

Erwärmung der Substanz, die Erscheinungen ähneln vollkommen den beim Chlorid beschriebenen. Geringe Jodausscheidung wurde beobachtet. Das Aussehen der Substanz läßt Zweifel an der Reinheit aufkommen. Die flache Tensionskurve zeigt folgende Werte:

Temp.: 17.5 40 54 78 90°

Druck: 10 54 96 212 265 mm.

Versuche, Additionsverbindungen des Schwefeldioxyds an Ferri-chlorid oder Chromichlorid darzustellen, blieben erfolglos. Auch Silberjodid und Thallojodid absorbierten das Gas ebenso wenig wie Zinnjodid, Cadmiumjodid oder die Chloride und Bromide von Kalium und Natrium.

Anorganisches Laboratorium der Universität Bern.

212. H. Stoltzenberg: Die Farbstoffe der Melasse und Entzuckerungsschlempe. I.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 5. August 1916.)

Melasse und Entzuckerungsschlempe von Sirupdicke sind im auf-fallenden Lichte grün, im durchfallenden rotbraun gefärbt. Neben dem derart fluoreszierenden Farbstoff, der dem Ausgangsmaterial leicht durch Alkohol entzogen werden kann, enthalten die Rübenzucker-Ab-läufe einen braunen, nicht fluoreszierenden Farbstoff, der bei der Al-kohol-Extraktion zurückbleibt. Mit ihm soll sich der vorliegende Teil der Abhandlung befassen. Er bewirkt, daß beim Verdünnen der Ab-läufe die Braunfärbung auch im auffallenden Lichte überwiegt.

Gewinnung des braunen Farbstoffes aus Entzuckerungsschlempe.

Der Dickschlempe (in unserem Falle kamen 6 kg mit 4.05 % N zur Verarbeitung) wird der fluoreszierende Farbstoff und mit ihm die Hälfte des Stickstoffgehaltes durch dreimaliges, je eine Stunde anhal-tendes Durchrühren mit Alkohol (9 l) von 90—96 Gew.-Proz. entzogen. Der Rückstand wird in Wasser gelöst (7 l) und die zur völligen Fäl-lung gerade erforderliche Menge von Bleiessig mit einer Probe von 25 ccm festgestellt. Die Lösung wird mit Bleiessig gefällt (12000 ccm D. A. B. V), der den Farbstoff enthaltende Niederschlag abgenutscht, mit einprozentiger Bleiessiglösung gewaschen, zur Reinigung in heißem Wasser suspendiert und nach dem Erkalten nochmals abgenutscht und gewaschen. (Das klar gelb gefärbte Filtrat enthielt 92 g N, so daß

der dritte Teil des alkoholunlöslichen Stickstoffs im Bleiessig-Niederschlag enthalten war.) Der Niederschlag wird in heißem Wasser aufgeschlämmt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Das tiefrot gefärbte Filtrat vom Bleisulfid wird im Vakuum zum Sirup eingedampft und der Sirup mit Wasser (6 l) verdünnt. Nach mehrtägigem Stehen setzt sich ein großer Teil des schwarzen Farbkörpers zu Boden. Nach dem Abgießen der überstehenden Lösung und Aufröhren lässt sich der Farbstoff leicht auf einer großen Nutsche filtrieren. Er wird mit kaltem Wasser gewaschen, in einem Gemisch von 75 Tln. Eisessig und 25 Tln. Wasser gelöst und durch Verdünnen mit viel Wasser wieder gefällt. Der feuchte Farbstoff wird zunächst auf Tonplatten getrocknet, alsdann verrieben und durch anhaltendes Trocknen im Vakuum entwässert.

Eigenschaften.

Der braunschwarze Farbstoff löst sich spielend mit brauner Farbe in Alkalien und Ammoniak. Aus den alkalischen Lösungen wird er durch Ansäuern fast quantitativ gefällt. Er ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem wenig löslich. Konzentrierte Salzsäure löst beträchtliche Mengen, die beim Verdünnen wieder ausfallen. Von organischen Lösungsmitteln lösen ihn nur die dem Wasser nahestehenden wie Methylalkohol, Alkohol, Glycerin, Aceton, Essigsäure und Phenol, aber auch diese in reinem Zustande selbst beim Erwärmen nur wenig, in erheblichem Maße auf Zusatz von Wasser. Amylalkohol, Essigester, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Petroläther und Benzol lösen ihn nicht.

Die Substanz zersetzt sich beim Erwärmen über 100°. Der Vorgang ist im Schmelzpunktsrohr nur durch das Ansetzen von braunen Tröpfchen im oberen Teile zu erkennen. Auf Quecksilber schien der Körper zwischen 178--180° zu sintern. Er schmilzt in siedendem Wasser zu einem schwarzen Harz zusammen. Er ist geschmacklos und setzt sich beim Kosten harzartig an den Zähnen fest.

Zusammensetzung und chemischer Charakter.

Die Substanz, durch Lösen in Alkali, Fällen mit Chlorwasserstoff und Auswaschen mit Wasser bis zur Chlorfreiheit dargestellt, enthielt etwas Asche. Aus Eisessig-Wasser umgefällt ergab sie folgende Zahlen:

0.1308 g Sbst.: 0.2618 g CO₂, 0.0658 g H₂O. — 0.1879 g Sbst.: 10.8 ccm N (25°, 755 mm).

C₂₀H₂₄N₂O₉. Ber. C 55.01, H 5.54, N 6.44, O 33.01.

Gef. » 54.92, » 5.66, » 6.60, » 32.82.

Sie war praktisch aschefrei (0.0008 g).

Die Alkalilöslichkeit der Substanz lässt auf das Vorhandensein von Hydroxylgruppen schließen, die Löslichkeit in konzentrierter Salz-

säure auf das Vorhandensein von basischem Stickstoff. Gegen die Existenz von Carboxylen spricht die Tatsache, daß die Substanz nach dem Lösen in $\frac{1}{10}\text{-n}$.Natronlauge nicht durch $\frac{1}{10}\text{-n}$.Salzsäure titriert werden konnte. Der geringe Wasserstoffgehalt bei großer Beständigkeit deutet auf eine Ringstruktur des Kohlenstoffkernes, der Farbcharakter, Additionsvermögen und reduzierende Eigenschaften auf das Vorhandensein von Doppelbindungen. Bei der Reduktion in alkalischem Medium (Al + Na OH, Na-Amalgam, Na und Alkohol) entsteht ein graues, flockiges, in Alkali unlösliches Reduktionsprodukt, das säurelöslich ist, in saurem Medium (Zn + HCl) eine klare, schwach gelb gefärbte Lösung. Die Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat führt zu einem unlöslichen, flockigen, rostroten Körper, die mit Wasserstoffsuperoxyd in Essigsäure und Natronlauge zu hellen, löslichen Oxydationsprodukten. Permanganat wird in saurer Lösung sofort entfärbt, Bromwasser liefert ein schwer lösliches, rostbraunes Additionsprodukt.

Menge des Farbkörpers.

Aus 1 kg Dickschlempe konnten insgesamt etwa 3 g Farbstoff gewonnen werden. 1 kg Melasse würde also rund 1.2 g Farbstoff enthalten.

Verarbeitung des Filtrates.

Das Filtrat vom Farbstoff wurde im Vakuum zum Sirup eingeengt und mit 96-proz. Alkohol aufgenommen. Hierdurch schied sich eine feste, zum Teil krystallisierte, zum Teil barzige, weiße Masse ab, die sich nach dem Abgießen der Mutterlauge und Auswaschen mit Alkohol als eine sehr hygroskopische Säure von stark saurem, angenehm vollem Geschmack erwies. Mit dem Filtrat von der weißen Säure wurden die Operationen, die zur Gewinnung des Farbstoffs und der Säure geführt hatten — Eindampfen zum Sirup und Aufnehmen mit Wasser und Eindampfen des Filtrats zum Sirup und Aufnehmen mit 96-proz. Alkohol —, wiederholt und von beiden Stoffen nochmals reichliche Mengen gewonnen. In dem zurückbleibenden, schwarzbrauuen Sirup trat nunmehr neben dem sauren ein stark bitterer, adstringierender Geschmack zutage. Über die Verarbeitung von Säure und Ablauf soll später berichtet werden.