

Die „Veredlung“ vergorener Flüssigkeiten oder der daraus erhaltenen Destillate bezweckt eine Reihe verschiedener Verfahren, am einfachsten und vermutlich am wirkungslosesten ist das Verfahren von J. L. Devignes¹³²⁾, der die Flüssigkeiten einfach mit komprimierter Luft behandelt. Die Elektrizität unter gleichzeitiger Einführung von Sauerstoff benutzt die Handels- und Industriegesellschaft¹³³⁾, ein Verfahren, in dem Ozon das wirksame Agens sein dürfte. Ein drittes Verfahren¹³⁴⁾ veredelt mittels hochgespannter Induktionsströme. Auf rein chemischem Wege, mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd, Braunstein und Kohlepulver altern Ph. Schlichting und Cohn¹³⁵⁾ Spirituosen.

Der typische Geruchsstoff in echtem Jamaikarum ist nach K. Micko¹³⁶⁾ eine farblose, leicht flüchtige Substanz, die in europäischen Edelbranntweinen und „synthetischen“ Rumen fehlt.

Bei der chemischen Untersuchung von Edelbranntweinen ergeben sich zwischen den Resultaten verschiedener Untersuchungsstationen häufig größere Differenzen. Nach A. Gardrat¹³⁷⁾ erklären sich Differenzen im Estergehalt aus der leichten Flüchtigkeit der Ester, namentlich aus verdünnten Branntweinen. Der Gehalt an höheren Alkoholen war häufig infolge ungleichmäßiger Vergleichslösungen verschieden gefunden. Zur Bewertung ist jedenfalls die Kostprobe der Analyse vorzuziehen. In einer weiteren Veröffentlichung¹³⁸⁾ gibt derselbe Verf. eine größere Zahl von Analysen von Weinbranntweinen, Rohspiritus und Handelsspirit. Aus Tabellen von A. Frank-Kamenetzky¹³⁹⁾ kann für Kognak direkt Alkohol- und Extraktgehalt abgelesen werden, wenn spez. Gew. und Refraktionsvermögen im Eintauchrefraktometer bekannt ist. Heike¹⁴⁰⁾ schlägt vor, zur raschen zolltechnischen Prüfung, ob der Gehalt eines Branntweins an Gärungsnebenprodukten 1% überschreitet, je 10 ccm des Branntweins und eines solchen, der als Vergleichsobjekt dienen soll und mit 1% Fuselöl versetzt ist, mit je 10 ccm schwacher Permanganatlösung gleichzeitig zu versetzen. Die schneller entfärbte Probe war reicher an Neben-erzeugnissen. Kleine Mengen von Benzol in denaturiertem Spiritus, die sich nach der Saarechen Methode (Abscheidung mit Chlorcalciumlösung) nicht mehr bestimmen lassen, kann man nach D. Holde und G. Winterfeld¹⁴¹⁾ mit Hilfe einer Destillationsmethode aus dem stark zu verdünnenden Spiritus bestimmen.

Das Aminosäure spaltende Enzym der Hefe, die Amidase (siehe Ref. No. 82)

kann nach J. Effront¹⁴²⁾ zur Gewinnung von Ammoniak neben Fettsäuren, hauptsächlich Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure aus den Destillationsrückständen der Brennereien benutzt werden. Auch Bodenbakterien, Impfung mit Gartenerde, die auf 70–80° erhitzt war, führen zum gleichen Ziel. Der bei Verarbeitung von Melasseschlempe auf Ammoniak und Cyan als zurzeit wertloses Nebenprodukt entstehende Teer kann nach P. Rinckleben¹⁴³⁾ vielleicht auf Pyridinbasen und Kreosot verarbeitet werden.

Referate über die auf dem II. Kongreß für Verwendung von denaturiertem Spiritus gehaltenen Vorträge finden sich Z. f. Spiritus-Ind. **31**, 225, 234, 417, 426. Die Vorträge beziehen sich fast ausnahmslos auf französische Verhältnisse.

T. Herdberg¹⁴⁴⁾ schlägt als Denaturierungsmittel für Spiritus ein Gemenge von Phenylcarbylamin und Thiokresol vor, bei dem furchtbaren Geruch dieser Stoffe würden ganz geringe Mengen Denaturierungsmittel genügen.

Zur Extraktbestimmung in Essig empfehlen K. Windisch und P. Schmidt¹⁴⁵⁾ zwecks vollkommener Verjagung der Essigsäure den Verdampfungsrückstand aus dem Essig vor dem Trocknen im Trockenschrank nochmals in Wasser aufzulösen und wieder einzudampfen. Utz¹⁴⁶⁾ gibt eine neue Methode zum Nachweis von Mineralsäuren in Essig an. Beim Erhitzen mit etwas Rohrzucker bilden sich in mineralsäurehaltigem Essig geringe Mengen eines mit Äther ausschüttelbaren Stoffes, der mit Resorcin und rauchender Salzsäure intensive Rosa- bis Rotfärbung gibt. K. Farnsteiner¹⁴⁷⁾ macht darauf aufmerksam, daß sich in allen Flüssigkeiten, welche die Essiggärung durchgemacht haben, aldehydartige Stoffe mit Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung finden. Auf sie ist bei etwaigen Zuckerbestimmungen Rücksicht zu nehmen.

Gegenüber sehr geringen Mengen schwefliger Säure in Essigessenz, wie sie Fresenius¹⁴⁸⁾ beobachtete, findet Rothenbach¹⁴⁹⁾ Mengen zwischen 0,6 und 60 mg in 1 l.

H. Frings¹⁵⁰⁾ beschreibt einen Titrierapparat mit automatischer Nullpunkteinstellung und einen Destillierapparat zur Untersuchung von Essig, Essigmaishe u. dgl.

Zur Schellackanalyse.

Von H. ENDEMANN.

(Eingeg. d. 12./2. 1909.)

Zur Erläuterung meiner Mitteilung in dieser Zeitschrift **20**, 1776, wünsche ich zunächst hinzuzufügen, daß mit der Vorschrift, den mittels Salz-

¹³²⁾ Franz. Pat. 379 036, nach Z. f. Spiritus-Ind. **31**, 141.

¹³³⁾ D. R. P. 203 281.

¹³⁴⁾ D. R. P. 199 265.

¹³⁵⁾ D. R. P. 200 395.

¹³⁶⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **16**, 433.

¹³⁷⁾ Moniteur Scient. **22**, I, 145.

¹³⁸⁾ Moniteur Scient. **22**, I, 302.

¹³⁹⁾ Z. öff. Chem. **14**, 185.

¹⁴⁰⁾ Z. f. Zollwesen u. Reichssteuern **8**, 165.

¹⁴¹⁾ Chem.-Ztg. **32**, 313.

¹⁴²⁾ Moniteur Scient. **22**, II, 429.

¹⁴³⁾ Chem.-Ztg. **32**, 343.

¹⁴⁴⁾ Franz. Pat. 378 988, nach Z. f. Spiritus-Ind. **31**, 190.

¹⁴⁵⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **15**, 269; Essig-Ind. **12**, 257.

¹⁴⁶⁾ Österr. Chem.-Ztg. 1908, Nr. 24, nach Essig-Ind. **13**, 19.

¹⁴⁷⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **15**, 321.

¹⁴⁸⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **14**, 199.

¹⁴⁹⁾ Essig-Ind. **12**, 155.

¹⁵⁰⁾ Essig-Ind. **12**, 265.

säure dehydrierten Schellack bei 100—102° zwei Stunden lang zu trocknen, nicht Wasserbadtemperatur gemeint ist, die dazu zu niedrig ist. Ungenügendes Trocknen oder Erhitzen ist daran erkenntlich, daß die eingetrocknete Alkohollösung selbst nach Zusatz von einem Tropfen Salzsäure in Alkohol nicht klar löslich ist. In solchen Fällen muß das Eintrocknen mit neuen Mengen Salzsäure wiederholt werden, und zwar nach möglichst gutem Zerkleinern.

Ich höre auch, daß man versucht hat meine Harzprobe mittels Schwefelsäure und Zucker nicht an diesem Alkoholextrakt, sondern am ursprünglichen Schellack zu erproben. Da der Cochenillefarbstoff störend wirkt, so muß derselbe zerstört sein, ehe die Probe ausgeführt wird.

Was nun die Zusammensetzung aller reinen und wirklichen Schellacke betrifft, so habe ich mich überzeugt, und zwar durch Untersuchung zahlreicher Sorten, daß alle nur wenig von der von mir angegebenen Norm — 8% Alkohollösliches — abweichen.

Ausnahmen bilden nur Körnerlacke, die mehr enthalten, und zwar bis zu 16%. So fand ich:

	Öle	Wasser- löslich
für Teelhaar	10,55	5,80
	16,63	—
Koosmi Körnerlack im Laboratorium, aus Koosmi-Stocklack hergestellt . . .	9,64	4,35
	9,24	—

Der Grund hierfür ist, daß Körnerlack noch viele Fragmente von Zweigen und Insekten enthält, deren Fett und Salze den Alkoholextrakt anreichern. Wenn der Körnerlack zur Schellackfabrikation gebraucht wird, so bleiben diese Unreinheiten im Filtersack zurück und werden dann als „Refuse-Schellack“ verkauft, welcher noch an 70% Schellack und Fett enthält. Gepulvert ist er als solcher nicht erkennbar, und Unterschieben für guten Schellack ist nur durch die Analyse zu erkennen oder das Mikroskop. In der von mir im hydrolysierten Schellack nachgewiesenen krystallisierten Trioxypalmitinsäure erkannte ich eine Säure: $\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CHOHCH}_3$, da dieselbe durch Oxydation mittels übermangansäuren Kaliums in alkalischer Lösung glatt in Sebacinsäure und δ -Oxycapronsäure zerfällt¹⁾. Die Reaktion wird mit einem Überschuß von Permanganat in der Kälte ausgeführt und dann der Überschuß nach etwa 8 Stunden durch schweflige Säure beseitigt. Die in schön rhombischen Tafeln krystallisierte Trioxypalmitinsäure verliert beim Erhitzen auf etwa 130—140° ein Molekül Wasser und verwandelt sich in ein Anhydrid, amorph, elastisch und unlöslich in Alkohol. Durch längeres Kochen mit Natronhydrat läßt sich dieses wiederum hydrieren. Die daraus abgeschiedene Säure krystallisiert jedoch jetzt in Nadeln, die wiederum beim Erhitzen ein Molekül Wasser verlieren.

Schellack, der mit erheblichen Mengen Harz durch Zusammenschmelzen verfälscht wurde, gab diese Nadeln direkt.

Diese Säure scheint sich durch Verschiebung der Oxygruppen gebildet zu haben.

¹⁾ Für analytische Belege siehe Journal, Franklin-Institute 1908, Seite 218.

Zur Schwefelbestimmung in Kohlen und Koks.

Von M. DENNSTEDT.

(Eingeg. 17./3. 1909.)

Aus dem Chemischen Staatslaboratorium in Hamburg.

Im laufenden Jahrgange dieser Zeitschrift, Seite 436 hat Dr. M. Holliger eine sehr ausführliche vergleichende Arbeit über die Schwefelbestimmung in Kohlen und Koks veröffentlicht und ist dabei auch auf die beiden Methoden (Sauer und Dennstedt) eingegangen, die den sogenannten flüchtigen oder verbrennlichen Schwefel liefern. Es herrscht kaum noch Zweifel darüber, daß dieser Begriff veraltet und nicht mehr haltbar ist, da die jeweilig gefundene Menge dieses Schwefels von äußeren Umständen abhängt und daher, auch mit derselben Methode bestimmt, in gewissem Maße schwankende Zahlen geben muß. Die Menge dieses Schwefels gibt auch keinen Anhalt dafür, wie viel Schwefel etwa bei der Vergasung der Kohlen in das Leuchtgas gehen wird. Will man über die Form, wie sich der Schwefel in der ursprünglichen Steinkohle vorfindet, einigermaßen Aufschluß gewinnen, so muß man, wie das in unserer Arbeit über die Selbstentzündlichkeit der Steinkohle¹⁾ geschehen ist, unterscheiden zwischen organischem, Pyrit- und Sulfatschwefel; erst dann bekommt man über die Verteilung des Schwefels ein genaues Bild und kann sich dann vielleicht auch über die Vorgänge bei der Vergasung eine annähernd richtige Vorstellung machen, die unter Umständen zur Beurteilung einer Kohle für gewisse technische Zwecke dienen kann.

Bei der Leuchtgasgewinnung stehen die Steinkohlen unter schwachem Minderdruck, und da die Retorten nicht vollkommen luftdicht schließen, wird dauernd ein schwacher Luftstrom hindurchgesaugt, so daß auch schwache Oxydation und damit Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und vielleicht auch von Eisenoxyd und Sulfat aus dem Pyrit eintreten kann. Im wesentlichen wird aber Reduktion stattfinden, und deshalb findet man in den Koks Schwefelmetalle, d. h. Schwefelwasserstoffentwicklung beim Übergießen mit Salzsäure. Der im Innern der Retorte aus dem Pyrit abgespaltene Schwefel destilliert über glühende Kohle und gibt Schwefelkohlenstoff, Wasserdampf und Schwefel wird bei der hohen Temperatur auch Schwefelwasserstoff bilden. Den „organischen“ Schwefel finden wir im Gase in organischen Schwefelverbindungen und Schwefelwasserstoff wieder.

Für die gewöhnliche Schwefelbestimmung in Steinkohlen und Koks kann es sich immer nur um den Gesamtschwefel handeln. Für diesen Zweck, d. h. wenn es sich um die Schwefelbestimmung allein handelt, sind aber die beiden Methoden, Sauer und Dennstedt, vollständig gleichwertig, sie stimmen sogar in Apparatur und Ausführung ziemlich überein und unterscheiden sich nur in der Art der Absorption der Oxyde des Schwefels. Ob nun diese leichter, sicherer und be-

¹⁾ Siehe M. Dennstedt und R. Bünz, Die Gefahren der Steinkohle; diese Z. 21, 1825 (1908).