

Die Reaction ist so empfindlich, dass der Chemiker im Stande ist, Mischbutter, welche nur 1 Proc. gekennzeichnete Margarine enthält, als solche zu charakterisiren.

Der Azofarbstoff lässt sich auch in Gebäck, in gekochten und gebratenen Speisen, selbst nach jahrelanger Aufbewahrung, leicht nachweisen. Dadurch ist man in die Lage versetzt, festzustellen, ob bei der Bereitung der Speisen Butter oder Margarine verwendet wurde.

Die mit Azofarbstoff gekennzeichnete Margarine ist völlig unschädlich für die menschliche Gesundheit.

Mit nicht zu verdünnten Mineralsäuren lässt sich der Azofarbstoff allerdings, wenn auch schwierig, der Margarine wieder entziehen. Dabei verbleibt aber ein als Nahrungsmittel nicht mehr verwendbares Fett.

Sachlich begründete Einwände gegen die Einführung des Dimethylamidoazobenzols als allgemeines Kennzeichnungsmittel sind bisher nicht bekannt geworden. Wenn Baumert sagt, dass es nicht verwendbar sei, weil auch Butter damit gefärbt würde, so ist das zunächst ein Irrthum. Ich habe vorhin schon gezeigt, dass man mit den in Rede stehenden Azofarbstoffen überhaupt nicht butterähnlich färben kann. Andere Azokörper werden wohl zur Zeit dazu benutzt, aber kein Butterproducent ist gezwungen, Azofarben zu verwenden. Würde die Kennzeichnung der Margarine durch Azofarben vorgeschrieben, so würde man zur Butterfärbung eben zu anderen Farben greifen. Der reelle Butterproducent und Händler kann sich gegen eine Verwechselung seiner Butter mit azokörperhaltiger Margarine leicht schützen, indem er das Färben mit Azofarbstoffen unterlässt. Gegen die aus der Unzulänglichkeit der Baudouin'schen Reaction entspringenden Unzuträglichkeiten ist er völlig schutzlos. Th. Weyl ist der Ansicht, dass der etwaigen Einführung des Dimethylamidoazobenzols als latentes Farbmittel für die Margarine eine Änderung des Nahrungsmittelgesetzes vorangehen müsse. Auch diese Ansicht ist irrthümlich. Hat doch Weyl selbst schon vor Jahren die Unschädlichkeit dieses Körpers nachgewiesen, die Munk bestätigt hat.

Es erübrigt nun noch, den Einwand der Margarinefabrikanten zu beleuchten, dass Dimethylamidoazobenzol Margarine grün färbt. Das ist zweifellos richtig und deshalb sind ja eben die in Rede stehenden Azokörper keine Butterfarben. Indessen ist es leicht, die Grünfärbung wieder zu verdecken, indem man rothe Farbstoffe setzt, die jetzt schon bei der Fabrikation

der Margarine Anwendung finden. Das ist bei den früheren Verhandlungen von den Interessenten selbst zugegeben.

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, das Vorgetragene in folgende drei Sätze zusammenzufassen:

1. Die Forderung der getrennten Verkaufsräume ist überflüssig, sobald der Bundesrath von seiner Befugniß Gebrauch macht und ein allgemeines Kennzeichnungsmittel für die Margarine vorschreibt, welches es Jedermann ermöglicht, Margarine von Butter zu unterscheiden.
2. Der jetzt vorgeschriebene Sesamölmzusatz ist kein allgemeines Kennzeichnungsmittel, wohl aber geeignet, die Interessen der Butter producirenden Landwirthschaft schwer zu schädigen; er muss daher baldmöglichst abgeschafft werden.
3. Allen berechtigten Anforderungen an ein brauchbares Kennzeichnungsmittel für die Margarine entsprechen gewisse Azofarbstoffe, wie beispielsweise das Dimethylamidoazobenzol.

Elektrochemie.

Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen. F. Oettel (Z. Elektr. 1898, 1) hat bei seinen Versuchen ähnliche Resultate wie F. Förster und H. Bischoff erhalten. Auch er betrachtet als Ursache der geringen Reduktionsverluste den auf der Kathode erzeugten Kalkniederschlag, welcher dabei die Rolle einer Membran spielt. Mit Lösungen von 130 bis 150 g Ca Cl₂ im Liter, welche zur Fällung von Kalkhydrat mit Magnesia digerirt waren, wurden bei 75°, einer Elektrodenstromdichte von 900 A./qm, einer Spannung von 3,8 bis 4,0 V. 80 Proc. Stromausbeute erzielt. Da sonst freie unterchlorige Säure entwich, wurde Kalkmilch zugesetzt. Der Versuch, diesen Vorgang zur Kaliumchloraterzeugung zu verwenden, indem durch Zusatz von Chlorkalium schwerlösliches Kaliumchlorat ausgeschieden und Chlorcalcium regenerirt wurde, misslang, weil die chloralkaliumhaltige Chlorcalciumlauge sich bei der Elektrolyse ganz anders verhielt, Wasserstoff und freies Chlor entweichen liess und Kalk an der Anode in dicken Krusten ablagerte. Beim Erkalten elektrolisyrter Chlorcalciumlösungen werden zuweilen lange Nadeln eines Calciumoxychlorids erhalten, welches möglicherweise eine wichtige Rolle bei der Elektrolyse

spielt. Die Gegenwart gewisser Oxyde, namentlich Kupferoxyd und Nickeloxyd und in geringerem Maasse auch Eisenhydroxyd und Bleisuperoxyd, wirkte auf Hypochlorit unter Sauerstoffentwicklung zersetzend ein und war also der Ausbeute sehr schädlich, in alkalischen Lösungen noch mehr als in neutralen. Oettel will die elektrolytische Chloratbildung auf zwei verschiedene Prozesse zurückführen:

- a) Chloratbildung über das zunächst entstehende Hypochlorit,
- b) directe Chloratbildung durch unmittelbare Vereinigung von Chlor und Sauerstoff,

während ihrer gleichzeitigen Abscheidung an der Anode. In neutraler Lösung vollziehe sich vorwiegend die Reaction a, in schwach alkalischer Lösung spielen sich beide Prozesse neben einander ab, in stärker alkalischer herrscht die Reaction b vor, während a nahezu völlig zurücktritt, überall gleiche Anodenstromdichte vorausgesetzt. Bei Chlorcalciumlösungen handle es sich um die Reaction a. Dabei zeigen die Lösungen die Tendenz, durch freie unterchlorige Säure schwach sauer zu werden. w.

Zur Elektrolyse von Zinkchlorid-Lösungen und der Natur des Zinkschwamms. Versuche von F. Förster und O. Günther (Z. Elektr. 1898, 16) ergaben bei Verwendung neutraler 5 bis 6 proc. Chlorzinklösung und löslicher (Zink-)Anoden mit 1,4 A./qdm Kathodenstromdichte anfänglich gute, später aber unter Trübung durch basisches Chlorzink schwammige Niederschläge. Durch Anwesenheit von unterchlorigsaurem Zink bez. unterchloriger Säure konnte die Schwammbildung entgegen den Angaben von Ashcroft bez. Schnabel nicht verhindert werden. Hierbei wurde in die Zersetzungs- zelle nach dem Verfahren von Mylius und Fromm ein schwacher Nebenstrom mit unlöslichen Anoden geleitet, während die Zinkkathode des Hauptstromkreises auch für den Nebenstrom Kathode war. Das an den Platinanoden frei werdende Chlor gab mit Zinkoxyd unterchlorigsaures Zink. Dagegen gelingt es, beliebige Mengen Zink in guter Form auszuscheiden, wenn man die Chlorzinklösung dauernd schwach sauer, am besten $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{30}$ normal hält, obgleich auch vorübergehendes Sinken des Säuregehalts auf $\frac{1}{200}$ bis $\frac{1}{300}$ nichts schadet. Bei stärkerem Säuregehalt treten Wasserstoffbläschen an der Kathode auf, welche dem Niederschlag ein narbiges Aussehen geben. Dies lässt sich jedoch vermeiden, wenn man mittels des erwähnten Nebenstroms dauernd in der

Lösung einen geringen Chlorgehalt, höchstens 0,2 g Cl im Liter, unterhält.

So konnten mit Anoden aus gewöhnlichem Handelszink, die mit Filtrirleinwand locker umhüllt waren, einer Stromdichte von 1,8 Amp./qdm und einer Spannung von 0,9 Volt 0,5 k Zink in einer Operation gut niedergeschlagen werden, nur an den Rändern traten ästelige Auswucherungen auf, die jedoch leicht mechanisch entfernt werden konnten. Das erhaltene Zink war arsenfrei. Einblasen von Luft an Stelle des Chlorgehalts bewirkte schnelleren Säureverbrauch und erforderte deshalb sorgfältigere Überwachung des Säuregehalts.

Die Verfasser wiederholten ferner die Versuche von Ashcroft mit basischen Chlorzinklösungen in der Wärme, welche nach Schnabel's Angaben bisweilen 50 Proc. mehr Zinkniederschlag, als dem Faraday'schen Gesetz entspricht, geben soll. Die Versuche von Förster und Günther, bei welchen eine 40 proc., durch mehrstündiges Kochen mit feinem Zinkoxyd mit 6,65 Proc. Zn O versehene Chlorzinklösung benutzt wurde, ergaben jedoch mit unlöslichen (Platin)Anoden nur 70 bis 90 Proc., mit löslichen (Zink) Anoden 95 Proc. Stromausbeute bei 85 bis 90° und 1,5 Amp./qdm Kathodenstromdichte. Hinsichtlich des Zinkschwamms gilt, dass derselbe in neutraler oder schwach-basischer Zinksulfat- oder Chloridlösung entsteht, wenn neben den Zinkionen Wasserstoffionen in solcher Menge entladen werden, dass durch die Concentration der an der Kathode zurückbleibenden Hydroxylionen basisches Zinksulfat oder -Chlorid oder auch Zinkhydrat neben metallischem Zink ausgeschieden werden, wodurch die Abscheidung eines gleichmässigen Niederschlages verhindert wird. Die von Siemens & Halske ausgesprochene Ansicht, dass der Zinkschwamm durch Entstehung von Zinkwasserstoff hervorgerufen werde, ist bereits durch Mylius und Fromm widerlegt. Eine Wasserstoffentwicklung, welche die Zinkoxydbildung veranlasst, wird begünstigt, wenn die Zinklösung verdünnt ist oder neben Zink elektro- negativere Metalle an der Kathode niedergeschlagen werden. Säurezusatz verhindert die Entstehung von Zinkoxyd, es tritt jedoch bei Anwendung löslicher Anoden theils auf elektrolytischem Weg unter Wasserstoff- entbindung, theils durch Lösung von Zink unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs stets Säureverbrauch ein, so dass dieselbe immer erneuert werden muss. Um den Elektrolyt überall sauer zu halten, muss er fortwährend bewegt werden. Da bereits entstandener Zinkschwamm die Bewegung der denselben

umgebenden und durchtränkenden Lauge hindert, so verarmt diese an Zink, entwickelt Wasserstoff und gibt zur Ausbreitung des Schwammzinks Anlass. Auch aus saurer Lösung entwickelte, an der Kathode festhaftende Wasserstoffbläschen können Zinkschwammbildung veranlassen. Oxydationsmittel, wie Chlor, überschwefelsaure Salze, wirken der Zinkschwammbildung entgegen, dagegen nicht Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniumnitrat, weil diese zur Vermehrung der Hydroxylionen beitragen. Ob Kaliumchlorat wirksam ist, ist zweifelhaft. Kaliumpermanganat, zu 0,01 Proc. einer neutralen, 25 proc. Zinklösung zugesetzt, verhinderte die Schwammbildung und gab schönes Zink; es wurde nur langsam reducirt und wirkte vielleicht durch mechanisches Niederreißen von Zinkoxyd mit sich ausscheidendem Mangansuperoxyd.

w.

Zur elektrolytischen Indigoküpe. Nach A. Binz (Z. Elektr. 1898, 5) erfolgt die Reduction von Indigoblau zu Indigoweiss mittels Zinkstaub und Natronlauge nicht durch sich entwickelnden Wasserstoff, sondern durch das Zink. Fügt man zu einem Element Zink—Natronlauge—Platin Indigotheig, so wird derselbe am Zink reducirt, während die Wasserstoffentwicklung am Platin erfolgt. Ist die Concentration der Natronlauge $\frac{1}{10}$ normal, so findet noch keine Indigoweissbildung statt; bei normaler Natronlage ist die Indigoweissbildung am schnellsten, nach einiger Zeit tritt jedoch Zerstörung der Küpe ein, wahrscheinlich weil das Indigoweissnatrium sich an der Elektrolyse theilnimmt und dabei Indigo zurückbildet. Bei starker Concentration der Natronlauge (6 bis 10 f. normal), erfolgt die Küpenbildung langsamer, eine Zerstörung der Küpe tritt nicht ein. Trotzdem ist es aussichtslos, auf diese Weise an der Anode eine concentrirte Küpe zu erhalten, da eben stets nach einiger Zeit das Indigoweissnatrium Indigo zurückbildet. Dagegen wäre es nach Binz aussichtsvoller, an der Kathode statt Wasserstoff Zink sich ausscheiden zu lassen, welches dann sofort auf Indigo einwirken kann. Thatsächlich erhält man bei Elektrolyse von indigohaltiger Zinkoxydnatrium-Lösung mit Leichtigkeit an der Kathode eine Indigoküpe.

w.

Der Peletan-Clerici-Process. Nach W. Witter (Z. Elektr. 1898, 23) haben Versuche im Staatshüttenlaboratorium in Hamburg die Brauchbarkeit des Verfahrens ergeben. Dabei wurden 35 Erze verschiedener Beschaffenheit und Herkunft verarbeitet; der

Apparat konnte bis zu 100 k Erz fassen. Die besten Resultate lieferten Golderze, auch kiesreiche, mit wenig oder gar keinem Silbergehalt (z. B. 40 g Au, 3 g Ag auf 1 t). Hierbei konnten durch 6 stündige Behandlung mit 0,2 Proc. Cyankaliumlösung und 1 Proc. Kochsalz 96 Proc. des Goldes gewonnen werden, während Erze mit grösserem Silber- und auch Kupfer- oder Bleigehalt längere Zeit und mehr Cyankalium beanspruchten. Gutartige Erze geben 75 bis 95 Proc. Ausbeute. Wo der P.-C.-Process gute Resultate lieferte, wurden solche jedoch auch in derselben Zeit durch gewöhnliches Rühren und Abpressen der Schlämme mit einer Filterpresse erhalten. Anwesenheit von Sand gab im P.-C.-Process durch Bedeckung der Quecksilberoberfläche zu Störungen Anlass. Bei grösserem Silber- oder Kupfergehalt bildeten diese Metalle auf dem Quecksilber eine Amalgamahaut, die beim Ablassen des Schlammes mitgerissen wurde und zu beträchtlichen Quecksilber-Verlusten führte. Es ist zweifelhaft, ob die Vortheile, welche das Verfahren vor anderen gewährt, nicht durch die gewaltigen Quecksilberverluste aufgehoben werden.

Die Gesamtkosten der Extraction des Goldes mit Rühren mit Cyankaliumlösung, Abpressen der Schlämme mit Filterpressen und Elektrolyse nach Siemens & Halske werden sich nicht höher stellen als beim Peletan - Clerici-Process, obgleich ein sicheres Urtheil darüber erst nach Bekanntgabe von Betriebsergebnissen und -Kosten möglich ist.

w.

Eine neue Accumulatorenform für starke Entladungen. H. N. Warren (Ch. News 78, 27) formt die Platten vor dem Aufstreichen der Masse so, dass die positive Platte einen Cylinder darstellt, welcher zu $\frac{1}{4}$ von der negativen Platte umgeben ist; in das Innere des Cylinders wird eine zweite kleine negative Platte gebracht, welche mit der ersten verbunden wird. Es wird vorsichtig mit Asbest isolirt. Präparirt wird durch Aufstreichen eines Breies von Bleiglätte und Schwefelsäure, dann in der Wärme getrocknet. Die Masse soll dann so hart sein, dass sie sich mit dem Messer nur schwer abkratzen lässt und noch heiss in kaltes Wasser getaucht, keine Zerstörung zeigt. Dann wird formirt. Durch Zusatz gewisser Phosphorverbindungen in den Elektrolyt des Accumulators soll die Sulfatisirung verhindert werden. Zahlenbelege für die Entladung sind nicht angegeben.

w.

Organische Verbindungen.

Darstellung von o-Brommethyl-Chinolin und o-Brommethyl-Bromchinolin von A. Claus (D.R.P. No. 98 272).

Patentanspruch: Die Darstellung von o-Brommethyl-Chinolin (o-Chinozylbromid) und o-Brommethyl-Bromchinolin (o-Bromchinozylbromid) durch Erhitzen von o-Methylchinolinhydrobromat-Dibromid.

Darstellung eines Condensationsproductes aus Tannin und Chloral der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 98 273).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines Condensationsproductes aus Chloralhydrat und Tannin, darin bestehend, dass man die beiden Körper in Gegenwart starker Säure aufeinander einwirken lässt.

Verein deutscher Chemiker.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

Berliner Bezirksverein.

Sitzung vom 3. Mai 1898.

In der Sitzung, an der etwa 70 Vereinsmitglieder und eine Anzahl Gäste theilnahmen, hielt zunächst Herr Dr. Kronberg einen Vortrag „Aus der Chemie der Rosenduftstoffe“. Die interessanten Ausführungen des Redners, der zahlreiche Präparate der verschiedensten Duftstoffe in der Versammlung herumgehen liess, werden in der Vereinszeitschrift demnächst veröffentlicht werden.

Den endgiltigen Bericht des Kronberg'schen Referate-Ausschusses (vgl. d. Zeitschr. S. 499) erstattet Dr. Henriques. Er hat folgenden Wortlaut:

1. Die Commission empfiehlt, einen Versuch mit den Referaten nach dem Antrag Kronberg zu machen.

Schon das Plenum der letzten Versammlung war ziemlich einstimmig der Ansicht, dass, wenn anders die Zeit dazu sich finden liesse, die Einführung der ständigen Rubrik „Referate“ in unsere wissenschaftliche Tagesordnung sehr zu empfehlen wäre. Nun glauben wir, dass diese Zeit in der That im Allgemeinen sich wird finden lassen. Wir rechnen durchschnittlich 2 St. (8 bis 10) für unsere Verhandlungen, davon $\frac{3}{4}$ bis $\frac{3}{4}$ St. für die grösseren Vorträge, die auch in Zukunft in erster Linie stehen müssen, und $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ St. für Vereinsangelegenheiten. Es bliebe dann noch $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ St. für die Referate, die je nach der zur Verfügung stehenden Zeit weiter ausgesponnen oder enger gefasst werden können. Im Nothfalle würde es auch nichts schaden, wenn dieselben, trotzdem sie vorbereitet sind, einmal ganz ausfallen. Sie können aber dazu dienen, das wissenschaftliche Leben im Verein reger zu gestalten und es zu bewirken, dass den diesbezüglichen Interessen der verschiedenen Mitglieder vielseitiger genügt wird.

2. Zur ständigen Vorbereitung der Abtheilung „Referate“ empfehlen wir, eine jährlich in der Generalversammlung neu zu wählende Commission zu ernennen, bestehend aus einem Obmann und vier Mitgliedern. Diese Herren sollen nicht etwa als einzige Referenten dienen und eine dauernde Verpflichtung zur regelmässigen Übernahme von Referaten eingehen. Es wird vielmehr empfohlen, ein Rundschreiben an die Mitglieder zu erlassen, worin diese gebeten werden, sich zur regelmässigen Übernahme von Referaten in möglichst grosser Zahl

zu melden. Obige Commission aber hätte hauptsächlich in der Person des Obmannes, dem die übrigen Mitglieder beratend zur Seite stehen, die Aufgabe, für die richtige Vertheilung von Referaten aus allen Zweigen der angewandten Chemie zu sorgen und darüber zu wachen, dass solche für jede Sitzung in genügendem Umfange vorbereitet werden.

3. Die Commission empfiehlt, über die Form, die dem Referate zu geben ist, keine Bestimmungen zu treffen, sondern hier alles der Praxis und dem Belieben der Referenten zu überlassen. Neben kurzen Inhaltsangaben über einzelne Arbeiten, seien dieselben nun einfach referierend oder auch zugleich kritisch, soll die Demonstration von Präparaten, Apparaten oder Arbeitsweisen zulässig sein und ebenso sind auch zusammenfassende Darstellungen des Fortschritts auf einem speciellen Gebiet erwünscht. Endlich mag es der freien Entwicklung überlassen bleiben, ob an die einzelnen Referate eine Discussion sich anknüpfen soll oder nicht.

Im Anschluss an diesen Bericht entspinnt sich eine längere Debatte, in welcher die Gründe für und gegen die Annahme des Vorschlages nochmals lebhaft erwogen werden. Schliesslich wird der Commissionsbericht angenommen und zugleich auf Antrag Holde dem Vorstand als Wunsch der Versammlung übermittelt, dass für Vorträge $\frac{1}{2}$ bis höchstens 1 St. des Abends zur Verfügung stehen soll. Die Wahl der in dem Berichte vorgeschlagenen Commission wird bis zur nächsten Sitzung, in der auch schon Referate stattfinden sollen, vertagt.

In der Besprechung, betreffend die Hauptversammlung, beantragt Dr. Paul Meyer Namens des Festausschusses, den Verein für 1899 nach Berlin zur Hauptversammlung einzuladen, diese Einladung aber auf 1900 zu verschieben, wenn, wie vorausszusehen, der vierte internationale Congress für angewandte Chemie in diesem Jahre ebenfalls in Berlin tagen werde. Auf dem diesjährigen dritten Congresse in Wien wird der Hauptverein officiell vertreten sein. Die einzelnen Punkte der diesjährigen Hauptversammlung werden darauf kurz durchgesprochen.

Der gesellige Ausflug, der am 21. Mai an Stelle der sonstigen monatlichen technischen Excursion vorgeschlagen ist, wird, da eine genügende Anzahl von Theilnehmern sich gemeldet hat, mit Dampfschiff nach Grünau stattfinden.