

Der Amylalkohol nach der Ph. Germ. war bezogen von der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt. Von derselben Fabrik sind außerdem zu beziehen Alcohol amylicus puriss., Alcohol amylicus pur. (Siedepunkt 128—130° C.) und Fuselöl<sup>1)</sup>.

Der Alcohol amylicus puriss. zeigte bei 15° C. ein spezifisches Gewicht von 0,815; der Alcohol amylicus pur. dagegen von 0,820 bei 15° C. Beide, für die Gerber-Methode angewandt, gaben gute Resultate. Beide Muster waren wasserklar; das Fuselöl war aber dunkelgelb gefärbt, und eine Quantität, nach Gerbers Vorschrift zentrifugiert, gab nach 24 Stunden keine ölarigen Tropfen; das spezifische Gewicht bei 15° C. stellte sich heraus auf 0,845. Versuche, mit diesem letzten Material angestellt und mit der Methode Thörner verglichen, ergaben folgende, sehr überraschende Resultate:

Gerber	Thörner
2,65 — 2,65	2,60 — 2,60
3,10 — 3,10	3,05 — 3,05
2,75 — 2,75	2,75 — 2,75
2,85 — 2,85	2,90 — 2,90
2,20 — 2,20	2,20 — 2,20
3,10 — 3,10	3,10 — 3,10
2,75 — 2,80	2,75 — 2,75
3,10 — 3,10	3,10 — 3,10
3,10 — 3,10	3,10 — 3,10

Man kann also mit dem Fuselöl ebenfalls sehr gute Resultate erzielen; nur möchten wir dasselbe zur Anwendung nicht empfehlen, da wir bei den Operationen den Übelstand des Schäumens empfanden, sowohl über dem Fett als auch auf der Grenzfläche desselben, welches die Beobachtung erschwerte. Erst bei nochmaligem Zentrifugieren mit dem „Rapid“ verschwand der Schaum.

Aus diesen, vorsichtshalber immer doppelt ausgeführten Bestimmungen erhellt, daß der beste Amylalkohol für die Gerber-Methode gänzlich ungeeignet ist. Wohl stimmten die Doppelbeobachtungen unter einander, doch ergaben sie stets viel zu hohe Fettzahlen. Weiter stellte sich heraus, daß die Methode zur Beurteilung des Amylalkohols von Dr. Gerber als nicht genügend zu betrachten ist.

Bei diesen gesamten Bestimmungen, selbst unter Anwendung des Fuselöls, traten in keinem einzigen Falle schwarze Ränder oder Dunkelfärbung des Fettes ein; die Abscheidung des Fettes fand vorzüglich statt. Die zur Zeit von Dr. Gerber geäußerte Ansicht,

<sup>1)</sup> Es wird gegenwärtig von E. Merck ein Amylalkohol in seinem Katalog verzeichnet, der ausschließlich für die Gerber-Methode dienen soll.

dass die dunklen Ringe oder die Dunkelfärbung des Fettes auftreten, wenn der Amylalkohol für die Bestimmung untauglich ist, können wir keineswegs bestätigen. Nach unserem Dafürhalten sind die genannten Erscheinungen, einzeln oder im ungünstigsten Falle zusammen auftretend, nur Folge der Einwirkung der Säure auf die Kautschukstopfen, weshalb diese Erscheinungen zuerst aufzutreten drohen, wenn die Stopfen schon während längerer Zeit gebraucht sind.

Beim Arbeiten mit Doppelbeobachtungen kam es hier öfters vor, daß die eine Bestimmung tadellos war, während bei der zweiten dunkle Ringe oder Dunkelfärbung des Fettes erhalten wurde. In vielen Fällen tritt auch Dunkelfärbung des Fettes auf, wenn die fertigen Probiergläschchen einige Zeit im Wasserbade bei 60—70° C. verweilen. Daß beim Gebrauch eines ungeeigneten Amylalkohols eine tadellose Fettabscheidung stattfinden kann, aber die Wahrnehmung zu hohe Zahlen liefert, darin liegt m. E. für die Praxis eine große Gefahr. Bei uns stellen sich derartige Abweichungen unmittelbar heraus, weil hier die Resultate stets verglichen werden mit denjenigen der ausgezeichneten Thörner-Methode, welche doch nach unseren Erfahrungen stets gut mit der Gewichtsanalyse übereinstimmt. In der Praxis aber fehlen nur zu oft die Hilfsmittel, um die Resultate der Gerber-Methode mit denen einer anderen zu vergleichen.

Welchen Anforderungen der Amylalkohol entsprechen muß, um tauglich zu sein für Gerbers Methode, bleibt also noch immer eine offene Frage. Vergegenwärtigen wir uns, daß es nach der Theorie acht Isomere des Amylalkohols gibt, welche auch alle bekannt sind, so ist leicht einzusehen, daß die Bedingungen nicht auf so einfachem Wege festzustellen sind.

### Zur Leimanalyse.

Von Dr. Arthur Müller, Wien.

Die auf S. 398 dieses Jahrganges von Dr. Richard Kißling veröffentlichte Besprechung meiner Arbeiten über Leimanalyse veranlaßt mich zu folgenden Bemerkungen.

Es ist richtig, daß die beiden beanstandeten Zahlen 0,10745 und 0,10900 durch 0,10935 und 0,10980 zu ersetzen sind. Allerdings werden hierdurch die weiteren Angaben beinahe nicht geändert; denn bei der Berechnung der Fehlerprozente — und eine solche war durch die betreffende Versuchsreihe beabsichtigt — sind dann bei 1 statt 0,6—0,57 Proz., bei 4 statt 0,8—0,78 Proz. zu setzen. Es sind dies also Fehler, die für das Resultat ohne Belang sind.

Der zweiterwähnte Umstand wird dadurch aufgeklärt, daß Stickstoffbestimmung und Tannatfällung nicht, wie irrtümlich angegeben, in je 20 ccm, sondern durchwegs, wie auf S. 485 vorgeschrieben, in je 10 ccm der auf 500 ccm gelösten 10 g Leim durchgeführt wurden. Der untersuchte Lederleim enthält demnach 75,92 Proz., der Knochenleim 67,14 Proz. Gluten.

Daß bei der größten Sorgfalt, besonders bei größeren Zahlenreihen, einzelne störende Fehler unterlaufen können, ist eine Tatsache, die Herr Dr. Kißling umso eher zugestehen wird, als sich in seinen eigenen Berechnungen ein kleiner Fehler vorfindet. Würden nämlich wirklich für 0,4 g der Leimprobe 0,10900 g

Tannin verbraucht, so enthielte dieselbe nicht 38,59, sondern 37,96 Proz. Gluten.

Die angeführten Einwände scheinen mir nicht völlig den Vorwurf zu rechtfertigen, daß meine beiden Abhandlungen „ziemlich reich an Fehlern zu sein scheinen etc.“

Endlich bemerke ich, daß die nicht zitierten Arbeiten Dr. Kißlings, soweit mir bekannt, vorgezogene physikalische Kriterien zur Beurteilung des Werts von Leimsorten heranziehen. Da ich nun überhaupt nur die „chemischen Methoden“ erwähnt habe, konnten nur jene Arbeiten Dr. Kißlings zitiert werden, die diesbezüglich in den Rahmen der Arbeit fielen.

## Patentbericht

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

**Elektrolytische Gewinnung von Chlorsauerstoffverbindungen, insbesondere von Hypochloritlösungen.** (No. 141 372. Vom 14. März 1902 ab. Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co. in Nürnberg.)

Elektrolysiert man Alkalichloridlösungen mit Zusatz von Calciumverbindungen, zum Zwecke, Hypochloritlösungen zu erhalten, so können Konzentrationen an wirksamem Chlor bis 15 g im Liter aus 10-proz. Salzlösung bei 30° Temperatur erhalten werden. Höhere Konzentrationen sind praktisch nicht mehr erreichbar. Wesentlich günstiger stellen sich die Ergebnisse, sobald der Lösung außer Calciumverbindungen oder Verbindungen der anderen Erdalkalimetalle geringe Mengen Harzlösungen zugesetzt werden. Es lassen sich dann ohne weiteres aus 10-proz. Salzlösung Chlor-Konzentrationen von 33 $\frac{1}{2}$  g aktivem Chlor im Liter erzielen. Während nach den besten bisher bekannten Verfahren (siehe Förster Zeitschr. f. Elektrochemie VIII, Heft 1) aus 10-proz. Lösung bei 14° C. mit Chromatzusatz maximal 23 g Chlor im Liter erreicht werden konnten, und aus konzentrierter Salzlösung maximal 38,5 g im Liter, erzielt man nach dem vorliegenden Verfahren bei 35 bis 40° C. aus 10 proz. Salzlösung 33,5 g Chlor im Liter und aus konzentrierter Lösung 45,6 g Chlor im Liter. Zur Herstellung von Chloraten wird bei vorliegendem Verfahren nur die Temperatur erhöht, also in heißer Lösung elektrolysiert. Die Wirkung des Harzzusatzes dürfte darauf beruhen, daß durch sekundäre Reaktion des an der Kathode entstehenden Erdalkali-hydroxydes auf die in geringem Grade lösliche Harzverbindung an der Kathode ein festhaftender Überzug eines harzsäuren Erdalkalis gebildet wird, der die Reduktionswirkung hindert. Jedenfalls genügen zum Eintreten der behaupteten Wirkung schon geringe Mengen des Harzes in der kathodischen Erdalkali-hydroxydschicht.

**Patentanspruch:** Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Chlorsauerstoffverbindungen,

insbesondere von Hypochloritlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse der entsprechenden Chloridlösungen bei gleichzeitiger Gegenwart von Verbindungen der Erdalkalimetalle und geringen Mengen Harzen oder Harzlösungen ausgeführt wird, zum Zweck, hochkonzentrierte Chlorsauerstofflösungen zu erzielen.

**Darstellung von Hydrosulfiten.** (No. 141 452.

Vom 21. Mai 1902 ab. Peter Spence & Sons Ltd. und Dr. E. Knecht in Manchester.)

Gemäß vorliegender Erfindung wird zur Herstellung von Hydrosulfiten ein Salz des Titanesquioxys (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), zweckmäßig das elektrolytisch gewonnene Titanesquichlorid, benutzt. Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß wenn schweflige Säure oder ein saures schwefligsaures Salz mit einem Salz des Titanesquioxys in wässriger Lösung zusammengebracht wird, die Flüssigkeit infolge der Bildung von hydroschwefriger Säure sich sofort orange bis braun färbt: nach kurzer Zeit zerfällt aber letztere, indem sich Schwefel aus der Lösung ausscheidet und die orange bis braune Färbung verschwindet. Wenn die Reaktion aber so geleitet wird, daß die durch Vermischen der die beiden Reagentien enthaltenden Flüssigkeiten resultierende Lösung der hydroschweflichen Säure sofort in eine Lösung von Ätznatron eingetragen wird, so wird die instabile hydroschweflige Säure in das verhältnismäßig stabile Natriumsalz übergeführt, während zugleich das Titan als Oxyhydrat ausgefällt wird.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Hydrosulfiten, dadurch gekennzeichnet, daß schweflige Säure oder ein saures Salz der schwefligen Säure in wässriger Lösung mit einem Salze des Titanesquioxys zusammengebracht und die resultierende Flüssigkeit zwecks sofortiger Umwandlung der entstandenen hydroschwefligen Säure in ein beständiges Salz sofort mit Alkali neutralisiert oder alkalisch gemacht wird, wobei unter Verwendung von Titanesquichlorid dieses durch Elektrolyse zu wiederholter Verwendung regeneriert werden kann.