

Werk die neueren Arbeiten über die Harzchemie nebensächlich behandelt sind; ausserdem dürfte bis ein so voluminöses Buch fertiggestellt ist, manches unterdessen als überholt gelten.

Wenn ich mich daran halte, bei Colophonium nur von „indifferenten“ Körpern und nicht von „Unverseifbarem“ oder „Verseifbarem“ zu sprechen, so ist das keine kleinliche Pedanterie, sondern lediglich dem Umstand entsprungen, dass in der Litteratur von vielen „esterfreien“ Harzen „Verseifungszahlen“ und von vielen „säurefreien“ Harzen „Säurezahlen“ existiren. Diese aus der Litteratur zu streichen, ist ebenso mein Bestreben gewesen, als ich verhüten möchte, dass neuerdings von Colophonium Verseifungszahlen und unverseifbare Anteile bestimmt und in die Litteratur aufgenommen werden. Dies alles wäre Fahrion leicht verständlich gewesen, wenn er sich die Mühe genommen, die Harzlitteratur zu studiren.

Wenn ich endlich bei Colophonium die Säurezahl durch Rücktitration bestimme, so verseife ich damit nicht, sondern binde die Harzsäure (wobei die Hydratisirung des Anhydrides stattfindet) und benutze die Lauge gleichzeitig als Lösungsmittel. Ebenso wird bei Dammar, Sandarak u. a. m. durch Zurücktitration verfahren, weil bestimmte Harzsäuren sich erst langsam binden, und die directe Titration zu niedrige Werthe gibt. Ich bitte also, Herr Fahrion, wohl zu unterscheiden zwischen einer Bestimmung der „Säurezahl“ durch „Zurücktitration“ und einer Bestimmung einer „Verseifungszahl“. Ebenso ist die Bestimmung der Säurezahl durch Zurücktitration kein Verdienst der kalten Verseifungsmethode von Henriques, sondern ein ganz anderer Vorgang, der praktischen Gründen entspringt und mit einer „Verseifung“ überhaupt nichts zu thun hat.

Wenn endlich Fahrion behauptet, dass ich seine Abhandlung nicht genau genug gelesen habe, und er von einem „Wasserzusatz“ nichts erwähnt habe, so darf ich ihm dies vielleicht an seinen eignen Worten widerlegen.

Fahrion schreibt wörtlich:

„Das Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung der Verseifungszahl und des Unverseifbaren ist demnach folgendes: 3 bis 4 g Öl werden in 25 cc Petroläther gelöst, zu dieser Lösung 25 cc einer annähernd normalen alkoholischen Kali- oder Natronlauge (welche nicht mehr als 5 Proc. Wasser enthalten darf und deren Titer öfters controlirt werden muss) zugefügt und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wird Phenolphthalein zugesetzt, mit Halbnormallauge genau neutralisiert und aus der verbrauchten Menge die

Verseifungszahl berechnet. Die neutrale Seifenlösung wird in einen Scheidetrichter gespült, wenn nöthig, noch soviel „Wasser“ zugesetzt, dass dessen Gesammtmenge annähernd derjenigen des Alkohols entspricht, und hierauf mit Petroläther in Portionen von 20 bis 30 cc ausgeschüttelt. Die einzelnen Petrolätherauszüge werden mit je 10 cc 50 bis 60 proc. Alkohol gewaschen, die Waschflüssigkeit wieder mit der Seifenlösung vereinigt und das Ausschütteln so lange wiederholt, bis der Petroläther beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterlässt.“

Neben den angeführten Fetten befindet sich in der Tabelle, welche die nach obigem Verfahren erhaltenen Werthe enthält, auch Colophonium. Fahrion sagt wörtlich: „Das Colophonium enthält, wie aus obiger Tabelle ersichtlich u. s. w. . . .“

Da nun die Werthe „obiger“ Tabelle nach „obigem“ Verfahren laut Fahrion erhalten wurden, so musste also auch bei Colophonium „noch soviel Wasser“ zugesetzt worden sein, als annähernd der Gesammtmenge des Alkohols u. s. w. entspricht. Liegt hier eine oberflächliche Kenntniss des Fahrion'schen Wortlautes meinerseits vor, oder hat Fahrion schon vergessen, was er in seiner ersten Arbeit selbst geschrieben hat? Ich darf das Urtheil hierüber wohl dem geehrten Leser selbst überlassen.

### Elektrochemie.

Benutzung von Aluminium als Elektrode. Nach G. J. Hough (J. Amer. 20, 302) wird Aluminium als Kathode von heisser und kalter Salpetersäure, von kalten Oxalat- und Cyanidlösungen nicht angegriffen und wäre daher zu elektrolytischen Analysen als Kathode an Stelle von Platin zu benutzen, namentlich für Handelsanalysen, besonders Kupferanalysen. Die Metallniederschläge werden mit Salpetersäure gelöst.

w.

Quantitative Bestimmung des Mangans und Trennung des Eisens von Mangan durch Elektrolyse. Nach F. Kaeppele (Z. anorg. 16, 268) gestatten die bisherigen Methoden mit Ausnahme der Methode von Engel (Ausscheidung aus einer Lösung von Ammoniumoxalat und Chromalaun) nicht, grössere Mengen Mangan als Superoxyd festhaftend niederzuschlagen. Nach Kaeppele gelingt es, unter Umgehung des Chromalauns äusserst festhaftende Niederschläge, bis zu 1,6 g wiegend, zu erhalten, wenn man der neutralen oder ganz

schwach alkalischen Lösung 1,5 bis 10 g Aceton zusetzt und die Ausfällung in mattriten Schalen mit Strömen von ungefähr 4 Volt Spannung und 0,7 bis 1,2 Amp. Stromstärke bei 50 bis 55° vornimmt. Nach 2 bis 5½ Stunden, je nach der Menge des vorhandenen Mangans, ist die Fällung beendigt; der Niederschlag wird bei 150 bis 180° im Trockenschrank getrocknet und als wasserfreies Superoxyd gewogen; die Wägung muss wegen der Hygroskopicität des Niederschlags rasch erfolgen. Die Resultate sind genau.

Zur quantitativen Trennung des Eisens von Mangan wurde die Lösung des Eisen- und Mangansalzes unter Umrühren in eine kochende Lösung von pyrophosphorsaurem Natrium gegeben und nachdem diese klar geworden war, 3 bis 4 Tropfen Phosphorsäure zugefügt; trat durch Phosphorsäure wieder Trübung ein, so wurde sie durch einige Tropfen pyrophosphorsaurer Natriumlösung eben wieder gelöst. Die Flüssigkeit reagierte deutlich alkalisch. Nachdem die Lösung sich abgekühlt hatte, wurde ohne Erwärmen ein Strom von 0,7 bis 1,8 Amp. bei 3,75 bis 4,25 V. Spannung eingeleitet. Bei Eisenmengen von 0,1 bis 0,2 g dauerte die Elektrolyse 12 bis 16 Stunden, indessen konnte das Ausfallen eines losen Gemenges von Manganoxyd und Superoxyd nicht völlig vermieden werden. Da sich theilweise auf diesem Gewege Eisen niederschlug, so führte dies zu Fehlern bis zu 1 Proc., im Winter bei niederer Zimmertemperatur sogar bis zu 2 Proc. Trotzdem hält Käppel die Methode für technische Zwecke geeignet, da sie keinerlei Beaufsichtigung erheische.

Bei Erwärmung der Lösung auf 30 bis 40° und Erhöhung des Gehalts an pyrophosphorsaurem Natrium auf 12 g gelang es, die Ausscheidung von Manganoxyden völlig zu verhindern und das Eisen (bis zu 0,15 g) mit Strömen von 1,8 bis 2,5 Amp. in 8 bis 9 Stunden quantitativ abzuscheiden. Die gefundene Eisenmenge blieb dann im Maximum um 0,26 Proc. hinter der berechneten zurück. Eine folgende elektrolytische Ausscheidung des Mangans aus dieser Lösung war jedoch nicht möglich. *w.*

**Elektrolytische Scheidung des Kupfers von der Gruppe der positiven Metalle (Nickel, Kobalt, Eisen, Zink) für technische Zwecke.** Nach B. Neumann (Z. Elektr. 4, 316) kann man Legirungen des Kupfers mit Nickel, Kobalt, Eisen, Zink und Aluminium, wenn dieselben als Anoden in eine freie Schwefelsäure enthaltende Kupfersulfatlösung einge-

hängt werden, in der Weise durch Elektrolyse trennen, dass Kupfer allein zur Kathode wandert und abgeschieden wird, während die positiven Metalle in Lösung bleiben. Die Spannung pro Bad darf 0,5 Volt nicht überschreiten. Mit fortschreitender Elektrolyse reichert sich der Elektrolyt stark mit den positiven Metallen an, während Kupfer mehr und mehr aus der Lösung verschwindet; bei fortschreitender Verdünnung des Kupfers in der Lösung wächst der Widerstand im Bade, die Stromausbeute sinkt. Hand in Hand mit der quantitativen Abnahme der gewinnbaren Kupfermenge geht eine qualitative Verschlechterung der Kupferbeschaffenheit, sodass die Elektrolyse praktisch bei einem gewissen Punkt abgebrochen werden muss. Die Abscheidung des schwammigen Kupfers ist gebunden an eine gewisse geringe Concentration der Kupferionen in der Lösung. Zusatz freier Säure kann die Entstehung derselben nicht aufhalten. Es kann daher auch nicht Schwefelsäure allein als Elektrolyt verwendet werden, wie dies von verschiedenen Autoren behauptet wurde. Bei Benutzung der Legirungen als Anoden ist eine völlig kupferfreie Lauge nicht zu erzielen. Die Entfernung der Kupferreste aus der Lösung geschieht billiger durch Schwefelwasserstoff als durch Elektrolyse mit unlöslichen Anoden oder solchen aus dem positiveren Metalle. Der Eisengehalt lässt sich durch Einblasen von Luft auch in der Wärme nicht entfernen.

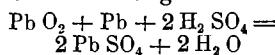
Ebenso lassen sich auch Neusilber, Aluminiumbronze und ähnliche Legirungen zerlegen. Dieselben Erscheinungen müssen auch bei der elektrolytischen Verarbeitung von Kupfer- und Kupfer-Nickel-Steinen auftreten. Die Elektrolyse derselben müsste bei Anwendung hochhaltiger Steine in den angegebenen Grenzen gelingen. *w.*

**Über Metallniederschläge.** Nach F. Winteler (Z. Elektr. 4, 338) ist der Grund, dass elektrolytische Metallniederschläge schwammig werden, sich krümmen oder abblättern, häufig der Absorption von Wasserstoff durch den Kathodenniederschlag zuzuschreiben, wobei öfters nicht nur eine mechanische Absorption, sondern Bildung einer Legirung von Metall und Wasserstoff angenommen werden muss, so beim Palladium, beim Platin, Eisen, Nickel u. s. w. Nach Versuchen absorbierte Eisen im Anfang der Elektrolyse 164,4 seines Volumens an Gas, später 73,2 Vol. Die auffallend grosse Härte (5,5), die Brüchigkeit, die Neigung zum Aufkrümmen und zur Ablösung, die

das elektrolytisch niedergeschlagene Eisen besitzt, ist so zu erklären. Einige bezügliche Versuche werden beschrieben. w.

Über den vermeintlich activen Zustand der durch Elektrolyse dargestellten Gase. Nach F. Winteler (Z. Elektr. 4, 342) ist in elektrolytisch dargestellten Gasen nicht die Existenz freier Atome anzunehmen, sondern der scheinbar active Zustand wird durch Absorption der Gase durch die Metalle, Platin, Palladium u. s. w. hervorgebracht. Diese Absorption macht ferner die Resultate bei Knallgas-voltametern fehlerhaft. w.

Über die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft und des Nutzeffektes des Bleiaccumulators von der Säureconcentration. Nach F. Dolezalek (Z. Elektr. 4, 349) lässt sich die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Säureconcentration auf zwei verschiedenen Wegen berechnen, indem man sich zwei mit Schwefelsäure verschiedener Concentration gefüllte Bleiaccumulatoren gegen einander geschaltet denkt, wobei die Arbeitsleistung des Systems in der Überführung von  $2 \text{H}_2\text{SO}_4$  aus der concentrirteren Lösung in I in die verdünntere in II und der Überführung von  $2 \text{H}_2\text{O}$  aus der verdünnteren in II in die concentrirtere in I besteht. Diese Arbeit wurde erstens aus der Verdünnungswärme der Schwefelsäure, zweitens aus den Wasserdampfspannungen der Schwefelsäurelösungen berechnet und mit den experimentell gefundenen Zahlen in Übereinstimmung gefunden. Dies beweise, dass der stromliefernde Vorgang im Accumulator nur der durch die Gleichung



dargestellte sein könne, wobei jedoch noch andere reversibel entstehende und vergehende Zwischenproducte nicht auszuschliessen sind. Die Bildung bez. Zersetzung von  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{PbSO}_4$  könne nur ein primärer Vorgang entsprechend der Theorie von Liebenow, nicht ein mit Verlust von freier Energie verbundener secundärer Vorgang sein, wie es die Theorien von Elbs und Darrieus durch Annahme primärer Bildung und secundären Zerfalls von Bleidisulfat bez. von Überschwefelsäure fordern. Was den Nutzeffekt des Accumulators betrifft, so ist der Energieverlust von 15 bis 25 Proc. fast nur durch den Unterschied zwischen Lade- und Entladestraffung bedingt. Dieser Unterschied wird dadurch hervorgebracht, dass beim Laden

und Entladen infolge der Bildung bez. des Verbrauchs von Säure Concentrationsunterschiede zwischen der Säure an den Elektroden und der übrigen Lösung entstehen, die sich infolge der mechanischen Beschaffenheit der Elektrodenplatten nur langsam ausgleichen. Der Accumulator verhält sich folglich bei der Ladung so, als ob er mit Säure von höherer Concentration gefüllt wäre, bei der Entladung, als ob er mit verdünnterer Säure gefüllt wäre, und da die elektromotorische Kraft mit der Concentration der Schwefelsäure erheblich ansteigt, so wird der Unterschied zwischen Lade- und Entladestraffung begreiflich. Der Concentrationsausgleich wird durch in den Plattenporen verlaufende kräftige Concentrationsströme hervorgebracht. Bei Stromschluss steigt bez. sinkt die Säureconcentration in den Elektrodenplatten so lange, bis die elektromotorische Kraft der localen Concentrationsströme so gross geworden ist, dass letztere in der Zeiteinheit ebensoviel Säure in die Plattenporen hinein- bez. aus diesen herausschaffen, als durch den Accumulatorenstrom in derselben Zeit verbraucht bez. gebildet wird. Es muss daher jeder Ladungs- und Entladungsgeschwindigkeit ein bestimmtes Concentrationsgefälle und daher auch ein besonderer Werth der elektromotorischen Kraft entsprechen. Es lässt sich berechnen, dass der Energieverlust der Formel

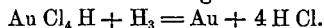
$$E = k I^2 t,$$

wobei I die Stromstärke, t die Zeit und k eine von dem mechanischen Bau des Accumulators, der Leitfähigkeit der Plattenäsüre u. s. w. abhängige Constante ist. Sollte sich diese Formel bei weiterer Prüfung bewähren, so würde eine einzige Messung bei einer beliebigen Stromstärke genügen, um durch den Werth von k die Rentabilität des Arbeitens des betr. Accumulators vollkommen zu charakterisiren. w.

Über Goldscheidung auf elektrolytischem Wege. E. Wohlwill (Z. Elektr. 4, 379) beschreibt das Goldscheidungsverfahren der „Norddeutschen Affinerie“ in Hamburg. Während Cyankaliumlösungen hierzu infolge gleichzeitiger Abscheidung von Silber und Kupfer unbrauchbar sind, sind Lösungen von Goldchlorid vorzüglich verwendbar, wenn sie außerdem Salzsäure oder Alkali-chlorid enthalten. Ohne letztere wird zwar Gold abgeschieden, aber die Goldanode geht nicht in Lösung, sondern es entweicht Chlor. Dieses Verhalten wird damit erklärt, dass Gold nur dann in Lösung geht, wenn die Bedingungen zur Bildung der com-

plexen Verbindungen  $\text{Au Cl}_4 \text{H}$ ,  $\text{Au Cl}_4 \text{K}$  u. s. w. gegeben sind, in welchen das Gold als complexes Anion  $\text{Au Cl}_4$  vorhanden ist. Bei höherer Stromstärke bez. grösserer Stromdichte ist relativ mehr Salzsäure nöthig, um das unausgenutzte Entweichen von Chlor zu verhindern; bei höherer Temperatur, z. B. 60 bis  $70^{\circ}$ , genügt ein geringerer Salzsäurezusatz als bei niedrigerer Temperatur.

Die Goldabscheidung erfolgt an der Kathode nach der Gleichung:



Nach diesem Verfahren lässt sich eine 4 k wiegende Goldplatte von 4 mm Dicke durch einen Strom von 308 A. (Stromdichte etwa 1000 A. auf 1 qm) in 15 Stunden verarbeiten.

Von den fremden Metallen reichern sich Platin und Palladium, da sie bei der niedrigen Spannung von 1 Volt nicht ausgefällt werden, in der Lösung an und können so gewonnen werden. Andere Platinmetalle sowie Silber gehen, letzteres als Chlorsilber, in den Anodenschlamm. In diesen gehen ferner beträchtliche Mengen Gold, 10 Proc. und mehr der niedergeschlagenen Goldmenge; zur Erklärung dieser Thatsache wird angenommen, dass an der Anode Gold zum Theil auch als Goldchlorür in Lösung geht, welches sofort wieder in Goldchlorid und elektrisch neutrales Gold zerfällt. Auch geht unzerlegtes Goldchlorür in Lösung und scheidet sich nach demselben Process zugleich mit dem übrigen Gold an der Kathode aus; daher ist die Menge des Goldniederschlags grösser, als dem Faraday'schen Gesetz entspricht.

w.

Über die Darstellung der Überchlorösäure und ihrer Salze mit Hilfe der Elektrolyse. Nach F. Förster (Z. Elektr. 4, 386) lassen sich Perchlorate elektrolytisch leicht aus Chloraten darstellen. Man benutzt hierzu am besten eine 50 proc. Lösung von Natriumchlorat in neutraler Lösung, eine Stromdichte von 8 A. auf 1 qdm, eine Spannung von 4,5 V. Die Stromausbeute betrug bis zu 98 Proc. der theoretischen. Durch Zusatz von Chloralkalium lässt sich das schwer lösliche Kaliumperchlorat ausfällen. In saurer Lösung entsteht ebenfalls Perchlorat, doch macht sich hier die Reductionswirkung des Stromes unliebsam bemerkbar; in alkalischer Lösung ging die Oxydationswirkung bald sehr stark zurück, weshalb die unmittelbare Gewinnung von Perchloraten aus Alkalichloriden nicht recht thunlich erscheint.

w.

Elektrolytische Trennung von Cadmium und Eisen. Nach W. Storserbecker (Z. Elektr. 4, 409) können beide Metalle durch Elektrolyse aus Cyanidlösungen getrennt werden, da nur das Cadmiumdoppelcyanid durch den Strom zerstellt wird, nicht aber das Ferrocyanid. Ist Eisen als Ferrisalz zugegen, so wird es zweckmässig zuvor mit schwefliger Säure reducirt.

w.

### Hüttenwesen.

Bei der Bestimmung von Kohle im Stahl auf nassem Wege ist nach G. Auchy (J. Amer. 20, 243) die gewöhnlich benutzte Kalilauge von 1,27 spec. Gew. zur Absorption der Kohlensäure nicht genügend, sondern es ist eine Kalilauge von 1,40 spec. Gew. zu benutzen, wobei dann ein Kaliapparat genügt. Die in einem zweiten Kaliapparat noch erfolgende geringe Gewichtszunahme röhrt von Feuchtigkeit her. Zur Zurückhaltung dieser Feuchtigkeit genügt nach Auchy nicht ein einziges Chlorcalciumrohr, da dies noch Feuchtigkeit bis zu 0,14 Proc. Kohlensäure entsprechend unabsorbirt lässt, wie er durch Gewichtszunahme eines Schwefelsäure-Kugelapparats festgestellt hat. Nach Auchy ist auch hierbei die Feuchtigkeitsabsorption nicht vollständig, da auch das Trockensystem vor den Kaliapparaten, enthaltend conc. Schwefelsäure und Chlorcalcium, noch Feuchtigkeit, bis zu 0,065 Proc. Kohlenstoff entsprechend, durchlässt. Ferner meint Verf., dass Abweichungen von 0,05 bis 0,07 Proc. ihren Grund in der Bildung einer anderen Chlor-Chromverbindung haben, die in Langley's „Pyro“-Mischung nicht absorbirt wird.

w.

Reines Analysenkupfer. Nach W. Westmoreland (Anal. 23, 86) enthält das im Handel vorkommende als „reines Kupfer für Analysenzwecke“ bezeichnete Kupfer häufig erhebliche Verunreinigungen, so ein „arsenfreies Kupfer“, z. B. 99,23 Proc. Kupfer und 0,67 Proc. Arsen. „Leitfähigkeitskupfer“ enthielt 99,84 Proc. Kupfer, ein „Elektrolytkupfer“ enthielt nur 99,0 Proc. Kupfer, ein vom Händler als „elektrolytische Kupferfolie, analysenrein, arsenfrei“ bezeichnetes Product enthielt 94,42 Proc. Kupfer, 0,39 Proc. Blei, 4,91 Proc. Zink, 0,26 Proc. Eisen und Spuren Arsen.

w.

Über die titrimetrische Bestimmung des Chroms. Nach R. L. Leffler (Chem. N. 77, 156) ist bei der Chrombestimmung im Chromstahl nach Galbraith (Lösen in Schwefelsäure, Oxydiren mit Ka-

liumpermanganat, Abfiltriren vom Mangan niederschlag und Titiren des Filtrats nach Zusatz von Eisensalz mit Kalumbichromat) eine Correctur anzubringen, da auch bei der Analyse eines chromfreien Stahls etwas weniger (bis zu 0,15 Proc. Cr entsprechend) Kalumbichromat verbraucht wurde, als der Menge des zugesetzten Eisensalzes entsprach.

w.

Neubestimmung des Atomgewichtes von Kobalt. Th. W. Richards und G. P. Baxter (Z. anorg. XVI, 362) bestimmten, ausgehend vom Kobaltbromid, das Atomgewicht des Kobalts in Bezug auf Silber und fanden

$$\begin{array}{ll} \text{für Sauerstoff} = 16,000 & \text{Kobalt} = 58,99 \\ & = 15,88 \quad = 58,55 \end{array}$$

### Unorganische Stoffe.

Polysulfin. B. Fischer macht im Jahresber. d. chem. Untersuchungsamtes der Stadt Breslau über dieses Schwindelproduct<sup>1)</sup> folgende Mittheilung: „Dieses von einer Heidelberger Firma in den Verkehr gebrachte Product macht den Anspruch, durch seinen Gehalt an Sulfiden und Polysulfiden eine besonders energische reinigende Wirkung auszuüben.

Wir erhielten folgende Zahlen:

|                   |   |             |
|-------------------|---|-------------|
| Natriumcarbonat   | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>               | 64,32 Proc. |
| Wasser            | H <sub>2</sub> O                              | 33,15       |
| Unlösliches       |   | 0,07        |
| Schwefel frei     |   | 0,98        |
| Natriumsulfid     |   | 0           |
| Natriumsulfat     |   | Spur        |
| Natriumchlorid    | Na Cl   | 0,82        |
| Eisenoxyd         | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | Spur        |
| Natriumthiosulfat | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,59        |
| Calciumcarbonat   |   | 0,13        |
| Magnesiumcarbonat |   | 0,09        |

Demnach ist das „Polysulfin“ nichts anderes als „rohe Soda“ und die Angaben über den Reinigungswert der Sulfide und Polysulfide entbehren jeder positiven Grundlage. — Leider wird dem Präparat Analyse und Gutachten der Grossherzoglich-chemischen Prüfungs- und Auskunftsstation für die Gewerbe in Darmstadt beigegeben, in welchen es heißt, „dass das Polysulfin ein gutes Reinigungsmittel für weisse und farbige Wäsche ist“. Es ist uns nicht bekannt, aus welchem Grunde dieses Gutachten erstattet worden ist, jedenfalls ist es nicht geeignet, über den wahren Charakter des Polysulfins Aufklärung zu verbreiten.“

Borsäurebestimmungen. Nach Th. S. Gladding (J. Amer. 20, 287) wird 1 g

<sup>1)</sup> Vgl. Fischer's Jahresb. 1890, 489; 1891, 368; 1895, 427.

der zu untersuchenden Probe mit etwas Methylalkohol von 95 Proc. in ein mit absteigendem Kühler versehenes Destillationsgefäß gespült, 5 cc syrupöse Phosphorsäure von 58 Proc. zugegeben und in einem Strom von Methylalkoholdampf destillirt, wobei die im Destillationsgefäß vorhandene Flüssigkeitsmenge 15 bis 25 cc betragen soll. Nachdem etwa 100 cc destillirt sind, wird eine Mischung von 40 cc Glycerin und 100 cc Wasser zugegeben, welche vorher unter Benutzung von Phenolphthalein genau neutralisiert wurde, und dann die im Destillat vorhandene Säure mit Natronlauge titriert. Durch einen blinden Versuch überzeugt man sich, ob das ohne Borsäure erhaltene Destillat säurefrei ist.

w.

Einwirkung von Monochlorschwefel auf Mineralien. Nach E. F. Smith (J. Amer. 20, 289) wirkt Monochlorschwefel auf viele Mineralien, besonders auf Sulfide, heftig ein; die Reaction verläuft besonders bei den Schwefelverbindungen der Metalle, wie Stibnit, Fahlerz, ferner bei Arsenopyrit sehr rasch und vollkommen, während sie bei Marcasit, Pyrit, Sphalerit, Galenit langsamer verläuft. Der Chlorschwefel wirkt dabei theils oxydirend, theils substituierend; die Metalle bilden meist wasserfreie Chloride. Diese Reaction scheint zur Analyse dieser Mineralien anwendbar zu sein.

w.

Zur Herstellung von Bleiweissfarben und Blei leitet man nach A. Macdonald (D.R.P. No. 97 288) in den Staub oder die Dämpfe, welche sich aus dem in geschmolzenem Zustande befindlichen Bleisulfid infolge der Wirkung eines durch oder über die geschmolzene Masse gestrichenen Luftstromes entwickeln, Ströme von Luft und von Wasserdampf oder einen Strom von Luft und Wasserdampf gemischt. Die erzielte Reaction soll als Product ein Oxsulfid geben, welches seinem Oxydationsgrade entsprechend durch die Formel Pb<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> oder Pb<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ausgedrückt wird, das jedoch gewöhnlich aus einem Gemisch dieser beiden Verbindungen besteht.

Leucht- oder Feuerwerkssätze von Y. Schwartz und Vereinigte Zündwaaren-Fabriken (D.R.P. No. 97 407). Der Feuerwerkssatz, z. B. aus 1 Th. gepulverten Magnesiums und 1,2 Th. fein gepulverten chlorsauren Kalis soll zunächst mit einem passenden, leicht verbrennlichen Bindemittel, wie z. B. Collodium, Harzlösungen oder dergl., gemischt und dann zu Stäbchen, Streifen oder Blättern geformt werden, wobei

man diese Stäbchen mit Unterlagen, Ummüllungen oder Einlagen aus Papier, Holz, Gewebe, Draht u. dgl. versehen kann. Geeignetenfalls kann man den Feuerwerkssatz auch ohne Zufügung eines Bindemittels durch Druck in die gewünschte Form bringen. Ist der Feuerwerkssatz in dieser Weise hergestellt und getrocknet, so tränkt man ihn mit einem festen Kohlenwasserstoff oder Fett (Paraffin, Wachs, Stearin u. s. w.) oder mit einem Harz oder einer Mischung eines geeigneten Harzes und Fettes; jedenfalls muss die Entflammungs- bez. Vergasungs-temperatur des Tränkungsstoffes unter der Entzündungstemperatur des Feuerwerkssatzes liegen. Für den als Beispiel angegebenen Magnesiumchloratsatz würde z. B. hochschmelzendes Paraffin sich als Tränkungs-mittel sehr gut eignen.

Anstatt den fertig geformten und getrockneten Feuerwerkssatz zu tränken, kann man auch dem noch nicht geformten pulverigen Satz eine geeignete Menge der als Tränkungs-material dienenden Körper nöthigenfalls unter Erwärmung zusetzen. Vortheilhafte Mengen würden bei einem Magnesiumchloratsatz z. B. sein: 1 Th. gepulvertes Magnesium, 1 Th. feingepulvertes chlorsaures Kali und 2,2 Th. hochschmelzendes Paraffin. Nachdem durch innige Mischung hieraus eine homogene Masse bereitet ist, nimmt man die Form-arbeit, wie bereits angegeben, vor, d. h. man stellt aus der Masse Stäbchen, Streifen Blätter her, die mit entsprechender Einlage versehen sein können oder nicht.

Entzündet man ein derartiges Stäbchen, Blättchen oder einen solchen Streifen an einem Ende, so entsteht zunächst eine leuchtende Flamme, ähnlich einer Kerzenflamme. Ist darauf das in dem ersten Abschnitt des Satzes enthaltene Fett oder der Kohlenstoff, das Harz u. s. w. verbrannt oder vergast, so steigt die Temperatur des nun von Tränkungs-material frei gewordenen Feuerwerkssatzes bis zum Entzündungspunkt des Satzes, und dieser erste Theil brennt alsdann in derselben Weise ab, als wenn er für sich entzündet worden wäre. Das Tränkungs-material aber brennt während und nach der Verbrennung des ersten Satzabschnittes fort, ein neuer Abschnitt des Satzes wird frei von Tränkungs-material, der Satz in diesem Abschnitt entzündet sich u. s. f.

Zur Herstellung von Sprengstoffen werden nach F. Müller, S. Oberländer, V. H. Fuchs und S. Gomperz (D.R.P. No. 97 581) in 10 Th. feinst pulverisierten Schwefel 12 Th. rohe, schwarze Carbolsäure (95 proc.) eingerührt, so dass eine halb-

breiige Masse entsteht; gesondert von dieser Mischung wird eine zweite hergestellt, indem man in 40 Th. feinst pulverisierten Kalisal-peter 18 Th. concentrirte Salpetersäure (40° B.) giesst. Erstere Mischung wird nun allmählich in die zweite eingetragen und innig gemischt, hierauf nach Aufhören der Reaction der Salpetersäure auf die Carbolsäure das dadurch entstandene Gemisch mit 3 Th. calcinirter Soda neutralisiert und 7 Th. entharztes und entsäuertes Holzmehl und 10 Th. eines Sauerstoff abgebenden Körpers, z. B. Braunstein, gleichmässig zugesetzt. In noch feuchtem Zustande kann die gewonnene Masse nun in Patronen unter gleichmässigem Druck gestopft und endlich bei einer Temperatur bis zu 35° an der Luft getrocknet werden.

Der neue Sprengstoff ist beim Herstellen gefahrlos, ebenso gegen Schlag, Erschütterungen oder Erhitzung unempfindlich und brennt beim Entzünden ohne Explosionsge-fahr ab, wenn er freiliegt, da die Spreng-wirkung desselben erst eintritt, wenn die Gase durch Druck im verschlossenen Bohr-loche sich vereinigen.

### Organische Verbindungen.

Darstellung im Kern fluorirter aro-matischer Verbindungen. Nach Valen-tiner & Schwarz (D.R.P. No. 96 153) kön-nen Diazochloride in wässriger Lösung direct zur Herstellung von im Kern fluorirten Verbindungen verwendet werden, was man bis jetzt für unmöglich zu halten schien. Um leicht und in kürzester Zeit organische Fluorverbindungen in beliebig grossen Mengen zu erhalten, zersetzt man wässrige Diazo-chloridlösung mit Flusssäure. Die bei allen bisher angewendeten Methoden zur Darstel-lung von Fluorverbindungen auftretende stürmische Zersetzung der betreffenden Diazo-verbindungen wird durch die starke, wäs-serige Verdünnung so gemildert, dass selbst bei 10 bis 20 k die Zersetzung allmählich und rubig verläuft.

10 k Anilin werden in ein Gemisch von 32,5 k Salzsäure und 20 k Wasser unter gutem Umschütteln eingetragen und die gut abgekühlte Lösung des salzsäuren Anilins mit 7,53 k salpetrigsaurem Natrium diazo-tirt. Die Diazochloridlösung wird darauf zusammen mit 20 k Flusssäure in einen doppelwandigen Kessel gebracht, welcher mit Kugelkühler und einem Rohr versehen ist, welches in zwei hintereinander folgende, in Eis stehende Wasserbehälter führt. Man erwärmt nun den Kessel vorsichtig, bis die Reaction unter Stickstoffentwickelung beginnt,

und steigert die Hitze erst gegen Ende der Reaction. Steigen keine Stickstoffblasen im vorgelegten Wassercylinder mehr auf, so ist die Reaction beendet. Das Reactionsgemisch wird darauf neutralisiert, das gebildete Öl abgehoben, durch Wasserdampf übergetrieben und durch fractionirte Destillation vollkommen gereinigt. Die grösste Menge des gebildeten Fluorbenzols findet sich gewöhnlich im letzten Vorlagegefäß und ist bereits so rein, dass es direct beim Siedepunkt 85° überdestillirt werden kann. Wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl von aromatischem Geruch.

10 k Toluidin werden mit 28 k Salzsäure und 20 k Wasser als salzaures Toluidin gelöst und die bis unter 0° abgekühlte Flüssigkeit mit 6,55 k Natriumnitrit diazotirt. Das Toluoldiazochlorid wird wie oben mit 20 k Flusssäure zersetzt und das gebildete Fluortoluol mit Wasserdampf übergetrieben und fractionirt. Wasserhelles, leichtflüchtiges Öl vom Siedepunkt 116°.

10 k Pseudocumidin, in ein Gemisch von 24,7 k Salzsäure und 20 k Wasser einge tragen, werden bei etwa 4° unter Null mit 5,56 k Natriumnitrit diazotirt und mit 25 k Flusssäure in Fluorpseudocumol übergeführt. Nach Übertreiben mit Wasserdämpfen und fractionirter Destillation stellt das Fluorpseudocumol eine bei 172° siedende und bei 24° zu schillernden Blättchen erstarrende, stark lichtbrechende, wasserhelle Flüssigkeit von stark aromatischem Geruch dar.

10 k Phenetidin werden in einer Lösung von 22 k Salzsäure und 20 k Wasser mit 5,11 k Natriumnitritt diazotirt und die resultirende klare Lösung mit 30 k Flusssäure zersetzt. Das durch Destillation bei 197° aufgefangene Fluorphenetol ist eine gelbliche Flüssigkeit von einem an Anis erinnernden starken Geruch.

10 k  $\beta$ -Naphtylamin, 21 k Salzsäure und 20 k Wasser werden mit 5 k Natriumnitrit versetzt und die Diazochloridlösung mit 25 k Flusssäure zersetzt. Das gebildete  $\beta$ -Fluornaphthalin wird nach der Neutralisation mit Wasserdämpfen gereinigt und bei 211° überdestillirt. Schillernde Blättchen vom Schmelzpunkt 59°.

9,2 k Benzidin werden mit einer Mischung von 13,8 k concentrirter Salzsäure und 20 k Wasser versetzt und die abgekühlte Masse mit 7 k Natriumnitrit diazotirt. Die klare Lösung des entstandenen Tetrazochlorides wird hierauf in heisse Flusssäure eingetragen, und nach beendet Reaktion wird das gebildete Difluoridiphenyl mit Wasserdämpfen übergetrieben und gereinigt. Das reine Product bildet farblose Blättchen, die bei 87° schmelzen.

Apparat zur Desinfection mit Formaldehyd der Chemischen Fabrik auf Actien (vorm. Schering) (D.R.P. No. 96671) besteht aus einem Behälter, der unten geschlossen ist und in den Erhitzungsraum hinabhangt. Der untere Theil des Behälters dient zur Aufnahme des Paraformaldehyds, am oberen Theil ist der Behälter mit Schlitten oder anderen Öffnungen versehen, durch welche die Verbrennungsgase zur Vermischung mit den Formaldehyddämpfen in den Paraformaldehydbehälter übertragen. Der Behälter kann auch als Aufsatz für Lampen oder Glascylinder dienen, wird dann aber oberhalb der Schlitte mit einer Auflagescheibe versehen.

Darstellung von Zwischenprodukten mit zwei combinationsfähigen Diazogruppen, nach M. Lange (D.R.P. No. 97098).

Patentspruch: Darstellung von Zwischenverbindungen, welche zwei combinationsfähige Diazogruppen enthalten, durch Einwirkung von 1 Mol. einer Tetrazoverbindung auf 1 Mol. eines diazotirten Amidonaphthols bez. eines Derivates desselben.

Darstellung von Methenyldi-p-phenetidin und -anisidin, nach C. Goldschmidt (D.R.P. No. 97103).

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung von Methenyldi-p-phenetidin und -anisidin durch Condensation von p-Phenetidin und p-Anisidin mit Orthoameisensäureester.

Darstellung von m-Amido-p-oxybenzoësäureestern, nach A. Einhorn (D.R.P. No. 97333). Dieselben sollen als reizlose locale Anästhetica verwendet werden.

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung der Methyl- und Äthylester der p-Oxy-m-amido-benzoësäure, darin bestehend, dass man jene Säure esterificirt.

Darstellung von m-Amido-p-oxybenzoësäureestern, desselben (D.R.P. No. 97334).

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung der 1.2.4-Oxymidobenzoësäurealkylester, darin bestehend, dass man die 1.2.4-Oxynitrobenzoësäureester reducirt und aus den entstehenden Salzen der Amidoester diese selbst abscheidet.

Darstellung von p-Amido-m-oxybenzoësäureestern aus p-Nitro-m-oxybenzoësäure, desselben (D.R.P. No. 97335).

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung der Methyl- und Äthylester der p-Amido-m-oxybenzoësäure, darin bestehend, dass man p-Nitro-m-oxybenzoësäure der Esterification und Reduction in beliebiger Reihenfolge unterwirft.

**Darstellung von Condensationsproducten aus Chinonen und Phenolen, nach P. Friedländer und S. Blumenfeld (D.R.P. No. 96 565).**

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung von Condensationsproducten durch Einwirkung von Chinonen der Benzol- und Naphthalinreihe auf aromatische Phenole bei höherer Temperatur mit oder ohne Condensationsmittel.

2. Besondere Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens unter Anwendung von Benzochinon,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtochinon einerseits, Resorcin, Pyrogallol,  $\alpha$ -Naphtol andererseits, mit Ausnahme von Benzochinon und Pyrogallol.

**Darstellung eines Condensationsproductes aus p-Phenetidin und Furfurol, nach Chemische Fabrik Pfersee-Augsburg, v. Rad (D.R.P. No. 96 658).**

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines Condensationsproducts aus p-Phenetidin und Furfurol, darin bestehend, dass man die beiden Substanzen im molekularen Verhältniss zusammen auf 100 bis 110° erhitzt.

**Darstellung von Guäthol, nach Kalle & Co. (D.R.P. No. 97 012).** Das Präparat soll als Arzneimittel verwendet werden.

**Patentanspruch:** Ersatz des o-Diazoanisols in dem Verfahren des Patentes No. 95 339 durch o-Diazophenetol.

**Darstellung einer krystallisirten Base vom Schmp. 216° aus Tolidin und Formaldehyd nach Kinzlberger & Cp. (D.R.P. No. 96 104).**

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung einer Base vom Schmp. 216° durch Einwirkung einer 1 Mol. übersteigenden Menge Formaldehyd auf 1 Mol. o-Tolidin in concentrirter schwefelsaurer Lösung.

**Reinigung von theerige Producte enthaltender Bleiacetatlösung.** Nach A. Schmidt (D.R.P. No. 96 764) kann aus dem rohen Holzessig durch Emulgirung und Niederschlagung des Theers mit neutraler Seifenlösung direct reiner Bleizucker gewonnen werden. Eine geeignete Seifenlösung wird beispielsweise dadurch erhalten, dass man Olivenöl mit Bleiglätte unter Wassersatz kocht und darauf zwecks Befreiung von Glycerin malaxirt. Von der so erhaltenen Bleiseife (Bleioleat) werden 150 Th. mit 40 Th. Potasche verrieben, wobei Bleicarbonat und ölsaures Kali (Seife) gebildet wird. Die Masse wird mit Alkohol ausgezogen und letzterer abdestillirt. Auf 500 g zu erhaltenden Bleizuckers sind 15 bis 20 g dieser Seife erforderlich, die in wässriger Lösung allmählich zu der in offenen Schalen

erhitzten, theerige Producte enthaltenden Bleiacetatlösung zugesetzt werden. Von den sich ausscheidenden Verunreinigungen wird abfiltrirt, auf 45° B. eingedampft, dann mit technischer Essigsäure schwach angesäuert, worauf beim Stehen Bleizucker auskrystallisiert.

**Darstellung von bleifreien Ammoniumsalzen der Weinsäure und Citronensäure.** L. de Koningh (Chem. N. 77, 119) fand, dass es nicht möglich ist, durch Umkristallisiren von saurem Ammoniumtartrat ein bleifreies Salz zu erhalten. Nach den Angaben von Egeling konnten aus den ammoniakalischen Lösungen von Weinsäure und Citronensäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, Schütteln mit Kaolin und Filtration bleifreie und zum Nachweis von Blei in Wässern nach Warington brauchbare Lösungen erhalten werden. Die Versuche aber, aus diesen Lösungen durch Eindampfen bleifreie, krystallisierte Salze zu erhalten, misslangen, weil dabei die Lösungen aus den Glas- oder Porzellangefässen immer Blei aufnehmen.

w.

**Über Fouquiera splendens, die Stammpflanze des „Ocotilla“-Wachses.** Ed. Schaeer (Arch. Pharm. 236, 1) gibt eine eingehende Beschreibung dieser Pflanze, die in einigen Gebieten des westlichen Nordamerika theils zur Gewinnung eines Gummis und einer Wachsart, theils zu arzneilichen Zwecken, theils der Härte des Holzes wegen zu Einzäunungen verwendet wird und deren Product, das aus der Rinde gewonnene „Ocotilla“-Wachs, möglicherweise noch eine technische Bedeutung gewinnen kann. w.

**Zur Kenntniss des Scopolamins und Scopolins.** W. Luboldt (Arch. Pharm. 236, 11) hat aus dem Scopolamin, dessen Darstellung in krystallisirtem Zustand und dessen physikalische Eigenschaften beschrieben werden, das basische Spaltungsproduct Scopolin dargestellt und untersucht. Sowohl in der Zusammensetzung wie im chemischen Verhalten zeigt sich eine grosse Ähnlichkeit zwischen dem Scopolin und dem Tropin. Wie das Tropin liefert auch das Scopolin bei der Oxydation mit übermangan-sauren Salzen eine secundäre, Scopoligenin genannte Base, die eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe weniger enthält und durch Behandlung mit Jod-methyl wieder in Scopolin übergeführt werden kann. Das Scopolin zeigt ferner bei der Methylirung und bei der Zersetzung des vollständig methylirten Products ein dem Tropin analoges Verhalten. Ein wesentlicher

Unterschied liegt zunächst in den empirischen Formeln, die für das Tropin  $C_8 H_{15} NO$ , für das Scopolin dagegen  $C_8 H_{13} NO_2$  lauten, sowie in dem durch den Ersatz zweier Atome Wasserstoff durch ein Atom Sauerstoff, vielleicht in der Form eines Ketonsauerstoffs, bedingten verschiedenen Verhalten von Tropin und Scopolin gegen Wasser abspaltende Agentien. *w.*

Über einige Scopoleine. W. Luboldt (Arch. Pharm. 236, 33) hat mittels Salicylid, Mandelsäureanhydrid und Tropasäureanhydrid aus Scopolin die entsprechenden Ester, das Salicylscopolein, das Phenylglycolylscopolein (Homoscopolamin) und das Tropylscopolein hergestellt. Es erwies sich eine Regenerirung des Scopolamins aus Scopolin und Tropasäure vorläufig als unausführbar. Die Synthesen führen vielmehr zu einem dem Scopolamin isomeren bez. von demselben durch einen Mindergehalt von 1 Mol. Wasser sich unterscheidenden Körper, der sich auch direct aus Scopolamin gewinnen lässt. Es scheint jedoch nicht ausgeschlossen, dass sich dieser mit Scopolamin isomere Körper wieder zurück in Scopolamin wird verwandeln lassen. *w.*

Über das Scopolamin. Nach E. Schmidt (Arch. Pharm. 236, 47) hat das im Handel vorkommende Scopolaminhydrobromid ein sehr wechselndes Drehungsvermögen, was offenbar durch wechselnden Gehalt an optisch inaktivem Scopolamin verursacht wird, das jedoch in der Wurzel von Scopolia atrapoides nicht präexistirt, sondern erst bei der Isolirung der darin enthaltenen Alkalioide, unter dem Einfluss der zur Alkalisirung benutzten starken Basen, gebildet wird. Das normale, optisch active Scopolamin wird durch wenig Natronlauge in alkoholischer Lösung in inactives Scopolamin verwandelt, ein Vorgang, der der Überführung des optisch activen Hyoscyamins in das optisch inactive Atropin analog ist. Der inactive Bestandtheil des käuflichen Scopolamins, das „Atroscin Hesse“, ist mit dem im Jahre 1894 von Schmidt beschriebenen, damals durch Einwirkung von Silberoxyd, jetzt auch durch Einwirkung von wenig Natronlauge auf Normal-Scopolamin erhaltenen i-Scopolamin identisch. Hinsichtlich der physiologischen Wirkung ergab sich zwischen dem normalen Scopolaminhydrobromid und dem inactiven, dem „Atroscinhydrobromid Hesse“ kein Unterschied. *w.*

Über die quantitative Bestimmung der Alkalioide in Tinkturen. J. Katz (Arch. Pharm. 236, 81) hat eine Methode

ausgearbeitet, die gestattet, die Alkaloidbestimmung ohne Eindampfen und ohne Anwendung von Wärme durchzuführen. Die Resultate stimmen mit den nach der Methode von Beckurts und Holst erhaltenen überein. *w.*

Über *Strychnos lanceolaris* Miq., die Stammpflanze des Blay-Hitam. Nach M. Elfstrand (Arch. Pharm. 236, 100) enthalten die Samen dieser Pflanze neben Brucin auch geringe Mengen von Strychnin. *w.*

Untersuchungen über *Pasta Guaná* von E. Kirmsse (Arch. Pharm. 236, 122) ergaben ausser den bereits bekannten Stoffen einen Gehalt von 0,6 Proc. Catechin (Catechusäure), übereinstimmend mit dem Catechin der Catechuarten, ferner Paulliniagerbsäure, nach den Reactionen identisch mit Catechugerbsäure, sowie Coffeingehalt der Samen 3,18 Proc., bei der Pasta 2,70 bis 3,10 Proc. Der Bau der Testa der Samen, welcher eingehend festgestellt wurde, lässt sich bei Untersuchung der Pasta als Erkennungsmittel verwerthen. Paulliniasamen zeigt sowohl makroskopisch als mikroskopisch verschiedene Analogien mit der Rosskastanie. Die untersuchten Proben „Guananapasta“ enthielten ausser etwas fremdem Amylum keine heterogene Beimischung, insbesondere ergab sich die Abwesenheit von Cacaosamen. *w.*

Über Pilocarpidin. Nach E. Merck (Arch. Pharm. 236, 141) kann von einem leichten Übergang des Pilocarpins in Pilocarpidin weder im Sinne von Hardy und Calmels noch von Petit und Polonowsky die Rede sein. Das Alkaloid kommt wahrscheinlich schon fertiggebildet in den Jaborandiblättern vor und entsteht nicht erst bei der Gewinnung des Pilocarpins. *w.*

Darstellung reiner Acetyl-Sulfanilsäure-Salze. F. Hoffmann, La Roche & Co., Basel (Engl. Pat. 29 447). Gelegentlich einer Arbeit über die Zusammensetzung der Sulfanilsäure erwähnt Nietzki (Ber. 17, 1707), dass dieselbe nur in Form ihrer Salze acetylirt werden kann. Nach dem vorliegenden Patent wird reines acetylsulfanilsaures Natron erhalten, wenn gleiche Theile para-sulfanilsaures Natron und Eisessig 6 bis 8 Stunden am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt werden und, nachdem der überschüssige Eisessig abdestillirt worden ist, der in möglichst wenig heissem Wasser aufgenommene Rückstand nach Filtration mit

98 bis 99 proc. Alkohol in der Kälte gefällt wird. Das so gewonnene, in Wasser sehr leicht lösliche acetylulfanilsaure Natron soll an Stelle des schwer löslichen Antifebrins (Acetanilid) als Antipyreticum Verwendung finden. t.

**Gewinnung von Zimmtaldehyd.** F. Ach, Mannheim (Boehringer & Söhne, Waldhof), Amerik. Pat. No. 581053. Peine (Ber. 17, 2109) erhielt synthetisch in geringer Ausbeute Zimmtaldehyd, wenn nach Claisen's Methode Benzaldehyd und Acetaldehyd in sehr stark verdünnter wässriger Lösung mittels Natronlauge innerhalb 8 bis 10 Tagen bei häufigem, kräftigem Umschütteln kondensiert wurden. Praktisch ist die Methode sowohl wegen des Arbeitsaufwands mit ausserordentlich grossen Flüssigkeitsmengen als auch wegen der sehr mangelhaften Ausbeute unbrauchbar. Wird hingegen nach den Angaben vorl. Pat. die Condensation unter Verwendung starker Natronlauge, sowie eines Lösungsmittels wie Methyl-, Äthylalkohol bei guter Kühlung der Reactionsmasse ausgeführt, so verläuft die Condensation in kurzer Zeit und die Ausbeute an Zimmtaldehyd beträgt 80 Proc. der Theorie. Beispielsweise wird die auf 10° abgekühlte Lösung von 5 Th. Benzaldehyd, 4 Th. Acetaldehyd und 10 Th. Alkohol in Zwischenräumen von 5 bis 10 Minuten mit 10 Th. gleichfalls gut gekühlter Natronlauge versetzt und nach etwa 20 Minuten ruhigem Stehen mit Wasser verdünnt. Das ausgeschiedene Öl wird mit Äther aufgenommen und, nach dem Abdunsten desselben, durch Destillation im Vacuum gereinigt. Siedepunkt des Zimmtaldehyds zwischen 120 bis 125° bei 11 mm Druck. t.

**Kreosotverbindung.** J. Brisonnet, Paris (Engl. Pat. No. 25945, 1897), beschreibt die Darstellung eines Kreosotpräparates („Phosote“), welches durch Einwirkung eines Moleküls Phosphoroxychlorid auf 3 Mol. Kreosot in Gegenwart eines Alkalis erhalten wird. Beispielsweise werden 12 Th. käuflichen Natron, 37 Th. Kreosot in 135 Th. Wasser gemischt und allmählich mit 153 Th. Phosphoroxychlorid in der Kälte versetzt. Das neue ölige Product wird gut mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen und schliesslich getrocknet. An Stelle von Wasser kann Toluol als Verdünnungsmittel benutzt werden. t.

**Trennung von o-Anhydrosulfaminbenzoësäure von p-Sulfaminbenzoësäure.** R. Barge, Stassfurt (Engl. Pat.

No. 15009, 1897). Werden Gemische von Benzoësäuresulfid und p-Sulfaminbenzoësäure in neutralen Lösungen mit löslichen Salzen des Kupfers behandelt, so entstehen basische Kupfersalze, von denen dasjenige der p-Sulfaminbenzoësäure verhältnismässig schwer löslich ist und so vom leichtlöslichen Kupfersalz des o-Derivates getrennt werden kann. Hat man durch besondere Analyse den Gehalt der p-Sulfaminbenzoësäure in Gemisch festgestellt, so genügt eine diesem Gehalte an p-Verbindung entsprechende Menge Kupfersalz, um dieselbe zur Fällung zu bringen und so das o-Derivat frei von p-Verbindung zu erhalten. t.

**Auflösung von Jod in Mineralölen.** H. H. Lake (Engl. Pat. No. 5256, 1897). Die in üblicher Weise hergestellten Auflösungen von Jod in schweren Mineralölen, mit oder ohne Zusatz von Fetten, Ölen und Ölsäure, besitzen keine therapeutische Wirksamkeit, weil in solchen Mixturen Jod nicht in freiem Zustande vorhanden, sondern chemisch gebunden ist. Nach den Angaben werden wirksame, freies Jod enthaltende Ölösungen in folgender Weise erhalten: Zunächst werden die Öle mit Sauerstoffüberträgern wie Ätzalkalien in Mengen von 2 bis 7 Proc. vermischt; bei Temperaturen zwischen 100 und 200°, event. auch unter Zusatz von 5 bis 20 Proc. Ölsäure, und fortwährendem Einleiten von gasförmigem Sauerstoff in das Ölgemenge, werden 2 bis 5 Proc. Jod allmäthig eingetragen. Die so erhaltenen Jodlösungen enthalten letzteres in ungebundenem Zustande. t.

**Chlorderivate des Toluols.** Soc. chim. des Usines du Rhône (vorm. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Lyon), (Engl. Pat. No. 29717). Die Darstellung des Ortho- und Parachlorbenzylidenchlorids (Ortho- und Parabenzalchlorid,  $C_6H_4Cl \cdot CH \cdot Cl_2$ ) geschah bisher nach dem umständlichen Verfahren, dass beispielsweise Orthotoluidin zunächst nach der Sandmeyer'schen Methode in Chlortoluol und dieses durch Erhitzen mit Chlor in Gegenwart von Phosphorpentachlorid in Orthochlorbenzylidenchlorid umgewandelt wurde. In dem Verfahren des vorliegenden Patentes wird von den Sulfochloriden des Ortho- und Paratoluols ausgegangen, welche leicht durch Behandlung der entsprechenden Toluole mit Schwefelsäurechlorhydrin erhalten werden. Beim Erhitzen dieser Sulfochloride entstehen unter Abspaltung von  $SO_2$  die entsprechenden Chlortoluole; leitet man nun trockenes Chlorgas in die geschmolzenen, auf 150° erhitzten Sulfochloride, so treten zwei

weitere Chloratome ein und man erhält, falls als Ausgangsmaterial reines Orthotoluolsulfochlorid bez. Paratoluolsulfochlorid benutzt wurde, so in guter Ausbeute direct Ortho- bez. Parachlorbenzylidenchlorid. t.

Darstellung neutraler Verbindungen von Alkyloxyphenolen. L. Lederer (Engl. Pat. No. 12963), 1897. Flüssiges Handelsguajacol wird mit Kaliumcarbonat behandelt, wobei eine krystallinische Masse erhalten wird, welche durch Waschen mit Äther oder Benzol vom Phenol befreit wird. Bei der Einwirkung von Phosgen auf die obige Verbindung des Guajacols mit Kaliumcarbonat entsteht das therapeutisch verwendbare Guajacolcarbonat. In analoger Weise werden Benzoyl-, Acetylguajacol aus Benzoylchlorid, Acetylchlorid oder den Anhydriden dieser Körper dargestellt. Benzoylguajacol (Benzosol) sowie Guajacolcarbonat finden in der Medicin gegen Phthisis zur Hebung des Appetits vielfache Anwendung. t.

Halogenderivate des Acetons. Lederer, München (engl. Pat. No. 17692) 1897. Halogene wirken leicht auf Acetondicarbonsäure ein, unter Bildung von halogensubstituirten Acetonen und unter Entwicklung von Kohlensäure. Die im Reactionsverlaufe auftretenden Halogenwasserstoffsäuren geben jedoch Veranlassung zu unerwünschten Nebenreactionen und erschweren die Reindarstellung der Halogenderivate des Acetons. Dieser Übelstand wird durch Zusatz eines die Halogenwasserstoffsäure bindenden oder besser zerstörenden Mittels, wie z. B. Jodsäure, beseitigt. Beispielsweise werden 10 Th. Acetondicarbonsäure in 100 Th. Wasser gelöst und mit 20 Th. Jod sowie unter gutem Umrühren mit 9 Th. Jodsäure versetzt; zweckmässig wird gekühlt. Nach beendigter Kohlensäureentwicklung scheidet sich alsbald Perjodaceton als lichtgelbes krystallinisches Pulver ab, das beim Erwärmen mit Wasser, Alkohol und Äther leicht Jod abspaltet und in Penta- bez. Tetrajodaceton übergeht. In ganz analoger Weise wirken Chlor und Brom auf Acetondicarbonsäure ein. t.

Lösliche Verbindungen von Formaldehyd zu Desinfectionszwecken. Oppermann, Berlin (engl. Pat. No. 18250) 1897. Kräftige Desinfectionsmittel werden erhalten, wenn Formaldehyd mittels Ammoniak mit Tartraten, Borsäure, Salicylsäure Carbolsäure, einem Gemenge von Carbolsäure und Menthol, Borsäure und Tannin u. s. w. zusammengebracht wird. Die so

entstehenden Verbindungen bilden meist amorphe, beständige, in Wasser leicht lösliche Producte, welche sich unter gewissen Bedingungen wieder in ihre Bestandtheile spalten. t.

Medicinische Verbindung, L. Schaefer, Brooklyn (Amerik. Pat. No. 579878). Das freie Guajacol findet bekanntlich wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser, seines unangenehmen Geruchs und seiner ätzenden Wirkung in der Medicin nur beschränkte Anwendung. Der Erfinder will diese Übelstände beseitigen durch Einführung einer Sulfogruppe, indem Guajacol mit conc. Schwefelsäure auf Wasserbadtemperatur erhitzt wird. Die Guajacolsulfosäure soll als solche bez. in Combination mit Chinin (neutrales bez. saures Chinindoppelsalz) Verwendung finden. Die Doppelverbindungen sind geruchlos und leicht löslich in Wasser.

Im Allgemeinen zeigen die Sulfosäuren von Phenolen nicht mehr die specifische Wirkung der Phenole selbst, so dass wahrscheinlich auch Guajacolsulfosäure gegenüber dem Guajacol zum mindesten an Wirksamkeit nachsteht und sich in keiner Weise mit dem bewährten Benzosol (Benzoylguajacol) bez. Guajacolcarbonat messen können. t.

Herstellung von Acetanilid, P. T. Austen, Brooklyn und C. Tuttle, New-York (Amerik. Pat. No. 578384). Zur Darstellung von Acetanilid, Acettoluid wurde seither Eisessig, Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid verwendet. Es gelingt indessen, die Acetylierung des Anilins bez. Toluidins mit wässriger Essigsäure — z. B. einer 50 proc. — auszuführen, wenn man die Basen mit etwas überschüssiger (30 Proc. mehr) verdünnter Essigsäure von 50 Proc. im Autoclaven auf 150 bis 160° während etwa 30 Stunden erhitzt. t.

### Stärke, Zucker.

Vergleich der Methoden zur Bestimmung von Stärke. H. W. Wiley und W. H. Krug (J. Amer. 20, 253) kamen bei ihren Untersuchungen zu folgenden Schlüssen.

1. Alle bisher beschriebenen Methoden zur Stärkebestimmung mittels Polarisation, sei es in Form von löslicher Stärke oder von daraus hergestellter Dextrose, geben zu schweren Irrthümern Anlass, die den Vortheil der schnellen Ausführbarkeit illusorisch machen.

2. Die auf Hydrolyse unter Druck mittels

Wasserdampfs beruhenden Methoden unterliegen der Gefahr der Caramelbildung, die jedoch durch Zufügung einer kleinen Menge einer organischen Säure vollkommen vermieden werden kann. Unter diesen ist Weinsäure wegen ihrer optischen Eigenschaften auszuschliessen; von Milchsäure und Salicylsäure ist letztere vorzuziehen. Bei Anwendung verdünnter organischer Säuren werden die Pentosen der Cerealien und ihrer Producte beträchtlich hydrolysiert und in Zucker verwandelt, wodurch die reducirete Kupfermenge und damit der scheinbare Gehalt an Stärke vermehrt wird; es muss daher eine Correction durch Bestimmung der Pentosen ausgeführt werden. Nach Versuchen der Verff. entsprechen beim Weizen 3,7 Proc. Pentose 1,24 Proc. Zucker, ausgedrückt als Dextrose, man hat daher das Gewicht der Pentosen durch 3 zu dividiren und die gefundene Zahl vom scheinbaren Gewicht der Stärke in Abzug zu bringen.

3. Das Verfahren von Lindet, directe Wägung der Stärke nach Auflösung der Proteinstoffe mittels Pepsin gewährt besonders für Stärkefactoreien Vortheile; indessen gehen auch theilweise andere Stoffe von gleicher Korngrösse wie die Stärkekörner durch die Filtertücher durch und veranlassen Fehler, die jedoch zum Theil durch Hängenbleiben von Stärke am Filter wieder ausgeglichen werden.

4. Die Combination der Methode von Lindet, soweit sie die Auflösung der Proteinstoffe betrifft, mit der Diastase-Methode gab sehr gute Resultate und wird wahrscheinlich zu einer genügenden Methode der Stärkebestimmung führen, indessen sind die Versuche hierüber noch nicht abgeschlossen.

5. Die Diastase-Methode gibt bei frischer Bereitung der Diastase und Anwendung derselben in geeigneter Menge und bei geeigneten Temperaturen genügende Resultate; Pentosen werden hierbei nur ganz wenig angegriffen. Die Benutzung von Taka-Diastase wäre weiter zu untersuchen, da sie leicht von reducirenden Zuckern rein erhalten werden kann; nach den bisherigen Versuchen wirkt sie jedoch langsamer als Malz-Diastase. Das Material, auf welches die Diastase wirken soll, muss zuvor aufs feinste gepulvert und mit Äther extrahirt werden zur Entfernung der verzögernd wirkenden Fette. Die Behandlung mit Diastase sollte nach Aufkochen und Abkühlen auf 50° wiederholt werden, der Rückstand darf unter dem Mikroskop keine Stärkekörner mehr zeigen. *w.*

Löslichkeit der Pentosen in den bei der Stärkebestimmung ange-

wandten Reagentien. W. H. Krug und H. W. Wiley haben die durch Einwirkung von Milchsäure, Salicylsäure, sowie von Diastase gelösten Pentosemengen durch Destillation mit 12 cc Salzsäure und Bestimmung des gebildeten Furfurols mittels essigsauren Phenylhydrazins ermittelt. Während Milchsäure 80 bis 90 Proc. und Salicylsäure 78 bis 79 Proc. der vorhandenen Pentosen lösten, wurde die Löslichkeit in Diastase im Gegensatz zu den Angaben von J. König im Maximum zu nur 0,24 Proc. der vorhandenen Pentosen gefunden. Wahrscheinlich wirkt Diastase auf Pentosen überhaupt nicht ein, und stammt die dabei erhaltene äusserst geringe Quantität Furfurol von löslicher Stärke, Dextrin und Hexosen her. (J. Amer. 20.)

*w.*

Über Fehling'sche Lösung. O. Rosenheim und Ph. Schidrowitz (Chem. N. 77, 97) theilen in Hinsicht auf die Mittheilung von Siegfried (Ber. deutsch. 30, 3133), wonach die von Jovitschitsch (Ber. deutsch. 30, 2431) betonte Reduction der Fehling'schen Lösung nach Zufügung von Mineralsäuren durch die dann nur noch schwache alkalische Reaction veranlasst sein soll, als Resultat ihrer Versuche mit, dass auch in schwach alkalischen, nach Jovitschitsch's Angaben hergestellten Lösungen selbst bei länger fortgesetztem Kochen nicht die mindeste Reduction eintritt. Nur wenn die Lösung erst angesäuert, dann schwach alkalisch gemacht wurde, trat beim Kochen eine kleine, sich nicht vermehrende Trübung ein, die von einer gelben, zum Theil aus Kupferoxydhydrat, zum Theil aus organischer Substanz bestehenden Masse herrührte, deren Menge von der Menge der angewandten Lösung unabhängig und stets sehr klein (im schlimmsten Fall nur 0,001 g Kupfer enthaltend) war. Im Übrigen verweisen die Verff. auf die Regel, dass bei Prüfung mit Fehling'scher Lösung die betreffende Lösung stets zuvor alkalisch gemacht werden soll.

*w.*

### Gährungsgewerbe.

Gährung ohne Hefe. Nach E. Buchner (Ber. deutsch. 1898, 568) ist es möglich, aus Hefe einen zellenfreien Saft auszupressen, welcher Zucker in Gährung versetzt.

Zur Herstellung des Presssaftes wird frische Münchener untergärtige Bierpresshefe, bei 50 Atm. Druck entwässert, mit dem gleichen Gewicht Quarzsand und  $\frac{1}{5}$  des Gewichtes Kieselguhr sorgfältig gemengt und hierauf in einer Zerreißungsmaschine zerrieben; die letztere, von Hugershoff in

Leipzig geliefert und durch einen Gasmotor in Betrieb gesetzt, besteht der Hauptsache nach aus einer wagrecht rotirenden Porzellanschale, in welcher sich ein beliebig beschwertes Porzellanpistill fortwährend geradlinig hin und her bewegt. Der Process wird erst unterbrochen, wenn die anfangs staubtrockne Masse von selbst feucht geworden ist und sich zusammenballt. Flüssigkeit muss offenbar aus dem Innern der Zellen ausgetreten sein. In der That ergab die mikroskopische, von H. Will ausgeführte Untersuchung, dass bereits etwa 40 Proc. der Zellen zerrissen sind. Nun setzt man die teigförmige Masse, in ein Tuch eingeschlagen, in der hydraulischen Presse einem allmählich gesteigerten Druck bis zu 500 Atm. aus; die Presse muss selbstverständlich vielfach von Neuem angezogen werden, da der Druck wieder nachlässt. Nach etwa 2 Stunden wird der Presskuchen zerstossen, mit Wasser angefeuchtet und nochmals demselben hohen Drucke unterworfen. Im Ganzen erhält man bei dieser zweimaligen Pressung aus 1 k Hefe 500 cc Flüssigkeit, von welchen nur 140 cc als Wasser zugesetzt wurden. Der Presssaft tropft aus der Presse auf ein gewöhnliches Faltenfilter und wird in einem durch Eiswasser gekühlten Gefäss aufgefangen, um einer Veränderung des Saftes schon während der Bereitung möglichst vorzubeugen. Im rückständigen Presskuchen sind bei der mikroskopischen Untersuchung nur mehr etwa 4 Proc. intakte Hefezellen, aber gegen 60 Proc. der früheren Zellen als leere Hämpe aufzufinden. Durch nochmaliges Zerstossen, Anfeuchten und Zerpressen des Kuchens liese sich wohl noch weiterer Saft gewinnen; die Hauptmenge des wirksamen Stoffes ist aber bereits vorher ausgepresst; wenigstens gibt der Rückstand nach Gewinnung von 500 cc Saft mit Zuckerlösung versetzt nur mehr geringe Gährwirkung.

Der frische Hefepresssaft stellt eine gelbliche, im durchfallenden Licht fast klare, sonst opalisirende Flüssigkeit von angenehmem Hefegeruch vor; er enthält viel Kohlendioxyd gelöst, welches beim Erwärmen auf 40° zu entweichen beginnt. Im Presssaft sind ziemliche Mengen von gerinnbarem Eiweiss vorhanden; bei langsamem Anheizen in der Bunsenflamme coagulirt meistens die ganze Masse so vollständig, dass das Reagensrohr ohne Flüssigkeitsverlust umgestürzt werden kann.

Im Presssaft sind Enzyme vorhanden, deren Anwesenheit mit Wasserstoffsperoxyd nach Schönbein leicht nachzuweisen ist. Setzt man einerseits zu 1 Th. Presssaft 10 Th. Wasser und nach dem Mischen 6 Th.

Wasserstoffsperoxydlösung (von 10 Proc.), andererseits zu 1 Th. Presssaft 8 Th. Wasser, 2 Th. einer 2 proc. wässrigen Blausäure und nach dem Schütteln 6 Th. Wasserstoffsperoxydlösung, so tritt im ersteren Falle nahezu augenblicklich unter dem Einfluss der Enzyme stürmische Sauerstoffentwickelung ein, welche zu andauerndem Überschäumen der Flüssigkeit aus dem Reagensrohre führt; im letzteren Fall ist überhaupt kaum Gasentwicklung zu bemerken. Verdrängt man aber die zugesetzte Blausäure aus dem Presssaft durch länger fortgesetztes Durchleiten von Luft, so zeigen die Enzyme des Presssaftes wieder die frühere Wirksamkeit gegenüber Wasserstoffsperoxyd. Man wird also eine lockere additionelle Verbindung zwischen Blausäure und Enzym annehmen müssen, die des letzteren Wirkung auf das Hyperoxyd nicht besitzt, aber schon durch Luftzuleiten zersetzt wird. Ebenso verhält sich die Gährwirkung des Presssaftes gegenüber Blausäure.

Von Enzymen ist im Hefepresssaft zunächst Invertin nachgewiesen. Die Gegenwart eines Maltase und eines Glycogen hydrolysirenden Fermentes darf, da beide Kohlehydrate durch den Presssaft in Gährung gerathen und nach den Erfahrungen E. Fischer's kaum direct vergären, wohl angenommen werden; vielleicht auch erfolgt die Hydrolyse in beiden Fällen durch dieselbe Substanz. Dann scheinen Oxydase vorhanden zu sein, wie solche G. Bertrand in vielen Pflanzensaften vorgefunden hat, wenigstens färbt sich der Presssaft bei längerem Stehen an der Luft, wahrscheinlich unter Sauerstoffaufnahme, braun. Proteolytische Enzyme im Hefepresssaft hat zuerst M. Hahn aufgefunden, indem er dessen Verflüssigungsvermögen für Gelatine feststellte; beim Einsenken von frischem Presssaft und von solchem, der etwa eine Woche bei Zimmertemperatur unter Arsenitzusatz gestanden hat, in ein Wasserbad von 50° ist nach einigen Minuten im ersteren ein beträchtliches Gerinnsel ausgeschieden, während sich im letzteren kaum einige Flocken gebildet haben; das gerinnbare Eiweiss ist also durch eine Art von Selbstverdauung verschwunden.

Als wichtigste Eigenschaft des Hefepresssaftes muss aber bezeichnet werden, dass er Zucker in alkoholische Gährung zu versetzen vermag, und zwar, wie die Hefe selbst, Rohr-, Malz-, Trauben- und Fruchtzucker, nicht jedoch Lactose und Mannit.

Beim Eingießen eines Volumens (10 cc) einer 30° warmen, 50 proc. Rohrzuckerlösung in 10 cc frischen Presssaft im Reagensrohr tritt etwa 10 Minuten nach dem Mischen

deutliche Gasentwicklung ein, welche bei Zimmertemperatur einige Tage, bei 7 bis 8° ungefähr eine Woche andauert. Beträchtlich rascher noch tritt die Gasentwicklung beim Auflösen von 5 g gepulvertem Rohrzucker in 15 cc Presssaft ein; bald nachdem die beim Hin- und Herneigen des Presssaftes zum Zwecke des Auflösens und infolge nun verminderter Löslichkeit der im Presssaft von Anfang an vorhandenen Kohlensäure entstandenen Blasen entwichen sind, setzt eine regelmässige Gasentbindung ein.

Bei Anwendung von frischer Münchener untergähriger Bierpresshefe zur Herstellung des Presssaftes wurde in gegen 50 Einzelfällen, die sich über den Zeitraum von 18 Monaten vertheilen, immer gährtüchtiger Presssaft erhalten und kein einziger Missserfolg beobachtet. Dabei blieb die Mitwirkung der im unfiltrirten Presssaft noch vorhandenen, verhältnissmässig sehr wenigen Mikroorganismen durch hohe Zuckerconcentration und durch Zusatz von Kaliummetarsenit ausgeschlossen.

Die Gährkraft des nach gleichem Verfahren erhaltenen Presssaftes ist selbst bei stetiger Anwendung von Münchener untergähriger Bierpresshefe aus nämlicher Fabrik nicht immer die gleiche. Insbesondere wurde eine Steigerung derselben bei den Arbeiten in den letzten Wintermonaten beobachtet, was mit dem günstigen Einfluss der niederen Temperatur auf Reinheit der Hefe und Haltbarkeit des Saftes zusammenhängen dürfte. Besonders hohe Kohlensäurezahlen wurden jüngst durch R. Rapp erhalten, als bei Zusatz von 2 Proc. Kaliummetarsenit mit der Zuckerconcentration auf 16 Proc. heruntergegangen worden war; so lieferten 200 cc vorher evakuirter Presssaft bei 15° in 40 Stunden 15 g Kohlendioxyd.

Aus allen diesen Beobachtungen wurde der Schluss gezogen, dass die lebenden Hefezellen zur Einleitung der alkoholischen Gährung nicht nöthig sind. Der Gährungsvorgang darf daher nicht als physiologischer Act, d. h. als complicirter Lebensvorgang aufgefasst werden; vielmehr wird er durch eine enzymähnliche Substanz, die Zymase, eingeleitet, welche in der Natur allerdings nur in den lebenden Hefezellen entsteht. Eine Isolirung dieses Stoffes ist vorläufig nicht möglich, einerseits wegen seiner grossen Veränderlichkeit, andererseits wegen der Anwesenheit der übrigen Enzyme.

Weinanalysen. Nach B. Fischer (Jahresb. d. chem. Unts. Breslau) hatten zwei Proben „fein süsser Ungar“ folgende Zusammensetzung (g in 100 cc):

|                                 | I.             | II.   |
|---------------------------------|----------------|-------|
| Alkohol                         | 12,50          | 10,44 |
| Extract direct                  | 15,44          | —     |
| — indirect                      | 15,50          | 20,90 |
| Mineralstoffe                   | 0,298          | 0,37  |
| Phosphorsäure, $P_2O_5$         | 0,018          | 0,074 |
| Schwefelsäure, $SO_3$           | 0,056          | 0,048 |
| Glycerin                        | 0,854          | 1,25  |
| Zucker als Traubenzucker        | 10,82          | 16,30 |
| Rohrzucker                      | 1,88           | —     |
| Gesamtsäure als Weinsäure       | 0,68           | 0,712 |
| Flüchtige Säuren als Essigsäure | 0,12           | 0,15  |
| Polarisation (200 mm-R. V.S.)   |                |       |
| direct                          | —              | 4,62  |
| nach der Inversion              | —              | 12,35 |
| nach dem Vergären               | ± 0            | ± 0   |
| stark ge-<br>zuckert            | Natur-<br>süss |       |

Derselbe gibt die Analysen von einem in einer nordbayerischen Brauerei hergestellten hellen Bier (I), Original Pilsener (II) und Breslauer Pilsener (III) (Gewichtsproc.):

|  | I.     | II.    | III.   |
|--|--------|--------|--------|
| Alkohol                                | 2,61   | 3,49   | 3,53   |
| Extract nach Ellion                    | 4,67   | 5,09   | 4,98   |
| Gesamtsäure als Milch-<br>säure        | 0,167  | 0,2415 | 0,161  |
| Flüchtige Säuren als<br>Essigsäure     | 0,0118 | —      | —      |
| Kohlensäure                            | 0,454  | 0,3162 | 0,392  |
| Glycerin und Harze                     | 0,167  | 0,2138 | 0,226  |
| Mineralbestandtheile                   | 0,214  | 0,2146 | 0,227  |
| Phosphorsäure, $P_2O_5$                | 0,098  | 0,0912 | 0,098  |
| Schwefelsäure, $SO_3$                  | 0,0085 | 0,0099 | 0,0072 |
| Maltose                                | 1,024  | 1,3414 | 1,256  |
| Dextrin                                | 2,141  | 2,290  | 2,262  |
| Stickstoff in organi-<br>scher Bindung | 0,0681 | 0,0601 | 0,0749 |
| Extractgehalt der<br>Stammwürze        | 9,79   | 12,06  | 12,04  |
| Vergärungsgrad                         | 52,3   | 57,7   | 58,6   |

Bestimmung kleiner Mengen Alkohol. Nach G. Benedict und R. S. Norris (J. Amer. 20, 293) sind die bisherigen, auf Oxydation mit Chromsäure, Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat beruhenden Methoden ungenügend. Gute Resultate werden durch Oxydation mit einer Lösung von Kaliumbichromat in conc. Schwefelsäure unter 5 Minuten langem Erhitzen auf 100°, Abkühlen, Verdünnen mit Wasser, Zufügung einer bekannten Menge Ammoniumferrosulfat und Titration mit Kaliumpermanganat erhalten. Auch in einem Luftstrom erhaltene kleine Alkoholmengen können so bestimmt werden, da conc. Schwefelsäure Alkohol ebenso leicht zurückhält wie Wasser. v.

Über die „gekochten Weine“ (vini cotti). G. Paris (Z. Unters. 1898, 164) hat eine Reihe von Analysen der sog. gekochten Weine ausgeführt, d. h. solcher, welche durch Gährung des über freiem Feuer auf die Hälfte oder ein etwas geringeres Volumen eingeengten und mit wenig frischem Most versetzten Traubensaftes entstehen, ein Ver-

fahren, das in einigen Provinzen des mittleren und südlichen Italiens üblich ist und

abdr. gef. einges.) gibt folgende Analysen von echten Destillaten (g in 100 cc):

| Brannweine  | Cognac   |                                      |  |                            |        | Sliwowitz   |        |                            | Äpfel-<br>Brann-<br>wein | Wachholder     |                      |        |
|---|--|--------------------------------------|--|----------------------------|--------|-------------|--------|----------------------------|--------------------------|----------------|----------------------|--------|
|   | Fine<br>Cham-<br>pagne   | Karol-<br>linen-<br>thaler<br>Cognac | Quar-<br>nero-<br>Brandy,<br>J. Pfau<br>& Cie. | Boulestin & Cie.<br>Cognac |        | ungarischer |        |                            |                          |                |                      |        |
|   |  |                                      |  | 1                          | 2      | 1           | 2      | aus<br>confisirtem<br>Obst |                          | Boro-<br>wicka | aus<br>Salz-<br>burg |        |
| Alkohol Vol.-Proc. . . . .  | 52,34  | 62,39                                | 45,39  | 49,22                      | 48,69  | 50,06       | 52,44  | 46,4                       | 54,75                    | 42,51          | 42,69                |        |
| Extract, g . . . . .  | 1,398  | 0,012                                | 3,5824   | 0,3664                     | 0,2462 | 0,0538      | 0,0088 | 0,0092                     | 0,0082                   | 0,049          | 0,0152               |        |
| Freie Säure . . . . .   | 0,0552   | 0,108                                | 0,0624   | 0,0192                     | 0,0216 | 0,0528      | 0,0288 | 0,0624                     | 0,1584                   | 0,0048         | 0,0696               |        |
| Aldehyd . . . . .   | 0,0121   | 0,0091                               | 0,0094   | 0,0051                     | 0,0053 | 0,0038      | 0,0076 | 0,0121                     | 0,0195                   | 0,0070         | 0,0178               |        |
| Furfurol . . . . .  | 0,0012   | Spuren                               | 0,0007   | 0,0002                     | 0,0002 | 0,0006      | 0,0013 | 0,0012                     | 0,0017                   | 0,0005         | 0,0017               |        |
| Höhere Alkohole . . . . .   | 0,1039   | 0,427                                | 0,2908   | 0,0676                     | 0,0512 | 0,0153      | 0,0804 | 0,0660                     | 0,4408                   | 0,0965         | 0,2419               |        |
| Ester . . . . .   | 0,0449   | 0,1828                               | 0,1474   | 0,0196                     | 0,0181 | 0,0617      | 0,1105 | 0,2078                     | 0,7348                   | 0,0454         | 0,1515               |        |
| Alkohol berechnet   | Freie Säure . . . . .  | 0,1050                               | 0,1731   | 0,1374                     | 0,0391 | 0,0443      | 0,1054 | 0,0549                     | 0,1344                   | 0,2893         | 0,0113               | 0,1630 |
|   | Aldehyd . . . . .  | 0,0236                               | 0,0146   | 0,0200                     | 0,0103 | 0,0108      | 0,0076 | 0,0144                     | 0,0260                   | 0,0351         | 0,0165               | 0,0417 |
|   | Furfurol . . . . .   | 0,0022                               | —  | 0,0016                     | 0,0004 | 0,0004      | 0,0012 | 0,0025                     | 0,0026                   | 0,0031         | 0,0012               | 0,0089 |
|   | Höhere Alkohole . . . . .  | 0,1978                               | 0,6844   | 0,6406                     | 0,1373 | 0,1051      | 0,0306 | 0,1533                     | 0,1225                   | 0,8272         | 0,2271               | 0,5666 |
|   | Ester . . . . .  | 0,0855                               | 0,2930   | 0,3248                     | 0,0398 | 0,0371      | 0,1234 | 0,2107                     | 0,4467                   | 1,3421         | 0,1068               | 0,3548 |
| Summe d. Verunreinigungen   | 0,4141   | 1,1651                               | 1,1244   | 0,2269                     | 0,1977 | 0,2682      | 0,4358 | 0,7322                     | 2,4973                   | 0,3629         | 1,1300               |        |
| Verhältniss der höheren Alkohole: Ester . . . . .   | 2,3  | 2,33                                 | 1,97   | 3,5                        | 2,8    | 0,25        | 0,72   | 0,27                       | 0,74                     | 2,1            | 1,6                  |        |
| bezweckt, einen zuckerreicherem Most und daher einen alkoholreicherem und leichter zu conservirenden Wein zu erhalten. Von den 11 Analysen erwähnen wir folgende: | Die Bestimmung des Zuckers und die polarimetrischen Untersuchungen bei Süßweinen bespricht A. Bornträger (Z. anal. 1898, 145) im Anschluss an seine früheren |                                      |  |                            |        |             |        |                            |                          |                |                      |        |

| In 100 cc gekocht. Wein g                | 1895    | 1887    | 1875    | 1873   |
|--|---------|---------|---------|--------|
| Spec. Gew. . . . .                       | 0,997   | 0,997   | 1,001   | —      |
| Alkohol, g . . . . .                     | 12,39   | 10,21   | 11,37   | 8,66   |
| Gesamtsäure . . . . .                    | 0,75    | 1,02    | 1,05    | 2,46   |
| Flüchtige Säure . . . . .                | 0,06    | 0,06    | 0,11    | 0,22   |
| Nicht flüchtige Säure . . . . .          | 0,68    | 0,94    | 0,91    | 2,37   |
| Reducirender Zucker . . . . .            | 0,92    | 0,65    | 1,29    | 31,02  |
| Polarisation, direct . . . . .           | — 0,60° | — 0,36° | — 1,00° | —      |
| nach der Inversion . . . . .             | — 0,60° | — 0,36° | — 1,00° | —      |
| Drehung (Venzke) gefunden . . . . .      | 1,80    | 1,05    | 2,90    | —      |
| berechnet . . . . .                      | 1,12    | 0,79    | 1,57    | —      |
| Gesamtextract . . . . .                  | 3,93    | 3,58    | 5,18    | 37,71  |
| Zuckerfreies Extract . . . . .           | 3,01    | 2,93    | 3,90    | 6,69   |
| Weinstein . . . . .                      | 0,19    | 9,07    | 0,09    | —      |
| Glycerin . . . . .                       | 0,89    | 0,75    | 0,81    | 1,20   |
| g Glycerin auf 100 g Alkohol . . . . .   | 7,2     | 7,4     | 7,2     | 13,9   |
| Asche . . . . .                          | 0,30    | 0,24    | 0,21    | 0,31   |
| Phosphorsäure . . . . .                  | 0,0588  | 0,0387  | 0,0422  | 0,1920 |
| Eisenoxyd . . . . .                      | 0,0033  | 0,0038  | 0,0071  | 0,0031 |
| Ferrotartrat ( $C_4H_4O_6Fe$ ) . . . . . | 0,0071  | 0,0081  | 0,0153  | 0,0061 |
| In 100 g der Asche $P_2O_5$ . . . . .    | 19,34   | 19,26   | 16,81   | 61,93  |
| $Fe_2O_3$ . . . . .                      | 1,08    | 1,60    | 3,35    | 1,00   |

Die untersuchten Weine waren von dunkelgelber Farbe, klar, ohne ausgesprochenen „Kochgeschmack“, und mit Ausnahme des letzten, welcher ein ausgesprochener Süßwein ist, nicht süß, deutlich nach gutem alten Marsala schmeckend; bisweilen zeigten sie einen Theergeruch.

Wegen ihres grossen Phosphorsäure- und Eisengehaltes sind sie als Medicinalweine verwendbar.

w.

Brannweinuntersuchungen. M. Mansfeld (Z. österr. Apothekerver., Sonder-

Mittheilungen (d. Z. 1889, 477, 538; 1894, 583; 1895, 103; 1897, 155).

Bestimmungsmethode von diastatischen Substanzen. Jokichi Takamine (Chem. N. 77, 173) schlägt an Stelle der zwar guten, aber zeitraubenden Methoden von Lintner (Bestimmung der Zuckermenge, die durch die betreffende Substanz aus Stärke gebildet wird) und von Junk (Bestimmung der zur Umwandlung einer gewissen Menge Stärke in Zucker nötigen Zeitspanne) vor, die diastatische Kraft der zu untersuchenden

Substanzen mit der constanten, ein für alle Mal fest bestimmten diastatischen Kraft von Taka-Diastase zu vergleichen. *w.*

Über den Glyceringehalt der Weine. J. Laborde (Rev. fals. 1898, 31) veröffentlicht die Analysenresultate einiger aus Trauben, welche der Edelfäulnis unterworfen waren, gewonnenen Moste.

| Alkohol<br>Vol.<br>Proc. | Bleib.<br>Zucker<br>im Liter | Ferment<br>Zucker | Anfängl.<br>Gehalt<br>an<br>Zucker |       | Glycerin<br>p. 100 g<br>des<br>Zuckers |
|--------------------------|------------------------------|-------------------|------------------------------------|-------|--|
|                          |                              |                   | g                                  | g     |  |
| 8                        | 285,6                        | 134,4             | 420                                | 20    | 14,6                                   |
| 15,6                     | 22,2                         | 262,1             | 284,3                              | 13,93 | 5,3                                    |

Die obenstehenden Zahlen zeigen einen recht beträchtlichen Extractwerth, welcher grössttentheils von dem Glyceringehalt herührt, dessen gewöhnlich vorhandene Menge zwischen 3 und 3,5 Proc. zu schwanken pflegt. Es hat demnach also die Entwicklung des Schimmels eine Concentration des Mostes, verbunden mit einer Vermehrung des Glycerins im Gefolge gehabt, welches fernerhin bezüglich seiner Production im umgekehrten Verhältniss zu derjenigen des Alkohols zu stehen scheint. *Tz.*

#### Nahrungs- und Genussmittel.

Bestimmung des Wasserzusatzes zu Milch. Nach A. Villiers und M. Bertault (Mon. sc. 1898, 270) ist bei reiner Milch auch bei grossen Schwankungen in der Menge der Extractivstoffe, des Milchzuckers, der Salze u. s. w. das Brechungsvermögen innerhalb enger Grenzen übereinstimmend, es beträgt 39,5 bis 41° des Refractometers von Jean und Amagat. Sinkt das Brechungsvermögen unter 38,5°, so ist auf Verdünnung mit Wasser zu schliessen, deren Grösse annähernd berechnet werden kann. *w.*

Unterscheidung von gekochter und ungekochter Milch. Bei Prüfung der hierzu vorgeschlagenen Methoden fand H. Leffmann (Anal. 23, 85), dass eine frisch bereitete Lösung von p-Phenyldiamin mit roher oder auf 76,5° erwärmer Milch nach Zufügung einiger Tropfen Wasserstoffsuperoxyd eine blaue Farbe gibt, mit auf 85° erwärmer Milch jedoch nicht mehr. Auch saure, ungekochte Milch zeigt die Reaction.

Die p-Phenyldiaminlösung muss frisch bereitet sein, da sie schon nach einstündigem Stehen mit jeder Milch, auch ohne Wasserstoffsuperoxydzusatz, eine blaue Färbung gibt. Zum gleichen Zweck kann auch der bekannte photographische Entwickler Amidol benutzt werden, welcher eine rothe Färbung gibt. *w.*

Glukose in Butter. C. A. Crampton (J. Amer. 20, 201) verweist auf die bisher kaum bekannte Thatsache, dass zur Conserverung der Butter für den Export nach Tropenländern, wie Westindien oder Südkarolina, neben den wenig gebrauchten Desinfectionsmitteln Borsäure, Salicylsäure u. s. w. hauptsächlich Kochsalz (namentlich von französischen Exporteuren) und Glukose verwandt werden. In verschiedenen Proben betrug der Gehalt an Glukose 5 bis 13,6 Proc. Die Glukose wird dabei als zähflüssiger Syrup verwandt.

Bei der gewöhnlichen Butteranalyse durch Extraction des Fettes mit Äther, Wägung des Rückstandes, Veraschung und Bestimmung des Albumingehalts durch den Gewichtsverlust beim Verbrennen wird Glukose ebenfalls verbrannt, man hat daher die so erhaltenen Zahlen mit den Resultaten der Stickstoffbestimmung zu vergleichen. Zur directen Bestimmung der Glukose wird die Butter wiederholt im Scheidetrichter mit heissem Wasser ausgeschüttelt; bei Gegenwart von Glukose wird Fehling'sche Lösung stark reducirt, während eine geringe Reduction derselben auch von Milchzucker oder Eiweisssubstanzen hervorruhen kann; ebenso kann Glukose mittels der optischen Drehung nach Klärung mit Thonerde oder saurer Quecksilbernitratlösung bestimmt werden. Die Salzbestimmung kann dann in derselben Probe gemacht werden.

Die Frage, ob hier eine Fälschung vorliegt, wird nicht weiter discutirt. Jedenfalls könnte Naturbutter mit Glukose versetzt nicht unter das Margarinegesetz fallen. *w.*

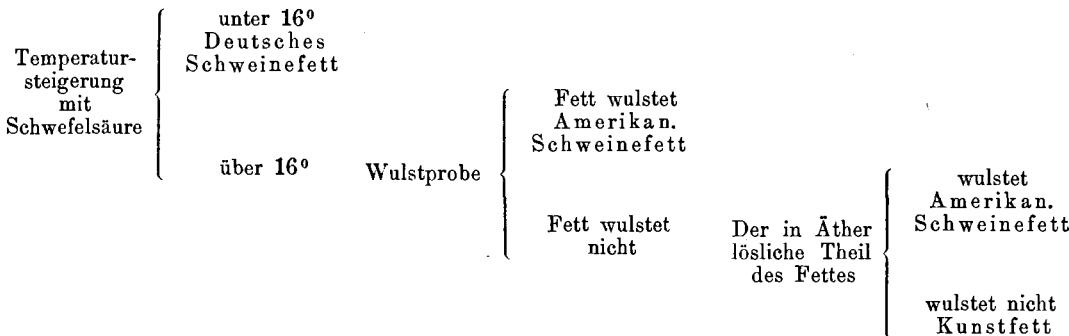
Butter und Margarine. B. Fischer macht in seinem Jahresberichte folgende Bemerkung: „Solange man lediglich den einmaligen Genuss von Margarine und Butter für die Entscheidung dieser Frage als ausreichend erachtet, wird man vielleicht nicht im Stande sein, einen Unterschied in dem Geschmack beider herauszufinden, mit andern Worten also Margarine und Butter von einander zu unterscheiden. Ganz anders aber stellt sich die Sache, sobald es sich um einen länger fortgesetzten Consum handelt. Alsdann kommt auch der mit minder feinen Geschmacksorganen Ausgestattete sehr bald zu der Überzeugung, dass Margarine und Butter zwei doch recht verschiedene Substanzen sind. Es macht sich nämlich beim dauernden Genuss von Margarine nach verhältnissmässig kurzer Zeit das Gefühl einer gewissen „Nichtbefriedigung“ geltend, welches sofort verschwindet, wenn man wieder zum Genuss von Butter zurückkehrt.“

Auf diesen Umstand ist in den zahllosen Veröffentlichungen über Butter und Margarine überhaupt noch nicht hingewiesen worden. F. möchte deshalb nachdrücklich darauf aufmerksam machen,

dass Unterschiede im Geschmack zwischen Margarine und Butter allerdings existiren, dass diese aber erst bei fortgesetztem Consum — und auf diesen dürfte es doch wohl überhaupt nur ankommen — zur Geltung gelangen.

Nach deutlicher kommt der Unterschied zwischen Butter und Margarine zum Ausdruck beim küchenmässigen Gebrauche beider Fette. Es ist auch nicht in entfernter Weise möglich, aus Margarine etwas herzustellen, was mit „brauner Butter“ identisch wäre. Zwei Stücke Fleisch, je mit Butter oder Margarine gebraten, sind zwei völlig verschiedene Zubereitungen. Es dürfte nicht allgemein bekannt sein, dass von den in den Eisenbahnzügen hergestellten Speisen alle Braten mit Butter, die panirten Sachen aber mit Rindfett angebraten und mit Butter fertig gebacken werden, weil — bei der ausschliesslichen Verwendung von Butter das Aroma der überhitzten Butter sich in den Speisewagen zu intensiv gestalten machen würde.

Wenn daher seitens der Margarinefabrikanten die Margarine als vollständiger Ersatz guter Butter zum Braten u. s. w. bezeichnet wird, so ist das nur so lange richtig, als man unter „Ersatz“ in diesem Falle den Begriff „Surrogat“ versteht.



Versteht man dagegen darunter etwas, was der Butter in jeder Beziehung absolut gleichwerthig ist, in dem Sinne, wie der künstliche Indigo und das künstliche Alizarin oder Bittermandelöl absolut gleichwerthig sind mit den betreffenden Naturproducten, so kann diese Behauptung nicht mehr als den thatsächlichen Verhältnissen entsprechend bezeichnet werden.“

Zur Untersuchung von Speisefetten empfiehlt B. Kohlmann (Z. öffentl., Sonderabdr. ges. einges.) die Schwefelsäureprobe: Das zu untersuchende Fett wird wie gewöhnlich vom Wasser befreit; man lässt es dann erkalten, bis es die Temperatur des Zimmers erreicht, in welchem sich die zu verwendende Schwefelsäure befindet; alsdann werden 25 g Fett in ein etwa 100 cc fassendes Becherglas gebracht, dieses mit der vollen Hand umfasst, sodass das Fett eine bestimmte Temperatur (z. B. 21° erlangt) und nun 5 cc Schwefelsäure zugesetzt; man röhrt mit dem Thermometer um, bis alles zu einer gleichmässigen dicken Flüssigkeit vereinigt ist, und wartet die

Temperatursteigerung ab. Sie erfolgt bei reinem Schweinfett langsam und erreicht erst in 10 bis 12 Minuten ihren Höhepunkt, während bei Pflanzenölen die Erhitzung weit schneller vor sich geht, auch wesentlich höher ist und schon in 5 Minuten ihr Maximum erreicht.

Kohlmann verwendet gewöhnliche Schwefelsäure von 1,83 spec. Gew. und einem Gehalte von 92,87 Proc. Schwefelsäurehydrat bei 19°. Hat das Fett eine Anfangstemperatur von 21°, so beträgt die Temperatursteigerung

bei rein. Schweinfett i. 10 bis 12 Min. höchstens 16°

|             |     |                  |
|-------------|-----|------------------|
| - Arachisöl | - 5 | - mindestens 26° |
| - Sesamöl   | - 5 | - 33°            |
| - Cottonöl  | - 5 | - 34°            |

Bei Mischungen aus Fett mit Pflanzenölen verschiebt sich die Temperatursteigerung nach den prozentualen Mischungsverhältnissen. Darnach kann das nachfolgende Schema zur Vorprüfung der Fette verwendet werden.

Nachweis von Sesamöl bei Gegenwart künstlicher Farbstoffe in Butter und Margarine. An Stelle des amtlich vorgeschriebenen cylindrischen Scheidetrichters zur Prüfung von Butter und Margarine auf Sesamöl schlägt C. A. Neufeld (Z. Unters. 1898, 156) einen starkwandigen, mit Heberrohr und Theilmarken versehenen Reagenscylinder vor, der eine bequeme Erwärmung des sonst leicht erstarrenden Fettes gestattet, was namenlich bei Gegenwart von Azofarbstoffen wichtig ist, da hierbei ein drei- bis viermaliges Ausschütteln des Fettes mit immer neuen Salzsäuremengen notwendig ist.

Über die schwarze Färbung des Käses und über Käsevergiftungen. G. Marpmann (C. Bakt. 4, 21) erklärt die Bildung der schwarzen Flecken in Parmesankäse, die Besana als Eisensulfid ermittelte hatte, durch das Vorhandensein von „ferrophilen Bakterien“, die auf eisenhaltigem Nährboden Eisen in ihrem Zellinhalt

aufspeichern und durch Sulfidbildung schwarze Färbungen erzeugen. Der Knoblauchgeruch von solchem Käse röhrt von Phosphorwasserstoff her.

Über die Erreger der Reifung von Emmenthaler Käse. Nach Ed. v. Freudenreich (C. Bakt. 4, 170, 223, 276) sind die Erreger der Reifung bei Hartkäsen unter den Milchsäurefermenten zu suchen, während bei Weichkäsen ausserdem auch Oidium lactis und wohl auch Hefepilze theilnehmen. *w.*

Schwarzer Pfeffer von Mangalore. Nach T. F. Hanousek (Z. Unters. 1898, 153) ist diese im österreichischen, deutschen und englischen Handel kaum bekannte Pfeffersorte, deren anatomischer Bau beschrieben wird, die edelste aller im Handel vorkommenden Pfeffersorten; an Grösse, Gewicht, Egalität und Schönheit stehe sie unerreicht da.

#### Faserstoffe, Färberei.

Zur Herstellung chemisch reiner Fasern aus Torf will C. Geige (D.R.P. No. 96 540) rohe Torffasern mit Alkalien auslaugen, dann trocknen und zerfasern, hierauf die Fasern in ein Säurebad bringen behufs Umwandlung der in den Fasern enthaltenen Stärke in Zucker und Zerstörung der Eiweissstoffe, dann in ein Gährungsbäd, um den Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu zersetzen, worauf er die Fasern auswäscht, mit einem Entfettungsmittel behandelt, wieder auswäscht, mit verdünnten Säuren oder Alkalien auskocht, abermals wäscht und gewünschtenfalls bleicht.

Beim Aufschliessen der Nesselfasern mit Seife, Soda und Petroleum sollen nach W. Warburton (D.R.P. No. 96 542) Kohlensäure entwickelnde Carbonate zugesetzt und die Behandlung unter Druck und entsprechend höherer Temperatur vorgenommen werden. Infolge der Entwicklung von Kohlensäure tritt eine Auflockerung der gummi- oder harzartigen Bestandtheile der Faser ein, durch welche die Auflösung der fremden Bestandtheile der Faser durch die Seife und das Petroleum ganz bedeutend unterstützt und gefördert wird.

Verfahren zur Erzeugung von echtem Anilinoxydationsschwarz unter Verwendung von Milchsäure oder milchsäuren Salzen. Nach C. H. Boehringer Sohn (D.R.P. No. 96 600) wird statt des

bisher zur Erzeugung von Anilinoxydations-schwarz meist verwendeten organischen Anilinsalzes, des weinsauren Anilins, milchsäures Anilin, wie es durch Vermischung von 1 Mol. Anilin mit 1 Mol. Milchsäure erhalten wird, benutzt, welches sehr leicht löslich und daher im Gegensatz zum weinsauren Anilin von dem Übelstande frei ist, dass sich nach dem Trocknen eine harte weisse Kruste bildet, welche sich selbst in feuchter Hänge sehr schwer löst und daher die Oxydation beeinträchtigt. Zur Schonung der Faser vor dem Angriff der bei der Entwicklung des Anilinschwarz frei werdenden Salzsäure wird statt der bisher üblichen essigsäuren Thonerde milchsäure Thonerde zugesetzt; derartige Flotten bleiben klar, benetzen die Faser leicht, und die Faser bleibt beim Trocknen stets weich und geschmeidig, weil eine Abscheidung von Thonerdehydrat wie bei der essigsäuren Thonerde nicht stattfindet. Die milchsäure Thonerde wird durch Wechselzersetzung von Aluminiumsulfat und Baryumlactat dargestellt.

Untersuchung von halbwollenen Garnen und Geweben. S. Kapff (M. Text. 1898, 193) hält alle bisherigen Verfahren zur Bestimmung von Wolle und Baumwolle in Gemischen für ungenau. Er laugt nur 5 g der Probe mit Äther aus zur Bestimmung des Fettes. Dann werden 3 Th. Salzsäure mit 100 Th. Wasser vermischt, zum Kochen gebracht und nach Entfernung der Flamme das nach der Extraction mit Äther zurückbleibende Garn oder Gewebe  $\frac{1}{2}$  Stunde hineingelegt und öfters hin- und herbewegt. Man bringt dasselbe hierauf in ein Gefäss mit Wasser, in welchem es  $\frac{1}{4}$  Stunde gekocht wird. Danach wäscht man es so lange mit reinem Wasser nach, bis das abfliessende Wasser mit Silberlösung keine Trübung mehr gibt. Der Stoff wird sodann 2 Stunden bei  $100^{\circ}$  getrocknet, ungefähr 12 Stunden offen liegen gelassen, damit die Fasern ihre natürliche Feuchtigkeit aufnehmen können (ungenau. D. Ref.), hierauf gewogen. Der Verlust ergibt den Gehalt an Appretur, Beschwerung und Farbe. Hierbei ist aber zu bemerken, dass durch die Salzsäure und das Kochen mit Wasser auch solche Stoffe entfernt werden, welche die Wolle und Baumwolle von Natur enthalten, sowie dass die Fasern selbst, wenn auch nur sehr wenig, doch etwas angegriffen werden.

Zur Trennung der zurückbleibenden reinen Faserstoffe erhitzt man 250 cc Wasser, in welchem 5 g Natronhydrat gelöst wur-

den, zum Kochen, oder statt dessen kann man auch eine Natronlauge von 3° B. nehmen, bringt den Stoff hinein und lässt 15 Minuten schwach kochen, wodurch sämmtliche Wolle aufgelöst wird. Hierauf bringt man die übrigbleibende Baumwolle auf einen Trichter und wäscht zuerst mit 1 l reinem Wasser, dann mit 0,5 l mit Salzsäure schwach angesäuertem Wasser, schliesslich wieder mit so viel reinem Wasser, bis Silberlösung keine Trübung mehr gibt. Die Baumwolle wird nun wieder 2 bis 3 Stunden bei 100° getrocknet, ungefähr 12 Stunden in der Luft liegen gelassen, dann gewogen. Zu dem erhaltenen Gewicht werden 4,5 Proc. hinzugerechnet, und diese Zahl gibt dann den wirklichen Gehalt der Mischung an reiner Baumwolle. Wiederholte Versuche haben nämlich ergeben, dass reine Baumwolle durch obengenanntes Kochen mit Natronlauge fast genau 4,5 Proc. verliert, vorausgesetzt, dass immer gleichmässig verfahren wird.

### Fettindustrie, Leder u. dgl.

Einheitliche Untersuchungsverfahren, besonders die Bestimmung der Verseifungszahl bespricht W. Herbig (Z. öffentl. 1898, 257); er schliesst:

I. Der ungesättigte in den Fetten vorkommende Alkohol Cholesterin wird, mit conc. Lauge bei 110° unter Druck 2 Stunden lang behandelt, nicht angegriffen.

II. Hochmolekulare Fettsäureester, z. B. Palmitinsäure- und Cerotinsäurecholesterinester, Cerotinsäurecycloester, werden sowohl nach dem Verfahren von Henriques wie nach der von mir eingehaltenen Abänderung, Vornahme der Verseifung in petrolätherischer Lösung mit 1/2 Normal-Kalilauge 5 Minuten heiss am Rückflusskühler vollständig verseift.

III. Cerotinsäurecholesterinester und Palmitinsäureester werden unter Druck quantitativ verseift. Da die Verseifung aber in petrolätherischer Lösung ebenfalls vollständig ist, kann von ersterer Verseifungsmethode abgesehen werden.

IV. Da die Verseifung am Rückflusskühler mit 1/2 Normal-Kalilauge während einer Stunde bei allen bis jetzt für schwerverseifbar geltenden Stoffen fast genau so verläuft wie die Verseifung in petrolätherischer Lösung, sowohl „kalt“ nach Henriques wie bei 5 Minuten andauernder Erhitzung mit 1/2 Normal-Kalilauge, so kann der Unterschied zwischen schwer- und leicht verseifbaren Stoffen nicht mehr aufrechterhalten werden. Die Verseifung der Fettkörper in homogener Lösung ist in der Wärme schon nach sehr kurzer Zeit beendet.

V. Die von Henriques behauptete Angreifbarkeit ungesättigter Alkohole, wie sie in Fetten und Wachsarten vorkommen können, durch Alkali ist, entgegen den Ausführungen des genannten

Autors, durchaus noch nicht sicher erwiesen; namentlich auffällig sind in dieser Beziehung das Verhalten des Linalools bei der Verseifung am Rückflusskühler mit 1/2 Normal-Kalilauge und bei der Verseifung nach Henriques, ferner die a. a. O. besprochenen Versuche.

VI. Bei Festsetzung einer einheitlichen Verseifungsmethode bringe ich folgendes Verfahren in Vorschlag:

1,5 bis 2,5 g Substanz werden in einem Erlenmeyer-Kölbchen aus Jenenser Glas Schott & Gen. Marke 100 in 30 cc Petroläther, gewöhnliche Fette in niedrig-, Wachsarten in höhersiedendem (bei 100°) gelöst, dazu 40 cc 1/2 Normal-Kalilauge (wasserfreie) gegeben und 5 bis 10 Minuten gekocht am Rückflusskühler (Kühler eingeschliffen). Alsdann wird mit 50 cc neutralem absoluten Alkohol versetzt, eventuell wieder bis zur klaren Lösung erwärmt, dann unter Zusatz von 1 ccm 0,1 proc. Phenolphthaleinlösung mit 1/2 Normalsäure bis zum Farbenumschlag in Gelb zurücktitriert. Die Abmessung der Lauge erfolgt mit der Bürette; Ablesungen 5 Minuten nach dem Einlassen der Flüssigkeiten. Blinder Versuch unter genau gleichen Bedingungen.“

Erzielung von Weich- und Hartgummifabrikaten von besonderer Reinheit der Oberfläche mittels Aluminiums. Nach Vereinigte Gummiwarenfabriken Hamburg-Wien vorm. Menier-J. N. Reithoffer (D.R.P. No. 95 670) wird die Reinheit der Oberfläche dadurch erreicht, dass das Formen und Vulcanisiren der Gummimasse zwischen Folien oder Blechen aus Aluminium bez. in Aluminiumformen vorgenommen wird.

Zur Darstellung von celluloïdartigen Producten aus Nitrocellulose und Nitroderivaten von Linolein oder Ricinolein wird nach W. F. Reid (D.R.P. No. 96 365) Nitrocellulose mit Ölen, welche nitrites Leinöl oder nitrites Ricinusöl (die durch Behandlung der genannten Öle mit Salpetersäure entstandenen Producte) enthalten, vermischt.

Schnellgerbverfahren. Nach F. Kornacher (D.R.P. No. 95 759) empfiehlt es sich, bei der Ausführung des Verfahrens des Hauptpatentes (86 565) den Narben vor der vegetabilischen Nachgerbung mit Fett einzureiben, indem das Fett nicht allein die zarte Narbenschicht vor zu starker Einwirkung der Lohbrühe schützt und dadurch das Zusammenziehen derselben verhütet, sondern auch geschmeidig erhält, was zur Beförderung der Gerbung und zur Erzielung einer guten Qualität beiträgt.

Um den Malgrund von auf Leinwand gemalten Ölgemälden gegen die

Einflüsse der Atmosphärilien u. dgl. zu sichern, wird nach A. Kreitmayer (D.R.P. No. 97 108) die rückwärtige Leinwandfläche mit einem stark klebenden und elastischen Lack überzogen und alsdann mit Zinnfolie überdeckt.

Zur Herstellung eines Firnißes zum Drucken von Blattmetall auf kaltem Wege werden nach M. Hinzelmann (D.R.P. No. 96 403) Zinkweiss und Leinöl mit einander vermahlen, alsdann wird Vergolderfirniß, gelbes Wachs, Asphalt und Terpentin hinzugesetzt, die Mischung zum Kochen gebracht und entzündet.

### Dünger, Abfall.

Reinigung von Schmutzwässern. J. König, E. Haselhoff und R. Grossmann (Z. Unters. 1898, 171) haben Untersuchungen über das Ferrozone-Polariteverfahren sowie über das Dibdin-Schweder'sche Verfahren angestellt und sind dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt. Das Ferrozone-Polarite-Verfahren, bei welchem die Schwebestoffe zunächst durch Ferrozone, d. h. schwefelsaure Thonerde und schwefelsaures Eisenoxyd in wechselnden Mengen, gefällt und das Wasser dann durch ein Sand-Polaritefilter (Polarite ist im Wesentlichen Eisenoxyd) filtrirt wird, wodurch eine starke Oxydation bewirkt werden soll, bietet, wenigstens was die Filtration durch Polarite betrifft, keine Vorteile; der gebundene Sauerstoff des Eisenoxyds hat keinen Einfluss auf die Grösse der Nitrification; in einem Filter aus Boden oder Koks ist dieselbe ebenso gross oder noch grösser.

Dem von Dibdin in Exeter und Sutton und von Schweder in Gross-Lichterfelde eingeführten abwechselnden Fäulniss- und Oxydationsverfahren liegt der schon mehrfach verfolgte, an sich richtige Gedanke zu Grunde, die organischen Stoffe, welche leicht in Fäulniss übergehen und sich weder durch chemische Fällungsmittel, noch durch mechanische Hülfsmittel (Absetzenlassen oder Filtration) entfernen lassen, durch eine erhöhte Mikrobenthätigkeit zu zerstören und zu mineralisiren, d. h. in Sauerstoffverbindungen überzuführen, in welcher Form sie nicht oder weniger schädlich für die Verunreinigung von Gewässern sind als im nicht oxydierten Zustand. Die erhöhte Fäulniss wird in von Luftzutritt geschützten Räumen durch Zuzatz von bereits in starker Zersetzung begriffener Jauche bewirkt; dann wird durch Lüftung im Lüftungsraum und im Oxyda-

tions-Filterraum eine starke Oxydation der organischen Stoffe und Nitrification des Ammoniaks unter Entbindung von freiem Stickstoff bewirkt. Indessen wird auch bei diesem Verfahren keine vollständige Befreiung von organischen Stoffen erzielt und eine nachträgliche Reinigung durch Rieselfelder bleibt wünschenswerth. Bei grossen Mengen von Abwässern, von 30 bis 50 000 Einwohnern und mehr, dürfte eine solche kaum zu umgehen sein. Wenn auch die Rieselfläche mit Voroxydation wesentlich kleiner und billiger auszuführen ist als ohne solche, so ist doch die Voroxydation selbst ziemlich theuer, denn sie kostet für 100 Einwohner 600 M. Anlagekosten und 50 M. jährliche Unterhaltungskosten. Die Verff. halten daher die ausschliessliche Reinigung der Abwässer durch Bodenberieselung für die beste und vortheilhafteste, vorausgesetzt dass sie zweckentsprechend ausgeführt wird, d. h. der Boden die geeignete Beschaffenheit hat, die Fläche genügend gross ist (mindestens 1 ha auf 100 Kopf der Bevölkerung) und bei Überschuss von Stickstoff in der Spüljauche Phosphor (als Thomasphosphatmehl) und Kali (als Kainit) zugefügt wird, damit die Nutzpflanzen sich normal entwickeln können. Nur wo kein geeigneter Boden in genügender Ausdehnung ohne Aufwand zu grosser Kosten zu beschaffen sei, solle man zu andern Reinigungsverfahren seine Zuflucht nehmen.

w.

### Patentanmeldungen.

Klasse:

(R. A. 21. April 1898.)

12. D. 8738. Extractionsapparat für Laboratorien. — B. Donner, Liptó-Ujvár. 28. 1. 98.
- P. 9438. Elektrolytische Abscheidung von Essigsäure. — H. Plater-Syberg, Paris. 28. 12. 97.
- S. 10901. Losekessel für Salze. — C. T. Speyerer & Co., Berlin. 1. 12. 97.
22. F. 8595. Darstellung von Polyazofarbstoffen mittels m-Phenyl- bez. m-Toluylaminosäure. — Farbwerk Friedrichsfeld Dr. Paul Remy, Mannheim. 3. 10. 95.
- M. 14198. Herstellung einer Gold-Bronze- oder Silber-Druckfarbe. — E. Maitre, Paris. 21. 6. 97.
- St. 5151. Herstellung von Schwarze. — R. Strohentz u. J. Fried, Budapest. 17. 9. 97.

(R. A. 25. April 1898.)

12. F. 10388. Darstellung von künstlichem Moschus; Zus. z. Pat. 47599. — Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann i. E. 8. 12. 97.
- K. 15063. Darstellung ungesättigter Ketone aus den Holztheerölen. — Kestner & Cie. Bellevue b. Giromagny. 31. 3. 97.
12. L. 11006. Darstellung von Condensationsprodukten aus Formaldehyd und aromatischen Nitrokörpern vermittels des elektrischen Stroms. — W. Löb, Bonn. 16. 1. 97.
- M. 13831. Herstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen und von Ammoniak. — F. Meffert, Berlin NW. 12. 3. 97.
- R. 11498. Darstellung von Sulfosäuren des Kamphers. — A. Reyhler, Brüssel. 20. 9. 97.
25. B. 21458. Darstellung kaustischer Alkalien aus Carbonaten mittels Strontianhydrats. — N. T. Bacon, Peace Dale, R. J., V. St. A. 1. 10. 97.