

welche einen maassgebenden Schluss auf die Reinheit des Colophons gestatten.

Was die Angabe über das auf kaltem Wege nur unvollkommen verseifbare Harzöl betrifft, so kann ich hierin Fahrion nur beistimmen. Auch ich habe für Harzöl nur sehr niedrige Zahlen bei der kalten Verseifung erhalten und glaube, dass auch hier ein Gehalt an Mineralöl schuld daran ist.

Was weiterhin die kalte Verseifung betrifft, so werde ich in den demnächst erscheinenden Helfenberger Annalen 1897 S. 127 bis 133 in der Studie „Über kalte Verseifung von Fetten und Ölen“ zeigen, dass die kalte Verseifungsmethode von Henriques wohl brauchbare Werthe liefert; wenn ich auch nicht überall die ganz genaue Übereinstimmung constatiren konnte, wie es bei Henriques der Fall war, so habe ich doch im Gegensatz zu Fahrion bei Leberthran eine fast vollkommene Übereinstimmung erhalten. Ich füge noch hinzu, dass zu der kalten Verseifung niedrig siedendes Benzin und eine alkoholische Kalilauge verwandt wurden, welch letztere 96 Proc. Alkohol enthielt.

Falls sich die „fractionirte Verseifung“, wie ich sie bei den Harzen, speciell den Gummiharzen, durchgeführt habe, auch für die Fette in ähnlicher oder in derselben von mir angegebenen Weise als brauchbar erweisen sollte, so wäre das mit um so grösserer Freude zu begrüßen, als sich ja bisher die Untersuchungsmethoden der Fette, selbstredend in den entsprechenden Formen und in einer dem Individuell jeden Harzes angemessenen Weise, auch für die Harzkörper als gut brauchbar bewährt haben; umgekehrt würde eine Übertragung einer Harzmethode auf die Fettkörper nur zu weiteren Beziehungen zwischen diesen interessanten Körpern führen.

Endlich möchte ich noch zur Orientirung auf die allgemeinen Leitsätze und auf das Resumé hinweisen, wie es sich als Zusammenfassung und als Kennzeichnung des augenblicklichen Standes der Harzanalyse auf Grund der hiesigen langjährigen Studien ergeben hat und wie ich es in den demnächst erscheinenden Helfenberger Annalen 1897, S. 105 bis 111 genauestens festgelegt habe.

Nachdem gerade in der Neuzeit die Harzanalyse — auch durch die Arbeiten des hiesigen Laboratoriums — eine ausgedehnte Bearbeitung erfahren hat, habe ich es für nöthig erachtet, die völlige Negirung der einschlägigen Litteratur zu kennzeichnen und zu verhüten, dass gewisse irrthümliche Angaben ohne Widerspruch in die Litteratur übergehen.

Abwässer der Ammoniaksodafabriken.

Von

Konrad W. Jurisch.

Die Äusserungen des Herrn H. Schreib auf S. 274 und 275 d. Z. können mich nicht veranlassen, meine früheren Angaben abzuändern. Die von mir angeführten Zahlen sind durchweg der Praxis entnommen; sie wurden in den betreffenden Fabriken ihrer Zeit für richtig gehalten. Eine nachträgliche Correctur auf dem Papier ist eine missliche Sache, die ich gern Herrn Schreib überlasse; ich selbst halte mich dazu nicht für berechtigt.

Ich glaube auch, dass es für den Leser interessanter ist, zu erfahren, was in den Fabriken für richtig galt, als Zahlen zu sehen, die auf dem Papier willkürlich zurechtgestutzt sind.

Berlin, 22. März 1898.

Unorganische Stoffe.

Über die Bestimmung der Phosphorsäure. Die Arbeit H. Lasne's (Rev. fals. 1898, 19) beschäftigt sich mit der Feststellung der Bedingungen, welche bei der Fällung der Phosphorsäure mittels Magnesia-mixtur nothwendig sind, um einen genau der Formel entsprechend zusammengesetzten Niederschlag zu erhalten. Das schnelle Fällen liefert fast immer zu hohe Resultate in Folge einer theilweisen Bildung von Trimagnesiumphosphat, welches sich erst nach etwa 16 Stunden in Ammoniummagnesiumphosphat umwandelt. Um dieser Umsetzung einen schnelleren Verlauf zu geben, schlägt Verfasser einen Zusatz von 10 g Citronensäure auf 150 cc der Fällungslösung vor.

Weiterhin enthält die Arbeit einige Bemerkungen über die Bestimmung der Magnesia, nach welchen beim Niederschlagen derselben ein Überschuss an Phosphorsäure die Entstehung eines an Magnesia ärmeren Phosphats als diejenige des gewöhnlichen Doppelphosphats hervorruft und ferner alle Magnesiaanalysen mit einem gewissen Fehler behaftet sind. TL.

Über die Bestimmung der Schwefelsäure. Nach F. Marboutin (Rev. fals. 1898, 14) wird die zu untersuchende Säure in salzsaurer Lösung mit einem bekannten, überschüssigen Volumen einer titrirten Chlorbaryumlösung gefällt, das Gemisch mit Ammoniak neutralisirt und das unzersetzt gebliebene Chlorbaryum mit einem Überschuss titrirter Kaliumchromatlösung bestimmt. Nach dem Zurücktitriren desselben in einem

aliquoten Theile der filtrirten Flüssigkeit mittels gleichfalls überschüssig zugesetzter arseniger Säurelösung von bekanntem Gehalt stellt man die der Reaction entgangene Menge der arsenigen Säure auf jodometrischem Wege fest. *Th.*

Über die Titration schwefelsäurehaltiger Flüssigkeiten. F. Marboutin's und A. Pecoul's (Rev. fals. 1898, 21) Prüfung der Weinig'schen Methode, welche darin besteht, ein bestimmtes Volum der zu untersuchenden Flüssigkeit mit Ammoniak zu neutralisiren und das bei 65 bis 80° getrocknete Ammoniumsulfat zu wägen, hat ergeben, dass das Trocknen dieses Salzes bei einer höheren, etwa bis zu 110° reichenden Temperatur zu hohe Resultate hervorruft, da sich durch Dissociation freie Schwefelsäure, welche Wasser anzieht, bildet, während das bei 120° getrocknete Ammoniumsulfat wiederum normale oder zuweilen auch zu niedrige Zahlen liefert. *Th.*

Titration von Natriumthiosulfat mit Jodsäure. C. F. Walker's Untersuchung (Z. anorg. 16, 99) wurde zur Feststellung der Natur und der Grenzen der zwischen Jodsäure und Thioschwefelsäure herrschenden Reaction sowie ihrer Genauigkeit hinsichtlich ihrer Benutzung als titrimetrische Methode unternommen und lässt als Endergebniss hervorgehen, dass diese Reaction so unbestimmt ist und in ihrer Vollständigkeit so von Zeit, Concentrationsgrad der Flüssigkeiten und Masse abhängt, dass von ihrer Verwendung zu angedeutetem Zweck durchaus abzurathen ist. *Th.*

Absorptionsapparat von Hirzel (D.R.P. No. 96228) besteht aus einem Gefäss *A*, (Fig. 97 u. 98), durch welches in langsamer Bewegung die Gase oben durch den Rohrstutzen *a* ein- und unten durch den Rohrstutzen *a'* austreten. Beispielsweise sind in dem Gefäss 6 Düsensysteme à 4 Düsen *D* angenommen, deren Düsenenden *d* bei jedem System abwechselnd eine andere Tangentialendrichtung haben, so dass die durchströmenden Gase durch jedes System abwechselnd in eine entgegengesetzt rotirende Bewegung versetzt werden. Bei der abgebildeten Construction ist angenommen, dass die Flüssigkeitszuleitungsrohre *B* und *C* mittels Kreuz- und Winkelstücken *b* *b'* bez. *c* mit den Düsenrohren *D* verbunden sind.

Die Richtung der Düsenenden *d* ist derart, dass der zerstäubte Strahl einer jeden Düse seitwärts in den Strahl der nächst-

liegenden Düse rechts oder links, ihn am geeignetsten senkrecht schneidend, einströmt und ihn von seiner radialen Richtung ablenkt. Dadurch entsteht eine Bewegung der zerstäubten Flüssigkeit im Sinne einer Rota-

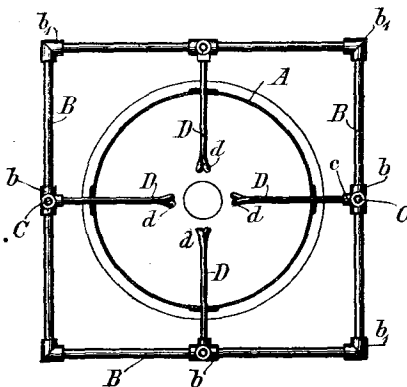
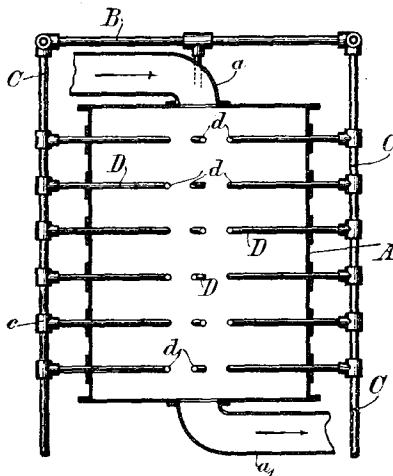


Fig. 97 und 98.

tion. Da die Düsenendenrichtung bei jedem nachfolgenden System entgegengesetzt ist, wird die Rotation bei jedem Düsensystem umgekehrt und dadurch eine ungemein innige Mischung von Gasen und Flüssigkeiten erzielt.

Zur Gewinnung von Ammoniumnitrat werden nach R. N. Lennox (D.R.P. No. 96689) die trocknen Salze mit einander gemischt, also 17 Th. Natriumnitrat mit 13 Th. Ammoniumsulfat. Ein kleiner Überschuss des einen oder des anderen der beiden Stoffe über diese Mengen ist vortheilhaft, weil dadurch die Dissociation der Ammoniaksalze vermindert wird. Das Salzgemisch wird in eine geschlossene Retorte gebracht, deren Inneres mit einem Sauggebläse in Verbindung steht, so dass in der Retorte und auch in dem Condensator, dem Scrubber und den Verbindungsrohren, ein Vacuum von passender Stärke entsteht. Die

Retorte wird dann so stark erhitzt, dass dass ich bildende Ammoniumnitrat überdestillirt. Das Ammoniumnitrat wird in einem Condensator niedergeschlagen, welcher in einen Scrubber führt, mit welchem der Exhaustor verbunden ist. Bei Ausführung des Verfahrens ist Sorge zu tragen, dass der Retorteninhalt nicht über 230° erhitzt werde und ferner auch der obere Theil der Retorte, welcher mit dem gasförmigen Ammoniumnitrat und den Producten seiner Dissociation und halben Zersetzung angefüllt ist, nicht überhitzt werde. Bei ungefähr 200° destillirt das Ammoniumnitrat über und lässt das nicht flüchtige Natriumsulfat in der Retorte zurück. Der Condensator besteht aus Röhren von Thon oder einem anderen von den Producten nicht angreifbaren Stoffe. Die Retorte kann aus Eisen oder einem anderen von dem Retorteninhalt nicht angreifbaren und das Product nicht schädigenden Stoffe hergestellt sein. Das Vacuum macht man so stark, als man es in der Praxis halten kann; es kann sehr hoch getrieben werden, ohne dass das Ammoniumnitrat wesentlich zerstört wird. Das während des Processes entstehende Stickoxyd kann am Auspuff des Exhaustors aufgefangen und in den flüssigen Zustand übergeführt werden.

Der Scrubber ist mit einer starken Lösung von Ammoniumnitrat oder einer anderen Flüssigkeit gefüllt, welche im Stande ist, aus der Dissociation des Ammoniumnitrats etwa entstehende Salpetersäure und Ammoniak zu absorbiren, so dass weder Salpetersäuredämpfe noch Ammoniakdämpfe nach dem Exhaustor gelangen können. Um das feste Ammoniumnitrat aus dem Condensator zu entfernen und ein Verstopfen der Röhren desselben zu verhindern, kann man während der Condensation einen Dampfstrom durch den Condensator leiten.

Das Ammoniumnitrat kann durch wiederholte Destillation und unter den oben erwähnten Bedingungen bezüglich der Temperatur u. s. w. vollständig gereinigt werden.

Zur Herstellung von rauchlosem Pulver werden nach F. A. Halsey und W. Ch. Savay (D.R.P. No. 96 568)

Ammoniumpikrat	68 Th.
Kaliumbichromat	26
Kalium- oder Natriumpermanganat oder Kaliumhyperwolframat	7

gemischt. Diese Mischungsverhältnisse eignen sich zu Kanonenpulver; bei der Herstellung von Schiesspulver für Flinten und dgl. verwendet man eine grössere Menge Ammoniumpikrat und vermindert die anderen Be-

standtheile entsprechend. Auch wurde herausgefunden, dass sich durch den Zusatz von Strontiumnitrat oder Baryumnitrat eine Erhöhung der Leistungsfähigkeit erreichen lässt; in diesem Falle verwendet man 23 Proc. Strontiumnitrat, 50 Proc. Ammoniumpikrat, 20 Proc. Kaliumbichromat und 7 Proc. Kalium- oder Natriumpermanganat oder Hyperwolframat.

Bei der Herstellung dieses Pulvers mahlt man zunächst das Ammoniumpikrat und Strontiumnitrat, sofern letzteres verwendet wird, zu einem feinen Pulver. Die erwähnten Procentsätze von Kaliumbichromat und Kalium- oder Natriumpermanganat werden dann jeder für sich in kochendem Wasser aufgelöst, das im Wasser aufgelöste Kaliumbichromat wird dann mit dem Ammoniumpikrat gemischt, so dass ein Teig entsteht; hierauf wird die Lösung von Kaliumpermanganat hinzugesetzt, und zwar muss dieser Zusatz langsam geschehen, um ein zu rasches Aufbrausen zu vermeiden. Wenn man Strontiumnitrat verwendet, so mischt man es mit der Masse zusammen, die sorgfältig durchgearbeitet wird und einen steifen Teig bildet; dieser Teig wird bei niedriger Temperatur getrocknet und in bekannter Weise und unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln zu geeigneter Pulverform gemahlen.

Der Zusatz der Nitrate der alkalischen Erden (Baryum- oder Strontiumnitrat) bezweckt nicht nur eine weitere Herabminderung des Anfangsdruckes und Steigerung des Enddruckes, sondern er verleiht den Pulverkörnern eine besondere Härte. Das Pulver aus Ammoniumpikrat und Kaliumbichromat lässt sich überhaupt nicht körnen, sondern zerfällt zu Staub, weswegen es namentlich als Kanonenpulver ungeeignet ist. Setzt man aber Kaliumpermanganat in Verbindung mit Baryum- oder Strontiumnitrat zu, so kann man nicht nur das Pulver leicht körnen, sondern diese Körner erhalten eine solche Härte, dass sie sich nicht leicht zu Staub zerdrücken lassen.

Ammoniaksalpeter - Sicherheits-sprengstoff. Nach O. Frank (D.R.P. No. 96797) hat sich bei den Ammoniaksalpeter-Sprengstoffen herausgestellt, dass die Wetter- und Kohlenstaubsicherheit dieser Sprengstoffe mit der procentualen Abnahme des Kohlenstoffbestandtheils von der theoretisch berechneten Menge zunimmt. Mit dem Rückgange des Kohlenstoffs lässt aber die Übertragung der Explosion von Patrone zu Patrone wie auch die Sprengkraft derart nach, dass diese Sprengstoffe ihre Verwerthbarkeit für die Praxis vollständig verlieren.

Setzt man solchen Sprengstoffen dagegen bis zu 10 Proc. übermangansaure Salze zu, so erreicht man nicht nur wieder dieselbe Kraft und Übertragungsfähigkeit derjenigen Sprengstoffe, welche mit der theoretischen Menge Kohlenstoff verarbeitet waren, sondern vor allem eine ungeahnte Erhöhung der Schlagwettersicherheit solcher Sprengstoffe.

Stellt man z. B. zwei Sprengstoffe her, welche aus

- 89,0 Th. Ammoniaksalpeter,
- 7,0 Binitrobenzol und
- 4,0 übermangansaurem bez. chromsaurem Kali

bestehen, so ergeben sich folgende Verhältnisse. Während dieser mit Permanganat hergestellte Sprengstoff mit Sprengzündhütchen No. 1 bei Anwendung von Patronen mit geringem Durchmesser zur übertragungsfähigen Explosion gebracht werden kann, tritt diese Eigenschaft bei dem mit Chromat verarbeiteten Sprengstoff erst mit Hütchen No. 6 ein. Die Ausbauchung im grossen Bleicylinder ergiebt für den Permanganat-Sprengstoff 450 cc, für den Chromat-Sprengstoff dagegen nur 380 cc.

Noch deutlicher treten die Vortheile der Permanganat-Sprengstoffe den Chromat-Sprengstoffen gegenüber bei Prüfung der Wettersicherheit derselben in Erscheinung. Wie durch Versuche festgestellt werden konnte, zünden derartige Chromat-Sprengstoffe schon bei Anwendung von 437 g ein 7proc. Wettergemenge mit Kohlenstaub, während der gleiche Permanganat-Sprengstoff mit 600 g überhaupt keine Wetterzündung hervorruft.

Organische Verbindungen.

Darstellung von pharmaceutischen Präparaten; F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel, engl. Pat. 29 446 vom 30. October 1897. Infolge ihres Jodgehaltes wirksame, geruch- und geschmacklose Präparate von röthlichem bis lichtbraunem Aussehen werden durch Extraction gewisser Organe, wie Milz, Samendrüse, Eierstöcke, Hoden u. dgl. mit sehr verdünnter Kochsalzlösung 7:1000 erhalten; durch Behandeln der durch Filtration gewonnenen Auszüge mit 10 proc. Tanninlösung bei Wasserbadtemperatur tritt Coagulation ein. Der Niederschlag wird auf dem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und bei mässiger Temperatur getrocknet.

Darstellung von Hexamethylentetramin, dessen Chloral- Bromal- und

Ch. 98.

Butylchloralderivaten; L. Lederer, München, engl. Pat. No. 17 693 vom 30. October 1897. Formaldehyd und Ammoniaklösung im Wasserbade erhitzt, gibt wenig Ausbeute an Hexamethylentetramin, ebenso beobachtete Wohl (Ber. deutsch. 19, 1842) starke Zersetzung beim Destilliren einer wässrigen Hexamethylentetraminlösung unter vermindertem Druck. Im Gegensatz zu Wohl hat Lederer theoretische Ausbeute an Hexamethylentetramin erhalten, wenn die wässrige Lösung desselben im luftverdünnten Raum (etwa 500 mm) eingedampft wird. Wird die wässrige Lösung des Hexamethylentetramins mit Chloralhydrat u. dgl. im luftverdünnten Raume eingedampft, so entstehen Chloral- u. dgl. Derivate des Hexamethylentetramins, meist krystallinische Pulver. Die Ammoniaklösung kann durch kohlen-saures Ammoniak ersetzt werden. t.

Künstliche Veilchenessenz; Franz Fritzsche & Co., Hamburg-Ulenhorst, engl. Pat. No. 26 350 vom 9. October 1897. Eine vom Jonon (Pat. No. 8736 und 17 539) verschiedene, im Gegensatz zu diesem optisch active Veilchenessenz wird erhalten, wenn Aceton mit Citronenöl in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von reinem Calciumchlorid und einer geringen Menge wässriger Kobaltnitratlösung 6 bis 18 Stunden am Rückflusskühler gekocht wird. Nach Abtreibung des überschüssigen Acetons und Alkohols verbleibt ein Rohproduct, welches mit saurer Natriumsulfatlösung etwa 8 Tage erhitzt und schliesslich einer geeigneten fractionirten Destillation unterworfen wird, wobei zunächst unangenehm riechende Producte übergehen, bis schliesslich bei 142 bis 150° unter 12 mm Druck die Veilchenessenz destillirt.

Gewinnung von Formaldehyd; Soc. chim. des Usines du Rhône, vorm. Giliard P. Monnet u. Cartier, Lyon; engl. Pat. No. 27 656 vom 9. October 1897. Die Erfindung betrifft die Darstellung gasförmigen Formaldehyds aus Trioxymethylen oder anderen festen Polymerisationsproducten des Formaldehyds in Gegenwart eines neutralen Salzes wie Chlorcalcium bez. Chlornatrium. Das Gemisch von Trioxymethylen und einem neutralen Salz wird mit wenig Wasser im Autoclaven auf 130 bis 135° erhitzt, wobei fast vollständige Dissociation des Trioxymethylen zu Formaldehyd eintritt. t.

Herstellung eines Vinyl-diacetonalkamins und sich davon ableitender An-aesthetica. Nach Chem. Fabr. vorm. E.

Schering, Berlin, engl. Pat. No. 20 697 vom 24. Juli 1897 lässt sich das von Fischer (Ber. deutsch. 17, 1794) beschriebene, durch Reduction des Vinyldiacetonamin erhaltene Vinyldiacetonalkamin vom Schmelzp. 123° in Form seines Hydrochlorats mittels absoluten Alkohols in 2 Körper zerlegen: ungelöst bleibt ein Vinyldiacetonalkamin vom Schmelzp. 138° , in Lösung befindet sich ein solches vom Schmelzp. 161 bis 162° . Durch Einführung sogenannter anästhesiophorer Gruppen (wie Acetyl-Benzoyl-Benzylgruppe) in den bei 138° schmelzenden Körper oder dessen Alkylderivate entstehen neue Basen, welche sich sowohl mit organischen als anorganischen Säuren zu zum Theil leicht löslichen Salzen verbinden. Diese Basen sowie deren Salze erweisen sich als kräftig wirkende Anaesthetica. Das Mandelsäurederivat des Vinyldiacetonalkamins (Schm. 138°) ist bereits als „Euphtalmin“ im Handel und berufen, an Stelle des bisher benutzten Atropins zu treten.

Farbstoffe.

Verfahren zur Darstellung saurer Farbstoffe. W. Prud'homme. (Franz. Pat. 268 686.) Der basische Farbstoff Fuchsin wird durch Behandlung mit Formaldehyd und Natriumbisulfit unter Veränderung der rothen Farbe nach Violett in einen sauren Farbstoff übergeführt. Das neue Product lässt sich nicht durch Alkalien fällen, wohl aber wird es durch diese vollständig entfärbt; Säuren stellen die ursprüngliche Farbe wieder her. Tannirte Baumwolle wird von diesem Farbstoffe nicht gefärbt, auch Wolle nicht im neutralen Bade. Dagegen färbt er im sauren Bade Wolle intensiv an. In gleicher Weise lassen sich auch andere basische Farbstoffe wie Safranin, Phosphine, Acridine, Lauth's Violett u. s. w., in sauerfärbende Farbstoffe überführen.

Darstellung neuer Baumwollfarbstoffe. A. G. Green und A. R. Wahl. (Clayton Aniline Comp.) Manchester. (Engl. Pat. 12 922; 1896.) Neue directziehende, licht-, chlor-, alkali- und säureechte Baumwollfarbstoffe vom Charakter der Micadofarben werden nach diesem Patente hergestellt, wenn an Stelle der Nitrotoluolsulfosäure ein Gemenge dieser Säure mit Dehydrothiotoluidin, bez. Homologen desselben, der Einwirkung von Natronlauge unterworfen werden. Wie die aus Nitrotoluolsulfosäure erhaltenen Farbstoffe Curcumin S, Directgelb und Sonnen-gelb durch alkalische Reduction in neue Farbstoffe wie Micadogelb, Micadoorange,

Micadobraun übergehen, so vermögen auch die aus Nitrotoluolsulfosäure und Dehydrothiotoluidin erhaltenen Condensationsproducte vermittle alkalischer Reduktionsmittel neue klare orangefarbene Farbstoffe zu liefern.

Gemischter Schwefelfarbstoff. H. R. Vidal. Paris. (Amerik. Pat. 594 106.) Werden nach vorliegendem Patente gleiche Theile Paraphenyldiamin und Hydrochinon in Gegenwart von Schwefel erhitzt, so resultiren im Wesentlichen 2 Farbstoffe, von denen der eine sich in Säuren löst und auf der animalischen Faser ein intensives Schwarz erzeugt, während der andere sich in Alkalien löst und die vegetabilische Faser stumpfblau färbt.

Schwefelfarbstoff. H. R. Vidal. Paris. (Amerik. Pat. 594 105.) Bei der Einwirkung von Schwefel, oder Schwefel und Ammoniak für sich oder zusammen mit Alkalisulfiden auf gewisse Metaderivate der Benzolreihe entstehen schwarze bis braunschwarze direct färbende Farbstoffe. So liefert z. B. Resorcin in der bei Gegenwart von Ammoniak ausgeführten Schwefelschmelze bei 260° einen braunen Farbstoff, Metaamidophenol und Metaphenyldiamin mit Schwefel allein auf 260° erhitzt, einen schwarzen Farbstoff u. s. w. Diese Farbstoffe werden zweckmässig unter Zusatz von Alkalisulfid ausgefärbt.

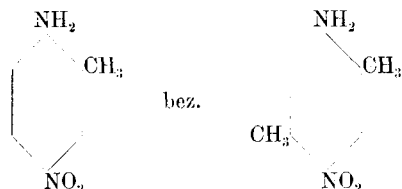
Verfahren zur Darstellung rother Farbstoffe mit Hilfe der benzylirten m-Amidophenole. Badische Anilin- und Sodafabrik (Franz. Pat. 269 821.) Durch Condensation von Benzaldehyd mit Äthylbenzyl-m-amidophenol wird eine Leukoverbindung erhalten, die durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 130° in ein Pyroninderivat umgewandelt wird und nach der Oxydation mit Eisenchlorid einen Farbstoff darstellt, der Wolle und Seide in blauröthen, säure- und alkaliechten Tönen anfärbt. Ausser Benzaldehyd selbst kann auch Benzaldehyd-m-sulfosäure und 2.5-Dichlorbenzaldehyd mit Äthylbenzyl-m-amidophenol condensirt werden.

Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe mit Hilfe der Dinitroanthrachinone. Badische Anilin- und Sodafabrik. (Franz. Pat. No. 269 849.) Durch Erhitzen von 1.4-Dinitroanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure, Borsäure und Schwefel wird ein in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht löslicher Farbstoff

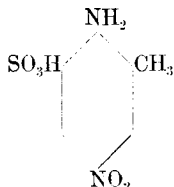
erhalten, der mit Chrom gebeizte Wolle blau färbt. *t.*

Darstellung von p-Dinitrodibenzyl-disulfosäure und Stilbenfarbstoffen. J. R. Geigy & Co. (Franz. Pat. No. 269 466). Bei der Einwirkung von Natriumhypochlorid und Natronlauge auf p-Nitrotoluolsulfosäure bei 60 bis 80° entsteht p-Dinitrodibenzyl-disulfosäure, die durch conc. Alkalien bei 70° in einen Baumwolle gelb färbenden Farbstoff umgewandelt wird. Aus diesem Farbstoff sowohl, als auch aus p-Dinitrodibenzyl-disulfosäure direct entstehen durch Einwirkung alkalischer Reduktionsmittel orangefarbene Farbstoffe. Diese Producte condensiren sich leicht mit Diaminen, Amidophenolen, Thiobenzeylsulfosäuren und einfachen Aminen, wie Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, Naphtylamin, Thioanilin u. dgl. Ähnliche Farbstoffe lassen sich durch Oxydation der Reactionsproducte von p-Nitrotoluolsulfosäure und Diaminen u. dgl. erhalten. *t.*

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Farbstoffe. Gassmann und Ruch. (Franz. Pat. No. 271 157.) Beizenfärbende, gelbe, rothe und braune Azofarbstoffe werden durch Combination der Diazoverbindungen von Nitrotoluidin und Nitroxylidin



mit Salicylsäure, α -Oxynaphtoësäure, β -Naphthoësäure vom Schmp. 216°, Resorcyllsäure, Cresotinsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure und 1.2-Dioxynaphtalin erhalten. Verwendet man an Stelle des Nitrotoluidins die Nitrotoluidinsulfosäure



so erhält man ähnliche Farbstoffe. *t.*

Verfahren zur Darstellung alkaliechter Triphenylmethanfarbstoffe. Compagnie Parisienne de couleurs d'Aniline (Franz. Pat. No. 268 558.) Grüne bis blaue Triphenylmethanfarbstoffe werden durch Condensation von Tetramethyl-

diamidobenzhydrol mit 1.3-Alkyloxybenzolsulfosäure oder 1.3-Alkyloxynaphtalinmono- und -disulfosäure, und Oxydation der erhaltenen Leukobasen gewonnen. Enthält die letztere nur eine Sulfogruppe, so muss sie zur Erzeugung löslicher Farbstoffe entweder vor oder auch nach der Oxydation sulfirt werden. *t.*

Blaugrüner Farbstoff. J. Schmidt und H. Weil. Basel. (Gesellschaft für chemische Industrie.) (Amerik. Pat. No. 583 267.) Die Erfindung betrifft die Darstellung blaugrüner alkaliechter, patentblau-ähnlicher Farbstoffe der Triphenylmethanreihe durch Condensation von Benzaldehydisulfosäure ($\text{CHO} \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{SO}_3\text{H} = 1.2.4$ und $1.2.5$) mit unsulfrten Benzylanilinderivaten, wie Benzyläthylanilin, Dibenzylanilin, Monobenzylorthotoluidin u. dgl. und Oxydation der so erhaltenen Leukosulfosäuren. Die seither in der Technik noch nicht benutzten Benzaldehydsulfosäuren werden gewonnen, indem einerseits Dichlorbenzaldehyd ($\text{CHO} \cdot \text{Cl} \cdot \text{Cl} = 1.2.4$) mit Bisulfitlösung und Natronlauge unter Druck erhitzt wird, andererseits o-Chlorbenzaldehyd ($\text{CHO} \cdot \text{Cl} = 1:2$) mit Oleum bei 10° nicht übersteigender Temperatur zur Orthochlorbenzaldehydsulfosäure 1.2.5 sulfirt und dann Cl mittels Bisulfit gegen SO_3H ausgetauscht wird. *t.*

Amidoazofarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 96 496).

Patentanspruch: Neuerung im Verfahren zur Darstellung der in der Patentschrift No. 91 283 beschriebenen rothen bis rothvioletten alkaliechten Säureazofarbstoffe aus Amidonaphtolsulfosäure G, darin bestehend, dass man die aus diazotirtem p-Amidoacetanilid, Monoacetyl-p-toluyldiamin, Monoacetyl-p-xylyldiamin, $\alpha_1 \alpha_2$ -Amidoacetnaphthalid einerseits und Amidonaphtolsulfosäure G andererseits in saurer Lösung erhaltenen Acetyl-amidoazofarbstoffe durch Erhitzen mit Lösungen von Ätzhalkalien, verdünnten Säuren oder mit Wasser allein, mit oder ohne Anwendung von Druck verseift.

Direct färbende Trisazofarbstoffe der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. No. 96 767).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung direct färbender Trisazofarbstoffe, darin bestehend, dass man Tetrazodiphenyl, Tetrazoditoyl oder Tetrazodianisol an erster Stelle mit 1 Molecül Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes No. 53 023 verbindet, das entstandene Zwischenproduct wieder diazotirt und einwirken lässt zuerst auf 1 Molecül β -Naphtol- α -monosulfosäure und alsdann auf 1 Molecül $\alpha_1 \alpha_3$ -Amidonaphtol oder m-Phenylendiamin.

Tolylrhodamin nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. No. 96668).

Patentansprüche: 1. Eine Abänderung des Verfahrens des Patentes No. 44002 und seiner Zusätze, darin bestehend, dass man zunächst

a) durch Condensation von 1 Molecül Phtalsäureanhydrid, 1 Molecül m-Oxyphenyl-o-tolylamin gemäss dem Verfahren des Patentes No. 85931 und 1 Molecül eines anderen m-Amidophenols oder 1 Molecül Resorcin unsymmetrische o-Tolylrhodamine bez. o-Tolylrhodole darstellt und

b) die hiernach dargestellten spritlöslichen Farbstoffe gemäss dem Verfahren des Zusatzpatentes No. 46807 durch Erhitzen mit Schwefelsäure, auch verdünnter, in wasserlösliche Farbstoffe überführt.

2. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass als mit Phtalsäureanhydrid und m-Oxyphenyl-o-tolylamin zu condensirende Metamidophenole die folgenden zur Verwendung gelangen: m-Amidophenol, Monoäthyl- (methyl-) und diäthyl- (methyl-) m-Amidophenol, o-Amido-p-kresol, Monoäthyl- (methyl-) und diäthyl- (methyl-) o-Amido-p-kresol, m-Oxydiphenylamin und m-Oxyphenyl-p-tolylamin.

Nahrungs- und Genussmittel.

Bestimmung der Butter und Conservirung der zur Analyse bestimmten Milchproben. Deleu (Rev. fals. 1898, 27) schlägt zunächst vor, den Nährwerth einer Milch nach ihrem Gehalt an Butter, welcher im Lister-Gerber'schen Lactobutyrometer festzustellen wäre, zu beurtheilen. Sodann berichtet er über seine Versuche, welche er mit verschiedenen antiseptisch wirkenden Substanzen bezüglich der Haltbarkeit von Milchproben, welche für oben genannten Zweck verwendet werden sollen, angestellt hat. Darnach sind überhaupt nur 3 Stoffe fähig, den an sie gestellten Anforderungen zu genügen, Quecksilberchlorid, Formol und Kaliumbichromat; unter ihnen scheint letzteres besonderen Vorzug zu verdienen, da es in fester Form der Milch zugesetzt werden kann, das Volum dieser also nicht verändert, sich leicht löst und der Milch eine gelbe Färbung ertheilt, welche sofort seine Gegenwart anzeigt. Die Menge des Zusatzes an diesem Salze beläuft sich nach Deleu auf 0,5 g im Liter Milch. *TL.*

Einfluss der Verfütterung von Runkelrüben, getrockneten und gesäuerten Schnitzeln auf die Milchproduction. Die Untersuchungen von O. Kellner (Landw. Vers. 49, 401) ergaben, dass die getrockneten und mehr noch die gesäuerten Schnitzel günstiger auf die Milchsecretion

wirkten als die Runkelrüben, oder dass in Folge des Ersatzes von 27,5 k Runkelrüben durch 4,4 k getrocknete Diffusionsschnitzel der Milchertrag um 0,953 k, und in Folge des Ersatzes der gleichen Rübenmenge durch 41,8 k gesäuerte Diffusionsschnitzel um 1,721 k pro Kuh (von 550 k Lebendgewicht) gesteigert wurde, ohne dass hierbei die Qualität der Milch eine wesentliche Änderung erfuhr. *TL.*

Bestimmung der Albuminoide in der Milch. Nach A. Schlossmann (Rev. fals. 1898, 23) werden 10 cc Milch mit 3 bis 5 Th. Wasser und 1 Th. einer conc. Alaunlösung auf 40° erhitzt (sollte sich der Niederschlag nicht rasch bilden, so ist noch 0,5 g der Alaunlösung hinzuzufügen), nach 10 Minuten langem Absitzen filtrirt und mit Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wird alsdann im Soxhletapparat mit Äther ausgezogen, der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt und als Casein berechnet. Zum klaren Filtrat fügt man 10 cc Tanninlösung, filtrirt den voluminösen Niederschlag ab, wäscht ihn 3mal mit Wasser aus und wägt ihn (er ist als „lösliche Albuminoide“, Albumin und Globulin anzugeben).

Die vollständige Abscheidung des Caseins ist sicherer durch einen Zusatz von Chlornatrium bei obigem Erhitzen der Milch zu erlangen, während eine bessere Filtration desselben durch Hinzufügen von Calciumphosphat, welches das „Durchlaufen“ des Caseins durch das Filter verhindert, erreicht werden kann. *TL.*

Indigocarmin als Erkennungsmittel auf frische Milch. L. Vaudin (Rev. fals. 1898, 24) beanstandet die bisher übliche Prüfungsweise auf den frischen Zustand einer Milch, welche erstere im Aufkochen dieser, bei welchem keine Coagulirung eintreten darf, besteht; die Milch ist nämlich nur während weniger Stunden nach ihrer Entnahme im Stande, diese Bedingung zu erfüllen, und wird ihr daher oft Natriumbicarbonat oder Natriumborat zugesetzt, welche Salze allerdings die Coagulation zu hindern vermögen, indessen nicht ohne Bedenken für Kinder oder Kranke sind. Aus diesem Grunde empfiehlt zum vorliegenden Zweck Verf. ein Verfahren, welches auf der durch gewisse Bakterien hervorgebrachten Entfärbung der mit einigen Tropfen Indigocarminlösung schwach blau gefärbten Milch beruht, indem die Zeitdauer, innerhalb deren sich jener Process abspielt, direct proportional der Zahl, also der Vermehrung, der betreffenden Keime ist. Endgiltige Untersu-

chungen über das Minimum an Zeit, während deren die zu prüfende Milch die blaue Farbe beibehalten muss, um als frisch zu gelten, stehen noch aus und werden durch den Einfluss, welchen die Temperatur auf die Reaction ausübt, sehr erschwert, doch geben folgende Zahlen Vaudin's einige Anhaltspunkte: bei unter 15° liegenden Temperaturen 12 Stunden, bei zwischen 15 und 20° liegenden Temperaturen 8 Stunden, bei über 20° liegenden Temperaturen 4 Stunden.

TL.

Zur Erkennung von Margarine im Käse behandelt Hefelmann (Rev. fals. 1898, 21) 20 bis 50 g zerkleinerten Käse mit 20 bis 25 cc Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht während $\frac{1}{2}$ Stunde auf siedendem Wasserbade, wodurch das Casein in eine braune oder rothviolette Lösung übergeführt wird, während auf der sauren Flüssigkeit das Butterfett schwimmt, von welchem sodann einige Tropfen im Refractometer in üblicher Weise zu prüfen sind.

TL.

Für Butter- und Fettanalysen empfiehlt A. von Asboth (Rev. fals. 1898, 15) folgendes, auf der Bestimmung der Ölsäure beruhende Verfahren. Man erhitzt 3 g des filtrirten Fettes mit 50 cc Alkohol und 1 bis 2 g festem Kalihydrat 15 Minuten lang auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Verseifung der Fette, neutralisirt sodann die Seifenlösung mit Essigsäure, giesst sie in 30 cc einer 10proc. Bleiacetatlösung und verdünnt das Ganze auf etwa 150 cc. Die ausgefallenen Bleisalze der Fettsäuren, welche durch Leinwand zu filtriren, mit kaltem Wasser zu waschen und durch Auspressen von jeder Feuchtigkeit zu befreien sind, werden nach dem Loslösen vom Filter mit 150 cc Äther, welcher das ölsäure Blei löst, geschüttelt und während einer Nacht sich selbst überlassen, worauf der Niederschlag durch ein grosses Papierfilter in eine Mutter- und Koningh'sche „Ölbürette“ filtrirt und 3 bis 4 mal mit (50 bis 100 cc) Äther ausgewaschen wird. Nachdem sodann das mit verdünnter Salzsäure angesäuerte und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschene Filtrat durch Nachfüllen von Wasser bis zum Nullpunkt der Bürette geführt und das Volumen der ätherischen Flüssigkeit abgelesen worden ist, verdampft man 50 cc dieser auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in heissem Alkohol und titirt die Lösung mit $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge. Die Anzahl der verbrauchten cc gibt — mit 0,0282 multiplicirt — die Menge der vorhandenen Ölsäure an. Die auf diese

Weise erhaltenen Zahlen liefern zufriedenstellende Resultate, welche sich belaufen bei:

	Proc.	Proc.
gewöhnl. Butter im Minim. a.	33,72	i. Maxim. a. 37,40
Margarinbutter	45,481	45,995
Oleomargarinen	42,606	
Schweinefett	56,911	58,082
Gänsefett	64,974	67,290
Hammelfett	25,436	
Rindsfett	33,034	33,953
Markfett	47,759	48,692

Der Vorschlag hinsichtlich der Identificirung einer Butter geht dahin, ihren Schmelzpunkt, ihre Verseifungszahl und ihren Gehalt an Ölsäure nach der soeben angegebenen Methode zu bestimmen.

TL.

Erkennung von künstlich gefärbtem Kaffee. Nach G. Morpurgo (Rev. fals. 1898, 27) finden für die Färbung des Kaffees folgende Körper vornehmlich Verwendung, als schwarze Farben: Graphit, Lindenkohle und Russ; als grüne: Ultramarin, Mischung von Gelb und Blau, Malachitgrün; als blaue: Berlinerblau, Ultramarin, verschiedene Anilinfarben, Eisentannat; als gelbe: Bleichromat, verschiedene Steinkohlentheerfarben und gelber Oker; als weisse: kohlensaurer Kalk u. a. m.; diese Verbindungen werden niemals allein, sondern stets in Gemischen angewendet, in welchen das Bleichromat seiner „deckenden“ Eigenschaften wegen fast immer zugegen ist. Der Nachweis des Bleis ist leicht auszuführen, indem man die Probe mit Salpetersäure behandelt, die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade bis zur Verjagung der überschüssigen Säure eindampft und in das Verbleibende Schwefelwasserstoff einleitet, während im Filtrat des Schwefelbleis durch Ammoniak und Schwefelammonium das Chrom niedergeschlagen wird. Die „Steinkohlentheerfarben“ sind meistens im Zustande ihres Aluminiumlackes vorhanden und gehen durch Kochen mit Alkohol oder Äther in Lösung; weiterhin liefert z. B. „Gelb“ (Orange II aus β -Naphthol) mit conc. Schwefelsäure eine fuchsinrothe Farbe, welche bei der Verdünnung orangegelb wird, während es — mit Alkali behandelt — sich rothbraun färbt. — „Gelbroth“ (Saures Gelb B des Amidoazobenzols) nimmt durch Salzsäure eine rothe Farbe und seine ursprüngliche beim Zusatz von Wasser an, während conc. Schwefelsäure hier braun und beim Verdünnen rothgefärbt wird. — Das Verhalten des Malachitgrüns hinsichtlich seiner Löslichkeit ist bekannt. Unter den zum Lustiren des Kaffees benutzten Substanzen sind schliesslich noch Talg, Wachs, Harz und Sandarak hervorzuheben.

TL.

Kaffeegerbsäurebestimmung. Nach einer Reihe von Trillich und Göckel (Z. Unters. 1898, 101) angestellter Versuche, welche eine Vergleichung des Bell'schen, Krug'schen und eines eigenen Verfahrens bezüglich der Kaffeegerbsäurebestimmung bezweckten, lieferte die von Krug angegebene Methode die relativ besten Resultate, indem bei einem Neugranadakaffee, berechnet auf Trockensubstanz, folgende Zahlen gefunden wurden:

Verfahren Bell	4,36 Proc. und	6,25
Krug	11,12	11,50
Trillich	11,86	10,88.

Krug digerirt 2 g Kaffee während 36 Stunden mit 10 cc Wasser, fügt 25 cc Alkohol (90proc.) hinzu, filtrirt nach 24 stündigem Stehen ab und wäscht den Niederschlag mit 90procentigem Alkohol aus. Das zum Sieden erhitzte Filtrat wird mit einer gleichfalls kochenden, conc. Bleizuckerlösung versetzt, der 49 Proc. Pb enthaltende Niederschlag $Pb_3(C_{15}H_{15}O_8)_2$ abfiltrirt, mit 90proc. Alkohol gewaschen, nach Entfernung des Bleies mit Äther behandelt, getrocknet und gewogen; 1263,63 Th. Bleisalz entsprechen 652 Th. Gerbsäure. Verfasser weisen darauf hin, dass bei den betreffenden Methoden jedes Eindampfen und Trocknen während der Scheidung und Reinigung der Gerbsäure von vornherein vermieden werden muss, da diese Prozesse ein Unlöslichwerden der Säure veranlassen, und gehen sodann auf ihre Arbeiten, welche sich auf die Auffindung eines neuen, zur Bestimmung der Kaffeegerbsäure im Rohkaffee dienenden Verfahrens beziehen, über. Die Versuche liefen sämtlich darauf hinaus, jene Säure, welche im Kaffee im gebundenen Zustande — als Glycosid — vorhanden ist, durch eine Säure — es wurde Salzsäure und Phosphorsäure verwendet — frei zu machen und die saure Lösung mittels Äthers und Benzols auszuziehen, aber es wurden keine zufriedenstellenden Resultate erreicht, da wahrscheinlich beim Kochen mit Salzsäure weitgehende Zersetzungen der Kaffeegerbsäure stattfinden und Phosphorsäure nicht im Stande ist, diese Säure vollständig aus ihren Verbindungen in Freiheit zu setzen.

Die Untersuchungen gerösteten Kaffees mittels der oben erwähnten Methoden führten zu ziemlich denselben Ergebnissen, wie sie beim Rohkaffee angegeben wurden, indem auch hier wesentliche Differenzen zu Ungunsten des Bell'schen und des eigenen Verfahrens auftraten und auch in diesem Falle die Kaffeegerbsäure der Zerlegung durch Säuren Widerstand entgegensetzte.

77.

Beziehungen zwischen der Beschaffenheit der Theearten und ihrem Gehalt an Coffein. Nach L. Graf (Rev. fals. 1898, 20) ist in der Bestimmung des Coffeins in den jungen Blättern der Theepflanze ein vortreffliches Mittel für die Beurtheilung der Güte eines Thees gegeben. (Nach Kellner nimmt in den alten Blättern der Gehalt an Coffein mit dem Wachsthum der Pflanze ab). Graf führt die Bestimmung dieses Alkaloids so aus, dass er in dem wässerigen Extract der Theeblätter das Tannin mittels Bleiacetats fällt, den Niederschlag filtrirt, das Filtrat nach Eliminierung der überschüssigen Bleimenge eindampft, mit Natriumacetat versetzt und nach dem Filtriren das Coffein mit Chloroform extrahirt. Aus 2 der Untersuchung unterworfenen Proben wurden folgende Zahlen erhalten:

Coffein, Proc. Preis in M.		
Souchong	2,96	1,30
Id.	3,10	1,80
Id.	3,53	3,15
Congon	2,82	1,80
Id.	3,70	2,40
Id.	4,09	3,10. 77.

Chemische Zusammensetzung einiger in Belgien consumirter Mehle. — Der vorliegende Vortrag Lecocq's (Bull. Assoc. 10, 316) enthält eine Zusammenstellung der Maximal-, Minimal- und Mittelwerthe aus etwa 30 Analysen, welche im Laboratorium von Couillet in Mehlen 00, unseren feinen Weizenmehlen entsprechend, vorgenommen wurden, nebst einer kurzen Beschreibung der hierbei verwendeten Methoden.

Analyse aus dem Laborat. von Couillet		
Fett.	Maximum	1,560
	Mittel	1,063
	Minimum	0,830
Asche.	Maximum	0,520
	Mittel	0,402
	Minimum	0,146
Albuminoide.	Maximum	12,169
	Mittel	10,238
	Minimum	8,719
Wasser.	Maximum	14,380
	Mittel	12,310
	Minimum	10,150

Der Wassergehalt wurde in 10 g Substanz durch Trocknen bei 100° bestimmt, die Albuminoïdsbstanzen ergaben sich aus der nach Kjeldahl ermittelten Stickstoffmenge durch Multiplication mit 6,25; die Asche wurde durch sehr vorsichtiges Glühen des Mehles erhalten und die Feststellung des Gehaltes an Fett im Soxhletapparat (Modification Grégoire) oder durch 24 stündiges Digeriren mittels Tetrachlorkohlenstoffs

ausgeführt. In einigen Proben — nämlich in den Fällen, in welchen die Aschen- und Albuminoidzahlen unregelmässig erschienen — bestimmte man und zwar sollte dies dann stets erfolgen, schliesslich noch die Stärkemenge nach dem von Maercker und Morgen angegebenen Verfahren und die Cellulose nach der in den belgischen Laboratorien üblichen Arbeitsweise. — Redner empfiehlt, bei der Beurtheilung eines Mehles sein Augenmerk auf die Zahlen einer Gesamtanalyse zu richten, da die aus einer partiellen stammenden zu falschen Schlüssen führen können, und schlägt als Maximalgrenzen für das feine Weizenmehl hinsichtlich seines Gehaltes an Asche: 0,600 Proc. und an Albuminoiden: 13,00 Proc. vor. Jeder Zusatz an Mehl von geringerem Werthe muss diese Zahlen erhöhen und ein solcher von fremdem Mehl wird den einen oder anderen Bestandtheil vermehren, mit Ausnahme des Reis- und Satzmehles, welche das entgegengesetzte Verhältnis hervorbringen, indessen mit Hülfe des Mikroskops entdeckt werden können. 77.

Ueber die Bestimmung des Mutterkorns des Weizens im Mehl. Bei der Untersuchung eines Mehls, welches nur 0,1 Proc. Mutterkorn enthielt und im Gegensatz hierzu einen intensiv rosa gefärbten alkoholischen Extract ergab, fand A. Miller (Rev. fals. 1898, 20) in jenem von der Kornhülle herstammende Trümmer von grünblauer Färbung, welche bei der Berührung mit angesäuertem Alkohol in Rosaroth umschlug und diese Farbe dem ganzen Auszug mittheilte. Diese Erscheinung trat indessen nur bei conc. Lösungen auf, und unterschied sich die Farbe einer reinen Mutterkornlösung von jenen durch den ihr eigenthümlichen ziegelrothen Ton. 77.

Qualitative und quantitative Bestimmung von Weizenmehl im Roggenmehl. S. Weinwurm (Z. Unters. 1898, 98) bespricht die auf der Verschiedenheit im anatomischen Bau der Querzellen beider Mehle beruhende Prüfung, indem jene Zellen beim Weizenmehl an der Schmalseite lückenlos aneinander schliessen und also keine Interzellularräume besitzen, während sie beim Roggenmehl porenfreie Formen, zwischen welchen Interzellularräume entstehen, bilden. Da indessen manche, insbesondere die feinsten Weizenmehle, nur sehr geringe Mengen an Kleie führen, demnach die Gegenwart jener lückenloser Querzellen in diesem Falle schwierig festzustellen ist, so bietet dieses Verfahren keine Sicherheit, zumal

auch die Anwesenheit obiger Gewebsfragmente von zufälligen Verunreinigungen herühren kann. Derselbe Missstand macht sich bei der Untersuchung der Haare beider Mehlarnten als Erkennungsmittel fühlbar; die dem Weizenmehl angehörigen Haare sind dickwandig und lassen ein enges Lumen erkennen, diejenigen des Roggens zeigen die umgekehrte Erscheinung, doch finden sich in ihm auch englumige, dem Weizenmehl analoge Haare vor. — Die Wittmack'sche Probe, nach welcher die Verkleisterungstemperatur der fraglichen Mehle als Unterscheidungsmerkmal herangezogen wird, genügt ebenfalls nicht für die zu stellenden Ansprüche, was auch bei der sich auf den Klebergehalt des Weizenmehls stützenden, von Bamihl für zollamtliche Revisionen angegebenen Bestimmungsweise, welche für den Chemiker und Mikroskopiker nicht empfehlenswerth erscheint, zu sagen ist.

Digerirt man Roggenmehl während einer Stunde mit Wasser bei 62,5 bis 63°, so sind fast alle Stärkekörner gequollen, so dass im Gesichtsfelde des Mikroskops gar keine oder nur sehr wenige dieser, welche keinen dunklen Rand zeigen, zu bemerken sind, während bei einem mit Weizenmehl unter denselben Bedingungen wiederholten Versuche die gequollenen Stärkekörner mit einem dunklen Rand versehen sind. Die Zahl dieser in einem untersuchten Gemisch aus beiden Mehlen lässt natürlich einen Schluss auf die Menge des vorhandenen Weizenmehls zu. Nachdem 2 g des fraglichen Mehles mit 200 cc Wasser, wie erwähnt behandelt sind, werden mehrere, z. B. 5, möglichst gleich grosse Tropfen des Gemisches gleichmässig auf einem Objectträger ausgebreitet und mit einem Deckglas bedeckt, worauf man an 2 verschiedenen Stellen desselben die einen dunkeln Rand zeigenden Körner zählt. Folgendes Resultat stellte sich nach dem Verfasser hierbei heraus:

Roggenmehl	Weizenmehl	Körner mit dunklem Rand
100 Proc.	0 Proc.	25
95	5	38
90	10	63
85	15	93
80	20	136
75	25	160

Bei einer qualitativen Prüfung genügt die Untersuchung zweier Tropfen obigen Gemenges. Weinwurm verwandte für seine Beobachtungen absichtlich Futtermehle, um den Einfluss der Kleientheile und sonstiger Verunreinigungen nicht ausser Acht zu lassen, und behält sich weitere Arbeiten auf diesem Gebiete hinsichtlich der Prüfung anderer Mehlarnten vor. 77.

Nachweis von Formaldehyd in den Nahrungsmitteln. A. Jorissen (Rev. fals. 1898, 12) gibt eine Zusammenstellung der zur Erkennung des Formaldehyds in den Nahrungsmitteln und Getränken dienenden Reactionen nebst einer kurzen Kritik derselben, nach welcher nur der Hehner'sche Nachweis — Erzeugung einer blauen Farbe durch Zusatz eisenhaltiger, 94proc. Schwefelsäure zu einem aus Milch (oder Peptonlösung) und Formaldehyd bestehenden Gemenge — als charakteristisch für jenen anzusehen ist, da die anderen Reagentien meistens die ganze Gruppe der Aldehyde anzeigen. Er berichtet sodann über seine eigenen, auf eine Modification der Hehner'schen Methode hinzielenden Versuche, welche im Aufsuchen eines Ersatzmittels für die Milch oder Peptonlösung bestanden. Als solches erwiesen sich gewisse Alkaloide, unter welchen salzsaures Morphinum zunächst näher besprochen wird. Fügt man nämlich zu einem in einer Porzellanschale befindlichen kleinen Krystalle jenes Salzes etwa 10 Tropfen conc. Schwefelsäure und rührt diese (ungefärbte) Mischung mit einem vorher in sehr verdünnte Aldehydlösung getauchten Glasstabe um, so entsteht eine schöne Purpurfärbung, welche später in ein Indigoblau übergeht. Nimmt man den Versuch unter etwas veränderten Bedingungen vor, indem man unter eine Glasglocke ein Uhrglas und eine kleine Porzellanschale bringt, von welchen das erstere die Formaldehydlösung, die letztere das salzsaure Morphinum und 10 Tropfen einer verdünnten Schwefelsäure (6 Th. Säure und 1 Th. Wasser) enthält, so erfolgt äusserst sicher das Eintreten der Reaction, welche übrigens sehr empfindlich ist und auf welche die Gegenwart von Acetaldehyd, Acrolein und Furfurol keinen Einfluss ausübt.

Verf. stellte noch Beobachtungen über die Bildung des Formaldehyds an, nach welchen derselbe als Nebenproduct sowohl bei vielen, häufig vorgenommenen chemischen Processen, z. B. beim Verglimmen eines Baumwollendochtes oder von Filtrirpapier und beim Verbrennen von Alkohol u. s. w., als auch bei der Herstellung von Nahrungsmitteln auftritt, aus welchem Grunde, sobald es sich um Feststellung eines Zusatzes von Formaldehyd zu diesem handelt, vor übereilten Schlussfolgerungen zu warnen ist.

Th.

Über die Fällung der Albumosen durch Zinksulfat. K. Baumann und A. Bömer (Z. Unters. 1898, 106) kritisieren die bisher übliche Ausfällung der Al-

bumosen mittels Ammoniumsulfats vornehmlich dahin, dass zwar durch dieses Reagens jene vollständig abgeschieden werden, ihre quantitative Bestimmung jedoch in dem erhaltenen Niederschlage aus Gründen des Stickstoffgehaltes des Fällungsmittels nicht unerhebliche Schwierigkeiten darbietet, und schlagen zur Vermeidung dieser vor, das Ammoniumsulfat durch Zinksulfat zu ersetzen, welches vor jenem folgende Vorzüge besässe: die Möglichkeit, den Stickstoff im Niederschlage direct zu bestimmen, im Filtrat der Zinksulfatfällung die Peptone und Fleischbasen mittels Phosphorwolframsäure zu fällen und dadurch die Fehler zu vermeiden, welche durch den verschiedenen Stickstoffgehalt von Leim- und Eiweissalbumosen bedingt sind.

Bei der Prüfung dieser neuen Methode, welche übrigens viel leichter und in kürzerer Zeit als die ältere auszuführen ist, sind nun die Verf. von vorwiegend nachstehenden Gesichtspunkten ausgegangen: Feststellung des günstigsten Säuregehaltes, bei welchem die Fällung der Albumosen am vollständigsten erreicht wird, und Entscheidung der Frage, ob auch andere Stickstoffverbindungen durch eine gesättigte Zinksulfatlösung ausgesalzen werden, sowie derjenigen, welche sich mit der Fällung der Fleischbasen und Peptone im Filtrat der Zinksulfatfällung durch Phosphorwolframsäure beschäftigt.

Die Fällung der Albumosen geschieht in vortheilhaftester Weise bei einem Zusatz von 1 cc verdünnter Schwefelsäure (1:4) auf 50 cc der niederzuschlagenden Lösung, und gehen andere Stickstoffverbindungen, wie Ammonsalze, Asparagin, Tyrosin und Kreatin unter den angegebenen Bedingungen — in den in den Fleischpräparaten vorhandenen Verhältnissen — nicht mit in den Zinksulfatniederschlag über, während Leucin allerdings theilweise, jedoch in einer für die Praxis nicht in Betracht kommender Menge fällt. (Durch Ammonsulfat werden Leucin und Tyrosin hingegen zum grossen Theile niedergeschlagen.) Das Filtrat der gefällten Albumosen lässt fernerhin eine quantitative Bestimmung sowohl der Fleischbasen als auch der Peptone mittels Phosphorwolframsäure in durchaus genügender Weise zu, und kann endlich auch die Feststellung des Ammoniak- und Kreatingehaltes auf demselben Wege erfolgen.

Hiernach wird bei der Baumann-Bömer'schen Methode die von unlöslichem und gerinnbarem Eiweiss befreite Lösung, welche in 50 cc etwa 1 g Trockensubstanz enthalten soll, nach Zugabe von 1 cc ver-

dünnter Schwefelsäure (1 : 4) mit Zinksulfat gesättigt, indem man anfangs grössere, später zeitweilig kleinere Mengen von feingepulvertem Zinksulfat hinzufügt und unter öfterem Umrühren mit diesem Zusatz bis zum Ausscheiden des Salzes nach längerem Stehenlassen (etwa über Nacht) fortführt, worauf man in dem erhaltenen und mit schwach saurer gesättigter Zinksulfatlösung ausgewaschenen Niederschlage den Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Das Filtrat wird alsdann mit einer Lösung von phosphorwolframsauren Natron (120 g phosphorsaures und 200 g wolframsaures Natrium im Liter) und zwar mit 50 bzw. 100 cc derselben je nach dem Gehalt an Peptonen u. s. w. — versetzt, indem man jene mit dem halben Volum verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) ansäuert und die Fällung bei etwa 60 bis 65° vornimmt; der Niederschlag ist anfangs bei dieser Temperatur, später während 24 Stunden in der Kälte der Ruhe an einem vor Ammoniakdämpfen geschützten Ort zu überlassen, darauf durch ein Papierfilter von bekanntem Stickstoffgehalt oder durch Asbest mittels Saugpumpe zu filtriren und nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) nach Kjeldahl zu verbrennen. — Zur Bestimmung des Ammoniaks wird entweder ein aliquoter Theil der wässrigen Lösung mit Magnesia destillirt und das Resultat von der Zahl des Phosphorwolframsäureniederschlages subtrahirt, oder besser eine Destillation in einer zweiten Phosphorwolframsäurefällung vorgenommen. In der Differenz beider Ziffern erhält man die Stickstoffmenge, welche an Peptone und Fleischbasen gebunden war, und unter Umständen etwas Amidstickstoff, welcher vom Leucin herrührt.

Hinsichtlich der Art der Berechnung der durch Phosphorwolframsäure u. s. w. erhaltenen Werthe sowie der Prüfung auf die gleichzeitige Gegenwart von Fleischbasen und Peptonen verweist Bömer auf die „Vereinbarungen für das Deutsche Reich“ Heft 1 S. 48.

Tl.

Nachweis von Kupfer in conservirten Erbsen. Bodmer und Moor (Rev. fals. 1898, 20) versaschen etwa 100 g Erbsen in einer Muffel bei nicht zu hoher Temperatur vollständig, befeuchten den Rückstand mit Salpetersäure und wiederholen das Glühen abermals, worauf sie die Asche in Salpetersäure lösen und die mit Wasser verdünnte Lösung nach einmaligem Aufsieden filtriren. Nach dem Verdampfen des Filtrats zur Trockne und Verjagen der Salpetersäure mittels Schwefelsäure bestimmt

man in dem mit Wasser aufgenommenen Rückstände das Kupfer nach einem der gewöhnlichen Verfahren.

Tl.

Bestimmung des Kupfers in vegetabilischen Substanzen. Nach B. H. Paul und A. J. Cownley (Rev. fals. 1898, 21) wird nach dem Einäschern von 100 g der zu untersuchenden Probe in einer Platinschale der Rückstand mit conc. Salzsäure aufgenommen und filtrirt, worauf der mit einigen Tropfen conc. Salpetersäure befeuchtete Rückstand nach abermaligem Glühen und Digeriren mit conc. Salzsäure zu filtriren und das Filtrat mit dem ersteren zu vereinigen ist. Diese Flüssigkeit wird sodann in einer tarirten Platinschale bis auf etwa 30 cc eingedampft und in jener endlich das Kupfer nach seiner Ausfällung mittels reinen Zinks gewogen. — Auf diese Weise bestimmten Verf. Spuren von Kupfer, welche in Austern, Cacao, Spirituosen und conservirten Erbsen vorhanden waren.

Tl.

Fettindustrie, Leder u. dgl.

Über den Schwefelgehalt des Asphalts. S. F. und H. E. Peckham (J. Chemical 1897, 996) wenden sich gegen Endemann's Ansicht, welcher den Schwefel im festen Erdpech nur als einen fremden Körper betrachtet, welcher mechanisch mit jenem vermenget ist. Sie ertheilen ihm im Gegentheil eine höchst wichtige Rolle bei der Bildung des festen Erdpechs zu, indem dieses oft gerade als das Resultat aus der Einwirkung des Schwefels auf flüssiges oder halb flüssiges Asphalt hervorgegangen sein soll. Der Schwefel verbrennt den Wasserstoffgehalt des Erdpechs (bei niedriger Temperatur geht dieser Process langsam, bei hoher schneller vor sich) und ist es hierbei nicht nothwendig, dass jener von Anfang an in freiem Zustande vorhanden ist, da ja bekanntlich Sulfate in Berührung mit todter organischer Materie desoxydirt werden. Redner führen ein Beispiel an, aus welchem die Thätigkeit des Schwefels als handelndes Agens deutlich ersichtlich ist. Bei der Untersuchung eines Asphaltsresiduums — vor und nach der Behandlung mit Schwefel — lieferte dasselbe im letzteren Falle einen Körper, welcher — mit Salpetersäure oxydirt — Styphninsäure (Trioxynitrobenzol) bildete (es bestand also dieses Residuum aus Benzolen), während das nicht der Einwirkung des Schwefels ausgesetzte weder durch Oxydation an der Luft, noch durch directe obige Säure ergab. Das bei 205° geschwefelte Residuum, mit Natriumcarbonat und Kalium-

nitrat geschmolzen, zeigte einen geringen Gehalt an Schwefel; derselbe war also fast gänzlich mit dem Wasserstoff des Asphalts verbrannt. (Von einer derartigen Substanz scheint Endemann ausgegangen zu sein, also nur ein Zersetzungsproduct in der Hand gehabt zu haben.) Bezüglich der zur Bestimmung des Schwefels dienenden Methoden beklagen Verfasser den fühlbaren Mangel an Litteratur, sie verwerfen das auf der Verbrennung des Schwefels mittels rauchender Salpetersäure beruhende Verfahren und beschreiben eine von ihnen mit gutem Erfolge verwendete Bestimmungsweise. 2 g Asphalt, mit 16 g eines Gemenges von Natriumcarbonat und Kaliumnitrat gemischt, werden in kleinen Portionen in einem Platintiegel bei dunkler Rothglut geschmolzen, worauf man die Schmelze in Wasser löst, mit Salzsäure behufs Abscheidung der Kieselsäure eindampft und die Lösung des Rückstandes nach dem Filtriren mit Chlorbaryum fällt.

Folgende Analyse eines bituminösen Minerals, des Turrelites (Texas), ist vielleicht von Interesse. Dasselbe ergab, mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, nachstehende Resultate:

Löslich in	Proc.
Petroläther	9,451
Terpentinspiritus	4,121
Chloroform	Spur
verd. Salzsäure	81,894
Schwefelgehalt im Rückstand	0,138
Kieselsäure und Thon	1,432

Der Durchschnittsgehalt an Asphalt betrug 13,536 Proc., von welchen in Petroläther 69,555 Proc. und in Terpentinspiritus 30,445 Proc. löslich waren. — 5 g Mineral ergaben ferner 1,13 Proc. Schwefel; es blieben demnach 1,13 bis 0,1381 (Schwefel im Rückstand) = 0,9919 Proc. Schwefel im löslichen Theil oder 7,328 Proc. im Asphalt.

Die durch Digeriren mit Wasser von 60 bis 70° erhaltene Lösung des Minerals wies auf 0,126 Proc. feste Bestandtheile (Spuren organischer Substanz und Calciumcarbonat, also keine löslichen Sulfate), die salzsaure Lösung: Calciumcarbonat mit Spuren von Magnesium, Eisen und Schwefelsäure. Der unlösliche Rückstand bestand aus Kieselsäure und Thon. Der Asphalt, vom Mineral getrennt, enthielt in Petroläther lösliche Bestandtheile 71,28 Proc., in Terpentinspiritus 28,72 Proc. und 7,582 Proc. Schwefel.

Redner, welche viele Schwefelbestimmungen im Asphalt ausgeführt haben, fanden nie ein solches, welches frei von Schwefel war, sein Gehalt schwankte zwischen 0,25 bis 7,5 Proc.; der Geruch des Erdpechs war zuweilen nicht charakteristisch, dann auch

wieder intensiv knoblauchartig; zweifellos sind in ihm schwefelhaltige Verbindungen enthalten, welche ihm wichtige Eigenschaften verleihen. Der Schluss des Vortrags weist auf die Schwierigkeiten hin, welche sich bei der Kohlenstoffbestimmung in Kohlenwasserstoffen von hohem Siedepunkt und festem oder halbflüssigem Aggregatzustand ergeben.

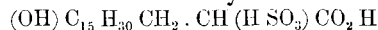
In der Discussion erklärt Richardson, dass die Peckham'sche Schwefelbestimmung zu niedrige Resultate ergeben muss, da es unmöglich sei, Asphalt in der angegebenen Weise zu behandeln, ohne einen Verlust an Schwefel zu erleiden. Redner verwendet mit gutem Erfolge Salpetersäure mit einem Zusatz von Kaliumchlorat und arbeitet bei gewöhnlichem Druck. Hinsichtlich der Übelstände bei der Kohlenstoffbestimmung bestätigt er Peckham's Erfahrungen, und liegt nach ihm der Grund hierzu einmal in der gleichzeitigen Anwesenheit von Schwefel und Stickstoff und ferner im Auftreten von Acetylen und anderen ungesättigten Verbindungen.

Schieffelin empfiehlt bei der Verbrennung leicht flüchtiger Kohlenwasserstoffe, jene in mehreren unter einander verbundenen Verbrennungsröhren vorzunehmen.

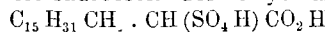
Hicks erhält gute Resultate bei der Schwefelbestimmung durch Erhitzen des Asphalts mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr; zunächst hält er eine verhältnissmässig niedrige Temperatur ein, öffnet nach dem Erkalten die Capillare und lässt den Druck entweichen, worauf die Röhre wieder zugeschmolzen und die Zersetzung der Substanz bei hoher Temperatur vollendet wird.

17.

Schwefelsäure als Reagens in der Analyse der Fettsäuren. E. Twitchell (J. Chemical 16, 1002) beschreibt die von ihm zwecks Trennung der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mittels conc. Schwefelsäure angestellten Versuche. Conc. Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher oder nicht zu hoher Temperatur auf gesättigte Fettsäuren (Palmitin- und Stearinsäure) nicht ein, während sie Ölsäure unter denselben Bedingungen in ein Product verwandelt, welches von vielen Chemikern für Oxystearinsulfonsäure:



gehalten wird, aber nach Benedikt wohl als Schwefelsäureester der Oxystearinsäure:



anzusehen ist. Dieser Körper, eine starke, in Wasser lösliche, zweibasische Säure, ist sehr gut zu charakterisiren, indem man zunächst den Wasserstoff der HSO_4 -Gruppe durch Natronlauge unter Anwendung von Methylorange

als Indicator und darauf den Carboxylwasserstoff unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator bestimmen kann, und zeichnet sich ferner von den in Petroläther löslichen gesättigten Säuren durch seine Unlöslichkeit in jenem aus, sobald nicht grössere Mengen gesättigter Fettsäuren vorhanden sind. Linolsäure erleidet durch conc. Schwefelsäure eine ähnliche Verwandlung, jedenfalls wird sie in eine in Petroläther unlösliche Verbindung umgesetzt.

Leider zeigt die Verwendung von conc. Schwefelsäure einen Übelstand, indem nämlich die gesättigten Fettsäuren in solcher so leicht löslich sind, dass sie durch Petroläther nicht ausgeschüttelt werden können, aus welchem Grunde Redner 85 proc. Schwefelsäure vorschlägt, welche allerdings auch nicht als einwandfrei anzusehen ist, aber doch ganz leidliche Resultate liefert.

0,5 bis 1 g des zu analysirenden Fettes wird in einem mit Glasstopfen versehenen Erlenmeyer-Kolben eingewogen geschmolzen und durch Neigen desselben möglichst gleichmässig über seinen Boden verbreitet, um der Schwefelsäure eine grosse Angriffsfläche darzubieten.

Nach dem Erkalten der Masse fügt man 3 cc 85 proc. Schwefelsäure hinzu, worauf die Reaction bei schwacher Erwärmung eintritt und bei einer gewissen Temperatur sich rasch vollendet. Nach Abkühlung der erhaltenen klaren Lösung wird der Kolbeninhalt mit 50 cc Petroläther während 1 oder 2 Minuten durchgeschüttelt, nach dem Absitzen die klare Flüssigkeit decantirt, der Kolben zweimal mit je 10 cc Petroläther nachgewaschen und die gesammte Flüssigkeit im Scheidetrichter zweimal mit Wasser gewaschen. Es bleibt sodann noch übrig, den Äther vom Wasser zu trennen, ihn zu verdampfen und den Rückstand zu wägen. Die so erhaltenen gesättigten Fettsäuren sind zwar nicht ganz rein, aber diese Verunreinigungen sind sicher auf leichte Weise zu entfernen.

Hinsichtlich des verwendeten Petroläthers gibt Redner noch einige werthvolle Bemerkungen. Das Handelsproduct enthält oft Verbindungen, welche — mit conc. oder 85 proc. Schwefelsäure in Berührung gebracht — auf dem Wasserbade nicht flüchtige Körper bilden. Es ist daher angezeigt, auf jeden Fall mit dem Petroläther einen Versuch anzustellen und, wenn nöthig, ihn mit seinem halben Gewicht an conc. Schwefelsäure während 1 Stunde bei 100° zu digeriren, auszuwaschen und nochmals zu destilliren.

Diese Methode bedarf noch einer Modi-

fication bei der Analyse von Fetten, welche eine beträchtliche Menge von gesättigten Fettsäuren enthalten.

Tl.

Feuchtigkeitsbestimmung in organischen Substanzen. G. C. Parsons (Rev. fals. 1898, 23) führt die Wasserbestimmung in gewissen organischen Stoffen, wie z. B. Seife, Holzpulpe u. s. w., in der Weise aus, dass er die in kleine Stücke zerschnittene Probe in ein bekanntes Gewicht an vorher längere Zeit auf 250° erhitztem Paraffin einträgt und das Gemenge etwa während 20 Minuten in einem 240° besitzenden Trockenschrank trocknet; eine Zersetzung der Substanz konnte der Verf. hierbei in keinerlei Weise wahrnehmen.

Tl.

Analyse der Seifen. Nach G. H. Hurst (Rev. fals. 1898, 25) wird die Feststellung der Wassermenge in 10 g der in dünne Streifen zerschnittenen Seife, welche man im Trockenschrank auf 100 bis 120° bis zum constanten Gewicht erhitzt, ausgeführt. Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Alkalien werden 10 g in 100 bis 150 cc kochendem Wasser gelöste Seife unter Anwendung von Methylorange als Indicator mit Normalschwefelsäure heiss titrirt; das Resultat ist als Na₂O auszu-drücken. Die freien Alkalien bestimmt man in 10 g in siedendem Wasser gelöster Seife durch Titration der Lösung mittels Normalschwefelsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator; die verbrauchten cc werden in NaOH umgerechnet, und darf eine gute, harte Seife nicht mehr als 0,75 bis 1,0 cc titrirte Säure verbrauchen. Eine modificirte Arbeitsweise besteht im Auflösen von 10 g Seife in 200 cc neutralem Alkohol, Filtriren der Lösung, Auswaschen des Rückstandes mit ein wenig Alkohol und Titiren, wie oben angegeben wurde. — Die an Kohlensäure, Kieselsäure u. s. w. gebundene Menge Alkali stellt man in 10 g Seife fest, welche in Methylalkohol zu lösen sind; der Rückstand der durch ein tarirtes Filter filtrirten Lösung ergibt das Gewicht der in Alkohol unlöslichen Stoffe der Seife. Nach der Behandlung jenes mit siedendem Wasser ist im Rückstand der filtrirten Flüssigkeit die Menge der in Wasser unlöslichen Verbindungen, als Sand, Kieselsäure, Kreide u. a. m. gegeben. In der einen des in 2 Portionen getheilten Filtrates bestimmt man durch Titiren mit Normalsalzsäure und Methylorange als Indicator die Summe des in Gestalt von Carbonat, Silicat und Borat

vorhandenen Alkalis und fällt nach dem Aufkochen der Lösung in ihr die Schwefelsäure mit Chlorbaryum, aus welcher das anwesende Natriumsulfat zu berechnen ist. Der II. Theil obigen Filtrates wird abermals halbt; die eine Hälfte dient zur Feststellung des Gehaltes an Kieselsäure (kieselsaures Natron), während aus der anderen derjenige des kohlensauren Natrons nach der Bestimmung der Kohlensäure entnommen wird. Die Prüfung auf freie Fettverbindungen, von welchen gute Seifen nur eine geringe Menge enthalten sollen, geschieht durch Behandlung der für die Feuchtigkeitsbestimmung verwendeten Seifenmenge mit Petroläther in bekannter Weise. Die Gesamtmenge der Fettsubstanzen stellt man in der zur Bestimmung der Gesamtalkalien dienenden Substanz fest, indem man die titrirte Lösung mit einem Überschuss an Säure versetzt und sie bis zur vollständigen Abscheidung der Fettsäuren auf der Oberfläche der Flüssigkeit erhitzt. Nach dem Erkalten der Masse decantirt man jene, übergiesst die Fettsäuren abermals mit siedendem Wasser und hebt nach dem Erkalten die die Fettsäuren enthaltende Schicht ab, welche darauf zwischen Fliesspapier getrocknet und gewogen wird. (Ist jene nicht fest, so erreicht man diesen Zweck durch einen Zusatz von 10 g weissem Wachs oder Paraffin.) Der Chlorgehalt ist auf titrimetrischem Wege wie üblich zu ermitteln. Für den Nachweis des Glycerins schlägt Verf. folgende 3 Methoden vor: 1. Die nach der Zersetzung der Seife mittels Säure erhaltene, filtrirte und auf ein kleines Volum eingedampfte, wässrige Lösung wird mit Borax versetzt und ein Tropfen derselben am Platindraht in der Bunsenflamme geprüft, welche sich bei Anwesenheit von Glycerin grün färbt. 2. Einer siedenden, schwach alkalisch reagirenden, wässrigen Seifenlösung fügt man Boraxlösung, welcher durch etwas Phenolphthalein eine Rosafarbe ertheilt ist, bis zur Entfärbung hinzu, worauf bei Gegenwart von Glycerin die Flüssigkeit beim Sieden ihre ursprüngliche Farbe wieder annimmt, um sie beim Erkalten abermals zu verlieren. 3. Beim Erhitzen einer conc. Glycerinlösung mit Kaliumbisulfat tritt ein intensiver Geruch nach Acrolein auf.

Die Ermittlung der Zuckermenge, welche in durchscheinenden Seifen oft erheblich ist, geschieht in der wässrigen Seifenlösung nach der Entfernung der Fettsubstanz und mittels Schwefelsäure erfolgter Inversion mit Hilfe von Fehling'scher Lösung. Den mit Jod qualitativ nachgewiesenen

Stärkegehalt bestimmt man nach Behandlung der Seife mit Säure in geschlossenen Gefässen mittels Kupferlösung. Für die Identificirung der Öle, welche zur Herstellung der Seifen gedient haben, benutzt man die aus ihnen gewonnenen Fettsäuren, deren Charakter aus der Feststellung der Dichte, Brom- und Jodzahl, des Schmelzpunktes u. s. f. zu ersehen ist.

Die qualitative Prüfung auf Harz wird in dem Fettsäurengemenge der Seifen entweder durch Behandlung jenes mit Salpetersäure ausgeführt, welche nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Ammoniak bei Gegenwart von Harz eine blutrothe Färbung annimmt, oder durch Lösen obigen Gemenges in 5 cc siedender Essigsäure und Hinzufügen von 3 Tropfen reiner Schwefelsäure nach dem Erkalten, worauf die Flüssigkeit rothviolett gefärbt wird. Quantitativ bestimmt Gladding das Harz durch Neutralisiren einer Lösung von 1 bis 2 g des trocknen Fettsäurengemisches in 40 cc Alkohol mittels alkoholischen Kalis, welche Flüssigkeit nach dem Aufsieden und Wiedererkalten mit 100 cc Äther und 2 bis 3 g fein gepulvertem Silbernitrat versetzt wird. Das gebildete in Äther lösliche „Silberresinat“ wird filtrirt, der Rückstand mit einer Mischung aus 10 cc Alkohol und 40 cc Äther ausgewaschen und das Filtrat im Scheidetrichter mit wenig Wasser und verdünnter Schwefelsäure gewaschen, welche das Silberresinat in schwefelsaures Silber und in (ätherlösliches) Harz zersetzt. Das Gewicht des nach dem Verdampfen des Äthers verbliebenen Rückstandes — vermindert um 0,002359 für je 10 cc der ätherischen Lösung — gibt die in der Seife enthaltene Harzmenge an. In der Correctur ist die Ölsäuremenge zu sehen, welche als ölsaures Silber mit in Lösung gegangen ist. Der Gehalt an Cocos- und Palmöl ergibt sich aus der Bestimmung der Reichert'schen Zahl, indem beide Öle mit Wasserdampf flüchtige Caprin- und Capronsäure enthalten; man kocht 5 g Seife mit alkoholischem Kali, löst den Rückstand nach dem Verjagen des Alkohols in Wasser und destillirt aus einer mit Bimsteinstücken versehenen Retorte: 5 g Cocosöl erfordert n7 bis 8 cc $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge und eine gleiche Menge Palmöl 4,8 bis 6 cc derselben Lauge. Die Bestimmung des Erdnussöls wird nach dem von Renard angegebenen Verfahren vollzogen, während die Menge an Ricinusöl, dessen Anwesenheit durch ein erhöhtes spec. Gewicht der Fettsäuren erwiesen ist, aus der Acetylzahl erkannt werden kann.

Nachweis von Japanwachs und Talg im Bienenwachs. Nach der bisher üblichen Weise führte man diese Prüfung nach einem Verfahren aus, welches den gleichen chemischen Charakter für das Japanwachs und den Talg (Bildung von Sebacinsäure bei der trockenen Destillation) voraussetzte. Man wusch das Destillat von 50 bis 60 g Bienenwachs mit Wasser, filtrirte dasselbe und versetzte das Filtrat mit Bleiacetat, welches die vorgenannte Säureniederschlägt. L. S. Lugowsky (Rev. fals. 1898, 30) schlägt nun vor, eine Probe des verdächtigen Bienenwachses mit einer kalt gesättigten Boraxlösung zu erhitzen. *TL.*

Über die Jodzahl des Bienenwachses. R. G. Geiger (Rev. fals. 1898, 19) gibt die Jodzahl des gelben Bienenwachses als zwischen den Zahlen 8 und 9 liegend an und hält ihre Bestimmung hinsichtlich einer etwaigen Verfälschung des Wachses für sehr geeignet. So z. B. sinkt diese Jodzahl bei einem Zusatz von 5 Proc. Paraffin auf 7,7, von 10 Proc. Paraffin auf 7,3, von 20 Proc. Paraffin auf 6,5, während dagegen das Hinzufügen von Talg und Harz ein Steigen der Jodzahl hervorruft. Da fernerhin die verdächtigen, Jod absorbirenden Körper durch den Bleichprocess entfernt oder verändert sind, so kann die Jodzahl nur in sehr beschränktem Maasse in der Untersuchung des weissen Wachses dienen. Bei der Analyse von Japan- und Carnaubawachs ist sie überhaupt nicht anzuwenden. *TL.*

Über die Schmelzpunkte von Cholesterin und Phytosterin aus Fetten und die Menge des in den Fetten vorhandenen unverseifbaren Antheiles. A. Bömer (Z. Unters. 1898, 81) gibt eine Zusammenstellung einer langen Reihe von Schmelzpunkten des Cholesterins und Phytosterins, welche in einer grossen Anzahl dem Thier-, bez. Pflanzenreiche angehörender Verbindungen von verschiedenen Analytikern bestimmt wurden und nach welchen derjenige des Cholesterins (aus Thierfetten ausser Butter) sich zwischen 144,5 und 146° bewegt, während derjenige des Phytosterins zwischen 131,5 und 138° liegende Grenzen zeigt. Nach Bömer sind diese letzteren Schwankungen theils auf den verschiedenen Reinheitsgrad des Untersuchungsmaterials, theils auf den Umstand, dass der aus dem Ätherauszuge der Seifen auskrystallisirende Alkohol „Phytosterin“ wahrscheinlich keine einheitliche Substanz darstellt, zurückzuführen, während andererseits der

Grund für jene auch in der Art der Schmelzpunktbestimmung zu suchen ist. Aus zahlreichen Versuchen, welche Bömer zunächst hinsichtlich der Schmelzpunkte und Krystallformen des Cholesterins und Phytosterins in Fetten (Ölen) thierischen, bez. pflanzlichen Ursprungs anstellte, geht hervor, dass sämtliche der Untersuchung unterworfenen, aus dem Thierreich stammenden Fette (einschliesslich des Butterfettes) Cholesterin vom Schmelzpunkt 146 bis 148°, und zwar in einer wesentlich grösseren als bisher angenommenen Menge enthalten, während dagegen die aus dem Samen gewonnenen Pflanzenfette Phytosterin aufweisen, dessen Schmelzpunkt nicht nur bei jenen verschiedener Herkunft, sondern auch bei verschiedenen Proben ein- und derselben Abstammung beträchtlich schwankt, wofür folgende Zahlen ein Beispiel geben mögen:

	Beginn des Schmelzens	Beginn des Fließens
Minimum	135,5°	136,0°
Maximum	141,0°	141,5°
Mittel	137,5°	137,8°

Ferner bildet auch in dem aus dem Fruchtfleisch hervorgegangenen Palmöl und Olivenöl das Phytosterin einen bedeutenden Bestandtheil, so dass also dasselbe nicht als specifisch zum Samen gehörig aufgefasst werden darf; es ist in allen Pflanzentheilen, jedoch im Samen in grösserer Menge vorhanden.

Die Schmelzpunktsbestimmungen, welche Verf. sodann in einigen nach verschiedenen Verhältnissen hergestellten Gemengen aus Cholesterin und Phytosterin bezüglich einer Beurtheilung der „Phytosterin-Methode“ ausführte, liessen ihn zu folgenden Schlussfolgerungen gelangen:

1. Der Schmelzpunkt der aus reinen Substanzen dargestellten Gemische entspricht annähernd der aus dem Mengenverhältnisse und dem Schmelzpunkte der einzelnen Bestandtheile berechneten Zahl, indem er bei einem Gemisch, in welchem Phytosterin vorherrscht, etwas niedriger und im umgekehrten Versuch etwas höher, als der wirkliche liegt. Dagegen bietet die Schmelzpunktbestimmung im letzteren Falle, sobald der Unterschied im Gehalte an Cholesterin und Phytosterin eine gewisse Grenze überschreitet, keinen sicheren Anhalt für die Analyse dar.

2. Es findet keine Entmischung der Cholesterin-Phytosterin-Gemische bei öfterem Umkrystallisiren statt.

Das Endergebniss seiner ersten (S. 21 d. Z.) sowie dieser letzteren Arbeit fasst Bömer schliesslich in Nachstehendem zusammen:

Da die Reindarstellung des Phytosterins aus den pflanzlichen Fettsubstanzen und damit eine genaue Bestimmung seines Schmelzpunktes unter den meisten Verhältnissen nur mit Schwierigkeiten erreicht werden kann, so ist die Phytosterinprobe als Erkennungsmittel für thierische Fette in pflanzlichen Ölen nicht anwendbar, wohingegen mittels jener der Nachweis — selbst geringer Mengen — von Pflanzenölen in Thierfettverbindungen mit grosser Sicherheit gelingt, welche alle anderen zu diesem Zwecke dienenden Methoden übertreffen. Die Verwendung der Cholesterinmethode ist daher namentlich sehr zu empfehlen: für die Prüfung des Leberthrans auf Pflanzenöle, des Schweinefettes auf Baumwollsaamenöl und — unter Umständen — der Butter auf Margarine.

Tl.

Über die flüssigen Fettsäuren des Seehundsfettes. Eugen Ljubarsky (J. prakt. 57, 19) untersuchte das Fett des kaspischen Seehundes und gewann durch Verseifung jenes und Zerstörung der gebildeten Seifen ein Öl, welches aus nicht flüchtigen Fettsäuren bestand. Die Bleisalze dieses Säuregemenges wurden durch Äther getrennt und aus dem in Äther unlöslichen Bleisalz die Palmitinsäure hergestellt. Sodann unterwarf man die flüssigen Fettsäuren einer Oxydation mittels Kaliumpermanganats, schied das Oxydationsproduct mit Schwefelsäure ab und untersuchte das Filtrat auf Tetraoxysäuren mit negativem Erfolge, woraus die Abwesenheit von Säuren, welche zur Leinölsäurereihe gehören, im Seehundsfett folgt. Da die mit Wasser ausgezogenen Oxydationsproducte Säuren, deren durch die Analyse ermittelte Zahlen den zwischen Dioxypalmitin- und Dioxystearinsäure fallenden Werthen entsprachen, ergaben und ferner das Moleculargewicht der Dioxymargarinsäure sich zwischen demjenigen der genannten Säuren befindet, so lag die Vermuthung, welche auch durch andere Anhaltspunkte unterstützt wurde, nahe, dass jene Säure vorläge. Um diese Frage zu entscheiden, wurde die erwähnte Oxydation wiederholt und ihr Product anhaltend mit Wasser extrahirt, welches jetzt jenes ohne jeglichen Rückstand löste; die aus dieser Lösung erhaltene Säure, deren Analysenresultate gänzlich den Zahlen der Dioxymargarinsäure entsprachen, ergab jedoch bei ihrer Reduction, welche zur Säure $C_{17}H_{34}O_2$ — wie erwartet wurde — führen sollte, ein Product, welches sich unzweifelhaft als ein Gemenge des der Margarinsäure nächst niederen und höheren homologen Gliedes —

der Palmitin- und Stearinsäure — herausstellte; erstere wurde schliesslich, um ganz sicher zu gehen, noch in möglichst reinem Zustande gewonnen.

Ljubarsky kommt nach seinen Untersuchungen zu dem Endergebniss, dass das Fett des kaspischen Seehundes bis zu 17 Proc. aus gesättigten Fettsäuren, wahrscheinlich aus Palmitinsäure, besteht, während sich in die restirenden 83 Proc. Öl-, Phytetöl- in vorwiegender Menge und Hypogäasäure zu theilen haben, wie dieses aus der näheren Analyse der Oxydationsproducte der flüssigen Fettsäuren hervorgeht. Er macht noch auf die Fähigkeit der Dioxypalmitin- und Dioxystearinsäure aufmerksam, eine moleculare Verbindung einzugehen, welche ganz bestimmte physikalische Eigenschaften besitzt und in ihnen zuweilen ganz erheblich von denjenigen der jene zusammensetzenden Componenten abweicht.

Tl.

Über die Bestimmung des Tannins. E. Aweng (Rev. fals. 1898, 29) theilt seine Versuche mit, welche sich auf die Verwendung des Formaldehyds in der Tanninanalyse erstrecken, indem ersterer unlösliche Condensationsproducte mit dem Tannin — Tannoforme — liefern sollte. Als Resultat stellt sich die vollständige Unbrauchbarkeit jenes Aldehyds für den vorliegenden Zweck heraus, da wahrscheinlich das Tannin aus einer Mischung zweier oder mehrerer in verschiedenen Mengen vorhandener Körper besteht, von welchen nur einzelne Tannoforme zu bilden vermögen.

Tl.

Vogelleim. Julius Fels (Rev. fals. 1898, 22) hält für die Werthbestimmung eines Vogelleims einzig und allein die Feststellung seines Viscositätsgrades geeignet, welcher durch die Gegenwart von Wasser und von schlechter Fabrication herrührender Zersetzungsproducte beeinflusst wird. Die Feuchtigkeit im Vogelleim ist durch Trocknen einer Probe während 10 Stunden bei 100° zu bestimmen, während die Bereitung der zur Viscositätsprüfung dienenden Flüssigkeit durch 24 stündiges Digeriren von etwa 100 g Vogelleim mit Wasser — zunächst in der Kälte, sodann auf dem Wasserbade — geschieht. Die auf diese Weise erhaltene gelatinöse Lösung, welche nun soweit verdünnt wird, dass etwa 15 g getrockneter Vogelleim in 100 cc Wasser sich befinden, prüft man bei 30° im Engler'schen oder Rodwood'schen Viscosimeter im Vergleich zu einem gleichen Volumen Wasser.

Tl.