entwicklung der Essigbakterien vorliegen. Methyl- und Isopropylalkohol werden durch diese Bakterien nicht angegriffen, auch auf Amylalkohol ist B. Pasteurianum ohne Einwirkung; bei B. Kützingianum erscheint dies vorläufig noch ungewiss. Äthylenglykol wird zu Glykolsäure oxydirt; letztere wirkt entwicklungshemmend auf die Bakterien. Dem Glycerin gegenüber zeigen beide Bakterien im Vergleich zu B. aceti Brown nur eine sehr geringe Oxydationskraft. Mannit wird durch B. Pasteurianum gar nicht, durch B. Kützingianum im Gegensatz zu B. aceti Hansen und B. aceti Brown nur mit sehr geringer Energie in Lävulose verwandelt. Sorbit wird nur durch B. xylium in Sorbose übergeführt. Auf Dulcitol hat keines der hier in Betracht kommenden Bakterien eine Einwirkung.

Glykose wird zu Glukonsäure oxydirt; B. Kützingianum scheint auch gegenüber Glykose eine grössere Oxydationskraft zu besitzen. Beide Bakterienarten werden durch die entstehende Säure in ihrer Wirksamkeit gehindert. Auf Lävulose und Maltose sind B. Pasteurianum und B. Kützingianum ohne Einwirkung. Essigsäure wird mit Leichtigkeit durch beide Bakterienarten zu Kohlensäure und Wasser verbrannt; Propionsäure und Buttersäure scheinen daher nicht angegriffen zu werden.

Zur directen Darstellung von Morpholinen aus Dioxäthylaminen (basischen δ -Glycolen) erhitzt man nach L. Knorr (D.R.P. No. 95 854) die Dioxäthylamine mit geeigneten Condensationsmitteln, am besten mit mässig verdünnter Schwefelsäure. Als Beispiel sei die Gewinnung des Morpholins aus dem Dioxäthylamin beschrieben: Eine Lösung des Dioxäthylamins in der 10- bis 20-fachen Menge 70 proc. Schwefelsäure wird einige Stunden auf etwa 160° erhitzt (bei 100° findet die Morpholinbildung noch nicht oder nur spurenweise statt). Die Reaktionsmasse wird mit Alkali übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Das Morpholin geht mit den Wasserdämpfen rasch und vollständig über. Durch Eindampfen des mit Salzsäure neutralisirten Destillates erhält man das Morpholinhydrat als weisse Krystallmasse. Aus diesem Salz lässt sich das Morpholin nach