



Biblioteka Politechniki Krakowskiej



10000290680



Chemisch-technische

Untersuchungsmethoden

der

Gross-Industrie, der Versuchsstationen und Handelslaboratorien.

Unter Mitwirkung

von

C. Balling, M. Barth, Th. Beckert, R. Benedikt, C. Bischof, E. Büchner, C. Councler,
C. v. Eckenbrecher, A. Ehrenberg, A. Frank, O. Guttman, W. Herzberg, P. Jeserich, C. Kretzschmar,
O. Mertens, A. Morgen, R. Nietzki, A. Pfeiffer, B. Philips, E. Ritsert, E. Scheele, H. Seger,
F. Simand, K. Stammer, A. Stutzer, R. Weber, A. Ziegler

herausgegeben

von

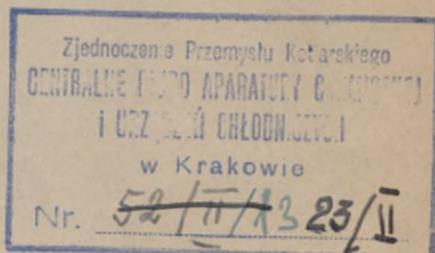
Dr. Friedrich Böckmann,

Chemiker der Deutschen Solvay-Werke in Saaralben.

Zweiter Band.

Mit 72 in den Text gedruckten Abbildungen.

Dritte vermehrte und umgearbeitete Auflage.



Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1893.

Untersuchungsmethoden



11-345687

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.

306-3-518/2015

Inhaltsverzeichnis des zweiten Bandes.

	Seite
Die Destillation des Steinkohlentheers	1
Allgemeine Grundzüge der Destillation 1 — Analytische Controle 9.	
Theerfarben	28
Erste Abtheilung. Rohproducte und Halbfabrikate.	
A. Rohproducte aus dem Steinkohlentheer 28 — B. Sonstige Roh- producte 63.	
Zweite Abtheilung. Die Farbstoffe. Allgemeines 82.	
A. Farbstoffe, welche sich von organischen Basen ableiten 87 — B. Azofarbstoffe 104 — C. Phtaleine 115 — D. Nitrokörper 118 — E. Rosolsäure 120 — F. Anthracenfarbstoffe 121 — G. Ver- einzelt dastehende Farbstoffe 127 — Allgemeiner Gang für die chemische Untersuchung von Farbstoffen 129 — Spectroskopische Untersuchung der Farbstoffe 139.	
Ultramarin	142
Prüfung der Rohmaterialien 143 — Controle des Betriebes 147 — Prüfung des fertigen Ultramarins 150 — Ultramarin-Analyse 152.	
Die wichtigeren Mineral- und organischen Nicht-Theer-Farbstoffe	155
Blaue Farben 155 — Gelbe Farben 187 — Grüne Farben 194 — Rothe Farben 197 — Braune Farben 207 — Schwarze Farben 207 — Weisse Farben 208 — Bronzefarben 213.	
Prüfung der Gespinnstfasern	215
I. Die bei der Prüfung derselben angewendeten wichtigeren Reagentien und Operationen 215 — II. Chemische Prüfung der Gespinnstfasern 218 — III. Mikroskopische Prüfung 224.	
Zucker und Erzeugnisse der Zuckerfabrikation	226
Allgemeine Bestimmungsmethoden 226 — Untersuchung der Rohstoffe und Fabrikproducte 257.	
Bier	301
Rohmaterialien 301 — Bier 314.	
Wein	327
Analytische Methoden 328 — Beurtheilung der Weine 359.	
Weinstein und Weinhefe	366
Stärke	373
Rohmaterial 373 — Stärke 382.	

	Seite
Spiritus	390
Bestimmung der Zuckerarten und des Stärkemehls 391 — Rohmaterialien 398 — Malzbereitung 404 — Maische und Hefe 407 — Spiritus 420 — Schlämpe 432 — Alkoholometrische Tabellen 432.	
Branntweine, Liköre, Essig	439
Fette	447
Rohmaterialien 447 — Vorbereitende Bestimmungen 448 — Allgemeine Bestimmungsmethoden 449 — Flüssige Fette 459 — Feste Fette und Wachsarten 471.	
Türkischrothöl	478
Seife	481
Cellulosefabrikation	488
Papier	496
Tinte	506
Gerbsäurehaltige Pflanzenstoffe	517
Leder	534
Hülfstoffe der Gerberei 534 — Leder 554.	
Futterstoffe	561
Samen, Früchte, gewerbl. Producte und Abfälle 561 — Grün- futter, Heu, Stroh und Spreu 580 — Wurzeln und Knollen 581 — Sauerfutter, Schlempe, Träber 585.	
Nahrungsmittel	588
Milch 588 — Condensirte Milch 604 — Butter 606 — Schweine- schmalz 609 — Käse 612 — Mehl 613 — Brot und Conditorei- waren 618 — Zucker, Fruchtsäfte und Honig 621 — Fleisch und Fleischwaren 626 — Kaffee 628 — Thee 632 — Cacao und Chokolade 635 — Gewürze 638.	
Diätetische Präparate	644
Pepton, Fleischextract etc. 644 — Kindermehle, Leguminosen- mehle etc. 648.	
Arznei-Mittel	653
Anorganische Arzneimittel 654 — organische Arzneimittel 658 — Werthbestimmung von Rohdrogen 692 — Medicinische Seifen 695 — Verbandstoffe 698 — Desinfectionsmittel 702.	
Harnanalyse	707
Gerichtlich-chemische Untersuchung	719
Allgemeines 719 — Säuren 731 — Alkalien 734 — Phosphor 736 — Blausäure und Cyankalium 739 — Mineralische Gifte 740 — Alkaloide 755 — Blutnachweis 767 — Haare 770 — Samen- flecken 774.	

Die Destillation des Steinkohlentheers.

Von

Dr. Böckmann.

Der Steinkohlentheer ist ein schwarzes bis schwarzbraunes, schmieriges, mehr oder weniger zähflüssiges, eigenthümlich riechendes Product der trockenen Destillation der Steinkohlen. Sein specifisches Gewicht schwankt nach Lunge¹⁾ zwischen 1,1 und 1,2; gewöhnlich nur zwischen 1,12 bis 1,15. Er ist stets schwerer als Wasser; gegentheilige Angaben rühren von einer Verwechslung mit Braunkohlentheer u. dgl. her. Theere mit geringem Gehalte an freiem Kohlenstoff pflegen reicher an Benzol und leichten Oelen zu sein und kann desshalb, da das specifische Gewicht des Theeres nach Köhler²⁾ in erster Linie von der Menge des in ihm vorhandenen freien Kohlenstoffes abhängt und mit demselben nahezu proportional wächst, der Theer im Allgemeinen um so werthvoller gelten, je specifisch leichter er ist. Nach Lunge (l. c.) ist dies aber nur dann der Fall, wenn derselbe von reinen Steinkohlen stammt. Da aber gerade die aus Cannelkohlen, bituminösen Schiefeln u. s. w. erzeugten, mehr toluol- und paraffinhaltigen Theere erheblich leichter als die reinen Steinkohlentheere sind, so kann man sich auf jenes Kriterium nicht immer verlassen.

Der Steinkohlentheer besteht zum Unterschied von Holztheer in der Hauptsache aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, letzterer aus Phenolen und Derivaten derselben, während der Theer aus Torf, Braunkohlen, bituminösen Schiefeln hauptsächlich Kohlenwasserstoffe der fetten Reihe enthält. Zahlreiche Körper sind im Steinkohlentheer gefunden worden und dennoch wissen wir über die nähere Zusammensetzung mancher seiner Hauptbestandtheile (z. B. des Peches, des Rohanthracens und der zwischen Carbonsäure und Naphtalin destillirenden Kohlenwasserstoffe) noch äusserst wenig. Dem Steinkohlentheer sind gewisse Mengen Ammoniakwasser mechanisch beigemischt. Ausserdem enthält er Gas (wie Methan, Aethan, Propan,

¹⁾ Steinkohlentheer-Destillation 1882, 21.

²⁾ J. Gasbel. 1888, 1111.

Aethylen, Propylen, Butylen, Acetylen) in physikalischer Absorption, ferner Paraffine, Benzol, Thiophen, Toluol, Xylol, Pseudocumol, Mesitylen, Diphenyl, Fluoren, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Cumaron, Benzonitril, Bitumen, Wasser, Essigsäure, Carbonsäure, Kresole, Anilin, Pyridin, Pyrrol, Carbazol, Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxysulfid, endlich die bekannten Bestandtheile des Gaswassers (Ammoniak, kohlen-saure Ammoniumverbindungen, Schwefelammonium, Schwefelcyanammonium, schwefelsaures Ammoniak, Chlorammonium, unterschwefligsaures Ammoniak, Ferrocyanammonium).

Als solcher findet der Theer u. a. Verwendung zu conservirenden Anstrichen von Mauer- und Holzwerk, zur Fabrikation von Dachpappe, zur Heizung der Retortenöfen in Gasfabriken etc.

Destillirt man den Steinkohlentheer bei niedrigerer Temperatur, so erhält man weniger Gas und mehr methyirte Derivate (Toluol, Xylol etc.) und höhere Phenole. Bei höherer Temperatur erhält man mehr Gase und mehr Benzol, Naphtalin, Anthracen und weit mehr freien Kohlenstoff. Nach Hayes¹⁾ ist die Form der Gasretorten und Ableitungsröhren auf die Qualität des Theeres von grossem Einfluss. Wenn man die Form der Retorten so abändert, dass die flüchtigen Producte aus ihrer heissesten Stelle durch ein enges Rohr abgehen müssen, so bekomme man nur wenig Schweröl und viel mehr Leichtöl. Der Koke werde viel compacter und härter. Schon geringe Modificationen in der Weite der Röhre haben Einfluss auf die Natur der Producte. Wenn der Gaskohle mehr als 5 Proc. Bogheadschiefer beigemischt ist, ist der resultirende Theer für die Destillation ungeeignet, weil dann dem Benzol und Toluol die ligroinartigen Körper, dem Anthracen die Paraffine beigemischt sind. Bogheadtheer giebt wenig Benzol und Anthracen und neben Paraffinen hauptsächlich Naphtalin und methyirte Kohlenwasserstoffe (Toluol).

Von den deutschen Kohlenarten liefern die oberschlesischen den besten, die westfälischen den schlechtesten Theer. Im Durchschnitte geben 100 kg Kohlen 5 kg Theer. Der werthvollste Bestandtheil des Theers ist das Anthracen, dann folgt das Benzol, überhaupt die Leichtöle. Hauptbestandtheile sind ferner das Naphtalin und die Carbonsäure. Guter Theer soll viel Benzol und Anthracen und nicht zu viel Carbonsäure enthalten. Manche Theere enthalten fast gar kein Leichtbenzol, die Destillation fängt dann erst über 200° an und liefert Naphtalin, etwas Carbonsäure und Pech. Der dünne Oelgas-theer liefert ebenfalls sehr wenig Leichtbenzol, nur Spuren von Anthracen, viel Carbonsäure (35—40 Proc.) und Pech (25—30 Proc.).

Nach der „Chem. Ind.“ (1879, S. 282) liefern 100 kg Theer der Berliner Gasanstalten durchschnittlich:

¹⁾ Sillimann's Amer. Journ., March. 1859; Lunge l. c. S. 10.

Benzol und Toluol	0,80 kg	
Andere wasserhelle Oele . . .	0,60 -	
Krystallisirte Carbolöle . . .	0,20 -	
Kresol etc. zur Desinfection .	0,30 -	
Naphtalin	3,70 -	5,60 kg
Schweröle zur Holzimprägnirung . . .		24,00 -
Anthracen (rein)		0,20 -
Pech		55,00 -
Wasser und Verlust		15,20 -
		<hr/> 100,00 kg.

Nach Häussermann¹⁾ erhält man aus 100 Th. Theer von deutschen Kohlen:

5—8 Proc.	Leichtöl
25—30 -	Schweröl
8—10 -	Anthracenöl
50—55 -	Pech

und an Endproducten:

0,6 Proc.	Benzol
0,4 -	Toluol
0,5 -	höhere Homologe
8—12 -	reines Naphtalin
5—6 -	Phenol
0,25—0,3 -	Anthracen.

Nach einer von Lunge²⁾ angeführten englischen Quelle erhält man aus dem Theer:

Ammoniakwasser	etwa 4,0 Gew.-Proc.
Vorlauf	1,5 - -
Leichtöl	1,5 - -
Kreosotöl	22,0 - -
Anthracenöl	4,0 - -
Pech	67,0 - -

Lunge³⁾ giebt nach einer Mittheilung von Dr. Weyl, Mannheim, die Steinkohlentheerproduction für Europa im Jahre 1880 zu 350 000 t an, wovon die grössere Hälfte auf England entfällt und wovon man nach der „Chem. Ind.“ (1880, 324) in Deutschland rund 37 500 destillirte, um daraus 175 t Anthracen, 375 t Anilinbenzol und 280 t Naphtalin zu gewinnen.

¹⁾ Industrie der Theerfarbstoffe S. 13.

²⁾ Steinkohlentheer-Destillation S. 130.

³⁾ l. c. S. 7.

In Deutschland und der Schweiz reicht die eigene Theerproduction nicht entfernt für den Bedarf an Benzol und Anthracen, und wird deshalb der Theer in grossen Mengen aus England, Frankreich und Italien importirt. Als Transportmittel dienen in der Regel kastenförmige Cisternenwagen von ca. 10000 kg oder Fässer von ca. 200 kg Inhalt. Runde Cisternenwaggons dienen für den Oeltransport (Kreosot- und Carbolöl).

Manche Theerdestillationen destilliren auch Kokestheer.

Zum richtigen Verständniss der analytischen Controle einer Theerdestillation ist ein etwas näheres Eingehen auf letztere selbst unerlässlich. Die Art der Destillation des Steinkohlentheers kann in den verschiedenen Fabriken eine recht verschiedene sein. Es ist hier nicht der Ort, diese einzelnen Modificationen alle zu berücksichtigen. Wir verweisen in dieser Hinsicht auf Lunge's mehrfach citirtes Werk und begnügen uns, eine der rationellsten Methoden zu besprechen.

Dieselbe beruht darauf, dass man zunächst so lange destillirt, als noch Wasser mitkommt (Vorlauf), dann eine weitere Fraction nimmt, bis das Oel, in kaltes Wasser gebracht, untersinkt (Leichtöl), eine dritte, bis eine in kaltes Wasser gebrachte Probe fest wird (Schweröl), worauf man die vierte Fraction (Anthracenöl) zuerst ohne Dampf, dann gleichzeitig mit Dampf, schliesslich mit Dampf allein destillirt. Der in der Blase verbleibende Rückstand ist das Pech. Hierauf werden die vier Hauptfractionen wieder in weiter unten zu besprechender Weise für sich fractionirt.

Die nähere Ausführung ist folgende: In schmiedeeiserne (nicht gusseiserne) Blasen von ca. 600 Ctr. Capacität¹⁾ füllt man ca. 450 Ctr. Theer und ca. 50 Ctr. Grünöl. Der Zusatz des letzteren, dessen Gewinnung bei der Darstellung des Rohanthracens besprochen werden wird, macht die Destillation zu einer leichteren. Theer ohne diesen Zusatz, namentlich wenn er vorher nicht entwässert (vom Ammoniakwasser befreit) wurde²⁾, destillirt unter Umständen sehr unruhig. Man feuert bis zum Beginn der Destillation (2—3 Stunden) ziemlich stark. Letzteren erkennt man daran, dass die Abfuhröhre sich heiss anfühlt. Man vermindert alsdann Feuer und Zug, um der Gefahr des Uebersteigens zu begegnen, und lässt das Wasser durch das Kühlschiff, in welchem sich die eiserne Kühlschlange befindet, laufen.

¹⁾ Die zur Theerdestillation verwendeten Blasen wechseln zwischen einem Inhalt von 6 und 50 t, die englischen Werke haben Blasen von 10—20 t, die deutschen solche von 20, 25—50 t.

²⁾ Falls der Theer nicht besonders dickflüssig ist, sammelt sich das Ammoniakwasser in den Theereservoirs bei vollkommener Ruhe leicht auf der Oberfläche an und kann durch Oeffnen eines Hahnes entfernt werden. Die Prüfung des Ammoniakwassers siehe bei „Steinkohlengas“ im ersten Bande.

Die Abführöhren der einzelnen Blasen münden in eine gemeinsame, mit Hähnen versehene, horizontale Röhre, von welcher aus wieder verticale Röhren zu den einzelnen (aus alten Dampfkesseln und ähnlichem Material bestehenden) Vorlagekesseln führen. Durch einfaches Oeffnen des betreffenden Hahnes unter gleichzeitigem Schlusse sämmtlicher anderer kann man die Blase mit jeder beliebigen Vorlage verbinden.

Man lässt nun das übergehende Destillat so lange in den Vorlagekessel für „Vorlauf“ fließen, bis das Oel wasserfrei ist. Der Vorlauf hat unter diesen Verhältnissen etwa 0,89 spec. Gewicht, entsprechend 27° B. Alsdann stellt man in den Vorlagekessel für „Leichtöl“ um, wobei man, falls das Oel kalt übergeht, die Wasserkühlung abstellt. Zeitweise werden Proben gemacht, ob das in in einem Bechergläse befindliches kaltes Wasser gebrachte Oel darin untersinkt. Ein gutes Kriterium ist übrigens bei Theeren bekannter Herkunft und bei gleichbleibenden Blasenfüllungen die Zeitdauer der Destillation. Man wird in unserem Falle etwa 4—5 Stunden zu destilliren haben. Alsdann stellt man in den dritten Vorlagekessel für Schweröl um und hängt zur Erzielung einer leichteren Destillation die Saugmaschine an. Man macht öfters Proben, ob das Oel in kaltem Wasser vollkommen fest wird (Anthracen), was nach 7—8 stündiger Destillation dieser Fraction der Fall sein wird. Das Schweröl hat ca. 0,99 spec. Gewicht, entsprechend ca. 11° B. Nun wird in den vierten Vorlagekessel für Anthracenöl umgestellt und das Feuer sehr verstärkt. Alle 10—15 Minuten wird eine Probe des destillirenden Oeles in kaltem Wasser (in einem Probirglas) geprüft. Nach 2—3 stündiger Destillation, wenn die Proben in kaltem Wasser ganz hart werden, lässt man durch ein am Boden der Blase befindliches Schlangenkreuz Dampf eintreten. Die Proben bleiben nun etwa 3—4 Stunden fest, dann werden sie weicher und schmierig. Man nimmt nun das Feuer heraus, schliesst Zugschieber, Feuer- und Aschenthür und destillirt nur mit Dampf und zwar so lange, bis die Proben ganz weich und schmierig werden und sich zu langen Fasern ziehen lassen. Alsdann stellt man den Dampf ab, öffnet Zugschieber, Feuer- und Aschenthür und lässt event. das Pech nach ca. 12 Stunden in eine Grube ab.

Die weitere Behandlung dieser einzelnen Fractionen ist nun folgende:

I. Vorlauf. Eine Blase von ca. 200 Ctr. Capacität (also etwa drittel so gross, wie die zur eigentlichen Theerdestillation verwendete) wird mit 150 Ctr. Vorlauf gefüllt. Man feuert zuerst stark, bei beginnender Destillation langsamer und lässt in den ersten Vorlagekessel das Leichtbenzol destilliren, bis das Baum'sche Aräometer 20° anzeigt. Alsdann lässt man das Schwerbenzol in eine andere Vorlage übergehen, bis 13° B. erreicht sind. Hierauf nimmt man das Feuer heraus und lässt den Blasen-

inhalt zum Kreosotöl (III c im weiter unten folgenden Destillationsschema) laufen. Das Fractioniren des Vorlaufes in den hier angenommenen Verhältnissen wird ca. 15 Stunden dauern.

II. Leichtöl. Man verwendet eine Blase von gleicher Capacität und gleicher Füllung, wie sub I beschrieben, und feuert stark bis zu dem (nach 3 Stunden erfolgenden) Anlauf der Destillation, dann langsamer und lässt das Kühlwasser laufen. In den ersten Vorlagekessel kommt das Leichtbenzol (bis 20° B.), in den zweiten das Schwerbenzol (bis 13° B.), also gerade wie in I. Alsdann wird Zugschieber und Aschenthür geöffnet, ein starkes Feuer unterhalten und die schon früher angeführte Probe wiederholt, ob das destillirende Oel schwerer wird als Wasser. Ist dies der Fall, so lässt man noch $\frac{3}{4}$ Stunden in denselben dritten Vorlagekessel (Leichtöl) laufen und stellt alsdann in Carbolsäure um.

III. Schweröl. Weil dasselbe einen sehr beträchtlichen Theil des Theeres ausmacht, so nimmt man zu seiner Destillation ähnlich grosse Blasen, wie zur ursprünglichen Theerdestillation. Man feuert stark bis zum nach 4—5 Stunden erfolgenden Anlauf und lässt in den Vorlagekessel für Leichtöl laufen. Wird das Oel schwerer als Wasser, so destillirt man noch weiter $\frac{3}{4}$ Stunden (im Ganzen etwa 7 Stunden von Anfang der Destillation) und stellt dann in Carbolsäure um. Man feuert nun langsamer und lässt etwa 5—6 Stunden in den Carbolsäurekessel laufen. Hierauf destillirt man so lange in den dritten Vorlagekessel (für Kreosotöl), bis das Destillat bei der Prüfung im Reagensglas mit kaltem Wasser fest wird (Anthracen).

IV. Anthracenöl. Dasselbe wird bei der ersten Destillation des Theers in grosse Reservoirs gedrückt, wo es etwa 2 Tage stehen bleibt. Hierauf kommt es auf Vacuumfilter, welche unter den Reservoirs über einer Grube angebracht sind. Das durchfiltrirende Oel heisst Grünöl. Das zurückgebliebene Rohanthracen kann auf sehr verschiedene Weise gereinigt werden. Bewährt ist die folgende. Man centrifugirt zunächst und schmilzt dann das Anthracen im Reinigungslocal mit Solventnaphta mittelst Dampf zusammen; nach 48 Stunden lässt man die mit den Verunreinigungen beladene Naphta in ein Bodenreservoir ab, bringt das Anthracen zuerst auf Filter, dann im Presslocal unter die hydraulische Presse, worauf es als 45—48 proc. verkaufsfertiges Anthracen in Fässer verpackt wird.

Das vom Rohanthracen abfiltrirte Grünöl wird in einer Blase, wie sub I und II angewendet, destillirt. Man feuert stark bis zu dem in 4 bis 5 Stunden beginnenden Anlauf. In den ersten Vorlagekessel (Leichtöl) lässt man (bei Anwendung von 150 Ctr. Grünöl) 6—7 Stunden destilliren, d. h. bis eine Probe des Oeles schwerer wird als Wasser. Der zweite Kessel nimmt das Kreosotöl auf. Man macht öfters die Probe, ob das

Oel in kaltem Wasser fest wird. Dies wird in 6—7 Stunden der Fall sein, worauf man die Destillation unterbricht, sämmtliches Feuer herausnimmt, Feuer- und Aschenthür aufmacht und den Rückstand nach etwa 8—10 Stunden in die Theergrube ablässt.

V. Pech. Da dasselbe eine Hauptverwendung zu der (namentlich in Belgien betriebenen) Briquettesfabrikation findet und hierfür das „weiche“ Pech dem „harten“ entschieden vorgezogen wird, so sind die deutschen Theerdestillationen meist in der Lage, letzteres in ersteres überführen zu müssen. Zu diesem Zwecke lässt man das bei der ersten Destillation des Theers in der Blase verbleibende harte Pech darin ca. $\frac{1}{2}$ Tag stehen, hängt die Saugmaschine an, setzt zu dem Pech 30—40 Ctr. Kresotöl, lässt den Dampf durch das Schlangenkreuz am Boden ein, damit sich Oel und Pech gut mischen, stellt nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde Saugmaschine und Dampf ab und macht nun eine Probe, ob das Pech weich genug ist, indem man es zwischen den Zähnen knetet. Geht dies nicht leicht, sondern zerfällt das Pech hierbei zu knirschendem Pulver, so muss die ganze Operation des Weichmachens im Kessel wiederholt werden.

Lunge (l. c. S. 138) giebt folgende Unterscheidung von hartem, mittelhartem und weichem Pech:

Hartes Pech erweicht bei 100° und schmilzt bei 150 — 200° . Sein spec. Gewicht ist etwa 1,3.

Mittelhartes Pech erweicht bei 60° und schmilzt bei 100° .

Weiches Pech erweicht bei 40° und schmilzt bei 60° .

Das weichere Pech ist glänzender und schwärzer als das ganz harte, welches schon mehr in's Graue spielt und matter ist. Hartes Pech zertheilt sich leicht in Schollen, welche selbst in der Sonnenhitze nicht erweichen und stets lose verladen werden können, sowohl in Eisenbahnwagen, als in Schiffen. Mittelweiches Pech kann man noch in Eisenbahnwagen lose verladen, aber nicht in Schiffen, wo es zu einer Masse zusammenbacken würde; daher können die englischen Fabriken nur hartes Pech verschicken, und auch die französischen machen dies im Sommer vorzugsweise. Weiches Pech kann man überhaupt nur in Fässer verladen und lässt es gewöhnlich aus der Theerblase in diese laufen.

Es erübrigt nun noch, einen Blick auf die Gewinnung reiner Carbonsäure und reinen Naphtalins zu werfen.

Rohcarbonsäure ist in der vierten Fraction des Leichtöles und der zweiten des Schweröles enthalten. Man gewinnt hieraus die Carbonsäure durch Behandlung mit Natronlauge und Ausscheiden aus dieser Lösung mit Salzsäure. Die so gewonnene Carbonsäure wird destillirt, wobei zuerst Wasser mit Oel, dann krystallisirbare Oele (Carbonsäure etc.) und schliesslich nicht krystallisirende Oele (kresol- und naphtalinhaltig) übergehen. Die zweite Fraction wird mit 2 bis (bei schlechtem Oele) 4 Gewichts-

procent stärkster Schwefelsäure vermischt und die dunkler roth und merklich warm gewordene Flüssigkeit ohne Aufenthalt destillirt. Die im erkalteten Destillate ausgeschiedenen und durch Abtropfen gereinigten Krystalle werden bei mässiger Wärme geschmolzen und destillirt, wobei das erste, wasserhaltige Product verworfen wird; der Rest wird in Flaschen oder anderen Gefässen aufgefangen und erstarrt bald zu einer weissen Krystallmasse („reiner käuflichen Carbolsäure“). Ein reineres Product wird erhalten, indem man die Flaschen mit den Hälsen nach unten aufstellt, abtropfen lässt, die zurückbleibenden Krystalle im Wasserbade schmilzt und in neue, ganz reine und trockene Gefässe giesst, wo die Flüssigkeit zu einer compacten, ganz weissen Masse (raffinirter käuflicher Carbolsäure) erstarrt. Die reinste Säure, raffinirte medicinische Carbolsäure, wird aus den oben erwähnten, durch Abtropfen gereinigten Krystallen bereitet, indem man letztere in einer Glasretorte schmilzt, ein wenig eines gepulverten und gut gemengten Gemisches von gleichen Theilen doppeltkohlensauren Natrons und reiner Bleiglätte oder Mennige zusetzt, damit etwas stehen lässt und destillirt. Das erste wasserhaltige Destillat wird abgesondert, das Uebrige in einem reinen trockenen Gefässe aufgefangen. Die gebildeten Krystalle schmilzt man im Wasserbade und giesst in reine, trockene Flaschen, wo ganz reine, weisse Carbolsäure auskrystallisirt (Lunge, l. c. S. 214). Dies ist eine der vielen Methoden zur Darstellung reiner und reinsten Carbolsäure.

Die synthetisch dargestellte Carbolsäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen¹⁾ ist chemisch rein (vollständig wasserfrei), schmilzt bei 41—42°, während unter den allerbesten Marken des Handels keine über 39,5° schmolz. Der Siedepunkt liegt bei 178° (resp. 181°, wenn sich das Thermometer ganz im Dampf befindet). Die synthetische Carbolsäure hat nur einen schwachen reinen Geruch, nicht im Geringsten an Theer erinnernd, theilt dagegen mit der gewöhnlichen den Uebelstand des Rothwerdens²⁾, was nach Krämer³⁾ aldehydartige Derivate der Carbolsäure, nach Bidet⁴⁾ Abkömmlinge des Thiophens, nach Schneider⁵⁾ Aufnahme geringer Mengen Kupfer aus den Destillirapparaten, nach Fabiani⁶⁾ Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf metallhaltige (noch 1:180,000 Cu oder Fe!) Carbolsäure in Gegenwart von Spuren Ammoniak (Bildung von Phenerythen) verursachen.

¹⁾ Original-Bericht genannter Firma an die Chem. Z. 1890.

²⁾ Köhler, Carbolsäure u. Carbolsäure-Präparate. Berlin. Springer 1891, S. 14.

³⁾ Gasbel. 1887, 849.

⁴⁾ Monit. scient. 1889, 487.

⁵⁾ Pharm. Centr. 1890, 68.

⁶⁾ Pharm. Post 1891, 2, 25, 41, 105.

Das Rohnaphtalin kann nach dem Ausziehen der Carbonsäure mittelst Natronlauge in dem restirenden Oele durch Fractioniren und Krystallisiren der geeigneten Fractionen gewonnen werden. Das reine Naphtalin wird aus dem rohen durch chemische und physikalische Reinigungsprocesse (Behandeln mit Natronlauge, Schwefelsäure etc.) dargestellt, welche zum Theil Geheimniss verschiedener Theerdestillationen sind.

Lunge¹⁾ setzt dem zu reinigenden Naphtalin bei der Behandlung mit (60 oder 66 grädiger) Schwefelsäure einige Procent regenerirten Braunstein (Weldonschlamm) zu, um das lästige nachträgliche Röthen des Naphtalins (restirende Spuren von Phenol!) zu verhüten.

Wir erhalten nun folgendes

Schema einer Theerdestillation.

- I. *Vorlauf.* Man destillirt, bis das Oel wasserfrei ist.
Weiteres Fractioniren des Vorlaufes:
 - a) Leichtbenzol (bis 20° B.).
 - b) Schwerbenzol (bis 13° B.).
 - c) Rückstand geht zum Kreosotöl (III c).
- II. *Leichtöl.* Man destillirt, bis das Destillat in kaltem Wasser untersinkt.
Weiteres Fractioniren des Leichtöles:
 - a) Leichtbenzol (bis 20° B.).
 - b) Schwerbenzol (bis 13° B.).
 - c) Leichtöl.
 - d) Carbonsäure.
- III. *Schweröl.* Man destillirt, bis eine Probe in kaltem Wasser fest wird.
Weiteres Fractioniren des Schweröles:
 - a) Leichtöl.
 - b) Carbonsäure.
 - c) Kreosotöl.
- V. *Anthracenöl.* Rohanthracen von Grünöl getrennt.
Fractioniren des Grünöles:
 - a) Leichtöl (bis Probe schwerer als Wasser).
 - b) Kreosotöl (bis Probe fest wird in Wasser).
 - c) Rückstand in die Theergruben.

Um nun die Ausbeute eines Theeres an seinen verschiedenen werthvollen Bestandtheilen zu erfahren, giebt allerdings eine mit einigen Dutzend (50—100) Kilo unternommene Probedestillation ein zuverlässigeres Bild als ein Versuch ganz en miniature. Indessen kosten derartige grössere Probeversuche viel zu viel Zeit, um für eine regelmässige analytische Controle verwerthet werden zu können und muss man sich desshalb mit ganz kleinen,

¹⁾ Steinkohlentheer-Destillation 1882, S. 221.

aber rasch ausführbaren und dabei dennoch genügend Aufklärung gebenden Probedestillationen begnügen¹⁾.

Man wendet zweckmässig 1 kg Theer an, bringt denselben sammt $\frac{1}{6}$ seines Gewichtes Grünöl zur Erzielung einer ruhigeren Destillation (vgl. S. 4) in einen 10—15 kg schweren und ca. 4 l fassenden gusseisernen Kessel, welcher mit einem ca. 1 m langen Kühlrohr und einem in den Theer tauchenden Thermometer versehen ist. Man beginnt langsam und vorsichtig zu feuern. Die erste, aus Oel und Wasser bestehende Fraction wird bis zu 250° in einem Kolben aufgefangen. Die zweite Fraction (Carbolsäure und Naphtalin) geht von 250—300° über und wird in einer Casserole aufgefangen. Bei 300° (wenn das übergehende Oel in kaltem Wasser fest wird) zieht man das Thermometer heraus, bringt rasch einen Kork an seine Stelle und destillirt in eine vorher tarirte Casserole das Anthracenöl, bis das Destillat ganz schmierig wird. Hierauf lässt man den Kessel erkalten, macht ihn auf, wägt ihn mit dem Pech, entfernt letzteres mittelst Meissel und wägt den leeren Kessel zurück.

Es folgt nun das weitere Behandeln resp. Fractioniren der drei Hauptfractionen.

I. Fraction bis 250°. Dieselbe wird in einen Stöpselcylinder gebracht und über Nacht stehen gelassen, worauf man das Volumen von Oel und Wasser abliest.

Z. B. es wurden erhalten:

Oel + Wasser	150 ccm ²⁾
Wasser	30 -
Oel	120 ccm.

Diese Flüssigkeit bringt man in einen grossen Scheidetrichter, lässt das Wasser abfliessen und giebt zum zurückbleibenden Oel die Hälfte des Oelvolumens (also hier 60 ccm) Natronlauge von 33° B., schüttelt tüchtig durch, lässt ca. eine halbe Stunde stehen und liest dann die Zunahme der Lauge ab. Dieselbe sei beispielsweise 20 ccm (= Carbolsäure). Die Flüssigkeit füllt man wiederum in einen grossen Scheidetrichter, zieht die Carbolsäure enthaltende Lauge ab, wäscht das zurückgebliebene Oel zweimal mit etwa seinem gleichen Volumen kalten Wassers, bringt es in einen Fractionirkolben und destillirt es bis auf 200° in einen Messcylinder von 100 ccm, welcher eine von 2 zu 2 ccm laufende Theilung hat. Man fängt, ohne zu wechseln, das ganze bis 200° gehende Destillat in dem-

¹⁾ Nach Köhler (J. Gasbel. 1888, 1116) geben Probedestillationen mit einem oder mehreren Kilogramm Theer namentlich in Bezug auf die leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe unzuverlässige Resultate.

²⁾ Bei Destillation von 1 kg Theer wird das erhaltene Volumen des Vorlaufes im Maximum etwa 300—350, im Minimum 25—30 ccm (Oel + Wasser) betragen, während obige Zahl mehr dem Mittel entspricht.

selben Messcylinder auf und notirt hierbei die Volumina der einzelnen Fractionen in folgender Weise:

	Gesamt-Volumen.	Volumen der einzelnen Fraction.
Es gingen über bis 100°	5 ccm	5 ccm
- - - - 110°	15 -	10 -
- - - - 120°	35 -	20 -
- - - - 130°	40 -	5 -
- - - - 140°	42 -	2 -
- - - - 160°	50 -	8 -
- - - - 180°	55 -	5 -
- - - - 200°	70 -	15 -

Diese 70 ccm „Benzol“ werden nochmals auf 180° abdestillirt. Es seien hierbei übergegangen 60 ccm Benzol. Dieselben werden mit 10 Proc. (also 6 ccm) engl. Schwefelsäure eine Viertelstunde im Scheidetrichter geschüttelt, worauf man nach weiterem viertelstündigen ruhigen Stehen die Säure abzieht. Das zurückgebliebene Benzol wäscht man zweimal mit lauwarmem Wasser aus, bringt es in den 100 ccm-Messcylinder zurück und liest sein Volumen ab. Hierauf wird es nochmals fractionirt und bis 140° die erste, von 140—180° die zweite Fraction gemacht.

Z. B. es gingen über

$$\begin{array}{r} \text{bis } 140^{\circ} \quad 40 \text{ ccm} = 35 \text{ g} \\ \text{von } 140\text{--}180^{\circ} \quad 15 \text{ -} = 13,5 \text{ -} \\ \hline \text{Zusammen } 55 \text{ ccm} = 48,5 \text{ g.} \end{array}$$

Die bis 140° übergegangene erste Fraction wird nochmals bis 125° abdestillirt und die erhaltene Fraction als „Leichtbenzol“ bezeichnet. Der im Fractionirkolben verbliebene Rest bildet mit der zweiten Fraction von 140—180° das „Schwerbenzol“.

Z. B. es gingen über bis

$$125^{\circ} \quad 35 \text{ ccm} \text{ oder } 29,5 \text{ g „Leichtbenzol“.}$$

Folglich sind vorhanden

$$5 + 15 = 20 \text{ - - - } 18,3 \text{ - „Schwerbenzol“}$$

von 1 Kilo Theer.

Es sei hier nun gleich die Nitrirung des Leichtbenzols besprochen. Man verwendet eine Mischung von 125 g rauchender Salpetersäure und 220 g 66 grädiger Schwefelsäure, wobei man auf je 100 g Leichtbenzol diese 345 g Nitrirungsmischung gebraucht. Die bestimmte Menge der letzteren wird in einen Halbliterkolben mit aufsteigendem Glaskühlrohr von 1 m Länge (mit Korkstopfen!) gebracht und das gesammte erhaltene Leichtbenzol langsam in die Mischung einfließen gelassen, derart, dass das Einfließen etwa in 3—4 Stunden erst beendet ist. Man lässt alsdann noch $\frac{1}{2}$ Stunde stehen, zieht in einem Scheidetrichter die Nitrirungssäure

ab, wäscht das Nitrobenzol mit kaltem Wasser, zieht es alsdann ab, destillirt im Fractionirkölbchen von etwa 50 ccm Inhalt bis auf 180° in einen 50 ccm-Messcylinder und misst das hierbei erhaltene nicht nitrirte Oel.

Z. B. es wurden erhalten

8 ccm = 9,2 g „Nitrobenzol“

und bis 180° 6 - = 5,3 - nicht nitrirtes Oel.

In der Regel wird allerdings bei guter Nitrirung bei dem Fractioniren bis 180° fast garnichts, oder 1, 2, höchstens 3 ccm übergehen. In etwa 10 Proc. aller Fälle wird man indessen eine unvollständige Nitrirung (wie oben) annehmen können und werden dann 6, 7—10 ccm bis 180° übergehen.

II. Fraction von 250—300° (Carbolsäure und Naphtalin). Angenommen, es seien bei dieser Fraction übergegangen 200 ccm Oel.

a) Bestimmung der Carbolsäure. 60 ccm des Oeles werden in einem Stöpselcylinder mit (mindestens!) 60 ccm Natronlauge von 33° B. tüchtig durchgeschüttelt und die Mischung $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde in einen Eimer voll warmen Wassers gestellt, damit das im Oel enthaltene Naphtalin nicht krystallisirt. Alsdann nimmt man den Stöpselcylinder heraus und liest die Zunahme der Lauge ab. Sie betrage 20 ccm, also für das ganze

Destillat $\frac{20 \times 200}{60} = 66,6$ ccm.

Durchschnittlich wird man für 60 ccm Oel ca. 20 ccm, im Maximum etwa 40, im Minimum ca. 10 ccm Laugenzunahme haben.

b) Bestimmung des Naphtalins. Man nimmt die übrige Flüssigkeit von der zweiten Fraction (hier also 140 ccm), stellt dieselben 24 Stunden an einen kalten Ort und trennt das auskrystallisirte Naphtalin von dem anhaftenden Oel, indem man ersteres so lange auf immer neue Lagen Filtrirpapier bringt, als dasselbe an das Papier noch Oel abgibt. Dann wird noch 2—3 mal gepresst und das Roh-Naphtalin gewogen. Hierauf wird letzteres in einer Retorte unter Zusatz von 3—4 Proc. Schwefelsäure von 66° B. destillirt, wobei die bei 187—192° aufgefangene Fraction gereinigtes Naphtalin ist (vor 187° geht schwefelsaures Naphtalin etc. über). Alsdann wird unter Zusatz von 1—2 Proc. caustischer Soda nochmals destillirt und das Destillat auf seine Reinheit geprüft. Reines Naphtalin darf beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure im Reagensglas nicht trüb werden.

III. Fraction über 300° (Anthracenöl). Die tarirte Casserole wird nach einigen Stunden gewogen. In der Regel wird man (bei Destillation von 1 kg Theer) 150—200 g Anthracenöl (im Maximum etwa 300 g, im Minimum etwa 40—50 g) erhalten; in seltenen Fällen erhält man aus dem Theer kein Anthracen und fast kein Benzol, dagegen ziemlich viel Carbolsäure und sehr viel Pech. Die Farbe des Anthracenöles ist meist grün-

lich, zuweilen auch (wenn man bei der Theerdestillation kein Grünöl zusetzte) etwas gelblich.

Man stellt nun 40—45 g Anthracenöl ca. 6 Stunden an einen kühlen Ort (Keller u. dgl.) und presst das inzwischen ausgeschiedene Roh-Anthracen etwa dreimal, in Filtrirpapier eingeschlagen, vorsichtig und nicht zu stark in der Presse. Alsdann wird das Roh-Anthracen mit einem Stahlspatel vom Filtrirpapier entfernt und gewogen. Man wird etwa 5 g erhalten. Hiervon wird 1 g nach der im folgenden Abschnitte „Theerfarben“ unter „Anthracen“ beschriebenen Weise in Anthrachinon übergeführt (Anthrachinonprobe). Man trocknet letzteres in einem tarirten Porzellanschälchen zuerst auf dem Wasserbade, dann noch 1 Stunde im Trockenschrank bei 100°. Man wird etwa 0,40—0,45 g Anthrachinon bei dieser Probe erhalten.

Letzteres wird nun in die Sulfosäure übergeführt. Man behandelt den getrockneten und gewogenen Niederschlag etwa $\frac{1}{2}$ Stunde mit dem zehnfachen Gewicht rauchender Schwefelsäure, vertheilt alsdann die Masse in zwei Porzellanschälchen und stellt dieselben 12 Stunden in den Trockenschrank, welcher zugleich noch ein Schälchen mit Wasser erhält (damit der Inhalt der Schalen noch ein bischen feucht und leicht herausnehmbar bleibt). Die dunkelgrüne Masse der beiden Schalen wird nun in ein Becherglas gespült, mit 250 ccm Wasser verdünnt, nach 3 stündigem Stehen (unter Anwendung eines Vorfilters wegen der Schwefelsäure!) filtrirt, mit kaltem Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction, sodann mit $\frac{1}{2}$ proc. Natronlauge und schliesslich mit warmem Wasser gewaschen, in einem Platinschälchen getrocknet und gewogen. Von der gefundenen Anthrachinonsulfosäure muss die (0,01—0,02 g betragende) Asche, welche sich durch Erhitzen des Platinschälchens ergibt, abgezogen werden.

Köhler¹⁾ zieht es vor, statt Vornahme der Probedestillation en miniature den sogen. freien Kohlenstoff und das Pechrendement neben dem specifischen Gewichte des Theeres zu bestimmen.

1. Das specifische Gewicht. Man lässt den zu prüfenden Theer längere Zeit im geschlossenen Cylinder bei 50—60° stehen, wodurch er entwässert wird. Aus der unteren Schicht wägt man alsdann 100 ccm in einem Pyknometer genau ab.

2. Der freie Kohlenstoff. Derselbe bildet sich nach Köhler wesentlich durch Zersetzung hochsiedender Kohlenwasserstoffe, der mitgerissene Flugstaub aus den Retorten ist nur ein geringer Bruchtheil davon. Gemäss seiner pyrogenen Bildung ist er bei forcirtem Betriebe der Gasfabriken (d. h. in den Wintermonaten) mehr im Theer vorhanden, als bei weniger angestregtem Betriebe (in den Sommermonaten), und aus gleichem

⁸⁾ J. Gasbel. 1888, 1111.

Grunde findet sich dieser freie Kohlenstoff in geringeren Procentsätzen im Theer von kleinen, namentlich Privatgasanstalten, weil eben hier forcirter Betrieb und hohe Temperatur (Generatorgasfeuerung) meist wegfällt.

Das specifische Gewicht des Steinkohlentheeres steht nach Köhler in einem sehr einfachen Verhältnisse zu dessen Gehalte an freiem Kohlenstoff: dem grösseren specifischen Gewichte entspricht der höhere Gehalt an Kohlenstoff, ohne dass hier eine absolute Regelmässigkeit in den Differenzen stattfindet, da ja auch die anderen Bestandtheile das specifische Gewicht beeinflussen. Die frühere Annahme, dass das specifische Gewicht des Theeres einzig und allein von dem grösseren oder geringeren Gehalte an Benzol und leichten Oelen abhängt, ist demnach als entschieden unrichtig zu betrachten.

Theere mit geringem Gehalte an freiem Kohlenstoff sind reicher an Benzol und leichten Oelen, dagegen mit hohem Gehalte an Kohlenstoff reicher an Naphtalin und schweren Oelen. Theer mit etwa 24 proc. freiem Kohlenstoff ist sehr zähflüssig, solcher mit 5 proc. hat die Consistenz von dickem Oele.

Das lästige Uebersteigen mancher Theersorten beruht nach Köhler (l. c.) nicht auf dem Wassergehalte, sondern auf einem hohen Gehalte an freiem Kohlenstoff. Die beim Erhitzen sich entwickelnden Gas- und Dampfbläschen adhäriren an den Kohletheilchen und vergrössern hierdurch das Volumen des Theeres stark. Weil aber nun die meisten gelösten permanenten Gase gleichzeitig mit dem Wasser entweichen, so hielt man letzteres bisher für die Ursache des Uebersteigens.

Folgende von Köhler (l. c.) mitgetheilte Tabelle veranschaulicht die von ihm gefundene annähernde Proportionalität zwischen specifischem Gewichte und Gehalt an freiem Kohlenstoff.

Herkunft des Theeres	Specifisches Gewicht	Freier Kohlenstoff
Gaswerk Heidelberg	1,220	23,75
- Darmstadt	1,205	20,93
- Baden-Baden	1,195	19,92
- Bockenheim	1,190	18,24
- Frankfurt (Ost)	1,180	15,70
- Bamberg	1,175	15,75
- Neustadt a. H.	1,172	15,07
- Cannstadt	1,164	14,05
- Rottweil (Pulverfabrik)	1,161	14,00
- Karlsruhe	1,155	13,50
- Ulm	1,150	12,44
- Heilbronn (Zuckerfabrik)	1,150	12,42
- Oos (Bahnhof)	1,115	5,00
Mittel	1,155	15,40

Zur Bestimmung des freien Kohlenstoffes erhitzt Köhler (l. c.) 10 g Theer mit 50 g eines Gemisches aus gleichen Theilen Eisessig und Toluol (welche Mischung sich ihm als bestes Lösungsmittel für diesen Zweck bewährte) im Kölbchen zum Sieden, giebt die heisse Flüssigkeit auf ein Filter, welches mit einem anderen tarirt wurde und in letzteres geschoben auf den Trichter gebracht wurde, wäscht mit heissem Benzol nach, bis das Filtrat farblos abläuft und trocknet bei 115—120°.

3. Das Pechrendement. Gutes, mittelhartes Pech, wie es die meisten Theerdestillationen erzeugen, enthält ca. 28 Proc. freien Kohlenstoff. Nimmt man ferner (auf Grund obiger Tabelle) rund 16 Proc. als Durchschnittskohlezahl für Theer an, so hat man nach Köhler

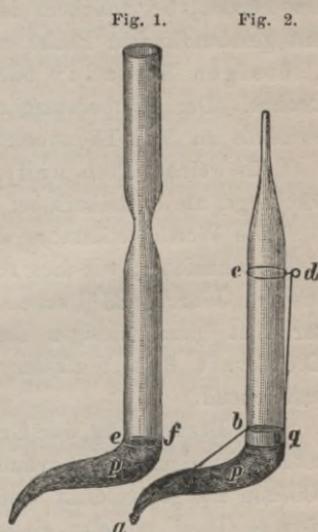
$$x = \frac{100 \times 16}{28} = 57 \text{ Proc. Pechrendement,}$$

was genau mit der im Grossen erhaltenen Zahl von 56—58 Proc. stimmt. Natürlich erzeugen nicht alle Fabriken und zu jeder Zeit ein Pech von gleicher Beschaffenheit und muss man also für jede besondere Art Pech die Kohlezahl (genau so wie bei Theer!) erst ermitteln, bevor man auf Grund beider Kohlezahlen das Pechrendement feststellt.

Das Pechrendement giebt in gewissem Sinne den Verarbeitungswerth des Theeres an: je mehr Pech, desto werthloser der Theer und umgekehrt.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes und des sogen. flüssigen Zustandes des Peches giebt man nach E. Schenk zu Schweinsberg¹⁾ einer etwa 7 mm weiten und 25 cm langen Glasröhre durch Biegen und Ausziehen über einer Flamme die in Fig. 1 dargestellte Form.

Hierauf füllt man den unteren gebogenen Theil bis zu der Linie e f mit fein gestossenem Pech p; falls das Pech zu weich ist, als dass es sich stossen lässt, formt man kleine Kügelchen und füllt damit den unteren gebogenen Theil. Auf die Pechfüllung giebt man einen Tropfen Quecksilber. Sodann zieht man den engen Theil der Röhre über einer Flamme zu einer Haarröhrens Spitze, wie Fig. 2 zeigt, aus. An den Apparat befestigt man einen Platindraht a, b, c, d, wobei a eine kleine Schlinge, b, c und d Ringe von Platindraht sind, von denen d zum Aufhängen des Apparates dient, zu welchem Zwecke durch d ein kleiner Glasstab gesteckt wird.



¹⁾ Oe. Z. 1890, 463; Z. angew. Ch. 1890, 704.

Der Apparat wird hierauf in ein Glas mit Wasser neben einem Thermometer, welches eben so tief als das gebogene untere Ende eintaucht, aufgehängt und sodann mit der sehr langsamen Erwärmung des Wassers begonnen. Aufsteigende Bläschen, welche sich an dem Apparate ansetzen, entfernt man mit der Fahne einer Feder. Mit dem Steigen der Temperatur sintert das Pech zusammen, so dass die gesinterte Pechmasse ungefähr den halben Raum von dem einnimmt, den das lose, gepulverte Pech früher benöthigte.

Ist der Schmelzpunkt des Peches erreicht, so giebt sich diese Erscheinung dadurch zu erkennen, dass das Aufschwellen des Peches anfängt. Die beginnende Schmelzung ist am deutlichsten an der unteren Kniebiegung und an der untersten Spitze des Apparates wahrnehmbar. Sobald diese Erscheinung des Aufschwellens des Peches eintritt, liest man die Grade am Thermometer ab, welche nun den Schmelzpunkt des Peches angeben.

Nun setzt man die Erwärmung langsam fort, wobei das Pech in dem Röhrchen aufsteigt und der Quecksilbertropfen niedersinkt und bald von der flüssigen Pechmasse umschlossen wird. Diesen Flüssigkeitszustand des Peches, bei welchem der ganze untere gebogene Theil des Röhrchens mit geschmolzenem Pech und Quecksilber ausgefüllt ist, nennt Verf. den „flüssigen Zustand“ oder den „praktischen Schmelzpunkt“ des Peches. Der Temperaturgrad, bei dem diese Erscheinung eintritt, wird ebenfalls an dem Thermometer abgelesen.

Als weiches Pech wird solches bezeichnet, dessen Schmelzpunkt unter 60° liegt, als mittelhart bei 60 bis 99° , als hart über 100° schmelzendes.

Die Werthbestimmung des Theerpeches ist nach Muck¹⁾ heute nicht mehr so unsicher, wie dies nach einer Veröffentlichung desselben Verfassers aus dem Jahre 1883²⁾ scheinen könnte. Die betreffenden Producte werden zur Zeit gleichmässiger dargestellt als damals. Zur Beurtheilung der Klebkraft hält Verfasser die empirische Kauprobe der Praktiker für ausreichend.

Zur Bestimmung der Erweichungstemperatur werden aus den zu untersuchenden Pechen cylindrische Stückchen von 4 mm Durchmesser und 100 mm Länge geformt und diese auf 20 mm so umgebogen, dass der kürzere Theil mittelst eines Gummiringes an das Quecksilbergefäss des Thermometers befestigt werden kann. Der längere Schenkel wird mit dem Thermometerrohr parallel gestellt. Das so montirte Stück wird in ein mit einem verticalen Rührwerk versehenes, mit Wasser gefülltes Becherglas

¹⁾ Z. anal. Ch. 1890, 103, Sonderabdruck aus Z. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im Preuss. Staate 1889, 37.

²⁾ Z. anal. Ch. 1884, 95.

eingetaucht und so lange vorsichtig erwärmt, bis der längere Schenkel des Pechstäbchens sich umzubiegen beginnt. Im Allgemeinen stehen die Erweichungstemperaturen mit den durch die Kauprobe ermittelten „Härtebezeichnungen“ im Einklang.

Wichtig für die Briquettesfabrikation ist, dass ihre Producte „im Feuer stehen“, das heisst beim Brennen nicht zerfallen. Muck hat nun gefunden, dass diejenigen Theerpeche, welche bei der Verkokungsprobe (siehe „Brennmaterialien“) stark geblähte Verkokungsrückstände ergaben, stets nicht gut im Feuer stehende Briquettes lieferten. Umgekehrt waren zu den im Feuer „gut stehenden“ Briquettes ausnahmslos Theerpeche verwendet, deren Verkokungsrückstand gesintert war. Hiernach sind die Ergebnisse der Verkokungsprobe bei Theerpech für die Briquettesfabrikation von besonderer Wichtigkeit.

Die Ansicht Lunge's¹⁾, dass das weichere Pech glänzender und schwarzer als das ganz harte, welches schon mehr in's Mattgraue spiele, sei, ist nach Muck (l. c.) zwar im Allgemeinen zutreffend, doch sind Ausnahmen hiervon nicht ganz ausgeschlossen. Den Erweichungspunkt bestimmt Muck (in der oben angegebenen Weise) dann, wenn zur Beurtheilung der Klebkraft die Kauprobe nicht völlig entscheidend sich erweist und die Vornahme einer Betriebsprobe nicht angängig ist.

Prüfung und Bestimmung der reinen und Rohcarbolsäure.

a) Qualitativer Nachweis. Die sicherste Reaction auf Carbolsäure ist bekanntlich Landolt's²⁾ Tribromphenolreaction. Grenzen der Empfindlichkeit: 1 : 44 000 noch sofortige, sehr deutliche Trübung; 1 : 60 000 deutliche Trübung nach 24 Stunden. (Thymol giebt bei 1 : 60 000 mit Bromwasser noch eine sofortige Trübung, ist also noch empfindlicher gegen Brom als Carbolsäure.)

Anilin und ähnliche Körper geben gleichfalls eine Fällung mit Bromwasser. Man kann dieselben indessen nach Köhler³⁾ leicht von Phenol unterscheiden, wenn man den ausgewaschenen Niederschlag von Tribromphenol in einem Probirröhrchen mit Wasser übergiesst, etwas Natriumamalgam zufügt und schwach erwärmt. Giesst man dann die Flüssigkeit in ein Schälchen und säuert mit Schwefelsäure an, so tritt der charakteristische Geruch des Phenols hervor, und wenn seine Menge nicht zu klein ist, so scheidet es sich in kleinen Tröpfchen aus.

Zuverlässig ist auch die Liebermann'sche⁴⁾ Reaction. Durch eine Spur Wasser verflüssigtes Phenol, mit einer 6 Proc. Kaliumnitrit enthaltenden

¹⁾ Steinkohlentheer-Destillation 1882, S. 138.

²⁾ Ber. 4, 770.

³⁾ Carbolsture und Carbolsäure-Präparate. Berlin. Springer. 1891, S. 151.

⁴⁾ Ber. 7, 247.

concentrirten Schwefelsäure versetzt, färbt sich der Reihe nach braun, grün und königsblau. (Liebermann'sche Phenolfarbstoffe.)

Die schärfste Reaction mit Carbonsäure (Empfindlichkeitsgrenze 1 : 200 000) giebt Millon's Reagens (salpetrigsäurehaltiges Quecksilberoxydulnitrat), welches zu diesem Zwecke zuerst von Plugge¹⁾, dann von Almén²⁾ empfohlen wurde. Letzterer versetzt 20 ccm der zu prüfenden Lösung mit 5 bis 10 Tropfen Millon's Reagens, kocht und beseitigt die gewöhnlich entstehende, gelbrothe Trübung von basischem Salz vorsichtig mit Salpetersäure. Die eintretende prächtigrothe Färbung der Flüssigkeit wird nach kurzer Zeit noch intensiver. Leider giebt Salicylsäure dieselbe Reaction. Um neben letzterer Carbonsäure nachzuweisen, fügt man zur Flüssigkeit etwas Ammoniak und Natriumhypochlorit. Es gelingt so, noch $\frac{1}{50\,000}$ Phenol durch eine (in diesem letzteren Falle erst nach 24 Stunden eintretende) Blaufärbung nachzuweisen.

Empfindlich (bis 1:60 000) ist auch die von Crump³⁾ und Guareschi⁴⁾ gefundene, von Reimer und Tiemann⁵⁾ auf Bildung von Rosolsäure zurückgeführte und von Raupenstrauch⁶⁾ weiter ausgebildete rothe Chloroform-Reaction, welche alkalisches Phenolat beim Erwärmen mit diesem giebt. Leider geben eine ganze Reihe anderer Verbindungen ähnliche Farbenreactionen und zwar

- Resorcin, kirschroth (1 : 500 000),
- Guajakol, kirschroth, in violettblau übergehend (1 : 100 000),
- o-Kresol, lilaroth (1 : 80 000),
- m-Kresol, orangeroth (1 : 80 000),
- Thymol, purpurroth (1 : 20 000),
- β -Naphtol, berlinerblau (1 : 80 000).

Nach Salkowski⁷⁾ geben 20 ccm einer Lösung von 1 Th. Phenol in 5000 Th. Wasser, gelinde erwärmt mit Ammoniak und nicht überschüssigem Eau de Javelle, eine bleibende, dunkelblaue Färbung, welche durch Säuren roth wird.

Schaer⁸⁾ empfiehlt als besonders stabil die Ammon-Chlor- oder (besser) Ammon-Brom-Reaction. Die Phenollösung, zuerst mit wenig kaustischem Ammoniak und dann mit etwas frisch gesättigtem Chlorwasser oder (besser und sicherer) mit Bromwasser versetzt, giebt eine mehr oder

1) Z. anal. Ch. 1872, 173.

2) Pharm. Journ. Trans. 7, 812.

3) Chem. News 20, 126.

4) Ber. 5, 1055.

5) Ber. 9, 826.

6) Pharm. Z. 1888, 737.

7) Z. anal. Ch. 1872, 94.

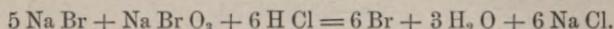
8) Arch. Pharm. April 1881; Lunge's Steinkohlentheer-Destillation 1882, 59.

weniger intensiv indigblaue Färbung (Empfindlichkeit 1 : 10 000), welche viele Tage und Wochen sich an der offenen Luft unverändert hält.

Jacquemin¹⁾ hält für die weitaus empfindlichste Reaction auf Phenol den Zusatz von einigen Tropfen Anilin und unterchlorigsauerem Natron zu der neutralen Flüssigkeit (blaue Färbung durch Bildung von Erythrophenensäure).

b) Die quantitative Bestimmung der Carboisäure. Dieselbe kann, wenn Phenol für sich allein (ohne seine Homologen) in Lösungen zu bestimmen ist, sehr exact nach Koppeschaar²⁾ oder nach Messinger und Vortmann³⁾ titrimetrisch ausgeführt werden.

1. Die Methode von Koppeschaar basirt auf der Landolt'schen Tribromphenol-Reaction und existirt in zwei Modificationen. Entweder erzeugt man diesen Niederschlag durch Bromwasser oder (was wegen Vermeidung des Bromgeruches viel angenehmer und dabei genauer ist) durch nascirendes Brom nach der Gleichung:



In beiden Fällen wird der Bromüberschuss mit einer Lösung von Natriumthiosulfat (Natriumhyposulfit) ermittelt, während man den Gehalt des Bromwassers resp. der Lösung von $5 \text{ Na Br} + \text{Na Br O}_3$ durch Zusatz von Jodkalium (resp. im letzteren Falle von Jodkalium und Salzsäure) und Zurücktitriren des ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt.

Wir besprechen hier die letztgenannte Modification der Methode. Man bedarf hierzu:

- a) Eine Lösung von Natriumthiosulfat, die in Volumstärke gleich ist einer 5 g Jod im Liter enthaltenden Jodlösung.
- b) Eine Lösung von 125 g Jodkalium im Liter.
- c) Eine Lösung von $5 \text{ Na Br} + \text{Na Br O}_3$ von solcher Stärke, dass 50 ccm, vermischt mit 10 ccm der eben erwähnten Jodkaliumlösung und zersetzt durch 5 ccm concentrirte Salzsäure, nach Verdünnung mit ungefähr 100 ccm Wasser 86 bis 95 ccm von der Natriumthiosulfatlösung gebrauchen.

Das Gemenge von Bromid und Bromat wird durch Zersetzen einer ziemlich reinen Aetznatronlauge mit überschüssigem Brom, Abdampfen zur Trockene und Zerreiben des Rückstandes erhalten. Man löst hiervon etwa 9 g in 100 ccm Wasser und verdünnt die in der Regel zu starke Lösung nach vorgenommener Gehaltsermittlung auf die richtige Stärke.

- d) Eine filtrirte Lösung von Stärkemehl.

1) Arch. Pharm. 8, 47; Z. anal. Ch. 1876, 367.

2) Z. anal. Ch. 1876, 233.

3) Ber. 1890, 2753.

Zur Ausführung der Bestimmung wägt man 4 g (bei sehr phenolarmen Proben ein Vielfaches hiervon unter Beobachtung der alsdann nöthigen Correctur des Analysenresultates) ab und löst zu 1 l, wovon man 25 ccm klare Lösung [entsprechend 0,1 g ursprüngliche Substanz¹⁾] in eine etwa 250 ccm fassende Flasche mit gut eingeschliffenem Stopfen bringt, lässt 100 ccm der Lösung des Gemenges von Bromid und Bromat hinzufliessen, fügt endlich 5 ccm conc. Salzsäure zu, verschliesst und schüttelt. Nach einer Viertelstunde öffnet man die Flasche, lässt schnell 10 ccm Jodkaliumlösung einfliessen, verschliesst und schüttelt wieder. Hierauf bestimmt man das ausgeschiedene Jod unter Zusatz von Stärkelösung gegen das Ende der Operation mit der Natriumthiosulfatlösung.

Hat man sich hinsichtlich der Titerstellungen und Ausführung der Titrationen genau an die angegebenen Maass- und Gewichtsverhältnisse gehalten, so findet man die Procente Phenol in der untersuchten Probe durch die Formel:

$$(2a - b) \cdot 0,61753,$$

worin a die Anzahl zur Bestimmung des Bromgehaltes der Lösung des Bromat- und Bromidgemisches verbrauchter Cubikcentimeter Natriumthiosulfatlösung und b die Anzahl Cubikcentimeter, welche dem Ueberschusse an Brom bei der Probe entsprechen, bezeichnet.

Es sei hier auch die von Beckurts²⁾ empfohlene Modification der eben besprochenen Koppeschaar'schen Methode unter Anwendung der von K. Seubert³⁾ vorgeschlagenen Lösungen erwähnt. Letztere sind: eine $\frac{1}{10}$ -Normalbromkaliumlösung (5,939 g im Liter), $\frac{1}{500}$ -Normalkaliumbromatlösung (1,6666 g KBrO_3 im Liter), eine Jodkaliumlösung (125 g im Liter) und schliesslich eine $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung.

Man bringt alsdann 25—30 ccm der Phenollösung (1 : 1000), je 50 ccm der Bromid- und Bromatlösung und 5 ccm concentrirte Schwefelsäure in eine mit gut eingeschliffenem Stöpsel versehene Flasche und schüttelt kräftig. Nach einer Viertelstunde lässt man rasch 10 ccm Jodkaliumlösung zufließen, verschliesst und schüttelt abermals und titirt das Jod mit $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat (1 ccm = 0,008 g Brom, welche 0,00156 g Phenol in Tribromphenol überführen).

Es ist zu beachten, dass der in Phenollösungen durch überschüssiges Brom gebildete Niederschlag nach Benedikt⁴⁾, Weinreb und Bondi⁵⁾

1) Auch wenn man bei phenolarmen Proben ein Vielfaches von 4 Gramm abwägt, darf in 25 ccm schliesslich zum Filtriren verwendeter Flüssigkeit nicht mehr als 0,1 g reines Phenol vorhanden sein.

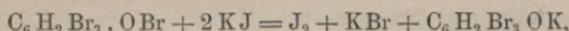
2) Arch. Pharm. **24**, 561.

3) Arch. Pharm. **18**, 321.

4) Ann. **199**, 127.

5) Monatsh. Ch. **1885**, 506.

und Beckurts¹⁾ in Wirklichkeit Tribromphenolbrom $C_6H_2Br_3 \cdot OBr$ ist, welches zum Unterschiede von Tribromphenol Jodzinkstärkepapier blau färbt. Bei der Koppeschaar'schen Methode bildet diese Bromverbindung mit Jodkalium Tribromphenolkalium,



wodurch trotz der primären Bildung von Tribromphenolbrom exacte Titrationsresultate erhalten werden.

2. Die Methode von Messinger und Vortmann²⁾. Bei der Einwirkung von Jod auf alkalische Lösung von Phenolen bilden sich jodirte Phenole, wobei speciell auf 1 Mol. Phenol (Carbolsäure) 6 Atome Jod verbraucht werden. Man hat also einfach das überschüssig zugesetzte Jod nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zurückzutitriren, um die vorhandene Menge Phenol ermitteln zu können.

2—3 g des Phenols werden in nitritfreiem Natron gelöst, so dass auf 1 Mol. Phenol mindestens 3 Mol. Natron kommen. Hierauf verdünnt man die Lösung auf 250 oder 500 ccm, erwärmt 5 oder 10 genau abgemessene ccm derselben in einem Kölbchen auf etwa 60°, lässt $\frac{1}{10}$ Jodlösung bis zur starken Gelbfärbung der Flüssigkeit hinzufliessen und schüttelt, worauf ein hochroth gefärbter Niederschlag entsteht. Die erkaltete Flüssigkeit verdünnt man nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure auf 250 oder 500 ccm und titirt 100 ccm des Filtrates mit $\frac{1}{10}$ Natriumthiosulfatlösung zurück.

Da auf 1 Mol. Phenol 6 Atome Jod kommen, so hat man mit $\frac{93,78}{759,24}$ oder mit 0,123518 das verbrauchte Jod zu multipliciren, um die Menge reinen Phenols zu erfahren. Die Methode ist genau, aber ebenso wie diejenige von Koppeschaar nur für Lösungen von reinem Phenol, nicht für Gemenge desselben mit Homologen oder Oxyssäuren anwendbar³⁾.

c) Bestimmung der Theersäuren in Rohcarbolsäure. Die Rohcarbolsäure ist eine schwarze oder schwarzbraune Flüssigkeit, deren nähere Bestandtheile Phenole, Kresole, nicht verseifbare Oele, Naphtalin, Wasser, Schwefelammonium und organische Basen sind. Es sei hier bemerkt, dass nach Williams⁴⁾ und Delplanque⁵⁾ die im Handel zu Desinfectionszwecken käufliche Carbolsäure meistens in der Hauptsache aus

¹⁾ Arch. Pharm. **24**, 561.

²⁾ Ber. **1890**, 2753.

³⁾ Salicylsäure, Thymol und β -Naphtol können genau auf dieselbe Weise titrimetrisch bestimmt werden. Für Salicylsäure ist der Factor gleich $\frac{137,67}{759,24} = 0,181326$.

⁴⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **1888**, 826.

⁵⁾ Arch. Pharm. **1888**, 453.

Kresylsäure und noch höheren Homologen und nur zum geringeren Theile aus eigentlichem Phenol besteht, was keinen Schaden bedeutet, da Kresylsäure sowohl weit weniger giftig als stärker antiseptisch wirkt wie Carbolsäure.

Eine Methode, um das eigentliche Phenol neben den ihm im chemischen Verhalten so ähnlichen Homologen in der Rohcarbolsäure zu bestimmen, giebt es nicht. Man muss sich also mit einer Bestimmung der „Gesamttheersäuren“ begnügen. Hierzu aber etwa die für reines Phenol so vorzügliche Methode von Koppeschaar (s. o.) anzuwenden, hat keinen Zweck. Denn wenn man auch nach Tóth¹⁾ die Carbolsäure und ihre Homologen in Alkali löst, aus dieser Lösung durch starkes Verdünnen mit Wasser die Theeröle ausscheidet und in dem eben schwach sauren Filtrate die Phenole nach Koppeschaar bestimmt, so hat doch Beckurts²⁾ nachgewiesen, dass Brom auf die übrigen in Rohcarbolsäure vorkommenden Phenole keineswegs in ganz analoger Weise wie auf das eigentliche Phenol einwirke, wodurch man den Gehalt an Gesamtphenolen bis zu 20 Proc. zu niedrig finden kann.

Es bleibt also Nichts übrig, als die „Theersäuren“ der vorher destillirten oder nicht destillirten zu untersuchenden Probe durch wiederholtes oder auch nur einmaliges Behandeln mit Natronlauge in Lösung zu bringen und aus der erkalteten Lösung durch einmaliges oder öfters wiederholtes Versetzen mit verdünnter (1:3) Schwefelsäure³⁾ bis zur schwach sauren Reaction die „Theersäuren“ abzuscheiden und dann zu messen oder aber letztere direct in ihrer alkalischen Lösung durch Ermittlung der Volumenzunahme der Lauge zu ermitteln, wobei man eine raschere und schärfere Trennung beider Schichten und dadurch genaueres Ablesen durch Zusatz von Benzol erreichen kann.

Keines der zahlreichen in der Literatur bekannten oder in den Laboratorien der Fabriken geübten Verfahren zur Ermittlung des Gehaltes der Rohcarbolsäure an „Theersäuren“ darf auf grosse Genauigkeit Anspruch erheben und ist es bei dieser gewissen Unsicherheit der Methoden und der Unmöglichkeit, die Resultate der verschiedenen Methoden mit einander direct zu vergleichen, sowie bei der ganzen Unbestimmtheit des Ausdruckes „Theersäuren“ um so mehr zu bedauern, dass in dieses Chaos von analytischen Methoden eine allgemeine Vereinbarung der Interessenten noch keine Ordnung gebracht hat. Die wichtigsten dieser Verfahren finden sich in Köhler's „Carbolsäure und Carbolsäurepräparate“ (Berlin, Springer 1891) beschrieben. Hier seien nur folgende genannt.

¹⁾ Z. anal. Ch. 1886, 160.

²⁾ Arch. Pharm. 24, 561.

³⁾ Dieselbe ist der Salzsäure vorzuziehen wegen des grösseren, die Trennung der beiden Schichten erleichternden specifischen Gewichtes der Glaubersalzlösung.

Die Methode von Hager¹⁾ ist in den deutschen Fabriken am meisten im Gebrauch. Man stellt sich zunächst eine concentrirte Aetzkallilauge von 1,4 spec. Gewicht her und mischt dieselbe unter tüchtigem Umschütteln mit dem gleichen Volumen 95 proc. Weingeist. Diese Mischung scheidet sich wieder in zwei Schichten, und man tröpfelt nun so lange destillirtes Wasser hinzu, bis bei sanftem Schütteln beide Schichten verschwinden. Hierzu reichen gewöhnlich 1½ Vol. Wasser hin. Von dieser klaren Kalilauge bringt man in eine graduirte, unten geschlossene Röhre von 50 ccm 10 ccm und darüber eine Schicht von ebenfalls 10 ccm des zu untersuchenden Theeröles. Man schüttelt um, erwärmt zum schwachen Sieden und fügt nach dem Erkalten etwa 20 ccm Petroleumbenzin zu. Nach tüchtigem Schütteln lässt man 24 Stunden absitzen, erwärmt nochmals gelinde, um etwaige adhärende Benzintröpfchen an die Oberfläche zu treiben, und liest hierauf die Zunahme der Laugenschicht ab. Letzteres geht, namentlich von oben betrachtet, sehr gut, da der Benzinzusatz die Oelschicht dermassen verdünnt hat, dass sie sich von der Lauge scharf trennt und auch eine andere Farbe als die letztere annimmt. Die Anzahl Cubikcentimeter, um welche die Lauge zugenommen hat, mit 10 multiplicirt, ergibt den Procentgehalt an „roher Carbolsäure“ mit hinlänglicher Genauigkeit.

Das Verfahren von Abel²⁾ ist schon ziemlich complicirt, noch complicirter dasjenige von Tidy³⁾.

Casthelaz⁴⁾ empfiehlt folgende, für die gleichzeitige annähernde Ermittlung von Wasser, Naphtalin etc. dienende Prüfungen.

1. Man schüttelt 50 ccm der Flüssigkeit mit 50 ccm Wasser. Das Volumen soll hierbei fast gleich bleiben. Ist dies nicht der Fall, so enthält die Säure Alkohol, Glycerin oder carbolsaures Natron.

2. Man schüttelt 50 ccm der flüssigen Carbolsäure mit 50 ccm Schwefelsäure, aus gleichen Theilen Wasser und Säure bestehend. Eine eintretende kleine Volumverringerng der Carbolsäure entspricht ihrem Wassergehalte. Ist carbolsaures Natron zugegen, so ist die Volumverringerng bedeutender; die unlösliche obere Schicht zeigt die Menge der Kresylsäure etc. an.

3. Man mischt 100 ccm der Carbolsäure mit dem gleichen Volumen Natronlauge von 1,38 spec. Gew. und verdünnt mit Wasser auf 1 Liter. Hierdurch werden die nicht verseifbaren Producte abgeschieden, das

¹⁾ Pharm. Centr. 1872, No. 3.

²⁾ Lunge, Industrie der Steinkohlentheer-Destillation 1882, 194; Köhler (l. c.) S. 165.

³⁾ Lunge l. c. S. 164; Köhler l. c. S. 164.

⁴⁾ Lunge l. c. 3. Aufl. S. 342; Köhler l. c. S. 167.

Naphtalin schwimmt in festem Zustande obenauf und kann gesammelt und gewogen werden¹⁾.

4. 100 ccm werden in einer tubulirten Retorte destillirt, wobei das Thermometer bis 1 cm vom Boden reicht. Man notirt a) das übergegangene Wasser, b) das ölige, zwischen 182 bis 190^o destillirende, wesentlich aus Phenol bestehende Product, c) den Procentgehalt der zwischen 190—205^o übergehenden Fraction (Kresole), d) das in der Retorte Zurückbleibende.

Bei allen diesen Methoden zur Bestimmung der Rohcarbolsäure hat man sich vor zu geringem Zusatze von Natronlauge ja zu hüten, wie namentlich Staveley²⁾ betont hat. Bei Anwendung von beispielsweise 10 proc. Natronlösung hat man sich zu vergegenwärtigen, dass 10 ccm dieser Lösung, enthaltend 1 g Na OH, äquivalent sind 2,35 g wasserfreiem Phenol oder 2,70 g wasserfreiem Kresol. Da die käufliche rohe Carbolsäure hauptsächlich aus Kresylsäure und ihren höheren Homologen mit 12 bis 16 Proc. Wasser besteht, so kann man annehmen, dass 1 g Na OH an nähernd 3 g „Theersäuren“ oder „roher Carbolsäure“ entspricht.

d) Schätzungen des Rendements der Rohcarbolsäure an reiner krystallisirbarer Carbolsäure seien hier folgende zwei erwähnt:

1. Eine englische Methode, mitgetheilt in der „Chemikerzeitung“³⁾. 500 ccm der Rohcarbolsäure werden aus einer Retorte destillirt, und das Destillat, nachdem alles Wasser übergegangen ist, in trockenen Fläschchen von 25 ccm Inhalt aufgefangen. Nach ihrer Füllung werden dieselben gut verkorkt und abgekühlt. Aus der Anzahl der Fläschchen, deren Inhalt hierbei krystallisirt, wird der Gehalt an reinem Phenol berechnet. Krystallisirten z. B. 10 solcher Fläschchen, so hatte die Carbolsäure 50 Proc. Dieses Verfahren mag immerhin orientirende Dienste im Fabribetriebe leisten.

2. Das von Lunge⁴⁾ mitgetheilte, ebenfalls in englischen Fabriken gebräuchliche Verfahren von Lowe. Man destillirt 200 ccm der Säure, deren spec. Gew. 1,055 bis 1,070 betragen soll, aus einer Retorte ohne besonderes Kühlrohr und fängt das Destillat in graduirten Röhren auf. Zuerst kommt Wasser, dann Oel; wenn von letzterem abzüglich des Wassers 20 ccm übergegangen sind, wechselt man die Vorlage, liest das Volumen des Wassers ab und notirt sich, ob das Oel auf dem Wasser schwimmt oder umgekehrt. Im ersteren Falle ist es leichtes Theeröl, im letzteren

¹⁾ Eine ähnliche Methode zur Bestimmung des Naphtalins in roher, käuflicher Carbolsäure (Kresol) hat Muter (Chem. Z. 1890, 132) angegeben.

²⁾ Chem. Z. 1889, 1126.

³⁾ 1884, 1338.

⁴⁾ Industrie der Steinkohlentheer-Destillation, 3. Aufl. S. 340.

kann man es als eine Mischung von Wasser und Carbonsäure mit einem Gehalte von 50 Proc. an letzterer ansehen. Die nächste Fraction fängt man auf, bis ihr Volumen 125 ccm ausmacht. In der Retorte bleiben dann nur noch Kresol und höhere Homologe desselben. Diese 125 ccm, welche bis 198° übergehen sollen, enthalten krystallisirbare Carbonsäure und Kresol in verschiedenen Verhältnissen.

Um die Menge derselben annähernd festzustellen, bestimmt man den Erstarrungspunkt, welcher zwischen 15,5—24° liegen sollte und stellt nun eine Mischung von reinem Phenol und Kresol her, welche den gleichen Erstarrungspunkt zeigt. Besser ist es jedenfalls, gleich von Anfang an eine Reihe von Typen in verschiedenen Mengenverhältnissen herzustellen und mit diesen das erhaltene Product zu vergleichen. Der Erstarrungspunkt ist leichter festzustellen, wenn man ein Kryställchen krystallisirter Carbonsäure hineinwirft. Man kann auch das erhaltene Muster erstarren lassen und dann seinen Schmelzpunkt bestimmen. Sollte durch ein Uebermaass von Kresol das Erstarren des Musters ganz verhindert werden, so muss man die Fraction nochmals destilliren und darf dann nur bis 190° gehen.

Diese Methode kann nach Lunge nur ein annäherndes Resultat ergeben, da im Theerkresol alle drei Isomere in wechselnden Mengen vorkommen, aus welchem Grunde auch nicht die von ihm und Zschokke (l. c.) bestimmten Schmelzpunkte von Gemischen von reinem Phenol und Parakresol hierfür sich verwenden lassen.

e) Bestimmung des Wassergehaltes von Rohcarbonsäure sowie von verflüssigter Carbonsäure.

Eine solche approximative Bestimmung war bereits S. 23 bei Besprechung der von Casthelaz empfohlenen einfachen Prüfungen (unter No. 2) mitgetheilt worden.

Staveley¹⁾ wendet folgendes Verfahren an. 50 ccm rohe Carbonsäure werden mit 30—50 ccm Benzol versetzt und das Gemisch in einer Bürette mit 30 ccm einer 50proc. Schwefelsäure geschüttelt. Bei raffinierten oder destillirten Kresylsäuren ist der Zusatz von Benzol nicht unbedingt nothwendig, empfiehlt sich aber dennoch. Die Volumenverminderung der Rohcarbonsäure zeigt das vorhandene Wasser an.

Am zuverlässigsten wird aber stets die Bestimmung des Wassers durch fractionirte Destillation sein.

Den Wassergehalt reiner Carbonsäure bestimmt man am besten mittelst der Tribromphenolmethode nach Koppeschaar, indem man die Differenz zwischen dem gefundenen Phenolgehalt und 100 als Wasser verrechnet. Das Wasser von verflüssigter Carbonsäure bestimmt man nach Schlickum²⁾

¹⁾ Chem. Z. 1889, 1126.

²⁾ Pharm. Z. 1881, 794.

oder nach Vulpius¹⁾). Schlickum schüttelt in einem sehr genau graduirten Cylinder genau 10 ccm der Carbolsäure mit genau 10 ccm Wasser bei 20° und liest nach dem Absetzen das Volumen der unteren Säureschicht ab. Die Volumenzunahme derselben wird steigen mit fallendem Wassergehalte. Eine Mischung aus:

Absol. Phenol	Wasser	ergibt eine Höhe der unteren Säureschicht von	Absol. Phenol	Wasser	ergibt eine Höhe der unteren Säureschicht von
100	5	12,60 ccm	100	17	11,10 ccm
100	6	12,45 "	100	18	11,00 "
100	7	12,30 "	100	19	10,90 "
100	8	12,10 "	100	20	10,80 "
100	9	12,00 "	100	21	10,70 "
100	10	11,85 "	100	22	10,60 "
100	11	11,70 "	100	23	10,50 "
100	11	11,60 "	100	24	10,40 "
100	13	11,50 "	100	25	10,30 "
100	14	11,40 "	100	30	9,80 "
100	15	11,30 "	100	36	9,00 "
100	16	11,20 "			

Das an und für sich genaue Verfahren hat den Uebelstand, dass ganz geringe Volumendifferenzen schon beträchtliche Unterschiede im Wassergehalte bedingen. Desshalb empfiehlt sich für die gewöhnliche, auch von Nichtchemikern leicht auszuführende Fabrikcontrolle mehr die Methode von Vulpius. Dieselbe beruht darauf, dass wasserfreies Phenol sich mit Schwefelkohlenstoff zu einer klaren Flüssigkeit mischt, während wasserhaltiges darin eine Trübung hervorruft, zu deren völligen Klärung man desto mehr Säure gebraucht, je wasserhaltiger dieselbe ist. Vulpius fügt zu 10 ccm in einem verschliessbaren Mischcylinder befindlichen Schwefelkohlenstoff so lange bei genau 20° verflüssigte Carbolsäure, bis beim Umschütteln die Trübung sich völlig aufgehellt hat. Es bedürfen hierbei 10 ccm Schwefelkohlenstoff von einer Carbolsäure aus

Th. Phenol	Th. Wasser	ccm bei 20°
100	5	1,8
100	10	7,0
100	12	10,0
100	14	15,0
100	16	22,5
100	18	37,5
100	20	53,0
100	25	90,0

Will man sich darüber vergewissern, ob die Verflüssigung der Carbolsäure durch den Gehalt an Wasser oder an Homologen des Phenols

¹⁾ Pharm. Z. 29, 797.

verursacht ist, so ermittelt man möglichst genau den Wassergehalt durch fractionirte Destillation. Beträgt derselbe etwa 33 Proc., so liegt reine, verflüssigte Carbonsäure vor; findet man weniger Wasser und nimmt die Säure bei der oben beschriebenen Prüfung nach Schlickum auch nicht mehr Wasser auf, so hat man es mit einem Gemisch von Phenol und seinen Homologen zu thun¹⁾.

¹⁾ Wilson, Chem. News **1890**, 236.

Theerfarben.

Von

Prof. Dr. R. Nietzki.

Erste Abtheilung.

Die in der Theerfarbenfabrikation zur Verwendung kommenden Rohproducte und Halbfabrikate.

A. Rohproducte aus dem Steinkohlentheer.

Einleitung. Die Grundlage für die Fabrikation der Theerfarben bildet der bei der Leuchtgasfabrikation abfallende Theer. Die Aufarbeitung dieses Productes ist niemals Gegenstand der Farbenfabriken selbst. Besondere industrielle Etablissements, die Theerdestillationen, besorgen eine vorläufige Zerlegung desselben in seine Hauptbestandtheile, welche dann zum Theil in den Farbenfabriken selbst, zum grössten Theil aber noch in zweiten Fabriken (Anilinfabriken, Anthracenreinigungen) für die Darstellung von Farbstoffen vorbereitet werden.

1. Benzol [$C_6 H_6$].

Das Benzol, welches fast als der wichtigste der in der Farbenindustrie zur Verwendung kommenden Körper angesehen werden muss, bildet im reinen Zustande eine farblose, bei $80,5^{\circ}$ siedende Flüssigkeit von 0,899 spec. Gewicht bei 0° . In der Kälte erstarrt es zu einer bei $+3^{\circ}$ schmelzenden Krystallmasse.

Obwohl gegenwärtig fast chemisch reines Benzol in der Technik zur Verwendung kommt, so werden doch häufig mit dem Namen „Benzol“ Gemenge bezeichnet, welche daneben noch die höheren Homologen desselben enthalten. Man spricht z. B. von leichtem und schwerem Benzol. Für die Handelswaare ist ausserdem eine Bezeichnung üblich, nach welcher diejenigen Mengen in Procenten ausgedrückt werden, welche unterhalb 100° überdestilliren. Gehen z. B. von einem Benzol 90% bis zu $100^{\circ} C$. über, so wird das Benzol 90procentig genannt. Ausserdem verlangt man,

dass beim Abdestilliren des Restes die Temperatur nicht über 120° steigen soll.

Die im Handel vorkommenden Rohbenzole sind vorzugsweise das 50procentige und das 90procentige. Dieselben zeigen bei der Destillation ungefähr folgendes Verhalten. Von 100 Theilen destilliren:

Volumprocente		
	50% Benz.	90% Benz.
bis 85° C.	0	20
- 90° -	5	52
- 95° -	25	12
- 100° -	20	6
- 105° -	14	5
- 115° -	17	3
- 120° -	13	0
Summa	94	98

Selbstverständlich drücken obige Zahlen keineswegs den wirklichen Gehalt an Benzol aus. Neben Benzol enthalten diese Rohbenzole Toluol, Xylol und wohl auch höhere aromatische Kohlenwasserstoffe. In früherer Zeit wurden diese Rohbenzole direct für die Darstellung der Anilinöle benutzt. Man stellte aus 50procentigem Benzol das Rothanilin, aus 90procentigem das Blauanilin dar. Heutzutage sind die Anforderungen, welche an die Aniline gestellt werden, erheblich gestiegen, und die Benzole werden desshalb vorher einer sehr sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen.

Von dem Benzol, welches zur Fabrikation von Blauöl dient, verlangt man gegenwärtig, dass es ganz constant innerhalb eines Thermometergrades überdestillirt, und beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure diese kaum merklich färbt.

Für die Darstellung von Rothanilin wird zur Zeit wohl kaum noch das rohe Gemenge von Benzol und Toluol verarbeitet, man stellt gewöhnlich aus den getrennten Producten Anilin und Toluidin dar und mischt diese in dem passenden Verhältnisse. Man begnügt sich für diesen Zweck jedoch meistens mit einer weniger sorgfältigen Reinigung der Kohlenwasserstoffe. Im rohen Benzol kommt als steter Begleiter das Thiophen und die höheren Homologen desselben vor. Diese früher übersehenen Körper werden jetzt meist durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure entfernt. Ein thiophenhaltiges Benzol färbt beim Schütteln mit Schwefelsäure diese gelb und giebt auf Zusatz von Isatin eine blaue, mit Phenanthrenchinon eine grüne Färbung.

Im Benzolvorlauf (den unterhalb 80° siedenden Producten) finden sich Schwefelkohlenstoff, Cyanmethyl, Aceton sowie andere Ketone, ausserdem aber Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

Die höheren Fettkohlenwasserstoffe besitzen annähernd den Siedepunkt des Benzols und seiner Homologen und können diesen zuweilen beigemengt sein. Dieselben sind am leichtesten dadurch zu erkennen, dass sie sich nicht nitriren lassen. Behandelt man solches Benzol mit Salpeter-Schwefelsäure, so werden alle aromatischen Kohlenwasserstoffe in höher siedende Nitroderivate verwandelt, aus denen sich die unveränderten Fettkohlenwasserstoffe leicht durch Destillation abscheiden lassen.

2. Toluol [C_7H_8].

Das reine Toluol bildet eine farblose, bei 111° siedende Flüssigkeit von 0,882 spezifischem Gewicht bei 0° . Es erstarrt in der Kälte nicht (Unterschied vom Benzol). In der Farbentechnik dient es zur Darstellung des Toluidins, des Benzylchlorids, Benzalchlorids und Benzotrichlorids, somit auch indirect des Benzaldehyds, der Benzoësäure und der Zimmtsäure.

Für seine Untersuchung ist die Siedepunktsbestimmung allein maassgebend. Man findet gegenwärtig ein sehr reines Toluol im Handel.

Einige Muster destillirten innerhalb der nachstehenden Temperaturgrenzen.

Es destillirten %	1	2	3
Von $109-111^\circ$	2	1	—
— 112°	85	97	95
— 113°	10	1	3
Summa	97	99	98

Gegenwärtig dürften sich aber die Ansprüche erheblich gesteigert haben und obige Beispiele kaum noch mustergiltig sein.

3. Xylol [C_8H_{10}].

Es existiren drei isomere Xylole:

I. Orthoxylole. Farblose, bei $140-141^\circ$ siedende Flüssigkeit, liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei 102° schmelzende Orthotoluylsäure und wird durch Chromsäure vollständig verbrannt.

II. Metaxylole. Bei 137° siedende Flüssigkeit, wird durch verdünnte Salpetersäure nicht angegriffen, durch Chromsäure zu Isophthal-säure oxydirt.

III. Paraxylole. Farblose, bei 15° schmelzende Krystalle. Siedepunkt $136-137^\circ$. Verdünnte Salpetersäure oxydirt es zu Paratoluylsäure (Schmelzpunkt 178°), Chromsäure zu Terephthal-säure.

Das aus dem Steinkohlentheer durch fractionirte Destillation abge-schiedene Xylol ist ein Gemenge der drei Isomeren.

Das Metaxylole ist jedoch stets in überwiegender Quantität vorhanden. Es macht von den meisten Xylole nahezu 75 Proc. aus, während von

Paraxylole einige 20, von Orthoxylole meist nur einige Procente enthalten sind.

Das Xylole dient zur Darstellung der gegenwärtig in grossem Maassstabe angewandten Xyloline. Bei seiner Untersuchung hat man sich an die oben angegebenen Siedepunkte zu halten.

4. Naphtalin [$C_{10}H_8$].

Das Naphtalin bildet im reinen Zustande grosse farblose Krystallblätter von eigenthümlich unangenehmem Geruch. Es schmilzt bei $79,2^{\circ}$ und siedet bei 218° , sublimirt jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroleumäther, leicht löslich in Benzol und heissem Alkohol.

Das Naphtalin dient in der Farbentechnik zur Darstellung der Naphtylamine, der Naphtole und der Phtalsäure.

Das gegenwärtig in den Handel kommende Naphtalin ist nahezu chemisch rein. Es soll völlig weiss und ohne Rückstand flüchtig sein, den richtigen Schmelzpunkt zeigen und nahezu vollständig innerhalb eines Thermometergrades destilliren. Durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure darf es nur wenig gefärbt werden.

Das Naphtalin wird aus dem Schweröl der Theerdestillation gewonnen. Das bei längerem Stehen desselben auskrystallisirende Rohnaphtalin wird mit Petroleumäther gewaschen, dann successive mit verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge behandelt, und schliesslich durch fractionirte Destillation und darauf folgende Sublimation rein erhalten.

5. Anthracen. [$C_{14}H_{10}$]

Das Anthracen bildet im ganz reinen Zustande farblose Tafeln mit schön blauer Fluorescenz. Es schmilzt bei 213° und siedet oberhalb 360° . Es ist unlöslich in Wasser, löst sich schwierig in Alkohol, Aether, Petroleumäther und kaltem Benzol, leicht dagegen in siedendem Benzol und Eisessig. Mit Pikrinsäure bildet es eine, aus Benzol in rothen Nadeln krystallisirende, bei 170° schmelzende Verbindung. Wird es in Benzollösung längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt, so geht es in das in Benzol fast unlösliche, bei 244° schmelzende, polymere Paranthracen über. Durch oxydirende Agentien wird das Anthracen in Anthrachinon übergeführt.

Das Anthracen bildet, als Ausgangsmaterial für die Fabrikation des künstlichen Alizarins, eins der wichtigsten in der Theerfarbenindustrie zur Verwendung kommenden Rohmaterialien. Die Reinheit des in den Handel kommenden Productes ist ausserordentlich verschieden. Das Rohanthracen besitzt durchschnittlich einen Gehalt von 20—30 Proc. Die Anthracenreinigung liefert meistens ein Product von 50 Proc. und darüber, welches für die Darstellung von Anthrachinon zur Verwendung kommt.

Bei solchen Verschiedenheiten in dem Gehalt ist eine möglichst genaue quantitative Bestimmung des Anthracengehaltes von der grössten Wichtigkeit.

Luck'sche Anthracenbestimmung. Von allen zu diesem Zweck vorgeschlagenen analytischen Methoden hat sich nur diejenige von Luck¹⁾ praktisch bewährt. Dieselbe beruht auf der Thatsache, dass das Anthracen durch Oxydation mit Chromsäure glatt in Anthrachinon übergeht, während die Verunreinigungen des ersteren entweder vollständig verbrannt werden, oder sich zu sauren, in Alkalilauge löslichen Verbindungen oxydiren.

Die Ausführung des Verfahrens ist folgende: 1 g des zu untersuchenden Anthracens wird in einen etwa 100 ccm fassenden Kolben gebracht und mit 45 ccm Eisessig übergossen. Der Kolben wird durch einen doppelt durchbohrten Kork geschlossen, in dessen einer Bohrung sich ein Tropftrichter befindet, während die andere mit einem Rückflusskühler in Verbindung steht, welcher hier auch durch eine gerade lange Glasröhre ersetzt werden kann. Man bereitet vorher eine Lösung von 2 Th. Chromsäure in 1 Th. Eisessig und 1 Th. Wasser, die man durch Absitzenlassen und Decantiren von dem in der Chromsäure stets vorhandenen Bleisulfat trennt. Man bringt jetzt das Anthracen in dem Eisessig durch Kochen in Lösung und lässt unter fortwährendem Kochen die Chromsäurelösung tropfenweise durch den Trichter hinzufliessen. Die Flüssigkeit färbt sich von Anfang an sehr schnell dunkelgrün. Der Process ist beendigt, wenn sie durch einen Chromsäureüberschuss eine gelbgrüne Farbe annimmt, welche auch bei anhaltendem Kochen nicht verschwindet. Ein Tropfen davon erzeugt alsdann auf einer blanken Silbermünze nach einigen Minuten einen röthlichen Chromsäurefleck. Die Operation nimmt bis zur Erreichung dieses Punktes etwa 2 bis 3 Stunden in Anspruch. Man verdünnt jetzt mit 150 ccm Wasser und lässt 2 bis 3 Stunden stehen. Das nach dieser Zeit auskrystallisirende Anthrachinon wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, zuerst mit Wasser, alsdann mit heisser, sehr verdünnter Alkalilauge und schliesslich wieder mit Wasser ausgewaschen. Man trocknet bei 100° und wägt. Das Anthrachinon muss von rein gelber Farbe sein und sich ohne Rückstand verbrennen lassen. Ist letzteres nicht der Fall, so ist der Aschengehalt zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

Nach Luck lösen 200 ccm verdünnter Essigsäure von der vorliegenden Stärke 0,01 g Anthrachinon auf. Diese Menge ist deshalb zu der gefundenen hinzuaddiren. Das Moleculargewicht des Anthrachinons ($C_{14}H_8O_2$) ist = 208, das des Anthracens ($C_{14}H_{10}$) = 178, man hat also das gefundene Anthrachinon mit $\frac{178}{208} = 0,8634$ zu multipliciren, um die gesuchte Anthracenmenge zu erfahren.

¹⁾ Ber. VI, 1357.

Von qualitativen Untersuchungen ist die Prüfung auf das für die Alizarinfabrikation sehr nachtheilige Carbazol zu erwähnen. Es verräth sich die Gegenwart dieses Körpers durch die grüne Färbung, welche das fragliche Product beim Auflösen in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure zeigt.

Aus dem Rohanthracen gewinnt man das reinere Product durch wiederholtes Abwaschen mit Petroleumäther und Destillation mit überhitztem Wasserdampf (vgl. auch S. 6).

6. Nitrobenzol [$C_6H_5NO_2$].

Das Nitrobenzol, wie dasselbe in der Theerfarbenindustrie Verwendung findet, ist nicht immer ein einheitliches Product. Man macht gewöhnlich den Unterschied von leichtem und schwerem Nitrobenzol¹⁾ und bezeichnet mit ersterem Namen ein wirklich nahezu reines Nitrobenzol, mit letzterem ein Gemenge desselben mit Nitrotoluol und höheren Homologen. Das leichte Nitrobenzol wird aus nahezu reinem Benzol dargestellt und dient zur Fabrikation des Blauanilins, ausserdem auch noch zur Herstellung grauer Farbstoffe, der Nigrosine. Auch für die Herstellung von Azobenzol und Benzidin findet es Verwendung.

Reines Nitrobenzol bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von bittermandelölartigem Geruch. Es besitzt ein specifisches Gewicht von 1,209 bei 15° und einen Siedepunkt von 205°. In der Kälte erstarrt es zu einer bei + 3° schmelzenden Krystallmasse. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, mit starkem Alkohol, Aether und Benzol in jedem Verhältniss mischbar. Durch die meisten reducirenden Agentien, wie Zinn und Salzsäure, Eisen und Essigsäure etc. wird es in Anilin, durch Alkalilauge und Zinkstaub in Azobenzol übergeführt.

Bei Untersuchung der Handelswaaren ist hauptsächlich der Siedepunkt maassgebend. Bei Destillation des Productes muss man sich vor Ueberhitzung der Kolbenwände hüten, da sonst zuweilen Explosionen erfolgen.

Einige Proben von leichtem Nitrobenzol zeigten folgende Siedepunkt- und specifische Gewichtsverhältnisse.

Spec. Gew. b. 15°	I. 1,209	II. 1,2084	III. 1,2076
Von 100 Th. destillirten bis 204°	2	12	—
- 206°	86,2	82	80
- 208°	6,8	3,5	15
Summa	95	97,5	95

Nitrobenzol, welches zur Fabrikation der Blauöle dient, soll jedoch fast vollständig innerhalb eines Thermometergrades überdestilliren.

¹⁾ Es bezieht sich dieser Ausdruck auf den Siedepunkt und nicht auf das specifische Gewicht.

Das schwere Nitrobenzol enthält ausserdem die beiden isomeren Nitrotoluole Ortho und Para, öfters auch noch höhere Homologe. Ueber seine quantitative Zusammensetzung resp. Siedepunkt lässt sich nichts Bestimmtes sagen, da sich diese je nach dem Zweck, zu dem es verwandt werden soll, richten. Im Allgemeinen hat es ein spezifisches Gewicht von 1,18 und siedet innerhalb der Grenzen von 220 bis 240°.

7. Nitrotoluol $[C_7H_7NO_2]$.

Von den drei isomeren Nitrotoluolen kommen für die Technik nur zwei in Betracht, nämlich:

I. Orthonitrotoluol. Gelbliche, bei 222 bis 225° siedende Flüssigkeit.

II. Paranitrotoluol. Farblose, bei 54° schmelzende Krystalle. Siedepunkt 236°.

Beide Isomere bilden sich beim Nitriren des Toluols, und durch Einhalten gewisser Kunstgriffe gelingt es, überwiegend die eine oder andere Verbindung zu erhalten. Die Metaverbindung entsteht nur in verschwindend kleiner Menge und ist für die Technik bedeutungslos. Die Trennung der Ortho- und Paraverbindung lässt sich nach einem von Witt¹⁾ entdeckten Verfahren bewerkstelligen: Man lässt zunächst einen Theil der Paraverbindung in der Kälte auskrystallisiren und unterwirft den flüssigen Antheil einer Destillation mit Wasserdampf. Das Orthonitrotoluol destillirt mit den Wasserdämpfen leichter über als die Paraverbindung, so dass sich durch abwechselndes Ausfrieren und partielles Uebertreiben eine ziemlich vollständige Trennung erreichen lässt.

Ortho- und Paranitrotoluol kommen gegenwärtig im Zustande ziemlicher Reinheit in den Handel. Für ersteres ist der Siedepunkt, für letzteres der annähernde Schmelzpunkt maassgebend.

Orthonitrotoluol dient zur Darstellung des Orthotolidins und des Tolidins. Die Paraverbindung hat zur Herstellung einiger Farbstoffe Verwendung gefunden.

8. Nitronaphtalin $[C_{10}H_7NO_2]$.

Von den bekannten Nitroderivaten des Naphtalins kommt nur die α -Modification des Mononitronaphtalins zur technischen Verwendung. Das α -Nitronaphtalin dient ausschliesslich zur Darstellung des α -Naphtylamins. Es bildet im reinen Zustande gelbe, in Alkohol und Aether leicht lösliche, in Wasser unlösliche Prismen vom Schmelzpunkt 61°. Es siedet bei 304°. Für das technische Product ist der Schmelzpunkt maassgebend.

¹⁾ Chem. Ind. 1887 No. 1.

9. Dinitrobenzol $[C_6H_4(NO_2)_2]$.

Nur die Meta-Modification des Dinitrobenzols findet technische Verwendung. Sie dient fast ausschliesslich zur Herstellung des Phenylendiamins, dem Zwischenproduct für die Darstellung des Chrysoïdins und des Phenylenbrauns.

Im reinen Zustande bildet das Metadinitrobenzol lange, fast farblose, bei 90° schmelzende Nadeln. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser.

Das technische Product bildet gewöhnlich mehr oder weniger reine, gelblich gefärbte Krystallkuchen. Es darf nicht stark mit Mononitrobenzol verunreinigt sein, welches sich leicht durch den Geruch und durch den niedrigeren Schmelzpunkt des Productes verräth.

Geringe Verunreinigungen mit den beiden höher schmelzenden Isomeren Ortho und Para dürfen vernachlässigt werden. Ein häufig vorkommender Gehalt von mechanisch anhaftender Salpetersäure ist zu berücksichtigen.

Das Dinitrobenzol wird durch Behandlung von Nitrobenzol mit Salpeterschwefelsäure bei erhöhter Temperatur dargestellt.

10. Dinitrotoluol $[C_7H_6(NO_2)_2]$.

Das durch energische Behandlung des Toluols mit Salpeterschwefelsäure dargestellte Dinitrotoluol besteht hauptsächlich aus der unsymmetrischen Metaverbindung ($CH_3:NO_2:NO_2=1:2:4$, Schmelzpunkt $70,5^\circ$). Es findet zur Darstellung des Toluylendiamins Verwendung, welches in ähnlicher Weise wie das Phenylendiamin zur Erzeugung gelber und brauner Farbstoffe benutzt wird. Es kommt in Form von gelbgefärbten Kuchen in den Handel, welche nicht ölig und möglichst frei von dem Geruch der Mononitroderivate sein sollen.

11. Anilinöl.

Die unter der Bezeichnung „Anilinöl“ im Handel vorkommenden Producte sind sehr verschiedener Natur, je nach dem Zweck, für welchen sie dienen sollen. Ausser dem Anilin kommen die isomeren Toluidine, sowie die Xylidine in derartigen Handelsproducten vor, und es ist von grosser Wichtigkeit, die einzelnen Bestandtheile qualitativ und quantitativ zu kennen.

Bevor wir auf die Untersuchung der technischen Producte eingehen, wird hier eine nähere Beschreibung der einzelnen, als Gemengtheile vorkommenden Basen am Ort sein.

a) Anilin $[C_6H_5NH_2]$.

Das reine Anilin bildet eine farblose ölige Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruch, welche sich an der Luft allmählich braun färbt. Es erstarrt in der Kälte zu einer blättrigen, bei -8° schmelzenden Krystallmasse,

besitzt ein spezifisches Gewicht von 1,036 bei 0° und von 1,0267 bei 15° und siedet bei 184⁰¹⁾. Das Anilin mischt sich mit Alkohol und Aether.

Schüttelt man es mit Wasser, so löst letzteres etwas davon auf. Andererseits wird aber auch das Anilin dadurch wasserhaltig. Dieser Umstand ist namentlich von Wichtigkeit, weil das Anilin der Technik mit Wasserdämpfen destillirt und von den Destillationswässern abgeschieden wird. Die gegenseitigen Löslichkeitsverhältnisse von Anilin und Wasser hat Alexejeff in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Temperatur	100 Theile Wasser lösen Anilin	Temperatur	100 Theile Anilin lösen Wasser
16°	3,1	8°	4,6
56°	3,5	25°	4,98
82°	5,1	39°	5,43
		68°	6,04

Die Lösung des Anilins ist ohne Wirkung auf geröthetes Lackmuspapier. Gleichwohl ist das Anilin eine gut charakterisirte Base, welche sich mit einem Molekül einer einbasischen Säure zu gut krystallisirbaren Salzen verbindet. Dieselben zeigen sämmtlich saure Reaction, selbst wenn sie einen Ueberschuss der Base enthalten. Man kann desshalb in denselben den Säuregehalt alkalimetrisch titiren, grade als ob die Säure frei wäre.

Zur Erkennung von freiem Anilin bei Gegenwart eines Anilinsalzes kann das Verhalten des ersteren zu Kupfersulfat dienen. Eine völlig säurefreie Kupfersulfatlösung wird durch freies Anilin grünlichbraun gefärbt, während Anilinsalze diese Reaction nicht zeigen. Es bietet diese Reaction, welche ziemlich empfindlich ist, ein einfaches Mittel, um Anilin genau mit einer Säure zu neutralisiren.

Das Verhalten des freien Anilins zu gewissen Azofarbstoffen, namentlich zu dem sogenannten Kongoroth (siehe unten u. Bd. I. Indicatoren) kann ebenfalls zu seiner Erkennung sowie zu seiner acidimetrischen Bestimmung dienen. Das Kongoroth wird durch Säuren blau gefärbt, freies Anilin stellt die rothe Farbe wieder her, man kann letzteres daher unter Benutzung jenes Farbstoffes als Indicator mit Normalsäure titiren. Der Titer ist am besten auf reines Anilin zu stellen. Gleichzeitig vorhandenes Ammoniak oder andere freie Alkalien können in einer besonderen Probe mittelst Lackmus titirt und in Abrechnung gebracht werden.

Die Resultate, die nach dieser Methode erhalten werden, sind wenig genau, sicherer ist es immer, das Anilin mit Natriumnitrit zu titiren (siehe unten bei Natriumnitrit).

¹⁾ Dieser Siedepunkt bezieht sich auf den mittleren Barometerstand von 760 mm und ein ganz im Dampf befindliches Thermometer. Unter den gewöhnlichen Bedingungen der Siedepunktsbestimmung wird man, je nach dem Barometerstand, 181—183° beobachten.

Von den Salzen des Anilins zeichnet sich das Sulfat durch Schwerlöslichkeit aus, während das Chlorhydrat in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Das Anilin zeigt folgende Reactionen:

Eine wässrige (nicht saure) Anilininlösung wird durch unterchlorigsaure Salze violett gefärbt. (Runge's Reaction.)

Eine Lösung von Anilin in concentrirter Schwefelsäure nimmt durch ein Körnchen Kaliumbichromat zuerst eine rothe, dann eine blaue Färbung an. (Beissenhirz'sche Reaction.)

Kaliumbichromat erzeugt in einer sauren Anilinsulfatlösung einen dunkelgrünen Niederschlag, welcher auf weiteren Zusatz des Reagens violett-schwarz wird (Anilinschwarz). Beim Erhitzen destillirt bei 127° schmelzendes Chinon über.

Mit Eisessig erhitzt wird das Anilin in bei 112° schmelzendes Acetanilid übergeführt.

Der Werth aller dieser Reactionen ist übrigens zweifelhaft, wenn es gilt, das Anilin in einem Gemisch von verschiedenen Basen nachzuweisen.

b) Toluidin [C₇H₇NH₂].

I. Orthotoluidin. Farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit von 1,000 spec. Gew. bei 16° und einem Siedepunkt von 198°.

Die Wasserlöslichkeit ist einigermaassen dem Anilin analog. Ebenfalls gut charakterisirte Base, mit krystallisirbaren, sauer reagierenden Salzen, welche im Allgemeinen das Verhalten der Anilinsalze zeigen.

Das Chlorhydrat ist leichter löslich, als das des Anilins, dagegen zeichnen sich das Nitrat und das Pikrat wieder von den entsprechenden Anilinverbindungen durch Schwerlöslichkeit aus. Das Oxalat löst sich in 250 Theilen Aether. (Unterschied vom Paratoluidin und vom Anilin.) Beim Kochen mit Eisessig liefert es ein bei 107° schmelzendes Acetylderivat.

Das Orthotoluidin verhält sich in saurer schwefelsaurer Lösung gegen Chromsäure dem Anilin ähnlich, indem es eine dem Anilinschwarz analoge Substanz bildet. Beim Kochen entweicht bei 67° schmelzendes Toluchinon. (Nietzki.)

Wird eine Lösung von Orthotoluidin mit Aether geschüttelt, dann tropfenweise Chlorkalklösung hinzugefügt, wieder geschüttelt, schliesslich der Aether abgehoben und mit schwachsaurem Wasser zusammengebracht, so nimmt dieses eine purpurrothe Färbung an. (Rosenstiehl.)

Bringt man eine schwachsaure Orthotoluidinlösung mit reinem Paratoluyldiamin zusammen und fügt Eisenchlorid hinzu, so entsteht eine intensiv smaragdgrüne Färbung. (Nietzki.)

II. Metatoluidin. Kommt im Anilinöl nur spurenweise vor, und seine Gegenwart kann meist völlig vernachlässigt werden. Es ist dem Vorigen sehr ähnlich, siedet bei 197° und hat ein specifisches Gewicht von 0,998 bei 25°.

Wesentlich unterscheidet es sich durch den niedrigeren Schmelzpunkt seines Acetylderivates (65,5°). Die sonstigen Reactionen desselben sind noch wenig studirt. Bei der Oxydation liefert es, gleich dem Orthotoluidin, Toluchinon.

III. Paratoluidin. Farblose, bei 45° schmelzende Blättchen. Siedepunkt 198°. Spec. Gew. 1,046. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Seine Reaction ist neutral, die der Salze sauer. Von letzteren ist das Chlorhydrat etwas schwerer löslich als beim Orthotoluidin und Anilin. Pikrat und Nitrat sind leichter löslich. Dagegen zeichnet sich das Oxalat durch schwierigere Löslichkeit in Wasser und fast gänzliche Unlöslichkeit in Aether aus. Beim Kochen mit Eisessig giebt es ein bei 145° schmelzendes Acetylderivat.

Wird eine nicht zu saure Paratoluidinlösung vorsichtig mit Kaliumbichromat versetzt, so scheidet sich ein braunschillernder krystallinischer Niederschlag ab, welcher sich mit schmutzig violetter Farbe in Alkohol löst. In verdünnten Lösungen entsteht eine röthlich violette Färbung. Beim Kochen mit einem Kaliumbichromatüberschuss findet keine Chinonbildung statt.

Ortho-, Meta- und Paratoluidin entstehen neben einander, wenn man Toluol nitrirt und das Gemisch mit Essigsäure und Eisen reducirt. Ein solches Gemenge enthält gewöhnlich Orthotoluidin in überwiegender Menge, daneben ziemlich viel Paratoluidin und nur geringe Mengen von Metatoluidin. Setzt man ein solches Gemenge der Winterkälte aus, so krystallisirt ein grosser Theil des Paratoluidins heraus.

Ist eine vollständige Trennung erwünscht, namentlich wo es sich um Darstellung von möglichst reinem Orthotoluidin handelt, so ist die von Rosenstiehl vorgeschlagene Trennungsmethode durch partielle Sättigung die technisch am leichtesten ausführbare. Diese Methode beruht auf der Thatsache, dass das Paratoluidin stärkere basische Eigenschaften besitzt, als das Orthotoluidin. Fügt man zu einem Gemenge beider Basen soviel Schwefelsäure, dass nur ein Theil derselben dadurch gesättigt ist, so wird sich die Säure vorzugsweise auf das Paratoluidin werfen, und man erhält durch Uebertreiben des Restes mit Wasserdampf ein an Orthotoluidin reicheres Product. Durch öfteres Wiederholen gelingt es, ein nahezu chemisch reines Orthotoluidin zu erzielen, während aus dem an Paratoluidin reicheren Rückstand das letztere durch Krystallisation abgeschieden werden kann. Völlig rein erhält man das Orthotoluidin nur durch Krystallisation seines Nitrats. (Schad, Berichte VI, 1361.)

c) Xylidin [$C_8H_9NH_2$].

Die Theorie lässt die Existenz von 6 Isomeren Xylidin zu, welche sämmtlich bekannt sind. In dem rohen Xylidin, welches durch Nitriren des rohen Xylols und Reduction des Nitroxylols dargestellt wird, kommen

vier dieser Xylidine vor. Von diesen bilden jedoch zwei die Hauptmenge, während die beiden andern zu vernachlässigen sind.

I. Metaxyloidin. ($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 4.$) Bildet etwa 70 Proc. des käuflichen Xylidins. Siedepunkt 212° . Spec. Gew. 0,9184 bei 25° . Bildet ein ziemlich schwerlösliches, gut krystallisirendes Chlorhydrat.

II. Paraxyloidin. ($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 5.$) Siedepunkt 215° (bei 739 mm B.). Spec. Gew. 0,980 bei 15° . Es bildet etwa 20 Proc. des käuflichen Xylidins. Führt man ein Gemisch beider Basen durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in die Sulfosäuren über, so krystallisirt beim Vermischen mit Wasser nur die Sulfosäure des Metaxyloidins heraus. Aus dieser kann die Base durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck wieder hergestellt werden. Paraxyloidin bildet eine leicht lösliche Sulfosäure, deren Natronsalz schön krystallisirt. Letzteres liefert bei trockener Destillation Paraxyloidin. (Nölting, Witt u. Forel, Berichte XVIII, 2664.)

Technische Anilinöle.

Die technischen Anilinöle werden selten in den Farbenfabriken selbst dargestellt, sie sind meistens das Product besonderer Fabriken, der Anilin-fabriken.

Obwohl es ausserordentlich wichtig ist, die Zusammensetzung eines Anilinöls quantitativ und qualitativ genau zu kennen, so fehlt es in der Praxis bis jetzt fast gänzlich an zuverlässigen analytischen Methoden, welche die Bestimmung aller einzelnen Bestandtheile ermöglichen.

In den meisten Fällen begnügt man sich mit der specifischen Gewichts- und Siedepunktsbestimmung, und sucht im Uebrigen empirisch festzustellen, ob das fragliche Oel zu dem bestimmten Zweck tauglich ist oder nicht.

Da die Siedepunktsbestimmung wohl das wichtigste Mittel ist, um beispielsweise in einem Gemisch von Anilin und Toluidin die beiden Componenten annähernd zu bestimmen, so wollen wir die Art und Weise ihrer Ausführung etwas näher besprechen. Es genügt hier durchaus nicht, die Temperaturgrenzen festzustellen, innerhalb welcher das fragliche Product überdestillirt, es müssen vielmehr die Quantitäten ermittelt werden, die bei einer gewissen Temperatur übergehen.

Am zweckmässigsten bedient man sich der bekannten Fractionirkolben, welche mit einem passenden Kühler versehen auf ein Sandbad gesetzt werden. Als Vorlage dienen graduirte Cylinder, welche in Cubikcentimeter getheilt sind. In den Hals taucht ein Thermometer derart, dass die Kugel sich etwa ein Centimeter unterhalb des seitlich angesetzten Ausflussrohrs befindet. Man wendet 100–200 ccm des Oels an und fängt bei langsamer Destillation die von Grad zu Grad übergehende Menge in einem besonderen Cylinder auf. Die zuerst übergehenden Tropfen werden dabei unberücksichtigt gelassen, da das Thermometer nicht sogleich die Tempe-

ratur des Dampfes annimmt. Dabei ist gleichzeitig auf einen Wassergehalt Rücksicht zu nehmen, welcher mit den ersten Partien überdestillirt. Es existiren gegenwärtig besondere Anilinthermometer im Handel, deren Scala erst bei 150° anfängt und in $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{10}$ Grade getheilt ist.

Man würde einen grossen Fehler begehen, wenn man aus den übergehenden Mengen einer Fraction direct auf den Procentgehalt an einer bei derselben Temperatur siedenden Substanz schliessen wollte. Die ganze Bestimmung hat vielmehr nur einen relativen Werth. Will man z. B. den Gehalt eines Gemisches von Anilin und Toluidin annähernd bestimmen, so würde man zweckmässig folgendermaassen verfahren müssen. Man bereitet sich verschiedene Gemische beider Basen von bekanntem Gehalt, destillirt diese für sich und beobachtet, welches derselben der zu untersuchenden Substanz in der Quantität der einzelnen Fractionen am nächsten kommt. Dabei ist möglichst in demselben Gefäss, mit demselben Thermometer und unter demselben Barometerstand zu arbeiten. Auch ist es nöthig, stets möglichst dieselbe Geschwindigkeit im Destilliren einzuhalten. (Man destillirt meist 100 ccm in einer halben Stunde über.) Bei einiger Uebung wird man bald dasjenige Basengemisch herausfinden, dessen Zusammensetzung mit der des zu untersuchenden Oels annähernd übereinstimmt. Bei gewissen, stets wiederkehrenden Untersuchungen wählt man ein Anilinöl, welches den gestellten Anforderungen entspricht, als Typ, und betrachtet diejenigen Producte als brauchbar, welche unter naheliegenden Verhältnissen destilliren.

Ausser den Siedepunktsbestimmungen sind noch die Bestimmungen des specifischen Gewichtes üblich, doch ist der Werth derselben noch mehr relativ als der der ersteren. Im Allgemeinen steht das specifische Gewicht im umgekehrten Verhältniss zum Siedepunkt.

Eine Verunreinigung von Anilinölen mit Nitrobenzol und Kohlenwasserstoffen, welche zuweilen vorkommt, lässt sich am leichtesten an der unvollkommenen Löslichkeit derselben in verdünnter Salzsäure erkennen, mit noch grösserer Schärfe, wenn man die saure Lösung mit Aether ausschüttelt und diesen verdunstet.

Blauanilin.

Für die Umwandlung des Rosanilins in Anilinblau (Triphenylosanilin) wird ein möglichst reines Anilin angewandt, da die höheren Homologen desselben meist trübe, röthliche Töne erzeugen. Die Fabrikation dieses Productes ist gegenwärtig denn auch derart vervollkommenet, dass das zur Zeit in den Handel kommende Blauanilin als fast chemisch reines Anilin zu betrachten ist.

Das spec. Gewicht des Blauöls schwankt zwischen 1,0265 und 1,0267 bei 15° C. Es sollen von einem guten Blauöl 97—98 Proc. innerhalb

1—1½ Thermometergraden übergehen. Die Siedetemperatur richtet sich nach dem Barometerstand und liegt zwischen 181—183° C. 10 ccm des Oels sollen mit 50 ccm Wasser und 40 ccm Salzsäure eine völlig klare Lösung geben. Einige geringwerthigere Blauölmuster zeigten folgende Siedepunkte und spezifische Gewichtsverhältnisse.

Spec. Gew. bei 15°	1.	2.	3.	4.	5.
	1,0260	1,0252	1,0256	1,0260	1,0260
Es gingen über					
Volumprocente bis 180°	1	2	2	3	1
- 181°	2	4	4	4	4
- 182°	93	83	89	88	92
- 183°	2	7	2	2	2
- 184°	—	2	—	—	—
Summa	98	98	97	97	99

Mit Arsensäure oder Quecksilberchlorid erhitzt, dürfen aus dem Blauanilin neben schwarzvioletten, in Wasser unlöslichen Farbstoffen nur ganz geringe Spuren von Rosanilin entstehen.

Das Blauanilin wird durch Reduction von möglichst reinem Nitrobenzol dargestellt. Die Hauptschwierigkeit bei seiner Fabrikation besteht in der Herstellung eines sehr reinen Benzols.

Rothanilin.

Die Fabrikation des Rosanilins (Fuchsin) beruht bekanntlich auf der Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidin mit Arsensäure oder Nitrobenzol. Das unter dem Namen „Anilin für Roth“ in den Handel kommende Anilinöl enthält nahezu auf 1 Theil Anilin 2 Theile Toluidin, und zwar meistens gleichviel von den beiden Isomeren Ortho und Para.

Ueber die vortheilhafteste Zusammensetzung eines Rothöls sind die Meinungen noch getheilt, doch haben die Untersuchungen von Fischer dargethan, dass ein Gemenge von Anilin und Orthotoluidin kein Rosanilin erzeugt, wohl aber ein Gemenge von Paratoluidin mit Anilin, und dass schliesslich das Orthotoluidin an der Reaction nur Theil nimmt, wenn gleichzeitig Paratoluidin zugegen ist. Demnach würde ein Gemenge von gleichen Molekülen Orthotoluidin, Paratoluidin und Anilin das günstigste Verhältniss sein. Wirklich kommt die Zusammensetzung der meisten Rothöle diesem Verhältniss sehr nahe.

Das zur Verwendung kommende Rothöl soll ein spec. Gew. von 1,006—1,009 bei 15° besitzen. Man verlangt ferner, dass es zwischen 182° und 198° ziemlich vollständig überdestillirt, also frei von Xylidin und höher siedenden Basen sei. Es soll sich ferner in verdünnter Salzsäure fast klar lösen.

Einige den Anforderungen für den Arsensäureprocess entsprechenden Rothöle zeigten folgende Destillations- und Dichtigkeitsverhältnisse.

Spec. Gew. bei 15°	I. 1,009	II. 1,008
Es destillirten Volumprocente		
bis 189°	27	19
- 191°	39	38
- 193°	17	22
- 195°	7	6
- 197°	5	6
- 199°	2	3
Summa	97	97

Durch Bestimmung der Siedetemperatur lässt sich zwar das Verhältniss von Anilin und Toluidin im Rothöl annähernd bestimmen, nicht aber das Verhältniss der beiden isomeren Toluidine zu einander. Für die Bestimmung der letzteren sind verschiedene Methoden vorgeschlagen, doch haben dieselben stets nur einen relativen Werth.

Das Paratoluidin kann man nach dem von Merz und Weith angegebenen Verfahren in Form seiner schwerlöslichen Acetylverbindung abscheiden und wägen. Man kocht zu diesem Zweck etwa 10 bis 15 g des Oels mit der vierfachen Menge Eisessig 12 Stunden lang im Rückflusskühler und giesst dann die Masse in die achtzigfache Wassermenge des angewandten Oeles ein. Dabei scheidet sich das Acetylderivat des Paratoluidins aus und kann nach längerem Stehen abfiltrirt, getrocknet und gewogen werden.

Diese Methode ist keineswegs genau und nur dann verwendbar, wenn man vergleichende Versuche mit bekannten Gemischen anstellt. Eine wirklich brauchbare Methode zur Bestimmung von Anilin, Ortho- und Paratoluidin neben einander fehlt bis jetzt noch vollständig, und alle in dieser Richtung gemachten Vorschläge haben sich als praktisch unausführbar erwiesen.

Fuchsinechappés.

Die von der Fuchsinschmelze abdestillirenden Anilinöle bestehen meist aus Anilin und Orthotoluidin, während das Paratoluidin fast vollständig für den Fuchsinbildungsprocess verbraucht wird. Dieselben dienen hauptsächlich zur Darstellung des Safranins.

Die meisten Fuchsinechappés verhalten sich wie ein Gemisch von 40 Proc. Anilin und 60 Proc. Orthotoluidin. Es enthält stets eine erhebliche Menge nicht basischer Producte und giebt dann mit verdünnter Salzsäure eine starke Trübung.

Technische Toluidine.

Das in den Handel kommende Paratoluidin kann leicht nach dem äusseren Ansehen, sowie nach dem Schmelzpunkt beurtheilt werden. Da

dasselbe ein Hydrat bildet und die Fabrikanten mit Vorliebe das darin enthaltene Wasser mitverkaufen, so ist auf diesen Umstand besonders Rücksicht zu nehmen.

Das Orthotoluidin kommt jetzt ebenfalls in grosser Reinheit in den Handel. Da Ortho- und Paratoluidin sich nicht im Siedepunkt, wohl aber im specifischen Gewicht bedeutend von einander unterscheiden, so ist auf letzteres besonders Rücksicht zu nehmen.

Die nachstehende, von Lunge ausgearbeitete Tabelle giebt das specifische Gewicht von Gemengen beider Basen an und genügt zur quantitativen Untersuchung derselben, vorausgesetzt, dass sie völlig frei von Anilin und Xylidin sind. Ein solches Toluidingemisch muss völlig zwischen 195 und 198° überdestilliren und die Hauptmenge innerhalb zweier Grade übergehen.

Tabelle über den Gehalt eines Gemisches von Ortho- und Paratoluidin nach dem spec. Gewichte nach Lunge¹⁾.

a) bei 15° C., bezogen auf Wasser von 15° C.

Spec. Gew.	Ortho- toluidin Proc.	Spec. Gew.	Ortho- toluidin Proc.	Spec. Gew.	Ortho- toluidin. Proc.
1,0037	100	1,0016	82 $\frac{1}{2}$	0,9995	65 $\frac{1}{2}$
1,0036	99	1,0015	82	0,9994	65
1,0035	98	1,0014	81	0,9993	64
1,0034	97	1,0013	80	0,9992	63
1,0033	96	1,0012	79 $\frac{1}{2}$	0,9991	62
1,0032	95	1,0011	78 $\frac{1}{2}$	0,9990	61 $\frac{1}{2}$
1,0031	94	1,0010	77 $\frac{1}{2}$	0,9989	61
1,0030	93 $\frac{1}{2}$	1,0009	77	0,9988	60
1,0029	92 $\frac{1}{2}$	1,0008	76	0,9987	59
1,0028	91 $\frac{1}{2}$	1,0007	75	0,9986	58 $\frac{1}{2}$
1,0027	91	1,0006	74	0,9985	58
1,0026	90	1,0005	73	0,9984	57 $\frac{1}{2}$
1,0025	89 $\frac{1}{2}$	1,0004	72 $\frac{1}{2}$	0,9983	56 $\frac{1}{2}$
1,0024	88 $\frac{1}{2}$	1,0003	72	0,9982	56
1,0023	88	1,0002	71	0,9981	55
1,0022	87	1,0001	70	0,9980	54 $\frac{1}{2}$
1,0021	86 $\frac{1}{2}$	1,0000	69	0,9979	54
1,0020	86	0,9999	68 $\frac{1}{2}$	0,9978	53
1,0019	85	0,9998	68	0,9977	52 $\frac{1}{2}$
1,0018	84 $\frac{1}{2}$	0,9997	67	0,9976	51 $\frac{1}{2}$
1,0017	83 $\frac{1}{2}$	0,9996	66 $\frac{1}{2}$	0,9975	51
				0,9974	50

b) bei 20° C., bezogen auf Wasser von 15° C.

0,9939	50	0,9934	46 $\frac{1}{2}$	0,9929	43
0,9938	49 $\frac{1}{2}$	0,9933	46	0,9928	42
0,9937	48 $\frac{1}{2}$	0,9932	45	0,9927	41
0,9936	48	0,9931	44 $\frac{1}{2}$	0,9926	40
0,9935	47 $\frac{1}{2}$	0,9930	44		

¹⁾ Chem. Ind. 1885, 8, 74.

Versetzt man eine Lösung von Orthotoluidin in verdünnter Salzsäure mit Kaliumbichromat und bringt einen Tropfen des Gemisches auf Filtrirpapier, so verräth sich ein Gehalt von Paratoluidin durch einen den Fleck umgebenden rothvioletten Rand.

Rosenstiehl hat zur Bestimmung des Paratoluidins neben Orthotoluidin ein Verfahren vorgeschlagen, welches auf der verschiedenen Löslichkeit der Oxalate in Aether beruht. Man stellt sich zur Ausführung dieser Bestimmungsmethode zuerst völlig alkoholfreien Aether dar, indem man denselben wiederholt mit Wasser wäscht, darauf über Chlorcalcium trocknet und schliesslich über Natrium destillirt. Man löst im Liter Aether etwa 3 g krystallisirte Oxalsäure. Alsdann wägt man 0,2—0,4 g reines Paratoluidin genau ab, löst es in einem Kolben in 80—100 ccm des Aethers und lässt jetzt von der ätherischen Oxalsäurelösung aus einer Bürette so lange hinzufliessen, als dadurch noch ein Niederschlag bewirkt wird. Das richtige Treffen dieses Punktes erfordert einige Uebung, namentlich da der Niederschlag zuletzt erst nach einigem Stehen und Schütteln erscheint, und sich dann fest an die Wände des Gefässes setzt. Man muss zuletzt eine kleine Probe in ein Reagensglas abfiltriren und versuchen, ob ein Tropfen Oxalsäurelösung nach einigem Schütteln und Reiben an den Wänden noch eine Trübung bewirkt. Hat man diesen Punkt gefunden, so lässt sich daraus leicht der Titer für die Oxalsäurelösung berechnen. Man verfährt alsdann mit der zu untersuchenden Substanz genau wie vorhin mit dem Paratoluidin, und berechnet aus der verbrauchten Menge der Oxalsäurelösung den Gehalt an dieser Base.

Lorenz modificirt das Verfahren derart, dass er die mit einem geringen Oxalsäureüberschuss gefällte Lösung abfiltrirt, mit Aether auswäscht, den Niederschlag in $\frac{1}{10}$ Natronlauge löst und mit $\frac{1}{10}$ Normal-säure zurücktitirt. Da die an Toluidin gebundene Oxalsäure auf Lackmus wie freie wirkt, so lässt sich der Gehalt des Niederschlages an derselben mit genügender Schärfe bestimmen. Aus der Formel des Toluidinoxalats: $(C_7H_9N)_2C_2H_2O_4$ lässt sich alsdann leicht der Gehalt an Paratoluidin berechnen.

Die Rosenstiehl'sche Methode liefert leidlich gute Resultate, vorausgesetzt, dass absolut alkoholfreier Aether angewandt wird, wie man ihn nur durch wochenlanges Stehen über Natrium erhält. Enthält der Aether Spuren von Alkohol, so erzeugt die Oxalsäurelösung in einem Gemisch, welches weniger als 5 Proc. Paratoluidin enthält, gar keinen Niederschlag.

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Paratoluidin im Orthotoluidin schlägt Häussermann die folgende Methode vor (Chem. Industrie 1887, 10, 55):

Zu einer in einer Porzellanschale auf 70—75° erhitzten Lösung von 88 g krystallisirter Oxalsäure in 750 ccm Wasser und 43 ccm Salzsäure

(22° Bé.) giebt man 10 g des Toluidins, erwärmt unter Umrühren, bis etwa ausgeschiedenes Oxalat völlig gelöst ist und lässt dann unter zeitweiligem Bewegen der Flüssigkeit langsam abkühlen, bis eine eben sichtbare Ausscheidung von Oxalat an der Oberfläche bemerkbar wird, was bei 30—35° eintritt. Sobald eine geringe Menge auskrystallisirt ist und eine Pause in der Krystallisation eintritt (z. B. nach Abscheidung von 0,5 g), wird rasch durch leicht durchlässiges Leinengewebe filtrirt, mit einigen Tropfen Wasser nachgewaschen und schwach abgepresst. Hat diese erste Krystallisation ein weisses, mattes und glanzloses Ansehen, so filtrirt man nach kurzem Stehenlassen abermals, um eine der ersten annähernd gleiche Menge des jetzt Ausgeschiedenen zu erhalten. Das Sammeln der einzelnen Ausscheidungen wird fortgesetzt, bis keine Schuppen, sondern nur durchaus krystallinische Salzmassen mit stark glänzenden Flächen erhalten werden, die aus reinem o-Oxalat bestehen und sehr scharf von den ersten parahaltigen Krystallisationen unterschieden werden können. Ist dieser Punkt erreicht, so ist die Flüssigkeit völlig parafrei.

Die einzelnen Krystallfractionen werden der Reihe nach mit einer Lösung von Natriumcarbonat destillirt und die mit den Wasserdämpfen übergehende Base zunächst qualitativ geprüft, indem man sie mittelst Eis abkühlt. Wird die Probe beim blossen Umrühren fest, so sammelt man die Masse auf einem tarirten Filter, presst leicht ab, trocknet über Natronhydrat und wägt als Paratoluidin. Wird die Masse erst durch Berührung mit einem reinen Paratoluidinkrystall fest, so wird nur die Hälfte des Gewichtes derselben als Paratoluidin in Anrechnung gebracht. Bleibt bereits die erste Krystallfraction unter diesen Bedingungen flüssig, so kann man das untersuchte Toluidin für technische Zwecke als parafrei ansehen. Bei guter Handelswaare braucht man in der Regel nur 2 Fractionen zu 0,3—0,5 g zu sammeln und zu destilliren, wobei die zweite schon ein flüssig bleibendes Oel liefert.

Die angegebenen Zahlenverhältnisse eignen sich nur für Producte, welche nicht über 8—10 Proc. der Paraverbindung enthalten. Sollen, was weniger zu empfehlen ist, höherprocentige so untersucht werden, so ist vorher mit reinem o-Toluidin zu verdünnen, während man umgekehrt bei Untersuchung eines nur Spuren des Parakörpers enthaltenden Productes zunächst aus einer grösseren Quantität die Hauptmenge des o-Toluidins als in Alkohol schwer lösliches Pikrat ausscheidet, um dann den in Alkohol in der Kälte löslichen Theil, nach Wiederabscheidung des Basengemenges, nach obigem Verfahren zu behandeln.

12. Xylidin.

Das Xylidin findet gegenwärtig zur Darstellung von Azofarbstoffen eine grossartige Verwendung. Wie schon oben bemerkt, ist das Handels-

product ein Gemenge, welches vorwiegend unsymmetrisches Metaxyloidin neben kleineren Mengen Paraxyloidin enthält. Da sich erstere Base hauptsächlich zur Darstellung der Azofarbstoffe eignet, wird häufig eine Abscheidung derselben in Form des schwerlöslichen Chlorhydrats bewirkt, doch ist auf diesem Wege eine völlige Trennung von der Parabase nicht möglich.

Das Xylidin des Handels siedet meistens zwischen 210 und 220° und besitzt ein spezifisches Gewicht von 0,9815 und 0,9840. Seine Lösung in verdünnter Salzsäure soll möglichst klar sein. In den meisten Fällen muss die Beschaffenheit der erhaltenen Azofarbstoffe über seine Brauchbarkeit entscheiden.

13. Pseudocumidin.

Dieses unsymmetrische Amidotrimethylbenzol findet gegenwärtig zur Darstellung rother Azofarbstoffe Verwendung, und wird durch Erhitzen des unsymmetrischen Metaxyloidins mit Methylalkohol und Salzsäure auf höhere Temperatur (280—290°) dargestellt. Die krystallinische Base zeigt im reinen Zustande einen Schmelzpunkt von 63° und einen Siedepunkt von 235—236°. Das Nitrat ist schwerlöslich.

14. Methylanilin.

Die Methylierungsproducte des Anilins werden in grossem Maassstabe zur Darstellung violetter und grüner Farbstoffe angewendet. Vor Allem ist es das Dimethylanilin, dessen Darstellung und Untersuchung von der grössten Wichtigkeit für die Farbenindustrie ist, während dem Monomethylanilin eine untergeordnete Bedeutung zukommt.

a) Monomethylanilin [$C_6H_5NH \cdot CH_3$]. Bildet im reinen Zustande eine ölige Flüssigkeit von 0,976 spezifischem Gewicht bei 15° und einem Siedepunkt von 190—191°. Es ist eine schwache Base und bildet mit Säuren leichtlösliche, schwierig krystallisirbare Salze. Mit Essigsäureanhydrid zusammengebracht, erhitzt es sich stark und bildet ein bei 100° schmelzendes Acetylderivat. Eine Lösung von Monomethylanilin in einem Ueberschuss verdünnter Salzsäure scheidet auf Zusatz von Natrium- oder Kaliumnitrit das Methylphenylnitrosamin in Form eines grüngelben, in Säuren unlöslichen Oels ab, aus dem sich durch Reductionsmittel wieder Methylanilin regeneriren lässt.

Das Monomethylanilin wird nur selten zur Darstellung violetter Farbstoffe verwandt, sein Nachweis ist jedoch von grosser Bedeutung, weil es häufig als unliebsame Verunreinigung im technischen Dimethylanilin vorkommt. Es wird im Grossen durch Erhitzen gleicher Moleküle von salzsauerm Anilin und Methylalkohol auf 200° dargestellt. Das so erhaltene Rohproduct enthält meistens Anilin und Dimethylanilin, von denen sich

das erstere durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure als Anilinsulfat abscheiden lässt, während das zweite meist vernachlässigt wird.

b) Dimethylanilin [$C_6H_5N(CH_3)_2$]. Bildet im reinen Zustande eine ölige, bei 192° siedende Flüssigkeit von charakteristischem unangenehmen Geruch und einem specifischen Gewicht von 0,9553 bei 15° . In der Kälte erstarrt es zu einer bei $+0,5^\circ$ schmelzenden Krystallmasse. Es ist eine schwache Base, deren Salze schwierig krystallisiren. Essigsäureanhydrid mischt sich damit ohne Temperaturerhöhung und Einwirkung.

Das Dimethylanilin dient gegenwärtig zur Darstellung des Methylvioletts, sowie des Bittermandelolgrüns und gehört desshalb zu den wichtigsten in der Farbenindustrie zur Verwendung kommenden Materialien.

Kupfersalze und chloresaures Kali erzeugen in der schwach-sauren Lösung desselben einen violetten Farbstoff (Methylviolett). Natriumnitrit färbt die salzsaure Lösung gelb, ohne sie zu trüben, bei genügender Concentration scheiden sich gelbgrüne Krystalle von salzsaurem Nitrosodimethylanilin ab. Wird letzterer Körper unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff reducirt und bei Gegenwart eines Ueberschusses des letzteren Eisenchlorid hinzugefügt, so entsteht ein schön blauer Farbstoff (Methylenblau).

Für die Untersuchung des Dimethylanilins ist die Siedepunktsbestimmung allein nicht ausreichend, da dasselbe vom Monomethylanilin in dieser Hinsicht wenig verschieden ist, doch ist diese immerhin mitzubeachten.

Verschiedene technische Dimethylaniline zeigten folgendes Verhalten in Siedetemperatur und specifischem Gewicht:

	1	2
Spec. Gew. bei 15°	0,9690	0,9618
Es gingen über Volum- procente bei $190-191^\circ$	10	13
— 192°	78	76
— 193°	6	5
— 194°	1	1
— 195°	1	—
Summa	96	95

Als Verunreinigungen des Dimethylanilins sind besonders zu beachten: Anilin, Monomethylanilin und Monomethyltoluidin (letzteres durch moleculare Umlagerung bei zu hoher Temperatur entstanden), ferner höhere Condensationsproducte, welche von Verunreinigungen des angewandten Holzgeistes herrühren. Letztere sind durch ein Steigen der Siedetemperatur wahrzunehmen.

Anilin lässt sich durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als krystallinisches Sulfat abscheiden.

Monomethylanilin ist wohl eine stete Verunreinigung des Productes, deren Menge von $\frac{1}{2}$ bis zu 5 Proc. und darüber schwankt.

Für die quantitative Bestimmung dieser Base, welche von grosser Wichtigkeit ist, haben Boasson und Nölting eine sehr brauchbare Methode angegeben. Dieselbe beruht auf dem schon oben erwähnten verschiedenen Verhalten der secundären und tertiären Basen gegen salpetrige Säure. Während die ersteren in Aether lösliche nichtbasische Nitrosamine bilden, tritt bei den letzteren die Nitroso-Gruppe in den Benzolkern ein. Die entstandenen Nitrosokörper besitzen Basencharakter und bilden in Aether unlösliche Salze, lassen sich daher leicht von den entstandenen Nitrosaminen trennen.

Man kann dieses Verhalten zur quantitativen Bestimmung beider Basen neben einander benutzen, gegenwärtig ist jedoch zu diesem Zweck in der Praxis ein Verfahren üblich, welches weit einfacher und schneller zum Ziele führt. Es beruht auf der Thatsache, dass Monomethylanilin und Essigsäureanhydrid auf einander unter Wärmeentwicklung reagiren und dass die entstehende Temperaturerhöhung ein annäherndes Maass für vorhandene Quantität dieser Base liefert.

Man mischt zu diesem Zweck je 5 ccm des zu untersuchenden Dimethylanilins und Essigsäureanhydrids, nachdem dieselben zuvor auf die Lufttemperatur gebracht wurden. Für jeden Grad der entstehenden Temperaturerhöhung kann etwa $\frac{1}{2}$ Proc. Monomethylanilin gerechnet werden. Bemerkenswerth ist, dass völlig reines Dimethylanilin beim Mischen mit Essigsäureanhydrid eine Temperaturerniedrigung von ca. $\frac{1}{2}^{\circ}$ zeigt, welche bei obiger Rechnung zu berücksichtigen ist.

Reverdin und de la Harpe empfehlen zur quantitativen Untersuchung eines Gemisches von Anilin mit Mono- und Dimethylanilin die folgende Methode (Chemikerzeitung 1889 No. 26):

Bestimmung des Anilins. Man löst 7—8 g des zu untersuchenden Gemisches in 28—30 ccm Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm. Andererseits bereitet man eine titrirte Lösung von Salz R, welche davon in 1 l eine mit ungefähr 10 g Naphtol äquivalente Menge enthält.

Man nimmt 10 ccm der Lösung der Basen, verdünnt mit etwas Wasser und Eis, fügt zur Diazotirung so viel Natriumnitrit hinzu, als wenn man nur Anilin allein hätte und giesst nach und nach das Reactionsproduct in eine abgemessene, mit einem Ueberschusse von Natriumcarbonat versetzte Menge R-Salzlösung. Der gebildete Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt, filtrirt und das Filtrat durch Hinzufügen von Diazobenzol resp. R-Salz auf einen Ueberschuss des einen oder anderen dieser Körper geprüft. Durch wiederholte Versuche stellt man das Volumen R-Salzlösung fest, welches nöthig ist, das aus den 10 ccm Basengemischlösung entstandene Diazobenzol zu binden.

Bestimmung des Monomethylanilins. Man wiegt in einem Kölbchen, das mit einem Rückflusskühler verbunden und auf dem Wasserbade erhitzt werden kann, 1—2 g des zu analysirenden Gemisches und fügt so rasch wie möglich eine bekannte, etwa dem doppelten Gewichte des Gemisches entsprechende Menge Essigsäureanhydrid hinzu (zur grösseren Leichtigkeit hat man das Essigsäureanhydrid in einem Tropffläschchen, das man vor und nach dem Hinzugeben des Anhydrids wiegt, so dass man genau das angewandte Gewicht kennt). Man verbindet das Kölbche mit dem Kühler und überlässt das Gemisch der Einwirkung während etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur. Hierauf fügt man ungefähr 50 ccm Wasser hinzu und erhitzt dann $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade, damit sich der Ueberschuss des Essigsäureanhydrids vollständig zersetze. Man kühlt ab, bringt die Flüssigkeit auf ein bekanntes Volumen und titrirt die darin enthaltene Essigsäure mit einer titrirten Natronlösung. Es wurde Phenolphthaleïn als Indicator angewandt. Durch Rechnung findet man dann die Menge Monomethylanilin, welche der verbrauchten Menge Essigsäureanhydrid entspricht, nachdem man natürlich die von dem in dem Gemische enthaltenen Anilin zur Acetylirung verbrauchte Menge abgezogen hat.

Die Methode ist im Princip richtig, und die von den Autoren angeführten Beleganalysen sind gutstimmend. Bei der Reinheit, welche gegenwärtig von dem käuflichen Dimethylanilin beansprucht wird, dürfte man aber selten in die Lage kommen, eine genaue quantitative Analyse zu machen, da die oben mitgetheilte thermochemische Methode genügend darüber Auskunft giebt, ob ein Dimethylanilin brauchbar ist oder verworfen werden muss.

15. Aethylanilin.

Wird salzsaures Anilin mit Aethylalkohol erhitzt, so entsteht der Hauptmenge nach Monoäthylanilin. Erst durch nochmalige Behandlung dieser Base mit Chlor- oder Bromäthyl wird Diäthylanilin erhalten.

a) Monoäthylanilin $C_6H_5NH C_2H_5$ bildet eine farblose, bei 204° siedende Flüssigkeit von 0,954 spec. Gew. bei 18° . Durch salpetrige Säure wird es in ein ölartiges Nitrosamin, durch Essigsäureanhydrid in ein Acetylderivat übergeführt.

b) Diäthylanilin $C_6H_5N(C_2H_5)_2$. Farblose, bei $213,5^\circ$ siedende Flüssigkeit von 0,939 spec. Gew. bei 18° .

Für seine Untersuchung sind einerseits Siedepunkt und spec. Gew., andererseits das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid massgebend. Auch hier lässt sich ein Gehalt an Monoäthylanilin durch die beim Mischen mit Essigsäureanhydrid eintretende Temperaturerhöhung nachweisen. Das Diäthylanilin dient zur Darstellung des unter dem Namen „Brillantgrün“ bekannten Farbstoffes.

16. Diphenylamin $[(C_6H_5)_2NH]$.

Das Diphenylamin bildet in reinem Zustande farblose, blumenartig riechende Blätter vom Schmelzpunkt 54° und Siedepunkt 310° . Es ist eine sehr schwache Base, deren Salze schon durch Wasser zersetzt werden. Es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt, giebt es ein bei 103° schmelzendes Acetyl-derivat. Salpetrige Säure führt es in ein Nitrosamin über. Rauchende Salpetersäure bewirkt unter heftiger Einwirkung die Bildung von Hexanitrodiphenylamin. Mit Oxalsäure oder Chlorkohlenstoff erhitzt, bildet es einen prachtvoll blauen Farbstoff (Diphenylaminblau). Salpetersäurehaltige Schwefelsäure färbt es ebenfalls prachtvoll blau.

In der Technik dient es einerseits zur Darstellung des Diphenylaminblaus, andererseits von orangegelben Azofarben, sowie des Hexanitrodiphenylamins.

Das Diphenylamin des Handels soll ziemlich farblos sein, keinen unangenehmen Geruch besitzen, annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich an der Luft nicht schnell bräunen. Es wird durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Anilin auf 230° unter Druck dargestellt.

17. Methyldiphenylamin $[(C_6H_5)_2N \cdot CH_3]$.

Bei 282° siedende dickliche Flüssigkeit von schwachem Basencharakter. Seine Salze werden sehr leicht durch Wasser zerlegt. Durch Salpeterschwefelsäure wird es violett gefärbt. Oxalsäure und Chlorkohlenstoff führen es ebenso wie das Diphenylamin in blaue Farbstoffe über. Das Methyldiphenylamin wird durch Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit Methylalkohol in geschlossenen Gefäßen auf $250-300^\circ$ dargestellt.

18. Naphtylamin $[C_{10}H_7 \cdot NH_2]$.

Von den beiden isomeren Naphtylaminen fand bis vor kurzer Zeit nur die α -Modification technische Verwendung, während die β -Modification ihrer schwierigen Darstellung wegen noch als chemische Rarität betrachtet wurde. Nunmehr ist es gelungen, auch das β -Naphtylamin technisch herzustellen und in die Farbenindustrie einzuführen.

I. α -Naphtylamin. Bildet im reinen Zustande farblose, bei 50° schmelzende Blättchen von sehr unangenehmem Geruch. Es sublimirt leicht und siedet bei 300° . In Wasser ist es schwierig, in Alkohol und Aether leicht löslich. An der Luft bräunt es sich, jedoch im reinen Zustande weniger als im unreinen. Als ziemlich starke Base verbindet es sich mit Säuren zu gut krystallisirbaren Salzen. Letztere sind weit schwieriger löslich als die den Basen der Benzolreihe zugehörigen. Mit Eisessig behandelt, giebt es ein bei 159° schmelzendes Acetylderivat.

Betreffs der Reinheit des technischen Naphtylamins sind in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte gemacht worden. Dasselbe bildet fast farblose, höchstens an der Oberfläche bräunlich gefärbte Kuchen.

Es soll annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich in warmer, verdünnter Salzsäure ohne Hinterlassung öligter Schmierer ziemlich klar lösen.

Eine Lösung von salzsaurem α -Naphtylamin giebt mit Eisenchlorid und andern Oxydationsmitteln einen violetten Niederschlag.

Salpetrige Säure und deren Salze bewirken in nicht zu saurer Lösung einen braunrothen Niederschlag von Amidoazonaphtalin. Ist die Lösung sehr sauer, so bildet sich nur farbloses Diazonaphtalin.

Das α -Naphtylamin wird aus dem Naphtalin in analoger Weise gewonnen, wie das Anilin aus dem Benzol.

Durch Behandlung des Naphtalins mit Salpeterschwefelsäure entsteht α -Nitronaphtalin, welches durch Reduction mit Eisen und Salzsäure in Naphtylamin übergeführt wird.

II. β -Naphtylamin unterscheidet sich von dem Vorherigen durch den weit höheren Schmelzpunkt sowie durch das Fehlen des unangenehmen Geruches. Es bildet im reinen Zustande bei 112° schmelzende, farb- und geruchlose Blättchen, welche leicht sublimiren, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Es bräunt sich an der Luft nicht. Mit Essigsäure giebt es ein bei 132° schmelzendes Acetylderivat. Seine Salze sind gut krystallisirbar, ebenfalls schwer löslich. In ihrer Lösung erzeugen Oxydationsmittel keine charakteristische Farbenreaction. Salpetrige Säure giebt darin einen ziegelrothen Niederschlag von β -Amidoazonaphtalin, in sehr sauren Lösungen entsteht gleichfalls nur die Diazoverbindung.

Das technisch dargestellte Product bildet gewöhnlich harte, zusammengeschmolzene Massen. Es soll nicht nach α -Naphtylamin riechen, annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich möglichst vollständig in verdünnter Salzsäure lösen. Als Verunreinigungen kommen Naphtol und Dinaphtylamin vor, welche sich beide durch die Unlöslichkeit in verdünnter Salzsäure verrathen. Das β -Naphtylamin wird hie und da zur Darstellung rother Azofarbstoffe angewendet.

Das β -Naphtylamin, welches früher nur auf grossen Umwegen aus dem Bromnitro-acetnaphtalid zu erhalten war, wird jetzt technisch durch Erhitzen von β -Naphtol mit Ammoniak, oder von Naphtolnatrium mit Salmiak auf über 200° dargestellt.

19. Naphtylphenylamin [$C_{10}H_7NH C_6H_5$].

Die α -Verbindung, welche durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit α -Naphtylamin entsteht, finden gegenwärtig zur Darstellung des Victoria-blau Verwendung.

Die reine Verbindung schmilzt bei 62° und siedet bei 335° unter einem Druck von 226 mm. Sie ist eine sehr schwache Base.

Das Handelsproduct bildet meist schwach bräunlich gefärbte Kuchen. Ueber seine Brauchbarkeit entscheidet der Schmelzpunkt und das äussere Ansehen.

20. Phenylendiamin $[C_6H_4(NH_2)_2]$.

I. Metaphenylendiamin.

Diese Base schmilzt bei 63° , siedet bei 287 und ist in Wasser leicht löslich. Das m-Phenylendiamin wird durch Reduction des Dinitrobenzols dargestellt, kommt aber meistens direct in Lösung zur Verwendung. Hie und da kommt das zweisäurige Chlorhydrat in den Handel, lässt aber meistens mit Bezug auf Reinheit viel zu wünschen übrig. Dasselbe soll nicht zu dunkel gefärbt und seine wässrige Lösung möglichst klar sein. Metaphenylendiamin findet zur Darstellung des „Bismarkbraun“ und des „Chrysoïdin“ Verwendung.

Das zu demselben Zweck benutzte m-Toluyldiamin (aus Binitro-toluol dargestellt) wird ebenfalls meistens als wässrige Lösung direct weiter verarbeitet.

II. Paraphenylendiamin.

Schmelzpunkt 147° , Siedepunkt 267° , wird durch Reduction des Paranitranilins, sowie des Amidoazobenzols dargestellt. Das Paraphenylendiamin findet gegenwärtig zur Darstellung wasserlöslicher Induline Verwendung und kommt als freie Base in den Handel. Es bildet meistens dunkelbraune bis schwarze Krystallkuchen. Wenn das Product auch oberflächlich stets gefärbt ist, so kann man doch verlangen, dass die Stücke auf frischem Bruch eine möglichst helle Färbung zeigen, sich vollständig in heisser verdünnter Salzsäure lösen und der Körper annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeige.

21. Benzidin $[C_{12}H_8(NH_2)_2]$ und o-Tolidin $[C_{14}H_{12}(NH_2)_2]$.

Diese Paradiamidoderivate des Diphenyls und o-Dityls finden gegenwärtig zur Darstellung baumwollfärbender Azofarbstoffe eine ausgedehnte Verwendung.

Das Benzidin bildet im freien Zustande farblose, bei 122° schmelzende Blättchen, das Tolidin schmilzt bei 128° .

Beide bilden schwer lösliche schwefelsaure Salze, welche meistens in Form einer Paste das Handelsproduct darstellen. Für die quantitative Bestimmung des Reingehalts dieser Producte ist die Titration mit Natriumnitritlösung maassgebend (siehe den Artikel: Natriumnitrit).

Die Titration muss in ziemlich stark saurer Lösung vorgenommen, und nach dem Zusatz von Nitritlösung darf die Tüpfelprobe nicht zu

schnell vorgenommen werden, da die Umwandlung der festen Sulfate in den Diazokörper nicht besonders rasch vor sich geht. Ausserdem ist das Aussehen der Sulfate und der daraus abgeschiedenen Basen zu berücksichtigen.

Für die Beurtheilung der ebenfalls in den Handel kommenden Basen ist das Aussehen, der Schmelzpunkt, die vollständige Löslichkeit in verdünnter Salzsäure, sowie ein etwaiger Aschengehalt zu berücksichtigen.

Benzidin und Tolidin werden durch Reduction von Nitrobenzol beziehungsweise Orthonitrotoluol mit Zinkstaub und Alkalilauge, Lösen der entstandenen Hydrazoverbindung in Salzsäure und Fällen der Sulfate mit Schwefelsäure dargestellt.

22. Nitranilin ($C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH_2$).

Die Meta- und die Paraverbindung kommen gegenwärtig in den Handel und finden zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung.

I. m-Nitranilin entsteht durch partielle Reduction des Binitrobenzols. Gelbe, flache, bei 114° schmelzende Nadeln, siedet bei 285° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

II. p-Nitranilin. Gelbe Prismen mit violettem Flächenschimmer. Schmelzpunkt 147° . Das p-Nitranilin entsteht durch Nitriren des Acetanilids und Abspaltung der Acetylgruppe durch Säuren oder Alkalien.

Beim Eintragen von Anilinnitrat in kalte concentrirte Schwefelsäure entstehen ungefähr gleiche Mengen der Meta- und Paraverbindung.

Beide Nitraniline lösen sich ziemlich leicht in siedendem Wasser, schwierig in kaltem. In Säuren sind sie leicht löslich.

Der Reingehalt der Handelsproducte lässt sich leicht mittelst der Nitrittitrimmethode (siehe: Natriumnitrit) bestimmen, doch sind hierbei für jedes Molekül der Base mindestens 4 Aequivalente Salzsäure oder Schwefelsäure zuzusetzen.

23. Phenol (Carbolsäure) [$C_6H_5 \cdot HO$].

Ganz reines Phenol bildet eine farblose, bei 42° schmelzende Krystallmasse. Ganz geringe Verunreinigungen, z. B. eine Spur Wasser, drücken den Schmelzpunkt des Körpers bedeutend herunter. Das Phenol hat einen eigenthümlich scharfen Geruch, siedet bei $181,5^\circ$, hat ein spezifisches Gewicht von 1,066 und löst sich in etwa 15 Theilen Wasser. Phenol vermag ebenfalls Wasser aufzunehmen und verliert dadurch schliesslich die Eigenschaft zu krystallisiren. Wässrige Phenollösungen färben sich mit Eisenchlorid violett und geben mit Bromwasser einen gelblich-weissen Niederschlag von Tribromphenol. Durch Salpetersäure wird das Phenol je nach dem Grade der Concentration in Mono-, Di- oder Trinitrophenol übergeführt.

Mit Oxalsäure und Schwefelsäure erhitzt, bildet es einen rothen Farbstoff (Rosolsäure).

Das Phenol dient in der Farbentechnik zur Herstellung der Pikrinsäure, der Rosolsäure, der Anisol- und einiger anderen Azofarbstoffe.

In der Technik kommt gewöhnlich die sogenannte „weisse krystallisirte Carbolsäure“ zur Verwendung. Dieselbe schmilzt etwa gegen 30° und siedet zwischen 183 und 186° . (Siehe auch S. 8.)

24. Kressol (Kressylalkohol) $[C_7H_7 \cdot HO]$.

Es existiren drei isomere Kressole:

I. Orthokressol. Farblose, bei $31-31,5^{\circ}$ schmelzende Krystallmasse. Siedepunkt 185° . Bildet bei längerem Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure.

II. Metakressol. Farblose, bei 201° siedende Flüssigkeit. Geht in der Kalischmelze in Metaoxybenzoësäure über.

III. Parakressol. Farblose Prismen vom Schmelzpunkt 36° ; Siedepunkt 199° . In Wasser schwer löslich, giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Schmelzendes Kali verwandelt es in Paraoxybenzoësäure.

Das aus dem Steinkohlentheer gewonnene Kressol ist hauptsächlich ein Gemenge von Ortho- und Parakressol und enthält meistens noch höhere Homologen. Es findet in der Farbentechnik nur wenig Verwendung, da das früher daraus dargestellte Binitrokressol kaum noch in den Handel kommt.

Das Kressol ist ein wenig verwerthbares Nebenproduct bei der Darstellung des Phenols aus der rohen Carbolsäure und wird von diesem durch fractionirte Destillation getrennt.

25. Naphtol $[C_{10}H_7 \cdot HO]$.

Die bekannten Modificationen des Naphtols α und β finden beide eine ausgedehnte technische Verwendung. Namentlich ist das β -Naphtol durch die Entdeckung der Azofarbstoffe zu einem ausserordentlich wichtigen Material für die Farbenindustrie geworden.

I. α -Naphtol. Bildet farblose, bei 94° schmelzende Nadeln. In kaltem Wasser ist es wenig, in heissem etwas leichter, in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich. Sein Verhalten gegen Alkalien ist das eines Phenols. Kaustische Alkalien lösen es leicht und bilden damit krystallinische Phenolate, aus denen das Naphtol jedoch schon durch Kohlensäure oder Salmiak gefällt wird.

Das α -Naphtol lässt sich bei $278-280^{\circ}$ unter geringer Zersetzung destilliren. Das technische Product stellt geschmolzene krystallinische Massen dar. Sein Schmelzpunkt ist gewöhnlich etwas niedriger als oben angegeben.

Für seine Untersuchung gilt im Allgemeinen das unten beim β -Naphtol Gesagte, doch steht das gegenwärtig in den Handel kommende Product

dem letzteren an Reinheit gewöhnlich etwas nach. Namentlich ist dasselbe niemals frei von β -Naphthol.

Es dient augenblicklich nur noch selten zur Darstellung von Azofarbstoffen und findet hauptsächlich für die Herstellung des Binitronaphtols und dessen Sulfosäuren Verwendung.

II. β -Naphthol. Bildet im reinen Zustande farblose, bei 128° schmelzende Blättchen. Es siedet unter geringer Zersetzung bei 285 — 290° und sublimirt schon bei viel niedrigerer Temperatur. Es löst sich schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Aether. Gegen Alkalien verhält es sich dem α -Naphthol analog.

Das β -Naphthol ist gegenwärtig in grosser Reinheit im Handel. Das technische Product bildet meistens fast farblose, geschmolzene Massen von blättrig-krystallinischer Textur.

Vor Allem ist bei seiner Untersuchung auf den Schmelzpunkt, sowie auf das äussere Ansehen Rücksicht zu nehmen. Es soll möglichst farblos sein und sich an der Luft nicht bräunen. Ausserdem soll es sich bis auf einen sehr geringen Rückstand in verdünnter Alkalilauge zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit lösen.

Auch ist auf einen Wassergehalt Rücksicht zu nehmen, der sich am leichtesten durch beginnende Destillation einer grösseren Menge quantitativ feststellen lässt. Das β -Naphthol wird jetzt in grossartigem Maassstabe für die Herstellung rother und orangegelber Azofarbstoffe verwandt.

Beide Naphthole werden durch Schmelzen ihrer correspondirenden Naphthalinsulfosäuren mit Natronhydrat dargestellt. Letztere Sulfosäuren entstehen durch Behandlung des Naphthalins mit concentrirter Schwefelsäure, und zwar entsteht je nach der eingehaltenen Temperatur die eine oder andere derselben. So entsteht bei einer Temperatur von wenig über 100° fast nur die dem α -Naphthol entsprechende Säure. Diese geht bei einer Temperatur von 160 bis 200° ziemlich vollständig in die dem β -Naphthol entsprechende Monosulfosäure über.

Die beiden Naphthole bilden eine Reihe von Sulfosäuren, von denen einige zum Zwecke der Farbstofffabrikation dargestellt werden, aber wohl niemals in den Handel kommen.

Das α -Naphthol bildet hauptsächlich zwei Monosulfosäuren, welche bei seiner Behandlung mit Schwefelsäure neben einander entstehen. Die eine von Schäffer dargestellte ist für die Erzeugung von Azofarbstoffen wenig geeignet, weil die Nüance der letzteren meist bräunlich ist. Die zweite von Witt dargestellte geht bei der Behandlung mit Schwefelsäure leicht in die vorige über. Man erhält sie am leichtesten durch Kochen der α -Diazonaphthalinsulfosäure mit Wasser. Sie erzeugt mit Diazokörpern schön rothe Farbstoffe. Die α -Naphtholdisulfosäure ist wenig bekannt und combinirt sich nur schwierig mit Diazoverbindungen.

Das β -Naphthol bildet bei der Behandlung mit Schwefelsäure zwei isomere Monosulfosäuren, von denen sich die eine (α -Säure oder Croceinsäure) ebenfalls leicht in die andere (Schäffer'sche oder β -Säure) umlagert. Erstere erzeugt viel schöner und lebhafter gefärbte, dabei leichter lösliche Azofarbstoffe als die zweite.

Bei energischerer Behandlung des β -Naphthols entstehen zwei Disulfosäuren, von denen die eine, welche gelblichere Farbstoffe erzeugt, als G-Säure, die zweite, deren Farbstoffe röther sind, als R-Säure bezeichnet wird. Ausserdem ist eine Trisulfosäure des β -Naphthols dargestellt worden.

Diese Sulfosäuren sind als chemische Individuen bis jetzt noch wenig bekannt, und ihre Hauptkennungsmerkmale sind die Nüancen und die Reactionen ihrer Azofarbstoffe. Ein zu ihrer Trennung vielfach benutztes Mittel ist die verschiedene Löslichkeit ihrer Natronsalze in Weingeist, und es lassen sich in dieser Hinsicht zwei Gruppen aufstellen.

I.

Na-Salz in Weingeist löslich.

1. Witt's α -Naphtholmonosulfosäure.
2. β -Naphthol- β -Sulfosäure (Croceinsäure).
3. β -Naphthol-G-Disulfosäure.

II.

Na-Salz in Weingeist unlöslich.

1. Schäffer's α -Naphtholmonosulfosäure.
2. - β - -
3. β -Naphthol-R-Disulfosäure.

26. Resorcin [$C_6H_4(OH)_2$].

Das reine Resorcin bildet farblose durchsichtige rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 110° . Es destillirt unter partieller Zersetzung bei 271° , löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich schwierig in heissem Benzol. Seine wässrige Lösung besitzt einen süßlichen Geschmack und wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Erhitzt man Resorcin mit Phtalsäureanhydrid bis gegen 200° , so löst sich die Schmelze in schwacher Alkalilauge oder Ammoniak mit prachtvoll grüner Fluorescenz (Fluoresceïn).

Das Resorcin des Handels ist gegenwärtig ziemlich rein. Bildet dasselbe eine wenig gefärbte, trockne Krystallmasse, welche sich an der Luft nicht bräunt, so ist dieses die beste Garantie für seine Reinheit. Es soll ausserdem den richtigen Schmelzpunkt zeigen, sich in Wasser klar mit nur geringer Färbung lösen und nicht, oder doch nur schwach, nach Phenol riechen. Ein Wassergehalt ist durch Trocknen einer zerriebenen Probe über Schwefelsäure festzustellen. Es dient in der Farbentechnik hauptsächlich zur Darstellung der Eosinfarbstoffe, hin und wieder auch von Azofarbstoffen.

Das Resorcin entsteht durch Schmelzen der verschiedenen Benzoldisulfosäuren mit Natronhydrat. Es wird nach dem Ansäuern der Schmelze mit Aether oder Amylalkohol ausgeschüttelt und durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf gereinigt.

27. Sulfanilsäure (Amidobenzolsulfosäure) $[C_6H_7NSO_3]$.

Die Sulfanilsäure bildet das Zwischenproduct bei der Darstellung verschiedener Azofarbstoffe, so namentlich des Naphtolorange und Diphenylaminorange.

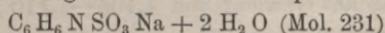
Sie bildet im reinen Zustande farblose, wasserhaltige Krystalle, welche über 100° verwittern und wasserfrei werden. In kaltem Wasser ist sie wenig, in heissem verhältnissmässig leicht löslich. Mit Alkalien bildet sie leicht lösliche, gut krystallisierende Salze, welche durch Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt werden. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert sie Chinon.

Da die Sulfanilsäure eine ziemlich starke Säure ist, so lässt sich ihr Gehalt alkalimetrisch bestimmen. Dabei ist die häufig vorkommende Verunreinigung mit freier Schwefelsäure zu berücksichtigen. Man kann diese für die Titration dadurch unschädlich machen, dass man die abgewogene Substanz mit Chlorbariumlösung befeuchtet und auf dem Wasserbade die in Freiheit gesetzte Salzsäure verjagt. Man löst alsdann in einem gemessenen Volumen von überschüssiger Normallauge auf und titirt mit $\frac{1}{10}$ Normalsäure zurück. 1 ccm verbrauchter Normallauge entspricht 0,173 g Sulfanilsäure.

Zuverlässiger ist es, die Sulfanilsäure durch Natriumnitrit (siehe: Natriumnitrit) zu titiren.

Dabei ist ein etwaiger Gehalt an Anilin zu berücksichtigen und vorher, nach dem Uebersättigen mit Alkali, durch Wasserdampf abzutreiben. Die Sulfanilsäure kommt gegenwärtig in Form ihres schön krystallisirbaren Natriumsalzes in den Handel.

Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht der Formel:



und es eignet sich dasselbe namentlich zur Stellung des Titors der für die maassanalytischen Bestimmungen benutzten Nitritlösung.

Die Sulfanilsäure wird durch Erhitzen des Anilins mit der berechneten Schwefelsäuremenge auf 180° erhalten.

Die isomere Metaamidobenzolsulfosäure wird durch Reduction der Nitrobenzolsulfosäure dargestellt und findet ebenfalls technische Verwendung. Sie unterscheidet sich von der oben beschriebenen Parasäure durch grössere Löslichkeit. Brom wandelt sie in Tribromanilinsulfosäure um.

Der Gehalt des Rohproductes wird ebenfalls am besten durch die Nitrittitration festgestellt.

28. Naphthionsäure $[HSO_3C_{10}H_6NH_2]$.

Die Sulfosäure des α -Naphtylamins findet ebenfalls zur Darstellung von Azofarbstoffen starke Verwendung. Man stellt meistens das schön krystallisirte Natrium Salz dar. Da die Säure in Wasser fast unlöslich ist,

kann man durch Ausfällen mit Salzsäure und Wägen des ausgewaschenen Niederschlags den Gehalt des rohen Natriumsalzes ziemlich genau bestimmen.

Sicherer ist aber auch hier die Titration mit Natriumnitrit, welche eventuell auch mit der ausgefallten Naphthionsäure vorgenommen werden kann und der Wägung vorzuziehen ist.

Unverändertes Naphtylamin verräth sich durch die Trübung, sowie durch den Geruch der alkalischen Lösung, sicherer beim Ausschütteln des letzteren mit Aether.

Man stellt die Naphthionsäure durch Erhitzen des α -Naphtylamins mit Schwefelsäure dar.

Das Natriumsalz der Naphthionsäure enthält 4 Moleküle Krystallwasser entsprechend der Formel: $C_{10}H_8NSO_3Na + 4H_2O$.

29. Benzylchlorid $[C_7H_7Cl]$.

Das Benzylchlorid bildet im reinen Zustande eine farblose, bei 176° siedende Flüssigkeit von scharfem, zu Thränen reizendem Geruch. Da das Chloratom des Benzylchlorids sich an dem Kohlenstoff der Methylgruppe befindet, so nähert sich dieses in seinem Charakter den Alkylchlorüren der Fettreihe und vermag sein Chlor leicht gegen andere Atomgruppen auszutauschen. Auf diesem Verhalten beruht seine Anwendung für die Darstellung von Benzylderivaten, vor Allem der benzylirten Methylviolette.

Die Beschaffenheit des technischen Benzylchlorids hat sich in den letzten Jahren erheblich gebessert. Man verlangt von demselben, dass es farblos ist, ein specifisches Gewicht von 1,106—1,110 besitzt und zwischen 174 und 179° zu etwa 96 Proc. überdestillirt. Salzsäuredämpfe dürfen dabei nicht auftreten.

Das Benzylchlorid wird durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Toluol dargestellt. Man leitet das gasförmige Chlor gewöhnlich so lange ein, bis das Product die durch die Theorie bedingte Gewichtszunahme erlitten hat.

30. Benzalchlorid (Benzylenchlorid) $[C_7H_6Cl_2]$.

Das reine Benzalchlorid bildet eine farblose, bei 206° siedende Flüssigkeit von scharfem Geruch. Technisches Benzalchlorid, welches zur Darstellung von Bittermandelöl, Benzoësäure und Zimmtsäure dient, lässt bis jetzt an Reinheit sehr viel zu wünschen übrig. Man kann sich begnügen, wenn dasselbe annähernd den obigen Siedepunkt und einen seiner Formel nahe kommenden Chlorgehalt zeigt.

Es wird analog dem Benzylchlorid durch weitergehende Chlorirung des Toluols dargestellt.

31. Benzotrichlorid (Phenylchloroform) $[C_7H_5Cl_3]$.

Im reinen Zustande eine farblose, bei 213—214° siedende Flüssigkeit. Das Benzotrichlorid hat vorübergehend eine Rolle in der Farbenchemie gespielt, weil es das erste Ausgangsmaterial zur Darstellung des Malachitgrüns bildete. Es ist dieses Verfahren aber augenblicklich ganz durch den Bittermandelölprocess verdrängt worden, namentlich wohl, weil die Darstellung eines reinen Benzotrichlorids technisch nicht leicht ausführbar ist.

Von den technischen Producten gilt dasselbe, was vom Benzyl- und Benzalchlorid gesagt wurde. Hauptsächlich ist dasselbe nicht frei von im Benzolkern chlorirten Producten zu erhalten.

Die Darstellung des Benzotrichlorids ist der des Benzyl- und Benzalchlorids analog. Die Chlorirung wird hier noch länger fortgesetzt, als bei letzterem, und das Product schliesslich im Vacuum rectificirt.

32. Benzaldehyd (Bittermandelöl) $[C_6H_5COH]$.

Der Benzaldehyd bildet im reinen Zustande eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,0504 spec. Gewicht und einem Siedepunkt von 180°, welche sich nicht mit Wasser, in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischt. Er zeigt den allgemeinen Charakter der Aldehyde: An der Luft oxydirt er sich ziemlich schnell zur Benzoësäure, mit saurem schwefligsauren Natron verbindet er sich zu einer krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Verbindung. Durch Wasserstoff im status nascens wird er in Benzylalkohol übergeführt. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge liefert er Benzylalkohol und Benzoësäure.

Der Benzaldehyd wird gegenwärtig in grossem Maassstabe für die Herstellung von grünen Farbstoffen fabricirt und kommt in ziemlicher Reinheit in den Handel. Für seine Untersuchung bietet die Bestimmung des Siedepunktes und specifischen Gewichts einen Anhalt, dieselben sind jedoch dafür keineswegs ausreichend. Vor Allem werden diese Kriterien durch die stets sich bildende Benzoësäure beeinflusst. Um die Bildung derselben bei der Destillation zu verhindern, sollte man diese stets in einem Strom von Kohlensäure oder Wasserstoff vornehmen.

Die Anforderungen an technischen Benzaldehyd sind in letzter Zeit stark gestiegen. Derselbe soll farblos sein, ein specifisches Gewicht von 1,052—1,055 besitzen und zwischen 176 und 180° im Wasserstoffstrom vollständig überdestilliren.

Mit concentrirter Schwefelsäure muss er sich klar und ohne starke Bräunung mischen und in einer Lösung von Ammoniumbisulfit ohne Hinterlassung von Oeltröpfchen löslich sein.

Der Benzaldehyd wird gegenwärtig durch Behandlung von Benzalchlorid mit kohlen-saurem Kalk oder Natron und Wasser dargestellt.

33. Benzoësäure [C_6H_5COOH].

Die Benzoësäure bildet im reinen Zustande farblose, dünne Nadeln und Blättchen von schwachem eigenthümlichen Geruch. Sie schmilzt bei 120° und siedet bei 250° , sublimirt jedoch schon unterhalb der Temperatur des Wasserbades. Sie löst sich schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Ihre Salze sind meist in Wasser sehr leicht löslich. Aus einer neutralen Eisenchloridlösung fallen dieselben Eisenbenzoat in Form eines röthlichen Niederschlages.

Die Benzoësäure findet in der Farbenindustrie für die Darstellung des Anilinblaus in grossem Maassstabe Verwendung. Die früher dazu ausschliesslich verwendete Harnbenzoësäure ist jetzt wohl allgemein durch die bei der Benzaldehyddarstellung in grossem Maassstabe abfallende künstliche Benzoësäure verdrängt worden.

Die Benzoësäure des Handels soll farblos und ohne Rückstand flüchtig sein, den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich klar in verdünntem Ammoniak lösen.

Ein chlorhaltiges Product ist unbedingt zu verwerfen.

Da die Benzoësäure deutlich auf Lackmus reagirt, so lässt sie sich acidimetrisch mit Normalnatronlauge titriren. Wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit empfiehlt es sich dabei, sie zuerst in einem Ueberschusse der Lauge zu lösen und dann mit $\frac{1}{10}$ Normalsäure zurückzutitriren.

Da in der käuflichen Benzoësäure manchmal Verunreinigungen vorkommen, welche sich der analytischen Untersuchung entziehen, auf den Blaubildungsprocess aber häufig störend wirken, so ist schliesslich ein diesbezüglicher Versuch über ihre Brauchbarkeit entscheidend.

34. Salicylsäure ($C_6H_4.OH.COOH$).

Die Orthooxybenzoësäure oder Salicylsäure findet gegenwärtig ziemlich starke Verwendung zur Darstellung gelber Azofarbstoffe.

Die reine Säure bildet farb- und geruchlose, bei 156° schmelzende Nadeln.

Sie löst sich wenig in kaltem (etwa 1:500 bei 15°) Wasser, leichter in siedendem Wasser (ca. 1:13). Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Die zu medicinischen Zwecken benutzte Salicylsäure ist nahezu chemisch rein.

Für die Farbenindustrie kommt meistens eine weniger reine Säure in den Handel. Dieselbe soll möglichst weiss sein und nicht stark nach Phenol riechen.

Da die Salicylsäure sich bei der alkalimetrischen Titration wie eine einbasische Säure verhält (die zweibasischen Salze reagiren alkalisch), so

kann ihr Gehalt durch diese bestimmt werden. Auf einen Aschengehalt ist ebenfalls Rücksicht zu nehmen.

Die Salicylsäure wird nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium dargestellt.

35. Gallussäure $[C_6H_2(OH)_3COOH]$.

Die Gallussäure, obwohl kein Product des Steinkohlentheers, ist als Trioxybenzoësäure aufzufassen, kann daher am besten hier abgehandelt werden. Sie findet gegenwärtig vielfache Verwendung in der Farbenindustrie, so zur Darstellung des Gallocyanins, Galloflavins und des Anthragallols.

Sie bildet im reinen Zustande farblose Nadeln, welche 1 Mol. Wasser enthalten.

Die wasserfreie Säure schmilzt bei etwa 220° . Eisenchlorid erzeugt in ihrer Lösung einen blauschwarzen Niederschlag.

Da sich ihre alkalische Lösung an der Luft schnell braun färbt, kann ihr Gehalt nicht alkalimetrisch bestimmt werden. Für ihre Beschaffenheit ist daher äusseres Ansehen, ein etwaiger Aschengehalt etc. maassgebend.

Die Gallussäure wird aus Tannin und verschiedenen andern Gerbsäuren durch Kochen mit verdünnten Säuren, oder durch eine eigenthümliche Gährung dargestellt.

Das Tannin (Galläpfelgerbsäure), ein Anhydrid der Gallussäure, findet ausgedehnte Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei, namentlich als Beize für die basischen Farbstoffe. Von den vielen zu seiner Untersuchung vorgeschlagenen Methoden ist hier nur eine ausschlaggebend, nämlich Probefärben und Probedrucken mit der zu untersuchenden Waare im Vergleich mit Producten von bekannter Qualität.

Das Tannin bildet ein schwach gelblich gefärbtes, amorphes Pulver. Es soll sich in Wasser ziemlich leicht zu einer wenig gefärbten Lösung auflösen.

36. Phtalsäure $[C_6H_4(COHO)_2]$ und Phtalsäureanhydrid $[C_6H_4 \cdot C_2O_3]$.

Die Phtalsäure bildet im reinen Zustande farblose Blättchen oder dicke Prismen, welche bei 213° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser schwierig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen auf ca. 130° zerfällt sie allmählich in Phtalsäureanhydrid und Wasser¹⁾. Das Anhydrid bildet lange farblose Nadeln, von schwachem eigenthümlichen Geruch. Es schmilzt bei 128° und siedet bei 277° , sublimirt jedoch schon

¹⁾ In der Literatur findet sich meist die irrthümliche Angabe, dass die Anhydridbildung erst über 200° vor sich gehe. Richtige Angaben finden sich in: Kolbe, org. Chem.

unterhalb ihres Schmelzpunktes. In heissem Wasser löst es sich unter Uebergang in das Säurehydrat.

In der Technik versteht man unter „Phtalsäure“ stets das Phtalsäureanhydrid, welches im sublimirten Zustande in den Handel kommt und für die Darstellung der Phtaleine (Eosine, Galleine etc.) eine wichtige Rolle spielt. Bildet das käufliche Phtalsäureanhydrid farblose Nadeln, die den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich ohne Rückstand verflüchtigen, so kann man dasselbe als genügend rein betrachten.

Die Phtalsäure wird durch Oxydation von Chlorderivaten des Naphthalins, namentlich von Naphtalintetrachlorid mit Salpetersäure oder chromsaurem Kali, dargestellt. Aus der rohen Phtalsäure wird durch Sublimation das Phtalsäureanhydrid gewonnen.

Aus gechlorten Naphtalinchloriden werden Di- und Tetrachlorphtalsäure gewonnen, welche ebenfalls zur Darstellung von Eosinfarbstoffen dienen.

37. Anthrachinon [C₁₄ H₈ O₂].

Das reine Anthrachinon bildet glänzende, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 273°. Es sublimirt bei wenig höherer Temperatur und siedet über 360°. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, Alkohol und kaltem Benzol, leichter in heissem Benzol, ziemlich leicht in heissem Eisessig. Es löst sich ferner unverändert in heisser Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht, sowie in conc. Schwefelsäure. Durch Erhitzen mit Zinkstaub, sowie mit conc. Jodwasserstoffsäure wird es in Anthracen verwandelt. Erhitzt man Anthrachinon mit alkoholischer Alkalilauge und Zinkstaub oder Natriumamalgam, so färbt sich die Lösung rothviolett, wird jedoch an der Luft schnell wieder farblos. Wendet man völlig absoluten Alkohol an, so ist die entstehende Färbung grün, die geringste Spur Wasser ändert sie jedoch in Violett um.

Das Anthrachinon ist das erste Zwischenproduct für die Ueberführung des Anthracens in Alizarin. Es kommt fast niemals in den Handel, sondern wird in den Alizarinfabriken selbst dargestellt. Gegenwärtig verwendet man allgemein sublimirtes Anthrachinon, dessen Gehalt meistens zwischen 96 und 99 Proc. des reinen Körpers schwankt.

Zur Untersuchung des Anthrachinons auf seinen Reingehalt kann man dasselbe dem Luck'schen Verfahren der Anthracenbestimmung unterwerfen. Dabei werden die Verunreinigungen durch weitere Oxydation zerstört, respective in alkalilösliche Verbindungen übergeführt. Fernere Anhalte geben: der Schmelzpunkt, das äussere Ansehen, sowie die vollständige Flüchtigkeit.

Das Anthrachinon wird durch Behandlung des Anthracens mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Das Rohproduct wird durch Lösen in warmer Schwefelsäure, Fälln mit Wasser und schliessliche Sublimation mit Wasserdampf gereinigt.

B. Sonstige Rohproducte.

1. Methylalkohol (Holzgeist) [CH₃.HO].

Der Methylalkohol bildet im reinen Zustande eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit von eigenthümlich alkoholischem Geruch und brennendem Geschmack, welche mit Wasser, Aether und Alkohol in jedem Verhältniss mischbar ist. Der Siedepunkt liegt bei 66—67°. Das specifische Gewicht ist 0,798 bei 0°. Mit Chlorcalcium, sowie mit wasserfreiem Baryt bildet er krystallisirende, durch Wasser zersetzbare Verbindungen, in denen er die Rolle des Krystallwassers zu spielen scheint.

Der Methylalkohol dient in der Farbenindustrie zur Darstellung des Dimethylanilins, sowie des zu verschiedenen Zwecken verwandten Chlor- und Jodmethyls. Da es namentlich für den ersteren Zweck auf grosse Reinheit desselben ankommt, so ist seine Untersuchung von der grössten Wichtigkeit. Für dieselbe bieten der Siedepunkt und das specifische Gewicht einigen Anhalt, doch genügen diese Kriterien durchaus nicht da, namentlich das Aceton, eine gewöhnliche Verunreinigung des rohen Holzgeistes, demselben in diesen Eigenschaften sehr nahe kommt.

Für das specifische Gewicht von Gemischen des reinen Methylalkohols mit Wasser giebt H. Deville die folgende Tabelle.

Spec. Gewicht bei + 9°	Methylalkohol- procente	Spec. Gewicht bei + 9°	Methylalkohol- procente
0,9857	5	0,9072	60
0,9751	10	0,8873	70
0,9709	20	0,8619	80
0,9576	30	0,8371	90
0,9429	40	0,8070	100
0,9232	50		

Das von Deville angegebene specifische Gewicht des reinen Methylalkohols, 0,8070 bei 9°, weicht übrigens von der sonst angegebenen Zahl 0,798 bei 0° ziemlich stark ab.

Für die quantitative Bestimmung des Methylalkohols hat vor einigen Jahren Krell eine sehr brauchbare Methode angegeben. Dieselbe beruht auf der Thatsache, dass derselbe bei Einwirkung von Phosphorbijodid quantitativ in Jodmethyl übergeführt wird, während seine Verunreinigungen nicht in dieser Hinsicht reagiren. Krell beschreibt seine Methode folgendermaassen¹⁾:

¹⁾ Ber. VI, 1310.

In ein Glaskölbchen von ca. 100 ccm Inhalt giebt man 30 g Phosphorjodid (PJ_2) und verschliesst mit einem doppelt durchbohrten Stopfen (am besten von Glas), dessen eine Bohrung ein in etwas stumpfem Winkel gebogenes Rohr enthält. Das letztere dient mit guter Kühlung als Rückflusskühler und später als Abflusskühler. Die andere Bohrung enthält ein kleines Tropfgefäss von etwa 5 ccm Inhalt. In das Tropfgefäss bringt man genau 5 ccm des zu untersuchenden Methylalkohols von der Temperatur 15° und lässt denselben tropfenweise (in der Minute etwa 10 Tropfen) auf das Phosphorjodid fließen. Wenn aller Holzgeist eingetropft ist, erwärmt man das Kölbchen 5 Minuten lang in kochendem Wasser, während welcher Zeit der Kühler als Rückflusskühler wirkt. Dann giebt man dem Kühler einige Neigung, genügend um das Destillat ausfließen zu lassen und destillirt aus dem Wasserbade ab, so lange noch etwas übergeht. Gegen Ende der Destillation muss sich das ganze Kölbchen in kochendem Wasser befinden. Das Destillat wird in einer gläsernen Vorlage aufgefangen, welche am geeignetsten aus einer graduirten, unten verjüngten und zugeschmolzenen Röhre besteht, so dass der verjüngte Theil eine recht genaue Theilung zulässt. Die ganze Vorlage fasst 25 ccm und wird, nachdem die Destillation beendet, bis zur Marke von 25 ccm mit Wasser gefüllt und zwar so, dass das Kühlrohr mit einem Theil dieses Wassers nachgespült wird. Sollten sich in dem Kühlrohr durchsichtige Krystalle von Jodphosphonium angesetzt haben, so muss man sehr langsam tropfenweise Wasser zum Ausspülen zusetzen. 5 ccm reiner Methylalkohol geben nach Krell 7,19 ccm Jodmethyl von 15° . Es lässt sich daher mit Berücksichtigung des specifischen Gewichts des Holzgeistes leicht dessen Procentgehalt aus der gefundenen Jodmethylmenge berechnen.

Krämer und Gordsky¹⁾ haben diese Methode zu verbessern gesucht. Nach ihren Erfahrungen soll man genauere Resultate erhalten, wenn man statt 30 g Phosphorjodid nur 15 g anwendet, und nach dem Eintropfen des Holzgeistes noch 5 ccm einer Lösung von 1 Th. Jod in 1 Th. Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. hinzufügt. Es wurden alsdann für 5 ccm reinen Methylalkohols 7,2 ccm Jodmethyl erhalten. Die Krell'sche Methode verlangt zur Erzielung genauer Resultate ein sehr exactes Arbeiten, es kann sonst leicht vorkommen, dass man einige Zehntelcubiccentimeter des so flüchtigen Jodmethyls verliert.

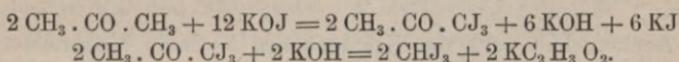
Da gegenwärtig ausserordentlich reiner und hochprocentiger Holzgeist in den Handel kommt, pflegt man mehr Werth auf die qualitative und quantitative Bestimmung der Verunreinigungen zu legen, als auf die Bestimmung des Methylalkohols selbst, welche immer Fehler von einigen Procenten zulässt. Namentlich ist die Bestimmung des Acetons, für

¹⁾ Ber. VII, 1492.

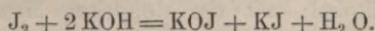
welche Krämer eine sehr gute Methode giebt, von Wichtigkeit¹⁾. Diese Methode beruht auf der Thatsache, dass das Aceton durch Jod bei Gegenwart von Alkalien glatt in Jodoform verwandelt wird, während weder der Methylalkohol noch die übrigen im Holzgeist enthaltenden Körper zur Bildung desselben Veranlassung geben.

Zur Ausführung des Verfahrens ist folgendes erforderlich: Einige graduirte Pipetten, ein Messcylinder mit Stopfen von 50 ccm Inhalt, ein tarirtes Uhrglas, Doppelnatronlauge, Doppelnormaljodlösung und alkoholfreier Aether. Man bringt in den Mischcylinder 10 ccm der Natronlauge, hierzu 1 ccm des Holzgeistes und nach gutem Umschütteln 5 ccm Jodlösung. Nach einigem Stehen fügt man 10 ccm Aether hinzu und schüttelt auf's Neue. Man liest das Volumen der sich trennenden Aetherschicht ab, nimmt einen aliquoten Theil, etwa 5 ccm, mit der Pipette heraus und lässt auf dem Uhrglas verdunsten, wobei das Jodoform in schön gelben Krystallen hinterbleibt. Man stellt das Uhrglas alsdann kurze Zeit über Schwefelsäure und wägt. 1 Mol. Aceton $C_3H_6O = 58$ giebt 1 Mol. Jodoform = 394. Bei Berücksichtigung des specifischen Gewichts des fraglichen Holzgeistes lässt sich daraus der Acetongehalt durch einfache Rechnung finden.

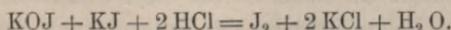
J. Messinger schlägt für die Bestimmung des Acetons im Holzgeist ein Titirverfahren (Ber. d. Chem. Ges. 21, 3366) vor, welches auf folgenden Umsetzungen des Acetons mit Jod in alkalischer Lösung beruht:



Das überschüssige Jod ist als unterjodigsäures Kalium und Jodkalium in Lösung:



Hiernach sind 3 Mol. Jod für 1 Mol. Aceton erforderlich. Säuert man nach erfolgter Zersetzung des Acetons an, so wird das überschüssige Jod frei und kann mittelst Natriumthiosulfat titirt werden.



Zur Ausführung der Analyse sind erforderlich: $\frac{n}{5}$ -Jodlösung, $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung, Salzsäure vom spec. Gewicht 1,025, Kalilauge (56 g KOH pro 1 l Wasser). Da käufliches Aetzkali fast stets nitrithaltig ist, so werden vor Beginn der Analyse 20 ccm der Kalilauge mit 1—2 dg Jodkalium versetzt, worauf nach dem Ansäuern mit Salzsäure das frei gewordene Jod mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat- und Stärkelösung titirt wird. Die verbrauchte Menge wird von der bei der Analyse angewandten Anzahl ccm Thiosulfat in Abzug gebracht.

¹⁾ Ber. XIII, 1002.

Zur Ausführung der Analyse bringt man 20 ccm oder, bei Methylalkohol von höherem Acetongehalte, 30 ccm Kalilauge und 1—2 ccm des Methylalkohols (bei reiner Handelswaare auch 10—15 ccm) in eine 250 ccm-Flasche mit gut eingeriebenem Stöpsel und schüttelt gut. Sodann lässt man aus der Bürette 20—30 ccm Jod hinzutropfen, schüttelt $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Minute, bis die Lösung klar erscheint, säuert mit so viel ccm Salzsäure (1,025) an, als man Kalilauge gebrauchte, giebt $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfat im Ueberschuss hinzu, versetzt mit Stärke und titrirt mit Jodlösung zurück. Ist m die gefundene Menge Jod, y die entsprechende Menge Aceton in g, so hat man $y = m \cdot \frac{58}{762} = m \cdot 0,07612$. Wurden n ccm Methylalkohol angewandt, so enthalten 100 ccm desselben $\frac{m}{n} \cdot 7,612$ g Aceton. Da gewöhnlich $n = 1$ ist, so ist das Gewicht Aceton in 100 ccm Methylalkohol $= m \cdot 7,612$ g.

Nach den vom Verfasser mitgetheilten Beleganalysen liefert die Methode recht gute Resultate.

Es wird, wie schon bemerkt, gegenwärtig meist nur ganz hochgrädiger Holzgeist verwandt, bei dem die Garantie der Reinheit an und für sich grösser ist. Eine Anzahl von Holzgeistproducenten haben sich über die Prüfungsmethode des Methylalkohols geeinigt und garantiren folgende Eigenschaften ihrer Producte:

1. Volumprocente nach Tralles' Aräometer nicht unter 99° (0,7995 spec. Gew.).
2. Acetongehalt nach der Krämer'schen Methode höchstens 0,7 Proc.
3. Es sollen mindestens 95 Proc. des Methylalkohols innerhalb eines Grades des hunderttheiligen Thermometers überdestilliren.
4. Darf der Alkohol, mit der doppelten Menge 66proc. Schwefelsäure versetzt, höchstens eine lichtgelbe Färbung annehmen.
5. 5 ccm des Alkohols dürfen 1 ccm einer Lösung von 1 g übermangansaurem Kali im Liter nicht sofort entfärben.
6. 25 ccm müssen bei einem Zusatz von 1 ccm Bromlösung, wie solche durch die deutsche Zollbehörde bei der Untersuchung des zum Denaturiren des Spiritus bestimmten Holzgeistes vorgeschrieben ist¹⁾, noch gelb bleiben.
7. Der Methylalkohol muss, mit einer beliebigen Menge conc. Natronlauge versetzt, farblos bleiben.

2. Chlormethyl [$\text{CH}_3 \text{Cl}$].

Das Chlormethyl bildet unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ein farbloses, angenehm ätherisch riechendes Gas, welches mit grünesäumter Flamme brennt. Es condensirt sich unter gewöhn-

¹⁾ 1 Theil Brom in 80 Theilen 50procentiger Essigsäure.

lichem Druck bei -22° oder bei gewöhnlicher Lufttemperatur unter einem Druck von etwa 5 Atmosphären zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit. Das Chlormethyl wird wenig von Wasser, dagegen sehr leicht von Methyl- und Aethylalkohol absorbiert. Es kommt gegenwärtig im durch Druck verflüssigten Zustande in grossen kupfernen oder eisernen Cylindern in den Handel und wird sowohl zur Methylierung von Anilin, als auch zur Ueberführung des Methylvioletts in Methylgrün verwandt. Das Handelsproduct ist gewöhnlich fast vollkommen rein. Es soll sich im offenen Gefäss rasch und vollkommen ohne Zurücklassung übelriechender Producte verflüchtigen.

Das Chlormethyl wird gegenwärtig aus dem als Nebenproduct bei der Zuckerfabrikation abfallenden Betain gewonnen. Durch Destillation der betainhaltigen Melasserückstände mit Kalk erhält man zunächst Trimethylamin, welches durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck in Chlorammonium und Chlormethyl verwandelt wird.

3. Jodmethyl [$\text{CH}_3 \text{J}$].

Das Jodmethyl bildet eine farblose, bei 44° siedende Flüssigkeit von 2,199 spec. Gew. bei 0° , welche sich am Licht allmählich braun färbt. Es besitzt einen angenehmen ätherischen, dem Chloroform ähnlichen Geruch. Das Jodmethyl, welches früher eins der wichtigsten Producte für die Farbenindustrie war und namentlich zur Darstellung von Jodgrün und Jodviolett diente, findet jetzt nur noch sehr beschränkte Verwendung.

Bei einer Prüfung auf seine Reinheit ist namentlich auf den Siedepunkt Rücksicht zu nehmen. Ist ein Jodmethyl auffallend farblos und färbt sich auch bei längerem Stehen am Licht nicht, so ist es gewöhnlich phosphorhaltig. Noch sicherer kann man auf einen Phosphorgehalt schliessen, wenn es durch eine Spur hinzugefügten Jods nicht gelbbraun gefärbt wird. Auch finden sich öfter Spuren von Schwefelverbindungen darin, die sich durch einen unangenehm lauchartigen Geruch verrathen.

4. Bromäthyl [$\text{C}_2 \text{H}_5 \text{Br}$].

Bildet eine leicht bewegliche, farblose, bei $38,8^{\circ}$ siedende Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch und einem specifischen Gewicht von 1,47 $^{\circ}$. Für seine Untersuchung sind das specifische Gewicht und der Siedepunkt hauptsächlich maassgebend.

Als Verunreinigungen kommen zuweilen Bromal und Bromoform vor, welchen jedoch durch ihren höheren Siedepunkt leicht nachzuweisen sind. Schwefelverbindungen lassen sich durch den Geruch erkennen. Eine Beimengung von Aether lässt sich daraus durch Schütteln

mit conc. Schwefelsäure entfernen. Man stellt das Bromäthyl am leichtesten durch Destillation von Bromnatrium mit Alkohol und Schwefelsäure dar.

5. Jodäthyl $[C_2H_5J]$.

Farblose, am Licht sich bräunende Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch. Siedepunkt 72° , spezifisches Gewicht 1,975 bei 0° . Das Jodäthyl wird nur noch selten angewandt, da das früher damit dargestellte Hofmann'sche Violett durch das Methylviolett verdrängt ist, und man sich zu anderen Aethylirungen vorzugsweise des billigeren Bromäthyls bedient. Für seine Untersuchung gilt das beim Jodmethyl Gesagte.

6. Essigsäure $[CH_3 \cdot CO HO]$.

Die reine Essigsäure bildet eine wasserhelle, stark saure Flüssigkeit von spezifischem Gewicht 1,0553 bei 15° . Sie siedet bei 118° . In niedriger Temperatur erstarrt sie zu bei 17° schmelzenden blättrigen Krystallen. Das spezifische Gewicht nimmt beim Verdünnen mit Wasser Anfangs zu, bis es bei 80proc. Säure mit 1,075 bei 15° sein Maximum erreicht, geht alsdann aber bei weiterem Verdünnen wieder herunter. Eine ausführlichere Tabelle für die Berechnung des Gehaltes einer wasserhaltigen Essigsäure aus dem spezifischen Gewicht giebt Roscoe. Wir geben dieselbe nachstehend in etwas gekürzter Form:

Specif. Gewicht bei 15°	Essigsäure- procente	Specif. Gewicht bei 15°	Essigsäure- procente
1,0007 . . .	1	1,0746 . . .	75
1,0067 . . .	5	1,0748 . . .	80
1,0142 . . .	10	1,0739 . . .	85
1,0214 . . .	15	1,0713 . . .	90
1,0284 . . .	20	1,0705 . . .	91
1,0350 . . .	25	1,0696 . . .	92
1,0412 . . .	30	1,0680 . . .	93
1,0470 . . .	35	1,0674 . . .	94
1,0523 . . .	40	1,0660 . . .	95
1,0571 . . .	45	1,0614 . . .	96
1,0615 . . .	50	1,0625 . . .	97
1,0653 . . .	55	1,0604 . . .	98
1,0685 . . .	60	1,0580 . . .	99
1,0712 . . .	65	1,0553 . . .	100
1,0733 . . .	70		

Da hier die spezifischen Gewichte ganz verschieden conc. Säuren, z. B. 100 und 43 Proc., 90 und 65 Proc. fast zusammenfallen und ausserdem die Differenzen sehr gering sind, so ist die Berechnung aus dem spezifischen Gewichte im Allgemeinen wenig verwendbar.

Rüdorff empfiehlt den Gehalt stärkerer Essigsäuren aus dem Erstarrungspunkte zu berechnen und giebt dafür umstehende Tabelle.

100 Theile Essigsäure sind gemischt mit	100 Theile des Ge- mischtes enthalten	Erstarrungstemperatur
0,0 Wasser	0,0 Wasser	+ 16,7°
0,5 -	0,497 . . . -	+ 15,65°
1,0 -	0,980 . . . -	+ 14,8°
1,5 -	1,477 . . . -	+ 14,0°
2,0 -	1,961 . . . -	+ 13,25°
3,0 -	2,912 . . . -	+ 11,95°
4,0 -	3,846 . . . -	+ 10,5°
5,0 -	4,761 . . . -	+ 9,4°
6,0 -	5,660 . . . -	+ 8,2°
7,0 -	6,542 . . . -	+ 7,1°
8,0 -	7,407 . . . -	+ 6,25°
9,0 -	8,257 . . . -	+ 5,3°
10,0 -	9,090 . . . -	+ 4,3°
11,0 -	9,910 . . . -	+ 3,6°
12,0 -	10,774 . . . -	+ 2,7°
15,0 -	13,043 . . . -	- 0,2°
18,0 -	15,324 . . . -	- 2,6°
21,0 -	17,355 . . . -	- 5,1°
24,0 -	19,354 . . . -	- 7,4°

In der Farbentechnik kommt sowohl der sogenannte Eisessig (eine Säure von 95—99 Proc.) als auch eine verdünntere Essigsäure von 35 bis 50 Proc. zur Verwendung. Für die Werthbestimmung ist das Titiren mit Normalnatronlauge stets die sicherste Methode, doch erfordert dieselbe einige Uebung, da der Uebergang der Lackmusfarbe von Roth zu Blau wenig scharf ist.

Die rohe Essigsäure enthält meist empyreumatische Bestandtheile, welche sich nach dem Verdünnen, oder noch besser nach dem Neutralisiren, durch den Geruch wahrnehmen lassen. Man pflegt an die verdünntere Säure in dieser Hinsicht keine zu hohen Anforderungen zu stellen.

Grössere Reinheit verlangt man gewöhnlich vom Eisessig. Dieser darf nach dem Neutralisiren nicht, oder doch nur wenig brenzlich riechen, und, mit einigen Tropfen Kaliumpermanganat gemischt, diese nicht sofort entfärben. Schweflige Säure, welche in demselben bisweilen vorkommt, erkennt man am sichersten an der Entfärbung von Jodstärkekleister, sowie an der Schwefelausscheidung, welche die Säure beim Vermischen mit klarem Schwefelwasserstoffwasser giebt.

Der Eisessig dient in der Farbentechnik meist als Lösungsmittel. Verdünnte Essigsäure wird hauptsächlich zum schwachen Ansäuern oder Neutralisiren von Flüssigkeiten verwendet, wo der Ueberschuss einer Mineralsäure nicht zulässig ist. Die Hauptmenge der technischen Essigsäure stammt aus dem bei der trockenen Destillation des Holzes entstehenden Holzessig her und wird meist durch Zersetzen des daraus gewonnenen Natriumacetats mit Schwefelsäure dargestellt.

7. Oxalsäure [CO HO . CO HO + 2 H₂ O].

Schmilzt etwas über 100° im Krystallwasser. Löst sich in 15 Th. kaltem Wasser, viel leichter in heissem, ebenso in Weingeist. Wird die wasserfreie Säure vorsichtig, nicht über 150° erhitzt, so sublimirt sie unzersetzt, bei raschem Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ameisensäure und Wasser. Das Natriumsalz ist erheblich weniger löslich als das Kaliumsalz. Aus einer gesättigten Kochsalzlösung wird durch Oxalsäure das saure Natriumoxalat abgeschieden.

Das Handelsproduct ist in der Regel ziemlich rein und enthält höchstens kleine Mengen der Alkali- oder Kalksalze, welche sich durch einen Aschengehalt verrathen.

Für die Untersuchung ist das Titiren mit Normalalkalilauge die bequemste und sicherste Methode. Auch durch Titration mit Chamäleon in schwefelsaurer Lösung lässt sich die Oxalsäure sehr scharf bestimmen. Die Oxalsäure wird in der Farbentechnik hauptsächlich bei der Darstellung der Rosolsäure und des Diphenylaminblaus verwandt. In der Färberei findet sie öfters zur Herstellung saurer Beizen Anwendung. Für letzteren Zweck, sowie für die Wiedergewinnung aus obigen Processen, ist die von Franz aufgestellte Tabelle von Nutzen, welche das spezifische Gewicht wässriger Oxalsäurelösungen bei einer Temperatur von 15° angiebt.

Specificsches Gew. bei 15°	Gehalt an C ₂ H ₂ O ₄ + 2 H ₂ O	Specificsches Gew. bei 15°	Gehalt an C ₂ H ₂ O ₄ + 2 H ₂ O
1,0032	1%	1,0226	8 %
1,0064	2 -	1,0248	9 -
1,0096	3 -	1,0271	10 -
1,0128	4 -	1,0289	11 -
1,0160	5 -	1,0309	12 -
1,0182	6 -	1,0320	12,6 -
1,0204	7 -		

8. Jod.

Das Jod kommt hauptsächlich in zwei Formen in den Handel. Das gewöhnliche rohe Jod bildet graphitartige graue Klumpen von krystallinischer Textur, das reinere resublimirte Jod graue glänzende Blättchen. Das Jod kommt in der Farbentechnik gegenwärtig nur noch ausnahmsweise zur Verwendung.

Die vollkommene Flüchtigkeit, sowie die Löslichkeit in Alkohol und Jodkaliumlösung werden häufig als Merkmale der Reinheit angesehen, bieten jedoch keine genügende Garantie, da das rohe Jod häufig Chlorjod, Jodecyan und andere flüchtige Verbindungen enthält. Bei den meisten Jodsorten wird man stets zur quantitativen Bestimmung durch

Titration mit unterschwefligsaurem Natron oder Arsenigsäurelösung schreiten müssen.

Man stellt den Titer in bekannter Weise entweder auf reines Jod oder arsenige Säure. Für die Untersuchung löst man etwa 10 g der fein zerriebenen Durchschnittsprobe unter Zusatz der doppelten Menge von reinem Jodkalium zum Liter auf und nimmt etwa 50 ccm für die Analyse. Man fügt unterschwefligsaures Natron oder Arsenigsäurelösung im Ueberschuss hinzu und titirt darauf unter Zusatz von Stärkekleister mit $\frac{1}{10}$ Jodlösung bis zur schwachen Blaufärbung zurück.

9. Brom.

Dunkelrothbraune, bei 63° siedende und schon bei gewöhnlicher Temperatur sich verflüchtigende Flüssigkeit, welche in der Kälte zu bei $-7,3^{\circ}$ schmelzenden, metallisch glänzenden Blättchen erstarrt. Sein specifisches Gewicht beträgt 2,97 bei 0° . In Wasser löst es sich schwierig, leicht in Eisessig und Aether.

Das technische Brom ist meist nahezu rein und kann ohne weitere Untersuchung angewandt werden. Es dient in der Farbentechnik zur Darstellung des Bromäthyls, sowie zur Herstellung der bromirten Fluoresceine (Eosin etc.).

Der bei weitem grösste Theil des Broms wird aus den Stassfurter Mutterlaugensalzen durch Destillation derselben mit Braunstein und Schwefelsäure abgeschieden.

10. Zinkstaub.

Der bei der hüttenmännischen Gewinnung des Zinks als Nebenproduct abfallende Zinkstaub ist ein Gemenge, welches neben metallischem Zink wechselnde Mengen von Zinkoxyd nebst kleinen Mengen von Blei, Cadmium, Arsen etc. enthält. In der Farbentechnik findet er als sehr energisches Reductionsmittel vielfache Verwendung.

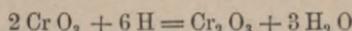
Da das metallische Zink der einzige wirksame Bestandtheil ist, so ist eine Bestimmung desselben für die Beurtheilung seines Werthes durchaus nothwendig. Für diese giebt es verschiedene Wege.

1. Methode von R. Fresenius. Derselbe schlägt vor, den Zinkgehalt aus dem Volumen des mit Säuren entwickelten Wasserstoffs zu bestimmen, Beilstein und Javein bildeten diese Methode weiter aus.

2. Bequemer ist entschieden das von Drewsen¹⁾ eingeschlagene Verfahren, welches auf der Thatsache beruht, dass das fein zertheilte metallische Zink eine Lösung von Chromsäure (Kalium-

¹⁾ Z. anal. Ch. 1880, 50.

bichromat und Schwefelsäure) ohne Wasserstoffentwicklung nach der Gleichung:



reducirt. Die Ausführung der Bestimmungsmethode geschieht folgendermaassen: Man löst 40 g geschmolzenes Kaliumbichromat zum Liter und stellt den Titer desselben auf eine stark angesäuerte Lösung von Eisensalz mittelst der Ferricyankaliumtüpfelprobe. Den in einem Becherglase abgewogenen Zinkstaub (etwa 1 g) übergiesst man mit 100 ccm der Bichromatlösung und fügt 10 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu, lässt unter Umrühren eine Viertelstunde stehen und versetzt darauf nochmals mit der gleichen Schwefelsäuremenge. Ist Alles mit Ausnahme des stets bleibenden Rückstands gelöst, so lässt man aus einer Bürette soviel gestellte Eisenoxydulsalzlösung hinzuffliessen, bis ein Tropfen mit einer Ferricyankaliumlösung eine deutlich blaue Färbung giebt, und titrirt mit Bichromatlösung bis zum Verschwinden dieser Färbung zurück. Zur Berechnung des vorhandenen metallischen Zinks zieht man die der angewandten Eisenlösung entsprechenden Cubikcentimeter von der Kaliumbichromatlösung ab und multiplicirt das in dem Rest enthaltene Kaliumbichromat mit 0,66113. Die Methode giebt sehr gut unter einander stimmende Resultate.

Zu bemerken ist, dass diese, wie alle Methoden, welche auf einer Bestimmung der Reductionsfähigkeit des Zinkstaubs basiren, durchaus nicht den Gehalt an metallischem Zink richtig angiebt.

Das vorhandene Cadmium und Eisen wirken ebenfalls reducirend auf die Chromsäure und werden hier stets mitbestimmt, da aber der Handelswerth des Zinkstaubs allein durch seine reducirende Wirkung repräsentirt wird, ist dieses ziemlich gleichgültig.

G. Klemp (Zeitschr. f. analyt. Ch. 29, 253) empfiehlt, den Zinkstaub durch Kochen mit einer gestellten alkalischen Lösung von Kaliumjodat zu ermitteln.

Durch Bestimmung des beim Ansäuern ausgeschiedenen Jods ergibt sich die Menge des reducirten Jodats und die des in Wirkung getretenen Zinks. Der Umstand, dass hier das ausgeschiedene Jod vor der Titration abdestillirt werden muss, macht die Methode wenig handlich. Der Gehalt des im Handel befindlichen Zinkstaubs an wirksamem Zink beträgt häufig 98—99 Procente.

11. Chlorzink [Zn Cl_2].

Das wasserfreie Chlorzink bildet harte zusammengeschmolzene Stücke oder trockene pulverige Massen. Es zieht aus der Luft rasch Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einer dicklichen, sehr ätzenden Flüssigkeit. Mit Wasser übergossen, erhitzt es sich stark und löst sich schon in etwa 0,3 Theilen zu einem Syrup.

Das feste Chlorzink dient in der Farbentechnik als wasserentziehendes Mittel, z. B. bei der Darstellung des Malachit- und Bittermandelölgrüns. Häufig enthält dasselbe eine mehr oder weniger grosse Menge von Zinkoxychlorid, welches sich beim Eindampfen der Zinkchloridlösung durch partielle Zersetzung bildet. Man erkennt diesen Gehalt an der Ausscheidung von Zinkoxyd, welche das Product beim Auflösen in Wasser giebt. Da diese Verunreinigung für manche Zwecke lästig ist, so ist das Product in dieser Hinsicht zu prüfen. Man kann im Allgemeinen verlangen, dass eine Lösung von 1 Th. Chlorzink in 10 Th. Wasser noch klar bleibe.

Das Chlorzink wird ausserdem häufig in Lösung angewandt und dient in dieser Form hauptsächlich, um gewisse Farbstoffe, z. B. Methylblau, in Form von Zinkdoppelsalzen aus Lösungen abzuscheiden.

Die für diesen Zweck nöthigen Chlorzinklösungen werden gewöhnlich direct durch Auflösen von Zinkabfällen in Salzsäure dargestellt.

Da für derartige Lösungen eine rasche Ermittlung des Chlorzinkgehaltes aus dem specifischen Gewicht von Wichtigkeit ist, geben wir nachstehend die zu diesem Zweck von Krämer aufgestellte Tabelle.

Spec. Gew. bei 19,5°	Chlorzink- procente	Spec. Gew. bei 19,5°	Chlorzink- procente
1,045	5	1,352	35
1,091	10	1,420	40
1,137	15	1,488	45
1,186	20	1,566	50
1,238	25	1,650	55
1,291	30	1,740	60

12. Kupferchlorid.

Wasserfrei Cu Cl_2

Wasserhaltig $\text{Cu Cl}_2 + \text{H}_2 \text{O}$.

Das wasserhaltige Kupferchlorid, welches in der Technik allein zur Verwendung kommt, bildet blaugrüne, zerfliessliche Krystallkrusten. Von kaltem Wasser braucht es ca. $1\frac{1}{2}$ Theile, von heissem viel weniger zur Lösung. Concentrirte Lösungen sind braun, verdünntere blaugrün gefärbt.

In der Farbentechnik wird das Kupferchlorid als Oxydationsmittel, namentlich für die Darstellung des Methylvioletts angewandt. Bei seiner Untersuchung ist die Bestimmung des Kupfergehalts maassgebend. Ausserdem soll sich das Product ziemlich klar in Wasser lösen.

Der Gehalt wässriger Kupferchloridlösungen lässt sich annähernd aus dem specifischen Gewicht nach umstehender, von Franz aufgestellter Tabelle berechnen.

Spec. Gew. bei 17,5°	Cu Cl ₂ - Procente	Spec. Gew. bei 17,5°	Cu Cl ₂ - Procente
1,0182	2	1,2501	22
1,0364	4	1,2779	24
1,0548	6	1,3058	26
1,0734	8	1,3338	28
1,0920	10	1,3618	30
1,1178	12	1,3950	32
1,1436	14	1,4287	34
1,1696	16	1,4615	36
1,1954	18	1,4949	38
1,2223	20	1,5284	40

13. Eisenchlorid.

In der Technik kommt nur das wasserhaltige Eisenchlorid ($\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 + 6 \text{H}_2 \text{O}$) zur Verwendung. Es bildet gelbbraune Krusten, welche an feuchter Luft zerfließen und sich ziemlich klar in Wasser lösen sollen. Die Lösung ist gelbbraun gefärbt, reagirt sauer und besitzt einen zusammenziehenden Geschmack.

Eine Verunreinigung mit Eisenchlorür verräth sich durch die blaue Färbung, welche die Lösung des Products mit Ferricyankalium giebt. Auf Salpetersäure ist darin nach den gewöhnlichen Methoden zu prüfen.

Das Eisenchlorid dient für die Farbentechnik als Oxydationsmittel, z. B. bei der Darstellung des Methylenblaus.

Da dasselbe ein billiges Product ist und man keine grossen Anforderungen an seine Reinheit stellt, begnügt man sich gewöhnlich mit der qualitativen Prüfung. Für Lösungen giebt das specifische Gewicht genügenden Anhalt. Für diese Berechnung genügt die nachstehende Tabelle von Franz.

Spec. Gewicht bei 17,5°	Fe ₂ Cl ₆ - Procente	Spec. Gewicht bei 17,5°	Fe ₂ Cl ₆ - Procente
1,0146	2	1,2778	32
1,0292	4	1,2988	34
1,0439	6	1,3199	36
1,0587	8	1,3411	38
1,0734	10	1,3622	40
1,0894	12	1,3870	42
1,1054	14	1,4118	44
1,1215	16	1,4367	46
1,1378	18	1,4617	48
1,1542	20	1,4867	50
1,1746	22	1,5153	52
1,1950	24	1,5439	54
1,2155	26	1,5729	56
1,2365	28	1,6023	58
1,2568	30	1,6317	60

14. Zinnchlorür (Zinnsalz).

Das wasserhaltige Zinnchlorid ($\text{Sn Cl}_2 + 2 \text{H}_2 \text{O}$), welches allein in der Technik zur Verwendung kommt, bildet durchsichtige, in Wasser sehr leicht lösliche und an feuchter Luft zerfliessliche Krystalle. Das Zinnchlorür oxydirt sich an der Luft ziemlich rasch, indem es sich theilweise in Chlorid, theilweise in ein Oxychlorid verwandelt. Dasselbe scheidet alsdann beim Auflösen in Wasser reichlich Zinnoxid aus. Reines Zinnchlorür soll sich klar in luftreinem Wasser lösen, doch darf man an ein technisches Product kaum so hohe Anforderungen stellen.

Ein beliebtes Verfälschungsmittel für Zinnsalz ist Magnesiumsulfat, welches sich im Ansehen wenig davon unterscheidet. Es ist daher mittelst Chlorbarium auf einen stärkeren Schwefelsäuregehalt zu prüfen. Fällt man eine Probe mit Schwefelwasserstoff aus, so soll das Filtrat beim Verdampfen keinen erheblichen Rückstand hinterlassen.

Den wirklichen Gehalt an Zinnchlorür ermittelt man am besten durch Titration mit $\frac{1}{10}$ Jodlösung in weinsäurehaltiger, mit Natriumbicarbonat übersättigter Lösung.

Zur Beurtheilung seines Werthes ist eine Zinnbestimmung, mit Berücksichtigung der möglichst klaren Löslichkeit, der sicherste Weg. Will man den wirklichen Chlorürgehalt feststellen, so ist die Titration desselben mit $\frac{1}{10}$ Jodlösung zu empfehlen.

Da das Zinnsalz meistens in Lösungen angewandt wird, so ist die von Gerlach aufgestellte Tabelle, welche das specifische Gewicht verschiedener starker Zinnchlorürlösungen angiebt, hier am Platz.

Spec. Gewicht bei 15°	Sn Cl ₂ + 2 H ₂ O %	Spec. Gewicht bei 15°	Sn Cl ₂ + 2 H ₂ O %
1,013	2	1,330	40
1,026	4	1,352	42
1,040	6	1,374	44
1,054	8	1,397	46
1,068	10	1,421	48
1,083	12	1,445	50
1,097	14	1,471	52
1,113	16	1,497	54
1,128	18	1,525	56
1,144	20	1,554	58
1,161	22	1,582	60
1,177	24	1,613	62
1,194	26	1,644	64
1,212	28	1,677	66
1,230	30	1,711	68
1,249	32	1,745	70
1,268	34	1,783	72
1,288	36	1,821	74
1,309	38	1,840	75

15. Zinnchlorid.

Das wasserhaltige Zinnchlorid ($\text{Sn Cl}_4 + 5 \text{ H}_2 \text{ O}$) bildet eine zerfliessliche Salzmasse und ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich. Es wird hauptsächlich in der Färberei als ein äusserst wichtiges Beizmittel angewandt. Es soll frei von Zinnchlorid sein und darf daher eine Quecksilberchloridlösung nicht trüben.

Für eine genaue Werthbestimmung ist auch hier die Bestimmung des Zinngehalts das wichtigste Mittel. Da es jedoch meistens in Lösungen angewandt wird, so begnügt man sich gewöhnlich damit, das specifische Gewicht zu bestimmen, aus welchem man den Gehalt nach folgender, von Gerlach aufgestellter Tabelle berechnen kann.

Spec. Gewicht bei 15°	Sn Cl_4 + 5 $\text{H}_2 \text{ O}$ %	Spec. Gewicht bei 15°	Sn Cl_4 + 5 $\text{H}_2 \text{ O}$ %
1,012	2	1,110	18
1,024	4	1,1236	20
1,036	6	1,137	22
1,048	8	1,151	24
1,059	10	1,165	26
1,072	12	1,180	28
1,084	14	1,195	30
1,097	16		

16. Arsensäure.

Die Arsensäure, wie sie in der Farbentechnik zur Verwendung kommt, bildet eine syrupdicke, wässrige Lösung von einem specifischen Gewicht von 1,85—2,0. Ihr Gehalt an $\text{As}_2 \text{ O}_5$ schwankt zwischen 60 und 70 Proc. Am häufigsten wird eine Säure von etwa 63 Proc. Gehalt angewandt, welche ein specifisches Gewicht von gegen 1,95 besitzt.

Die Arsensäure dient fast ausschliesslich für den Fuchsinschmelzprocess. Ihre Beschaffenheit ist für diese Anwendung von grosser Wichtigkeit. Sie soll vor Allem frei von Salpetersäure sein, welche hier leicht durch die gewöhnlichen Erkennungsmethoden nachgewiesen werden kann. Ausserdem darf sie höchstens 0,5—1 Proc. arsenige Säure enthalten. Letztere lässt sich leicht in der durch Natriumbicarbonat abgestumpften Säure durch $\frac{1}{10}$ Jodlösung messen. Sie soll ferner beim Uebersättigen mit Ammoniak ziemlich klar bleiben. Ein starker Niederschlag deutet auf das Vorhandensein von Kalk, welcher sich häufig in der käuflichen Arsensäure in Form des sauren Arseniats vorfindet.

Man begnügt sich in der Regel damit, stets eine Arsensäure von demselben specifischen Gewicht anzuwenden, von deren annähernder Reinheit man sich durch qualitative Prüfung überzeugt. Eine brauchbare Tabelle für die Berechnung des Arsensäuregehalts aus dem specifischen Gewicht

war bisher noch nicht bekannt. Eine von H. Schiff zusammengestellte Tabelle umfasst nur die specifischen Gewichte von 1 bis etwa 1,7 und ist deshalb für vorliegenden Zweck nicht brauchbar.

Für den speciellen Zweck dürfte die nachstehende, von R. Nietzki aufgestellte Tabelle ausreichen, obwohl dieselbe nicht in allen Stücken auf grosse Genauigkeit Anspruch macht.

Spec. Gewicht bei 16°	Gehalt an As ₂ O ₅ %	Spec. Gewicht bei 16°	Gehalt an As ₂ O ₅ %
1,761	56,5	2,003	66,5
1,781	57,4	2,071	67,7
1,803	58,3	2,112	68,9
1,826	59,2	2,157	70,2
1,850	60,1	2,205	71,7
1,875	61,1	2,257	72,9
1,903	62,1	2,314	74,3
1,932	63,5	2,364	75,5
1,964	64,2	2,446	77,4
1,997	65,3		

Da es häufig vorgekommen ist, dass das specifische Gewicht der Arsensäure durch Zusatz von Natriumarseniat aufgebessert wurde, so ist vor Allem auf ihre fast vollkommene Flüchtigkeit Werth zu legen. Man versetzt die Säure zweckmässig mit etwas reinem Zucker und erhitzt zu starkem Glühen. Reine Arsensäure darf keinen erheblichen Rückstand hinterlassen.

17. Rauchende Schwefelsäure.

Das unter diesem Namen in den Handel kommende Gemisch von Schwefelsäurehydrat und Anhydrid oder Pyroschwefelsäure kommt in der Farbentechnik in sehr verschiedener Stärke zur Verwendung, und es ist daher die quantitative Bestimmung seiner Bestandtheile von ausserordentlicher Wichtigkeit. Während sich der Gehalt einer Schwefelsäure von weniger als 66 Proc. B. ziemlich genau aus dem specifischen Gewicht berechnen lässt, sind bei den anhydridhaltigen Säuren die Differenzen meist zu gering, um scharfe Resultate zuzulassen. Zur genauen Feststellung des Gehaltes ist daher die acidimetrische Titration das einzige sichere Mittel, und diese muss mit grosser Genauigkeit ausgeführt werden, wenn die Fehler nicht sehr gross werden sollen. Die im Handel vorkommenden rauchenden Säuren werden meist nach dem Procentgehalt des neben Schwefelsäurehydrat vorhandenen Anhydrids verkauft. Man nennt z. B. eine Säure zwanzigprocentig, wenn sie neben 80 Theilen Schwefelsäurehydrat 20 Theile Schwefelsäureanhydrid enthält.

Den Gehalt der rauchenden Schwefelsäure bestimmt man nach dem betr. Abschnitt in Bd. I.

C. Winkler hat die nachstehende Tabelle zusammengestellt, welche für Säuren, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleiben, einerseits das specifische Gewicht, andererseits den absoluten Anhydridgehalt, sowie den relativen Gehalt an Hydrat und Anhydrid enthält.

Spec. Gewicht bei 20°	Gesamtgehalt an SO ₃	Gesamtgehalt an H ₂ O	Ueber- schüssiges SO ₃	Gehalt an H ₂ SO ₄	Ueber- schüssiges H ₂ O
1,855	80,95	19,05	—	99,16	0,84
1,860	81,84	18,16	1,54	98,46	—
1,865	82,12	17,88	2,66	97,34	—
1,870	82,41	17,59	4,28	95,76	—
1,875	82,63	17,37	5,44	94,56	—
1,880	82,81	17,19	6,42	93,58	—
1,885	82,97	17,03	7,29	92,71	—
1,890	83,13	16,87	8,16	91,84	—
1,895	83,43	16,66	9,34	90,66	—
1,900	83,48	16,52	10,07	89,93	—
1,905	83,57	16,43	10,56	89,44	—
1,910	83,73	16,27	11,43	88,57	—
1,915	84,08	15,92	13,33	86,67	—
1,920	84,56	15,44	15,95	84,05	—
1,925	85,06	14,94	18,67	81,33	—
1,930	85,57	14,43	21,34	78,66	—
1,935	86,23	13,77	25,64	74,35	—
1,940	86,78	13,22	28,03	71,97	—
1,945	87,13	12,87	29,94	70,06	—
1,950	87,41	12,59	31,46	68,54	—
1,955	87,65	12,35	32,77	67,23	—
1,960	88,22	11,78	35,87	64,13	—
1,965	88,92	11,08	39,68	60,32	—
1,970	89,83	10,17	44,64	55,36	—

Die rauchende Schwefelsäure enthält ausser den üblichen Verunreinigungen der gewöhnlichen Schwefelsäure, wie Arsen, Bleisulfat etc., noch grössere oder geringere Mengen von schwefliger Säure, welche bei der Untersuchung nicht vernachlässigt werden darf, da sie den acidimetrischen Titer erhöht und so als Schwefelsäureanhydrid bestimmt wird. Man treibt deshalb die schweflige Säure entweder durch Kochen vor der Titration aus der verdünnten Schwefelsäure aus, oder man bestimmt dieselbe durch Titration mit $\frac{1}{10}$ Jodlösung und zieht das Aequivalent derselben von dem gefundenen Gesamtanhydrid ab.

Die rauchende Schwefelsäure dient in der Farbentechnik ausschliesslich zur Ueberführung von Farbstoffen und anderen Körpern in Sulfosäuren.

18. Ammoniakflüssigkeit.

Die in der Farbentechnik zur Verwendung kommende Ammoniakflüssigkeit ist von sehr verschiedener Stärke und Reinheit. Das rohe Product, wie es bei der Gasfabrikation als Nebenproduct gewonnen wird, ist meist durch brenzliche Bestandtheile stark verunreinigt, welche sich

nach dem Neutralisiren mit Säuren durch den Geruch verrathen. Ein schwefelhaltiges Ammoniak ist für die meisten Zwecke zu verwerfen. Man weist den Schwefelgehalt leicht durch Bleilösung nach. Für die quantitative Bestimmung des Ammoniaks genügt in den meisten Fällen das specifische Gewicht. Wo es auf grössere Genauigkeit ankommt, ist jedoch die alkalimetrische Titration vorzuziehen.

19. Natriumnitrit (Salpetrigsaures Natron) $[\text{NaNO}_2]$.

Das Natriumnitrit bildet im reinen Zustande farblose Krystalle, welche kein Krystallwasser enthalten und an der Luft leicht Feuchtigkeit anziehen. Es löst sich sehr leicht unter starker Wärmeabsorption in Wasser. Mineralsäuren zersetzen es leicht unter Entwicklung von rothen Dämpfen.

Das Natriumnitrit ist ein sehr wichtiges Agens für die Darstellung der Azofarbstoffe. Es dient dazu, primäre aromatische Basen in saurer Lösung in Diazoverbindungen überzuführen. Ausserdem findet es Verwendung zur Darstellung von Nitrosoverbindungen, namentlich des Nitrosodimethylanilins, welches zur Herstellung des Methylenblaus dient. Es kommt gegenwärtig in grosser Reinheit in den Handel. Es giebt Producte, welche bis 99 Proc. NaNO_2 enthalten. Im Durchschnitt pflegt jetzt das technische Natriumnitrit 94—97 procentig zu sein.

Da es für seine Anwendung durchaus nöthig ist, dass man seinen Gehalt genau kenne, so ist eine quantitative Bestimmung desselben von Wichtigkeit. Nach Feldhaus lässt sich die salpetrige Säure sehr genau mit Chamäleon titriren.

Bei dieser Bestimmungsmethode darf die angewandte Nitritlösung nicht mehr als $\frac{1}{1000}$ Aequivalent (also nur 0,069 g) NaNO_2 in 200 ccm enthalten, da sonst beim Ansäuern der Flüssigkeit leicht salpetrige Säure entweicht. Man stellt den Titer der Chamäleonlösung am besten auf salpetrigsaures Silber, von dem man 0,154 g ($\frac{1}{1000}$ Aequivalent) in 200—300 ccm Wasser löst, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach ansäuert und mit Chamäleon bis zur Hellrothfärbung titriert. Da die Färbung des Chamäleons, besonders zuletzt, nur langsam verschwindet, so ist nach jedem Hinzufügen einige Zeit zu warten. Das angewandte destillirte Wasser muss auf Chamäleon ohne Wirkung sein.

Eine andere bequemere Methode, das Natriumnitrit auf seinen Gehalt zu bestimmen, beruht auf der glatten Bildung von Diazokörpern bei der Einwirkung von Anilin oder Sulfanilsäure in saurer Lösung.

Diese Methode hat in letzter Zeit alle früher angewandten Bestimmungsverfahren verdrängt, sie ist namentlich deshalb von Wichtigkeit,

weil sie einerseits zur Feststellung des Reingehalts der Nitrite, andererseits aber zur quantitativen Bestimmung der meisten primären Amine benutzt werden kann.

Sie beruht im Wesentlichen auf der Thatsache, dass die meisten Diazoverbindungen auf Jodkaliumstärke keine Wirkung äussern, dass letztere aber durch die geringste Spur von salpetriger Säure sofort gebläut wird.

Für ihre Ausführung bedarf man zunächst eines Jodkaliumstärkepapiers, welches völlig frei von jodsaurem Kalium ist. (Letzteres verräth sich leicht durch die Bläuung, die ein solches Papier durch verdünnte Schwefelsäure erleidet.)

Da das Jodkalium nicht immer rein ist, und schliesslich das Jodkaliumstärkepapier an Licht und Laboratoriumsluft leicht unbrauchbar wird, ist Jodcadmiumstärkepapier vorzuziehen, da das Jodcadmium stets rein und das damit dargestellte Papier unbegrenzt haltbar ist.

Zur Titerstellung benutzt man am besten das krystallisirte sulfanilsaure Natrium $C_6H_6N SO_3 Na + 2 H_2 O$.

Für eine $\frac{1}{10}$ Normallösung löst man 23,1 g zum Liter auf.

Man pipettirt nun 10—20 ccm in ein Becherglas und fügt für jedes Aequivalent des Sulfanilats $2\frac{1}{2}$ —3 Aequivalente Schwefelsäure oder Salzsäure zu. (Eine dabei stattfindende Ausscheidung von Sulfanilsäure ist ohne Nachtheil.)

Von dem zu untersuchenden Nitrit werden etwa 10 g zum Liter gelöst, und diese Lösung aus einer Bürette allmählich zu der Sulfanilsäurelösung gefügt. Man wird zunächst ganze Cubikcentimeter zusetzen und durch eine zweite Titration die genaue Grenze feststellen.

Die Temperatur der Flüssigkeit soll auf etwa 15° gehalten werden, und bevor man nach einem Nitritzusatz die Tüpfelprobe macht, muss etwa eine halbe Minute, gegen Schluss eine noch längere Zeit gewartet werden.

Die als Endreaction eintretende Bläuung der Jodstärke muss momentan eintreten. Der erste Moment, in welchem der Tropfen aufgesetzt wird, ist maassgebend, denn nach längerer Zeit pflegt stets eine Bläuung einzutreten, obwohl noch kein Nitritüberschuss vorhanden war.

Die Endreaction ist so scharf, dass selbst ein Viertelropfen Nitritlösung sie mit grosser Intensität hervorruft.

Die Rechnung ist sehr einfach. 10 ccm Sulfanilsäure ($\frac{1}{1000}$ Mol. in Grammen) entsprechen 0,069 g $NaNO_2$.

Wie schon oben bemerkt, dient diese Titrationsmethode nicht nur zur Bestimmung des Nitrits, sondern auch zu derjenigen der meisten primären Amine, sowie ihrer Sulfo Säuren, so der Sulfanilsäure, Naphthionsäure, des Benzidins, Nitrilins etc.

Bei Amidoazokörpern scheint sie jedoch nicht anwendbar zu sein.

Für diesen Zweck wird man sich eine $\frac{1}{10}$ Normallösung von Natriumnitrit bereiten müssen, deren Titer am besten durch Sulfanilsäurelösung gestellt wird.

Da man selten mehr als einige Decigramme der zu untersuchenden Amine anwenden wird, ist es bequem, aus diesen eine Lösung zu bereiten und einen aliquoten Theil abzumessen.

Regel ist, dass die Lösung des Amins genügend sauer sein muss, ein Säureüberschuss im Allgemeinen eher nützlich als schädlich ist. Es sind für basische Amine theoretisch 2 Säureäquivalente nöthig, das eine zur Zersetzung der Nitrite, das andere zur Bildung des Diazosalzes. Wendet man eine Sulfosäure in Form des Natriumsalzes an, so ist das Verhältniss dasselbe. Man thut aber gut, von vornherein $2\frac{1}{2}$ —3 Säureäquivalente anzuwenden.

Für einige Basen, wie z. B. das Naphtylamin oder die Nitraniline sind auch diese nicht ausreichend, es sind hier 4—5 Aequivalente Säure nöthig, da andernfalls die Bildung von Diazoamidokörpern vor sich geht. Sulfosäuren, welche in Wasser unlöslich sind (z. B. Naphthionsäure), müssen für die Titration stets in Alkali gelöst und aus dieser Lösung durch Säure in feinertheilter Form ausgeschieden werden.

Da das Natriumnitrit fast ausschliesslich zur Darstellung von Diazoverbindungen benutzt wird, so hat die obige Methode den Vortheil, dass sie der Praxis nachgebildet ist.

20. Kaliumbichromat [$K_2 Cr_2 O_7$].

Das Kaliumbichromat ist ein äusserst wichtiges Oxydationsmittel und findet namentlich in grossen Mengen für die Alizarinfabrikation Verwendung, wo es zur Ueberführung des Anthracens in Anthrachinon dient.

Das käufliche Product ist häufig mit schwefelsaurem Kali verunreinigt, mit welchem es isomorph ist und zusammenkrystallirt. Es lässt sich dieses in salzsaurer Lösung durch Chlorbarium bestimmen. Die sicherste Untersuchungsmethode ist immer die Chromsäurebestimmung, welche sich am bequemsten titrimetrisch mit Eisenoxydulsalz ausführen lässt. Man fügt zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Chromats so lange von einer gestellten Eisenoxydulsalzlösung, bis ein Tropfen auf einer weissen Porzellanplatte mit rothem Blutlaugensalz eine Blaufärbung giebt. $1 Cr O_3 = 3 Fe O$.

21. Natriumbichromat [$Na_2 Cr_2 O_7$].

Das Kaliumbichromat wird gegenwärtig immer mehr durch das wohlfeilere und viel leichter lösliche Natriumbichromat verdrängt. Dasselbe

bildet kleine leichtlösliche, rothgelbe Krystalle, welche an der Luft leicht feucht werden.

Da dieses Salz noch weniger Garantie für seine Reinheit bietet als das Kaliumbichromat, ist hier stets eine Chromsäurebestimmung nach der vorhin beschriebenen Methode vorzunehmen.

II. Abtheilung.

Die Farbstoffe.

(Allgemeines.)

Die Untersuchung der fertigen Farbstoffe ist eine Arbeit, welche sich sowohl von sämmtlichen analytischen Arbeiten, als auch von der zuvor beschriebenen Untersuchung der Rohstoffe wesentlich unterscheidet. Wenn bei den letzteren schon häufig die analytischen Methoden im Stiche lassen, und man sich durch Vergleichung mit bekannten Probeobjecten zu helfen suchen muss, so ist dieses noch mehr bei den Farbstoffen der Fall, namentlich da, wo es sich um die Werthbestimmung der Handelswaaren handelt.

Die im Laboratorium der Farbenfabriken vorkommenden Untersuchungen von fertigen Farbstoffen können zweierlei Art sein: 1. Es handelt sich darum, einen seiner Natur und Herkunft nach unbekanntem Farbstoff zu untersuchen und seine chemische Constitution und Darstellung kennen zu lernen, oder: 2. Es soll ein bekannter oder unbekannter Farbstoff auf seinen Farbwerth im Vergleich zu anderen Producten, beziehungsweise auf seine Nüance und Färbekraft untersucht werden. In dem ersteren dieser Fälle wird man vorerst ebenfalls die Nüance und das Färbevermögen feststellen, da diese für die Erkennung des Körpers wichtige Anhaltspunkte bieten. Die ausführliche Untersuchung der Farbstoffe soll am Schlusse des Abschnittes abgehandelt werden, da sie eine genaue Kenntniss der hier in Frage kommenden Körper voraussetzt.

Für die eigentliche Werthbestimmung der Farbstoffe giebt es selten ein anderes Mittel als das quantitative Färben gegen bekannte Vergleichsobjecte. Alle sonstigen, zu diesem Zweck vorgeschlagenen analytischen Methoden, z. B. das Titriren mit unterschwefligsaurem Natron oder Chlorkalklösung, sind für die Praxis vollkommen werthlos. Dasselbe gilt von den meisten gewichtsanalytischen Bestimmungen der färbenden Substanzen. Höchstens kann man bei sonst ganz reinen chemischen Individuen Feuchtigkeitsbestimmungen etc. vornehmen.

Die Farbstoffe, wie diese von den Fabriken abgegeben werden, namentlich aber wie sie in den Kleinhandel kommen, sind nur im aller-

seltensten Falle annähernd reine chemische Verbindungen. Gewöhnlich wird denselben eine mehr oder minder grosse Quantität eines indifferenten Verdünnungsmittels, z. B. Kochsalz, Dextrin, Glaubersalz etc. zugesetzt. Dieser Zusatz kann durchaus nicht als eine Verfälschung angesehen werden! In der Fabrikation fallen die einzelnen Darstellungen nicht immer in gleicher Stärke und Reinheit aus, das Product ist oftmals etwas farbreicher, ein andermal dagegen farbärmer. Der Consument verlangt nun aber von dem Fabrikanten ein durchaus gleichmässiges Product. Er will genau wissen, wieviel er von demselben auf eine gewisse Quantität Wolle, Seide etc. nöthig hat, um einen bestimmten Farbenton zu erreichen. Dem Fabrikanten bleibt demnach nichts anderes übrig, als die schwächste, aus der Fabrikation hervorgehende Waare als Typ zu benutzen, stärker ausfallende Operation dagegen durch Hinzumischung eines indifferenten Vehikels auf die Normalstärke zu bringen. Noch weitere Verdünnung erleiden die Farbstoffe häufig, wenn sie in den Kleinhandel übergehen, und es sind uns hier Präparate vorgekommen, welche kaum 20 Proc. Farbstoff enthielten.

Unter diesen Umständen ist es nun durchaus nöthig, dass sowohl Käufer als Verkäufer den Farbstoffgehalt der Producte vergleichend feststellen können. Bevor wir das eigentliche quantitative Färben eingehend besprechen, ist es nöthig, die Umstände kennen zu lernen, unter denen sich die verschiedenen Farbstoffe auf der Faser fixiren.

Im Allgemeinen zeigen die Theerfarbstoffe ein directes Vereinigungsbestreben zu der thierischen Faser, somit zu Wolle und Seide. Der pflanzlichen Faser, z. B. Baumwollen- und Leinenfaser, geht diese Eigenschaft in den meisten Fällen ab. Diese bedarf besonderer Fixirungsmittel, z. B. von Gerbsäure, Thonerde, Zinnoxyd etc., mit denen die Farbstoffe unlösliche Verbindungen eingehen. Einige Pflanzenfasern, z. B. die Jute, besitzen, vermuthlich durch ihren Gerbsäuregehalt, die Eigenschaft, die meisten Farbstoffe ohne solche Beizen zu fixiren. Andererseits giebt es auch Farbstoffe, welche sich ohne Beizen auf Baumwolle anfärben lassen.

Die Umstände, unter denen sich die Farbstoffe auf der thierischen Faser fixiren, sind ausserdem verschieden. So färben sich die meisten Farbstoffe, deren färbendes Princip das Salz einer organischen Base ist, nur im neutralen oder schwach essigsauen Bade aus. Der Zusatz einer Mineralsäure oder eines sauren Salzes verhindert das Anziehen an die Faser fast vollständig. Zu dieser Gruppe, welche wir als „basische Farbstoffe“ bezeichnen wollen, gehört das Rosanilin und ein grosser Theil seiner Derivate. Besitzt der Farbstoff als solcher dagegen den Charakter einer Säure, so ist für das Auffärben desselben die Gegenwart einer Mineralsäure oder eines sauren Salzes nöthig. Wir nennen diese Gruppe: „Säurefarbstoffe“. Hierher gehören die meisten Sulfosäuren, sowie die

Phtaleinfarbstoffe. Einige Sulfosäuren, so z. B. die Monosulfosäure des Triphenylrosanilins zeigen die Eigenschaft, dass sich ihre Salze in schwach alkalischer Lösung mit der Faser vereinigen. Es findet alsdann ein viel gleichmässigeres Durchdringen der Faser statt. In einem sauren Bade kommt dann schliesslich der Farbstoff erst zur vollen Entwicklung. Diese Farbstoffe werden als „Alkalifarbstoffe“ bezeichnet.

Als vierte Gruppe sind diejenigen Farbstoffe zu bezeichnen, welche niemals allein, sondern stets in Form ihrer meist charakteristischen Metall-lacke auf der Faser fixirt werden.

Hierher gehört das Alizarin und seine Analogon, ausserdem das Gallo-cyanin, das Coerulein und das Galloflavin.

Will man einen Farbstoff behufs seiner Werthbestimmung färben, so sucht man vorerst zu ermitteln, in welche jener Hauptgruppen derselbe gehört, und wählt nun einen Farbstoff von bekannter Stärke und möglichst gleicher Nüance als Typ.

Das Probefärben. Für das eigentliche quantitative Färben bedarf man einiger graduirter Pipetten, zweier tiefer Schalen von möglichst gleichem Inhalt, je nach der Natur der Farbe aus Porzellan oder verzinntem Kupfer, die der Bequemlichkeit wegen mit einem Stiel versehen sind. In Ermangelung derselben können auch Bechergläser dienen. Als zu färbendes Material wählt man gewöhnlich Wolle, und zwar am besten das sogenannte Zephyrgarn (öfters auch Baumwolle oder Seide).

Man bindet aus dem Wollgarn zwei genau gleich schwere ringförmige Stränge von etwa 5 g Gewicht.

Es werden nun sowohl von der zu untersuchenden Farbe, als auch von der zum Typ gewählten, etwa 0,5 g genau abgewogen und in passenden Kölbchen in je 100 ccm heissem Wasser gelöst. (In einzelnen Fällen wendet man auch Spiritus an.) Man füllt jetzt die beiden Schalen bis zu gleicher Höhe mit heissem Wasser an und netzt die Wollstränge darin vollständig durch Umherziehen mit einem Glasstab. Alsdann hebt man die Wollstränge heraus, und fügt jeder Schale genau gemessen etwa 10 ccm der Farbstoff-lösung (je nach Erforderniss mit oder ohne Beize) hinzu. Man rührt gut um, bringt die Stränge hinein und zieht dieselben fleissig in der Flüssigkeit um. Bei den meisten Farbstoffen wird schliesslich auf dem Wasserbade oder auf freiem Feuer, bis nahe zum Siedepunkt, oder wohl auch zum wirklichen Sieden erhitzt.

Das Färbbad wird meistens von der Wolle vollständig ausgezogen und bleibt schliesslich nur schwach gefärbt. Schon vor Erreichung dieses Punktes sieht man bei einiger Uebung, ob erhebliche Stärkedifferenzen zwischen beiden Färbungen vorhanden sind. Ist dieses der Fall, so fügt man zu der schwächeren Partie noch etwas von der abgemessenen Farb-lösung, bis nach vollständiger Ausfärbung beide Proben genau dieselbe

Tiefe zeigen. Bei dieser Vergleichung muss man die beiden Stränge gleichzeitig aus dem Bade ziehen, da sonst der verschiedene Feuchtigkeitsgrad derselben eine richtige Beurtheilung sehr erschwert. Die Stränge werden darauf in Wasser gewaschen und getrocknet, da häufig erst im trocknen Zustande feinere Unterschiede zu Tage treten.

Das richtige Einstellen zweier Färbungen erfordert ziemlich viel Uebung, vor Allem aber einen gut ausgeprägten Farbensinn. Mit Hülfe dieser Eigenschaften wird man bei einigen Farben noch eine Stärkedifferenz von 2 Proc. herausfinden. Auch wird man bei einiger Uebung die Stärkedifferenzen soweit annähernd taxiren können, dass man bei einer zweiten Färbung das richtige Verhältniss sofort trifft. Die Fehlergrenzen sind übrigens je nach der Natur des Farbstoffes sehr verschieden. So ist z. B. die Bestimmung von rein gelben Farbstoffen die am wenigsten genaue. Ausserdem ist man leicht grossen Täuschungen ausgesetzt, wenn die Farbstoffe in Reinheit und Nüance von einander abweichen.

Die Färbungen auf der mit Tannin gebeizten Baumwolle werden in ähnlicher Weise ausgeführt, wie die auf Wolle, nur pflegt man in diesem Falle das Bad nicht höher als auf ca. 50° zu erhitzen.

Die wahren Beizenfarbstoffe, wie Alizarin etc. sind meistens schwerlöslich und werden nur im Färbebade suspendirt. Sie müssen stets in ganz neutralem oder schwach essigsauerm Bade gefärbt werden, und die Alkalität des angewandten Wassers ist deshalb vorher stets mittelst Essigsäure zu corrigiren. Für ihre Ausfärbung benutzt man meistens die im Handel befindlichen, streifenförmig mit verschiedenen Beizen bedruckten Kattune (Alizarinlappen). Die Ausfärbung selbst ist durch anhaltendes Kochen zu bewerkstelligen.

Probedrucken auf Kattun wird stets in derselben Weise ausgeführt, wie das Drucken im Grossen. Der Raum gestattet es nicht, auf die Details der Kattundruckerei hier näher einzugehen, und wir können daher nur das Princip derselben wiedergeben. Zur Druckerei werden ausschliesslich die Farbstoffe verwendet, welche entweder mit Tannin oder mit Metalloxyden unlösliche Lacke bilden. Es sind dieses die basischen Farbstoffe und die eigentlichen Beizenfarbstoffe (Alizarin, Gallocyanin etc.).

Erstere werden unter Zusatz von verdünnter Essigsäure und Tannin mit einem Verdickungsmittel angerührt, bei letzteren wird an Stelle des Tannins Thonerde-, Chrom- oder Eisenacetat zugesetzt.

Man druckt auf, trocknet und dämpft. Durch das Dämpfen wird hauptsächlich die zugesetzte, aber auch die in den Metallacetaten enthaltene Essigsäure verjagt. Dabei geht der Farbstoff mit dem Tannin oder mit dem zurückbleibenden Metalloxyd die Lackbildung ein und wird dadurch auf der Faser fixirt. Nach dem Dämpfen wird gewaschen und bei ca. 50° geseift.

Gerade so, wie zwei Ausfärbungen, werden zwei Druckmuster neben einander mit den zu untersuchenden Farbstoffen gemischt und deren Nüancen verglichen.

Ausser der Farbstärke ist es aber die Licht-, Seifen- und Walkechtheit, welche häufig einer Prüfung unterzogen werden muss.

Für die Prüfung der Lichtechtheit ist es zweckmässig, die Ausfärbungen nicht auf Strangwolle, sondern auf einem gewebten Stoffe vorzunehmen.

Man schneidet ein Stück dieses gefärbten Gewebes in zwei Theile, von denen das eine an einem geschützten Ort bewahrt, das andere am besten an der Aussenseite eines häufig von der Sonne beschienenen Fensters befestigt wird. Durch zeitweises Vergleichen beider wird man den Grad der Lichtechtheit leicht constatiren können.

Zweckmässig wird es sein, einen oder mehrere Farbstoffe von bekannter Lichtechtheit in derselben Weise daneben zu hängen.

Die Ansprüche an Lichtechtheit sind bei den verschiedenen Farbstoffen durchaus verschieden, man wird daher Vergleichsmuster aussuchen, welche dem Zweck des zu untersuchenden Farbstoffes entsprechen.

Einer Probe auf Seifenechtheit werden namentlich die Baumwollfarbstoffe unterzogen. Man wendet eine $\frac{1}{2}$ —1 procentige Lösung von Marseilleseife an, in welcher die eine Hälfte der Ausfärbung oder des Druckmusters bei einer bestimmten Temperatur eine Zeit lang umgezogen wird. Man seift zunächst in einem Bade von 60° C. etwa eine Viertelstunde lang. Erträgt der Farbstoff diese Behandlung gut, so versucht man es in kochendem Seifenbade. Farbstoffe, welche sich für die Kattundruckerei eignen sollen, müssen ein längeres Seifen bei einer Temperatur von 60° ertragen, ohne merklich abzunehmen.

Die Walkechtheit ist eine Eigenschaft, welche fast nur den wahren Beizenfarbstoffen eigen ist.

Die Procedur der Walke besteht in einem Reiben und Kneten der Wolle mit Seifenlösung, durch welche eine gewisse Verfilzung der Wollfaser bewirkt werden soll.

Dabei darf erstens der Farbstoff nicht erheblich von der Faser abgehen, andererseits darf aber neben den gefärbten Fäden befindliche weisse Wolle nicht angefärbt werden.

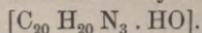
Für die Walkprobe wird die Färbung am besten auf loser Wolle ausgeführt. Man verflucht dieselbe nach dem Färben mit weisser Wolle und knetet einige Zeit mit Seifenlösung kräftig durch. Dabei darf vorerst der entstehende Seifenschaum nicht merklich gefärbt werden. Man wäscht alsdann mit Wasser gut aus und legt die Probe auf angefeuchtetes Filtrirpapier, wo man sie möglichst langsam trocknen lässt. Die weisse Wolle darf nicht oder doch nur sehr wenig angefärbt werden. Man bezeichnet

ein solches Anfärben in Weiss als das „Abbluten“ des Farbstoffes. Zu bemerken ist, dass sich diese Erscheinung meistens erst dann zeigt, wenn die Seife völlig ausgewaschen wurde. Die Eigenschaft, nicht abzubluten, kommt hauptsächlich den Farbstoffen zu, welche auf metallische Beizen färben und ist auch dann meistens nur dem Chromlack eigen.

Die Walkechtheit ist namentlich für die Farbstoffe von Wichtigkeit, welche zum Färben der für die Tachfabrikation bestimmten losen Wolle benutzt werden.

A. Farbstoffe, welche sich von organischen Basen ableiten.

1. Rosanilin (Triamidotoluyldiphenylcarbinol)



Das Rosanilin bildet im reinen Zustande farblose, an der Luft sich röthende Blättchen. Gegen Säuren verhält es sich wie eine ziemlich starke Base und bildet unter Wasserabspaltung mit denselben zwei Reihen von Salzen. Die Salze mit einem Molekül Säure zeichnen sich durch ihren Farbstoffcharakter aus und sind vor Allem von Wichtigkeit. Sie besitzen eine grosse Krystallisationsfähigkeit, ihre Lösungen sind schön roth und zeigen ein sehr bedeutendes Farbvermögen. Die dreifach sauren Salze sind schwach bräunlich gefärbt und werden schon durch Wasser wieder zerlegt.

Aus der Lösung der Salze wird durch Zusatz von Alkalien die Base wieder regenerirt. Ammoniak bewirkt diese Abscheidung langsamer als Natron- oder Kalihydrat. Andererseits treibt das Rosanilin beim Kochen mit einer Salmiaklösung Ammoniak aus und verwandelt sich allmählich in das Chlorhydrat.

Die einsäurigen Salze des Rosanilins sind in Wasser meist ziemlich schwierig löslich. Bei ihrem ausserordentlich hohen Färbevermögen genügt diese Löslichkeit jedoch, um der Flüssigkeit eine tiefrothe Färbung zu geben. Die Base selbst löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem jedoch ziemlich bedeutend. Beim Erkalten scheidet sie sich daraus fast vollständig in Gestalt zarter, farbloser Blättchen wieder ab.

In den Handel kommen: das Chlorhydrat, das Acetat und die freie Base. Ersteres wird namentlich unter dem Namen Fuchsin direct als Farbmateriale benutzt, seltener das zweite, während das letztere nur zur Herstellung von Anilinblau Verwendung findet.

a) Rosanilinchlorhydrat. (Fuchsin) $[C_{20}H_{20}N_3Cl]$.

Das salzsaure Rosanilin bildet mehr oder weniger gut ausgebildete cantharidenglänzende Krystalle. Es ist in kaltem Wasser nur schwierig, etwas leichter in heissem, sehr leicht in Spiritus löslich.

Das Fuchsin des Handels wird nicht nur nach seiner Reinheit und Nüancen, sondern auch nach dem äusseren Ansehen und der Grösse seiner Krystalle zu verschiedenen Marken sortirt. Die grössten und schönsten Krystalle werden gewöhnlich als Diamant-Fuchsin bezeichnet. Die kleinkrystallisirte Handelswaare wird weniger hoch bezahlt, obwohl ihre Qualität der ersteren häufig nicht nachsteht.

Bei der Untersuchung des Fuchsins ist einmal eine Färbung und ausserdem eine Feuchtigkeitsbestimmung bei 100° vorzunehmen. In einzelnen Fällen ist auch der Arsengehalt zu prüfen, welcher in dem nach dem Arsensäureverfahren dargestellten Product stets vorhanden ist.

Ausser dem Chlorhydrat kommt hier und da noch das Acetat im Handel vor, welches sich von jenem durch grössere Löslichkeit auszeichnet und gewöhnlich nicht krystallisirt ist.

b) Rosanilin. (Base.)

Das Handelsproduct, welches ausschliesslich zur Anilinblaufabrikation dient, bildet gewöhnlich mehr oder weniger rothbraun gefärbte Krystallblättchen. Seine Untersuchung besteht ebenfalls in einem Färbeversuch und einer Wasserbestimmung bei 100°. Da aber manche Rosanilinsorten, trotzdem sie diese Proben bestanden, sich nicht gut zur Blaufabrikation eignen, so sind ausserdem in dieser Richtung Versuche anzustellen. Der Grund liegt wohl darin, dass das Blau eine viel subtilere Nüance ist, als die des Rosanilins, vielleicht auch darin, dass sich die Homologen und Isomeren des Rosanilins in dieser Hinsicht nicht gleich verhalten.

Man färbt das Fuchsin im neutralen Bade einfach in Wasser gelöst. Das freie Rosanilin bringt man durch Zusatz von etwas Essigsäure in Lösung. Es fixirt sich auf Wolle, Seide und Leder ohne Beize. Baumwolle wird am besten mit Tannin gebeizt. Die Nüance der Rosanilinfärbung ist ein in's Bläuliche ziehendes Roth.

Concentrirte Säuren, z. B. Salzsäure, färben das Rosanilin gelb, Wasser stellt die rothe Färbung wieder her. In wässrigen Lösungen der Rosanilinsalze erzeugen Alkalien einen braunrothen, Tannin einen schön rothen Niederschlag.

Schüttelt man die mit Alkali versetzte Lösung mit Aether, so nimmt dieser eine gelbbraune Fluorescenz an. Schüttelt man den Aether mit verdünnter Essigsäure, so ertheilt er dieser wieder die rothe Fuchsinfarbe. Schweflige Säure entfärbt das Rosanilin; die Färbung tritt jedoch bei längerem Stehen an der Luft wieder hervor.

Das Rosanilin wird durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidin mittelst Arsensäure oder Nitrobenzol dargestellt. Dabei liefern Gemenge von Anilin und Paratoluidin das Pararosanilin, während bei gleichzeitiger Gegenwart von Orthotoluidin das gewöhnliche Rosanilin

entsteht. Ein Gemisch von Orthotoluidin mit Anilin liefert nach den Untersuchungen von Fischer kein Rosanilin.

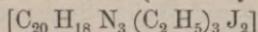
Das Pararosanilin findet neben den höheren Homologen Anwendung in der Blaufabrikation, und kommt gegenwärtig in den Handel. Für seine Untersuchung ist eine Blau-Probeschmelze maassgebend. Das mittelst des Paraanilins erzeugte Blau zeichnet sich durch eine weit reinere grünstichigere Nüance vor dem gewöhnlichen Triphenylrosanilin aus und hat in letzter Zeit das Diphenylaminblau ziemlich verdrängt.

2. Rosanilinsulfosäure¹⁾ (Säurefuchsin, Fuchsin S).

Der unter dem Namen Säurefuchsin in den Handel kommende Farbstoff ist meistens das saure Natron- oder Kalksalz der noch nicht näher untersuchten Rosanilinsulfosäure. Die rothe Lösung desselben wird durch einen Alkaliüberschuss entfärbt, starke Säuren färben es nur bei grosser Concentration gelbbraun. Gegen die thierische Faser verhält es sich als Säurefarbstoff. Die Nüance ist der des gewöhnlichen Fuchsins ziemlich gleich.

Das Säurefuchsin findet in der Wollfärberei eine ausgedehnte Anwendung und bietet vor dem gewöhnlichen Fuchsin den Vortheil, dass es sich mit anderen Säurefarbstoffen beliebig mischen lässt.

3. Hofmann's Violett (Triäthylrosanilin).



Das Triäthylrosanilin²⁾, welches in Form seines Jod- und Chlorhydrats früher eine bedeutende Rolle in der Farbenindustrie spielte, ist jetzt vollständig durch das wohlfeilere Methylviolett verdrängt. Das Jodhydrat ist in Wasser fast unlöslich, löst sich jedoch leicht mit schön violetter Farbe in Spiritus. Das Chlorhydrat bildet grünglänzende geschmolzene Massen und ist in Wasser leicht löslich.

Es ist in seiner Nüance, sowie in seinem sonstigen Verhalten den Methylvioletten durchaus ähnlich und wird wie diese gefärbt, mit dem Unterschiede, dass das Jodhydrat stets zuvor in Spiritus gelöst werden muss.

4. Methylviolett.

Chlorid des Hexa- und Pentamethylpararosanilins $C_{19}H_{12}N_3(CH_3)_6Cl$ und $C_{19}H_{12}N_3(CH_3)_5HCl$.

Lit. A. W. Hofmann, Ber. 1873, 352.

E. u. O. Fischer, Ber. 1878, 2097. — 1879, 799 u. 2345.

O. Fischer u. German, Ber. 16, 706.

O. Fischer u. Körner, Ber. 16, 2904.

¹⁾ D. R. P. 2096 u. 8764.

²⁾ Dasselbe wird durch Behandlung von Rosanilin mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von freiem Alkali dargestellt.

Das Methylviolett bildet grünlänzende amorphe Massen, seltener ausgebildete Krystalle. Es löst sich leicht mit schön violetter Farbe in Wasser, sowie in Alkohol. Aus der wässrigen Lösung scheiden Alkalien die Base in Gestalt eines violettbraunen Niederschlages ab. Alkoholische Lösungen werden durch Alkalien entfärbt; Kochsalz fällt den Farbstoff aus wässriger Lösung fast vollständig aus. Versetzt man eine wässrige Lösung von Methylviolett allmählich mit einer starken Mineralsäure, so färbt sich dieselbe zuerst blau, bei weiterem Zusatz grün, bei einem grossen Ueberschuss verschwindet die Farbe mit Zurücklassung eines schmutzigen Brauns. Beim Verdünnen mit Wasser treten dieselben Farbverbindungen in der umgekehrten Reihenfolge auf. Durch Reductionsmittel wird das Methylviolett in eine ziemlich luftbeständige Leukobase verwandelt. Durch Behandlung mit Jod- oder Chlormethyl wird es theilweise in Methylgrün übergeführt.

Das Methylviolett gehört zu den wichtigsten Farbstoffen, einmal findet es als solches ziemlich starke Verwendung, ausserdem dient es als Zwischenproduct bei der Darstellung des Methylgrüns.

Man findet im Handel, abgesehen von den benzylirten Violetts (siehe weiter unten), verschiedene blauere und röthere Marken vertreten. Von diesen sind die letzteren meistens Producte, welche aus einem Gemenge von Di- und Monomethylanilin dargestellt sind.

Das Methylviolett ist wie das Rosanilin ein basischer Farbstoff und färbt sich wie dieses direct auf Wolle, Seide und Leder, während Baumwolle einer Tanninbeize bedarf. Säuren und saure Salze verhindern das Aufgehen auf die Faser.

Darstellung. Dimethylanilin wird in geeigneter Weise mit Kupferchlorid und chlorsaurem Kali behandelt. Die zunächst entstehende unlösliche Kupferverbindung wurde früher durch Behandlung mit Schwefelnatrium zersetzt, wobei das Kupfer in unlösliches Sulfid verwandelt wird. Das durch verdünnte Salzsäure ausgezogene Violett wird aus der Lösung mit Kochsalz gefällt. In neuerer Zeit wird die Oxydation bei Gegenwart von Phenol vorgenommen und dadurch eine erheblich grössere Ausbeute erzielt. Die Entkupferung findet dadurch statt, dass man durch Eisenchlorid oder Luft alles gebildete Kupferchlorür in Chlorid verwandelt. Nur das erstere ist im Stande, mit dem Violett eine Verbindung einzugehen, während das Chlorid beim Aussalzen des Farbstoffes in den Mutterlaugen bleibt.

Ein unter dem Namen Krystallviolett in den Handel kommendes sehr reines Hexamethylrosanilin wird durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dimethylanilin dargestellt.

5. Gebläute (benzylirte) Violetts.

Es finden sich Violettfarbstoffe im Handel, die im Allgemeinen ein dem Methylviolett sehr ähnliches Verhalten zeigen, sich von diesem jedoch

durch ihren viel blauerem Ton unterscheiden. Dieselben werden durch Behandlung der Methylviolettbase mit Benzylchlorid dargestellt. Das Benzylchlorid wirkt dabei nur auf die niedriger methyilirten Bestandtheile des Violetts ein, während das Hexamethylrosanilin intact bleibt. Die gebläuten Violetts sind in ihrem allgemeinen Verhalten dem Methylviolett durchaus analog. Sie sind in Wasser löslich und färben sich genau wie dieses.

6. Säureviolett.

Die Methylderivate des Pararosanilins, wie des Penta- und Hexamethylrosanilins, lassen sich nicht mit rauchender Schwefelsäure in eine Sulfosäure verwandeln (obwohl sich ein solches Verfahren in der Beschreibung des Säurefuchsinpatentes findet). Die Sulfonirung gelingt aber sehr leicht bei allen Benzylderivaten der Rosaniline, und der Schwefelsäurerest tritt hier augenscheinlich in die Benzylgruppe ein. Mehrere derartige Sulfosäuren von benzylirten Methylvioletts kommen als verschiedene Marken von Säureviolett in den Handel.

7. Methylgrün $[C_{19}H_{13}(CH_3)_6N_3 \cdot Cl_2]$.

Lit. E. u. O. Fischer, Ber. 1879, 2350.

Das Methylgrün kommt jetzt fast ausschliesslich in Form seines Chlorzinkdoppelsalzes in den Handel. Dasselbe bildet schön grünglänzende Krystallblättchen, welche sich in Wasser mit prachtvoll bläulich grüner Farbe lösen. Die wässrige Lösung wird durch Alkalien nur sehr schwer und unvollständig gefällt. Kochsalz fällt nur das Zinkdoppelsalz, nicht aber das reine Chlorhydrat. Das Methylgrün geht durch Erhitzen auf etwas über 100° unter Verlust von Chlormethyl in Violett über (Unterschied von Bittermandelölgrün). Am deutlichsten zeigt sich diese Erscheinung, wenn man einen mit der Grünlösung getränkten Papierstreifen vorsichtig über der Flamme erhitzt. Auch an gefärbten Stoffen lässt sich dieser Farbenwechsel wahrnehmen.

Das Methylgrün kommt in verschiedenen Marken in den Handel. Die reinsten und werthvollsten Marken zeigen eine mehr in's Gelbgrün spielende Nüance. Die blauen Sorten sind noch mehr oder weniger mit Violett verunreinigt und stehen niedriger im Preise.

Das Methylgrün zeigt in Betreff seiner färbenden Eigenschaften einige Abweichungen von den übrigen Rosanilinderivaten. Es färbt sich direct nur auf die Seidenfaser, während Wolle an und für sich wenig davon fixirt. Um es auf Wolle zu färben wird diese am besten zuvor mit präcipitirtem Schwefel imprägnirt.

Auf ein Kilo Wolle wendet man eine Lösung von 500 g unterschweflig-saurem Natron in 30 l Wasser an. Man setzt der Flüssigkeit 100 g Schwefel-

säure zu, weicht die Wolle ein und lässt sie 12 Stunden darin liegen. Der sich ausscheidende Schwefel schlägt sich zum grössten Theil auf der Wollfaser nieder, welche dadurch die Fähigkeit erlangt, das Methylgrün zu fixiren. Die herausgenommene Wolle muss so lange gewaschen werden, bis sie nicht mehr sauer reagirt. Da eine Lösung des Methylgrüns sich beim Kochen allmählich unter Violettbildung zersetzt, so wird in einem 50—60° warmen Bade ausgefärbt.

Baumwolle wird zuvor mit Gerbsäure gebeizt. Häufig wird dem Methylgrün durch ein Bad von Pikrinsäure nachträglich eine gelblichere Färbung ertheilt.

Das Methylgrün, welches durch Behandeln des Methylvioletts mit Chlormethyl dargestellt wird, findet gegenwärtig nur noch beschränkte Anwendung und ist fast vollständig durch das wohlfeilere und farbkraftigere Bittermandelölgrün verdrängt worden, welches ausserdem den Vortheil hat, Wolle direct zu färben und gegen Hitze beständig zu sein.

8. Malachitgrün $[C_{19}H_{13}N_2(CH_3)_4 \cdot HO]$.

(Bittermandelölgrün, Victoriagrün, Solidgrün, Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol.)

Lit. O. Döbner, D. P. No. 4322.

E. u. O. Fischer, Ber. 1878, 1879.

Farblose Base, welche mit Säuren analog dem Rosanilin unter Wasserabspaltung gefärbte Salze bildet.

Diese Salze sind Verbindungen des inneren Anhydrids $C_{23}H_{24}N_2$ mit 1 Mol. Säure. Von den Salzen zeichnen sich besonders das Chlorzinkdoppelsalz und das Oxalat durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Die Salze sind grün mit metallischem Reflex und lösen sich leicht in Wasser und Alkohol mit prachtvoll grüner Farbe. — Alkalilauge fällt daraus sofort, Natriumcarbonat und Ammoniak langsam die farblose Base. Starke Mineralsäuren führen die Farbe durch Gelbgrün schliesslich in ein schmutziges Gelbbraun über. Die aus den Salzen abgeschiedene Base löst sich anfangs ziemlich farblos in verdünnten Säuren. Erst beim Erwärmen tritt die Farbstoffbildung ein. Durch Reduction wird der Farbstoff in die entsprechende Leukobase übergeführt. Das Malachitgrün unterscheidet sich von dem sonst sehr ähnlichen Methylgrün dadurch, dass seine Farbe nicht wie bei diesem durch Erhitzen in Violett übergeht. Man kann durch diese Eigenschaft auch die Producte auf gefärbten Stoffen leicht von einander unterscheiden. Das Malachitgrün ist ein schöner, sehr starker Farbstoff. Es färbt sich auf Wolle direct, auf Baumwolle mit Hilfe von Tanninbeize.

Darstellung. Durch Erhitzen von Bittermandelöl mit Chlorzink und Dimethylanilin wird die dem Grün entsprechende Leukobase, das

Tetramethyldiamidotriphenylmethan, dargestellt und diese durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in den Farbstoff übergeführt.

9. Brillantgrün.

Dieser Farbstoff ist in chemischer Hinsicht von dem vorigen dadurch unterschieden, dass er statt der Methylgruppen Aethylgruppen enthält. Man erhält ihn durch Einwirkung von Diäthylanilin auf Benzaldehyd und Oxydation der entstandenen Leukobase.

Das Brillantgrün kommt meistens in Form seines krystallisirten Sulfats in den Handel und unterscheidet sich vom Malachitgrün durch eine gelblichere Nüance.

10. Säuregrün. S.

Dieser Farbstoff unterscheidet sich von dem vorhergehenden wesentlich dadurch, dass er eine Sulfosäure ist und nach Art der Säurefarbstoffe im sauren Bade anfärbt.

Man stellt durch Einwirkung von Benzyläthylanilin auf Benzaldehyd das entsprechende Diäthylidibenzylidiamidotriphenylmethan dar. Dieses wird durch Behandlung mit Schwefelsäure in eine Sulfosäure übergeführt und letztere zum Farbstoff oxydirt.

Die Nüance ist ein gelbstichiges Grün.

11. Patentblau (Höchster Farbwerke).

Ein hydroxyliertes Malachitgrün, erhalten durch Einwirkung von Metaoxybenzaldehyd auf Dimethylanilin, zeichnet sich durch seine stark blaustichige Nüance aus. Die Disulfosäure dieses Körpers färbt Seide und Wolle mit grünstichig blauer Farbe an, und diese Färbungen zeichnen sich durch grosse Licht- und Walkechtheit aus. Das Patentblau scheint hauptsächlich als Ersatz für Indigocarmin angewandt zu werden.

Eigenthümlich ist, dass die Nüance des Patentblaus durch Alkalien nicht verändert wird, während letztere sonst die meisten Amidotriphenylmethanfarbstoffe entfärben.

12. Auramin [$C_{17}H_{15}N_3HCl$].

Dieser in den letzten Jahren in den Handel gekommene, sehr werthvolle gelbe Farbstoff wird durch Einwirkung von Ammoniak auf Tetramethyldiamidobenzophenon (durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dimethylanilin erhalten) dargestellt.

Das Auramin ist das Chlorhydrat einer farblosen Base. Durch Kochen mit Säuren wird dasselbe leicht in Ammoniak und Tetramethyldiamidobenzophenon gespalten.

Das Auramin ist einer der wenigen basischen gelben Farbstoffe, welcher sich als solcher auf tannirte Baumwolle färbt, und ist namentlich durch seine rein gelbe Nüance von hohem Werth.

Es findet namentlich in der Kattundruckerei eine ausgedehnte Verwendung.

13. Chrysanilin (Phosphin) [$C_{20}H_{17}N_3$ und $C_{19}H_{15}N_3$].

Bildet im reinen Zustande ein hellgelbes, in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht lösliches Pulver. Es ist eine ausgesprochene Base und bildet meistens leicht lösliche, gut krystallisirende Salze, welche sehr schöne gelbe Farbstoffe darstellen.

Das am schwersten lösliche, krystallisationsfähigste Salz ist das Nitrat. Das Chrysanilin gehört in die Reihe der Acridinfarbstoffe und sein einfachster Repräsentant $C_{19}H_{15}N_3$ muss als Diamidophenylacridin angesehen werden. Wie alle diese Körper zeigt es eine grosse Beständigkeit gegen chemische Reagentien. Höchst merkwürdig ist die grosse Beständigkeit dieses Körpers. Die Base lässt sich unter anderm theilweise unzersetzt destilliren. In concentrirter Salpetersäure löst sie sich, ohne Veränderung zu erleiden. Bei längerem Stehen scheidet sich aus dieser Lösung das Nitrat in schönen Krystallen ab. Brom scheint substituierend darauf einzuwirken; das entstehende Substitutionsproduct ist ebenfalls ein gelber Farbstoff.

Das Phosphin des Handels ist stets mehr oder weniger reines Chrysanilinnitrat. Es enthält wohl meistens die beiden oben erwähnten Homologen. Dasselbe ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Versetzt man diese Lösung mit dem gleichen Volumen concentrirter Salpetersäure, so erhält man nach dem Erkalten das Salz in Form eines Conglomerats von feinen gelben Krystallnadeln. Mineralsäuren verändern die Farbe der Chrysanilinlösung nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe mit gelber Farbe, rauchende verwandelt es theilweise in eine Sulfosäure. Eine Chrysanilinlösung wird durch Zinkstaub entfärbt, die Färbung kehrt jedoch an der Luft sehr schnell wieder zurück. Das Chrysanilin ist ein schöner gelber Farbstoff, dessen Nüance etwas in's Röthliche hinüberspielt. Seiner allgemeinen Anwendung steht vor Allem sein ziemlich hoher Preis entgegen.

Das Chrysanilin färbt sich im neutralen Bade direct auf Wolle und Seide, ausserdem auf mit Tannin gefärbter Baumwolle. Durch das Chrysoïdin, das Auramin und andere gelbe basische Farbstoffe hat es seine frühere Bedeutung als solches fast gänzlich verloren.

Darstellung. Das Chrysanilin bildet sich bei der Darstellung des Rosanilins mit Arsensäure oder Nitrobenzol als Nebenproduct. Es wird aus den Mutterlaugen des Fuchsin durch umständliche partielle Fällung

abgeschieden und schliesslich durch Krystallisation aus concentrirter Salpetersäure gereinigt.

14. Ledergelb.

Unter dieser Bezeichnung kommt ein gelber Farbstoff in den Handel, welcher aus den bei der Fabrikation des Fuchsins abfallenden Mutterlaugen als Nebenproduct gewonnen wird. Das Ledergelb ist ein sehr unreines Product, welches Chrysanilin und nebenbei wahrscheinlich noch andere gelbe Farbstoffe enthält.

Es findet ausschliesslich in der Lederfärberei Anwendung.

15. Benzoflavin.

Unter diesem Namen kommen Isomere des Chrysanilins und seiner Homologen in den Handel, welche durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Metaphenylen und Toluylendiamin und nachfolgende Oxydation dargestellt werden. Die Körper haben eine rein gelbe, dem Auramin ähnliche Nüance und besitzen vor diesem den Vorzug der Säurebeständigkeit. An Lichtechtheit stehen sie demselben jedoch erheblich nach. Letzteres gilt auch von einem unter dem Namen Acridingelb (Leonhardt) in den Handel kommenden Diamidoacridin.

16. Grenadin (Grenade, Cerise).

Unter diesem Namen finden sich Farbstoffe im Handel, welche bei der Fabrikation des Rosanilins als Nebenproducte abfallen. Dieselben enthalten meist noch viel Rosanilin, ausserdem aber Chrysanilin und violette Farbstoffe (Mauvanilin?). Derartige Producte zeigen in der Art und Weise zu färben den Charakter der Rosanilinfarbstoffe. Ihre Nüance ist wenig rein, meist etwas in's Gelbliche spielend. Sie werden besonders in der Lederfärberei angewandt und dienen ausserdem zur Herstellung von Misch- und Modefarben.

17. Safranin [$C_{21}H_{20}N_4$].

Ist eine starke Base, deren Salze schön rothe Farbstoffe darstellen. Das übliche Handelsproduct ist das Chlorhydrat. Es bildet dieses in reinem Zustande metallisch schimmernde braune Krystallnadeln, welche schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem, noch leichter in Alkohol löslich sind. Die Farbe der concentrirten Lösungen ist gelbroth, die der verdünnten rosenroth. Die alkoholische Lösung zeigt starke gelbbraune Fluorescenz, welche Eigenschaft der wässrigen Lösung abgeht.

Das Safranin ist einer der wenigen Farbstoffe, deren Base in Wasser löslich ist und deren Salze durch Alkalien nicht zersetzt werden. Eine

wässrige Lösung von salzsaurem Safranin wird deshalb durch verdünnte Natron- oder Kalilauge nicht gefällt; concentrirte Alkalilaugen scheiden dagegen das unveränderte Chlorhydrat ab. Das Safranin zeigt sehr bemerkenswerthe Farbenveränderungen bei Einwirkung concentrirter Säuren.

Concentrirte Salzsäure färbt es prachtvoll blau, concentrirte Schwefelsäure dagegen grün. Letztere Färbung geht durch allmähliches Verdünnen mit Wasser durch Blau und Violett wieder in Roth über. Durch Kochen mit Zinkstaub wird es in eine leicht an der Luft oxydirbare Küpe übergeführt.

Das Handelsproduct bildet gewöhnlich ein braunes Pulver. Ausser dem nach obiger Formel zusammengesetzten Safranin scheinen noch verschiedene Homologen desselben zu existiren, welche in ihrer Nüance wenig differiren. Im Allgemeinen zeigt das Safranin eine Nüance, welche zwischen der des Fuchsin und des Eosin in der Mitte steht. Es wird zu Rosatönen meistens auf Baumwolle, öfters auch, mit gelben Farbstoffen gemischt, zur Herstellung von Ponceau benutzt.

Es färbt sich im neutralen Bad auf Wolle und Seide direct. Ungebeizte Baumwolle fixirt es ebenfalls, jedoch nicht in genügender Menge. Man beizt dieselbe deshalb mit Tannin, auch pflegt man dem Bade noch etwas Brechweinstein hinzuzufügen. Leider zeichnet sich das Safranin unvortheilhaft durch geringe Lichtbeständigkeit aus.

Darstellung. Amidoazotoluol wird in Gegenwart von Toluidin oder Anilin mittelst Zinkstaub und Salzsäure reducirt. Es spaltet sich das Amidoazotoluol dabei in Paratoluyldiamin und Toluidin. Das Gemenge dieser Basen wird in salzsaurer Lösung einer Oxydation durch chromsaures Kali unterworfen.

Dem Safranin sehr nahestehende Farbstoffe sind das von Witt entdeckte Toluylenroth und ein unter dem Namen Neutralviolett in den Handel kommendes Product. Letzteres wird durch Einwirkung von Nitosodimethylanilin auf Metaphenylendiamin dargestellt.

Diese Körper zeigen gegen Schwefelsäure ähnliche Reactionen wie das Safranin, sind jedoch im Allgemeinen von schwächerem Basencharakter. Aus ihren Salzen scheidet Ammoniak die mit gelblicher Fluorescenz in Aether löslichen Basen ab. Die Körper finden hauptsächlich in der Baumwollfärberei Verwendung.

18. Naphtalinrosa (Magdalaroth) $[C_{30}H_{20}N_4]$.

Das Naphtalinrosa ist ein Farbstoff, welcher sich dem Safranin in vieler Hinsicht an die Seite stellen lässt. Wie bei diesem werden seine Salze durch ätzende Alkalien nicht zerlegt. Es bildet bei der Reduction ebenfalls eine sich an der Luft sofort wieder färbende Küpe. Concentrirte

Schwefelsäure löst es mit grünlich schwarzer Farbe. Das Chlorhydrat, welches den eigentlichen Farbstoff bildet, stellt feine braune Nadeln dar, welche sich schwierig in Wasser, leicht in Spiritus lösen. Es erzeugt auf Seide, namentlich bei sehr schwacher Färbung einen schön fluorescirenden Rosaton und findet in der Seidenfärberei eine beschränkte Anwendung.

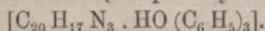
Darstellung. Das Naphtalinrosa lässt sich durch Erhitzen von Amidoazonaphtalin mit salzsaurem Naphtylamin und unter Zusatz von Eisessig darstellen.

19 Mauveïn (Perkin's Violett) $[C_{27}H_{24}N_4]$.

Das freie Mauveïn stellt ein in Wasser unlösliches, mit blauvioletter Farbe in Alkohol lösliches Pulver dar. Es ist eine sehr starke Base, welche aus Ammoniumsalzen Ammoniak ausscheidet und sich mit Kohlensäure zu verbinden im Stande ist. Die Lösung der Salze zeigt eine purpurrothe, ungefähr der des Kaliumpermanganats ähnliche Nüance. Die meisten sind gut krystallisirbar, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwieriger löslich. Das Mauveïn und seine Salze lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen durch Blau in Violett übergeht. Concentrirte Salzsäure färbt es blau. Auf Wolle und Seide erzeugt es eine zwischen Violett und Bordeaux stehende Nüance. Das Mauveïn ist der am längsten bekannte und zuerst fabricirte Anilinfarbstoff und hat augenblicklich fast nur noch historische Bedeutung. Das Mauveïn findet noch zum Drucken der englischen Briefmarken, sowie zum Weissfärben von Seide eine beschränkte Verwendung.

Darstellung. Anilin (mit Toluidin gemischt?) wurde in Form seiner Salze mit einer neutralen Lösung von Kaliumbichromat oder einem anderen Oxydationsmittel gemischt. Aus den entstandenen Oxydationsproducten wurde der Farbstoff mit Holzgeist ausgezogen. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren sehr gering, wesshalb der Preis des Productes ein ziemlich hoher war. Gegenwärtig stellt man ein ähnliches Product durch Oxydation eines Gemisches von p-Amidodiphenylamin und o-Toluidin dar. Es kommt dieser Farbstoff unter dem Namen „Rosolan“ in den Handel.

20 Anilinblau (Triphenylrosanilin)



Bildet die Grundlage einer Reihe von sehr wichtigen blauen Farbstoffen. Es findet einmal in Form seines salzsauren oder essigsäuren Salzes, vor Allem aber in Form seiner verschiedenen Sulfosäuren Anwendung.

Man unterscheidet unter den Handelswaaren folgende Hauptgruppen:

Spritblau-Triphenylosanilin

Chlorhydrat oder Acetat.

Alkaliblau-Triphenylosanilinmonosulfosäure.

Wasserblau-Triphenylosanilin

Di-, Tri- oder Tetrasulfosäure.

I. Spritblau $[C_{20}H_{17}N_3(C_6H_5)_3Cl]$.

Das salzsaure Triphenylosanilin bildet in reinem Zustande kleine, grünlänzende Krystallnadeln, welche sich nicht in Wasser, sehr schwierig in Alkohol, etwas leichter in heissem Anilin und Eisessig lösen. Die Farbe der Lösungen ist ein reines, in's Grün spielendes Blau. Die dem Salze zu Grunde liegende Base ist farblos, in Alkohol leicht, schwieriger in Aether löslich. Die Lösungen sind schwach roth gefärbt. Salzsäure scheidet aus der alkoholischen Lösung das Chlorhydrat aus. Das Acetat ist etwas leichter in Spiritus löslich als das Chlorhydrat.

Im Handel finden sich verschiedene Marken, welche von einem reinen, grünstichigen Blau in's Violetts hinüberspielen. Das Spritblau bildet gewissermaassen den Uebergang von den Neutralfarbstoffen zu den Säurefarbstoffen.

Auf Wolle und Seide färbt man es in einem stark mit Schwefelsäure angesäuerten Bade, dem man nach und nach die spirituöse Blaulösung hinzugeibt. Baumwolle beizt man zuvor, indem man sie zuerst mit einer starken Seifenlösung, darauf mit essigsaurer Thonerde behandelt. Man färbt dann schliesslich in derselben Weise, jedoch in neutralem Bade aus.

Darstellung. Durch Erhitzen von Rosanilinbase mit überschüssigem Anilin unter Zusatz von Benzoësäure. Für die Erzielung von rein blauen Nüancen ist ein möglichst reines Anilin nöthig, während röthliche Nüancen mit toluidinhaltigem Anilin erhalten werden.

Das aus Pararosanilin dargestellte Blau zeichnet sich durch eine sehr reine, grünstichige Nüance aus. Wie das gewöhnliche Triphenylosanilin, wird es selten als solches angewandt, sondern dient hauptsächlich zur Darstellung der unten beschriebenen Sulfosäuren.

II. Alkaliblau.

Die Monosulfosäure des Triphenylosanilins oder vielmehr die Salze derselben spielen unter dem Namen Alkaliblau eine äusserst wichtige Rolle in der Farbenindustrie. Die Monosulfosäure des Triphenylosanilins bildet ein in Wasser schwer lösliches blaues Pulver. Die Alkalisalze lösen sich in Wasser mit schwach graublauer Farbe. Sie zeigen die für ihre Anwendung wichtige Eigenschaft, sich in alkalischer Lösung mit der Wolle und Seidenfaser zu vereinigen. In einem sauren Bade, dem Avivirbade,

kommt darauf die Farbe zur vollständigen Entwicklung. Die Hauptanwendung findet das Alkaliblau in der Wollfärberei. Das Alkaliblau wird in folgender Weise gefärbt: Man netzt die Wolle oder Seide in einem Bade, dem man etwas Borax (etwa 15 Proc. des zu färbenden Stoffes) hinzufügt. Man fügt die Farbstofflösung hinzu und zieht, während man auf dem Wasserbade erhitzt, so lange um, bis das Bad fast farblos geworden ist. Die Operation dauert 1—2 Stunden. Man nimmt heraus, spült in Wasser und bringt den Stoff in ein Avivirbad, dem man etwa 1 Proc. Schwefelsäure hinzufügt. Die schwach graublau gefärbte Wolle nimmt in dem sauren Bade die volle blaue Färbung an. Da man bei dieser Art zu färben die Nüance erst nach dem Aviviren beobachten kann, so muss der Färber die Stärke der angewandten Farbstoffmenge zuvor genau kennen. Im Grossen wird das alte Färbebad nach Hinzufügung von neuem Farbstoff stets weiter benutzt.

Darstellung. Das Alkaliblau wird durch vorsichtige Behandlung des Triphenylrosanilins mit englischer Schwefelsäure dargestellt. Die durch Wasser ausgefällte Sulfosäure wird gut ausgewaschen und durch Abdampfen mit Natronlauge in das Natronsalz verwandelt. Je nach der Qualität des angewandten Spritblaus erhält man grünstichige oder rothstichige Nüancen. Dem Alkaliblau wird gegenwärtig durch das Victoriablau (siehe unten) grosse Concurrenz gemacht.

III. Wasserblau. (Säurefarbstoff.)

Unter Wasserblau versteht man die höheren, leichter löslichen Sulfosäuren des Triphenylrosanilins. Dieselben unterscheiden sich vom Alkaliblau dadurch, dass sie in freiem Zustande leicht in Wasser löslich sind. Man unterscheidet ausser den röthlichen und grünstichigen Handelsmarken Wasserblau für Seide und Wasserblau für Baumwolle. Ersteres ist ein Gemenge von Di- mit etwas Trisulfosäure. Es wird aus wässriger Lösung durch Säure und Kochsalz noch gefällt, während diese Eigenschaft dem letzteren, welches Trisulfosäure neben Tetrasulfosäure enthält, abgeht.

In der Wollfärberei findet das Wasserblau selten Anwendung, da es dem Alkaliblau an Waschechtheit bedeutend nachsteht.

Man färbt das Wasserblau auf Seide unter Zusatz von etwas Schwefelsäure. Baumwolle wird erst mit einer starken Seifenlösung, dann mit Alaunlösung behandelt und schliesslich in schwach saurem Bade ausgefärbt.

Darstellung. Das Wasserblau wird durch länger andauernde und energischere Behandlung des Spritblaus mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Da die leicht löslichen Sulfosäuren aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser nur unvollständig fällbar sind, wird diese meist mit Kalk neutralisirt, wobei sich schwer lösliches Calciumsulfat ausscheidet,

während das Kalksalz der Sulfosäure in Lösung bleibt und aus dieser durch Abdampfen gewonnen wird.

21. Diphenylaminblau.

Aus dem Diphenylamin wird ein blauer Farbstoff dargestellt, welcher dem aus Rosanilin dargestellten Blau sehr ähnlich ist, sich vor diesem jedoch durch eine viel reinere, grünstichige Nüance auszeichnet. Das Diphenylaminblau lässt sich ebenso wie das Triphenylrosanilin in Sulfosäuren verwandeln und kommt sowohl in der Form von Alkali-, als auch von Wasserblau zur Verwendung.

Ueber die Zusammensetzung und Constitution des Diphenylaminblaus ist noch nichts Sicheres bekannt, doch ist anzunehmen, dass es ein Triphenylpararosanilin sei.

Darstellung. Diphenylamin wird mit Oxalsäure oder Chlorkohlensstoff erhitzt und der entstandene Farbstoff durch Abwaschen mit Alkohol gereinigt.

Das durch Behandlung des Pararosanilins mit Anilin erhaltene Triphenylpararosanilin ist dem Diphenylaminblau sehr ähnlich, vielleicht sogar mit diesem identisch; es hat zur Zeit das letztere in seiner Anwendung beinahe gänzlich verdrängt. Auch aus Methyl-diphenylamin wurde ein Blau dargestellt, welches gegenwärtig aber fast vom Markt verschwunden ist.

22. Victoriablau [$C_{33}H_{31}N_3HCl$].

Dieser den Rosanilinfarbstoffen nahe stehende Körper wird durch Einwirkung von α -Naphthylphenylamin auf Tetramethyldiamidobenzophenon gewonnen. Derselbe ist ausser dem Methylenblau der einzige technisch angewandte blaue basische Farbstoff. Er färbt Wolle, Seide und tannirte Baumwolle mit schön rein blauer Nüance an. Ein unter dem Namen „Nachtblau“ in den Handel kommendes Product wird in ähnlicher Weise aus α -Naphthyl-*p*-Tolylamin dargestellt. Leider sind diese Farbstoffe sehr wenig lichtecht. Diese Producte sind in Wasser leicht mit blauer Farbe löslich, die Lösung wird durch Säuren gelbbraun gefärbt, was bei dem Methylenblau nicht der Fall ist. Alkalien fällt sie rothbraun.

23. Methylenblau [$C_{16}H_{18}N_3SCl + ZnCl_2$].

Der einzige zur technischen Verwendung kommende Repräsentant der basischen schwefelhaltigen Farbstoffe. Das Chlorzinkdoppelsalz, welches den Hauptbestandtheil des Handelsproductes bildet, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, kupferglänzenden Prismen. Es ist ebenfalls in Wasser leicht löslich und wird daraus, namentlich bei Gegenwart von überschüssigem Chlorzink, durch Kochsalz abgeschieden.

Das Methylenblau besitzt in Lösung eine reine, grünstichige blaue Farbe. Verdünnte Säuren, sowie Ammoniak verändern dieselbe nicht. Natronlauge bewirkt in verdünntem Zustande eine blaue Fällung, bei Anwendung von concentrirter Lauge ist diese schwach röthlich-violett gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelbgrüner, concentrirte Salzsäure mit schwach blaugrüner Farbe. Zusatz von Wasser stellt das ursprüngliche Blau wieder her. Reducirende Agentien, wie Schwefelammonium, Salzsäure und Zinkstaub, entfärben die blaue Lösung schnell. Die Farbe kehrt an der Luft langsam wieder zurück, augenblicklich, wenn man der sauren Lösung ein Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Kaliumbichromat) hinzufügt. Letzteres Verhalten gestattet, namentlich den Farbstoff auf dem Gewebe zu erkennen. Schwefelammonium erzeugt auf diesem sofort einen weissen Fleck, welcher nach dem Ansäuern sich sehr langsam von selbst, beim Betupfen mit Eisenchlorid augenblicklich wieder blau färbt.

Das Methylenblau ist ein sehr werthvoller Farbstoff, welcher namentlich in der Baumwollen-Färberei und -Druckerei eine wichtige Rolle spielt. Auf Wolle und Seide erzeugt es direct schön grünlich-blaue Töne. Mit Tannin gebeizte Baumwolle nimmt dadurch eine etwas matte indigoartige Nüance an, welche in der Färberei sehr beliebt ist. An Lichtechtheit soll es das Indigblau übertreffen.

Darstellung. Dimethylanilin wird durch Behandlung mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung in Nitrosodimethylanilin übergeführt und dieser Körper durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zu Dimethylparaphenylendiamin reducirt. Der Farbstoff bildet sich, wenn letztere Base in saurer schwefelwasserstoffhaltiger Lösung mit einem Oxydationsmittel behandelt wird. Gegenwärtig ist ein anderes Verfahren in Aufnahme gekommen, bei welchem Dimethylparaphenylendiamin bei Gegenwart von Dimethylanilin und unterschwefligsaurem Natron oxydirt wird.

24. Indophenol [$C_{18}H_{16}N_2$].

Dieser durch gemeinsame Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin und α -Naphтол dargestellte Farbstoff wird ausschliesslich, der Indigküpe analog, in Form seiner alkalilöslichen Leukoverbindung auf der Faser applicirt. Letztere wird durch Oxydation an der Luft oder mit Hilfe eines Oxydationsmittels in den unlöslichen Farbstoff verwandelt.

Das Handelsproduct bildet meist ein braunschillerndes Pulver, welches sich nicht in Wasser, ziemlich leicht mit blauer Farbe in Weingeist und Benzol löst.

Die alkoholische Lösung färbt sich durch Säuren roth. Ein Säureüberschuss zersetzt beim Erwärmen das Indophenol unter Entfärbung.

Alkalien stellen die Farbe nicht wieder her, ein Verhalten, welches zur sicheren Erkennung des Körpers dient.

Ohne diese Säureempfindlichkeit würde der Farbstoff durch seine Licht- und Seifenechtheit dem Indigo eine bedeutende Concurrenz machen.

Das Indophenol kommt ausserdem in Form seiner Leukoverbindung als Paste in den Handel.

Indophenol findet in der Druckerei, ausserdem aber in der Färberei in Form einer mit Indigo gemischten Küpe Verwendung.

25. Gallocyanin (Violet solide) $[C_{15}H_{14}N_2O_2]$.

Dieser Farbstoff entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure.

Er kommt ausschliesslich für den Kattundruck zur Verwendung und wird in Form seines Chromoxydlacks auf der Faser fixirt.

Das Gallocyanin kommt als Pulver oder in Teigform in den Handel. Es ist wenig löslich in Wasser und Weingeist. Es besitzt sowohl die Eigenschaften einer schwachen Base, als die einer Säure. Verdünnte Salzsäure löst es schwierig mit röthlicher, freie und kohlen saure Alkalien leicht mit violetter Farbe. Essigsäure scheidet es aus dieser Lösung ab. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es blau gelöst. Das Gallocyanin erzeugt auf Chromoxydbeize ein schönes blautichiges, sehr beständiges Violett. Ein Methyläther des Gallocyanins findet unter dem Namen „Prune“ ebenfalls technische Verwendung.

26. Meldols'sches Blau $[C_{18}H_{15}N_2OCl]$.

(Neublau, Naphtolblau, Echtblau.)

Dieser schon vor längerer Zeit von Meldols durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf β -Naphtol dargestellte Farbstoff hat seit einigen Jahren Anwendung in der Baumwollfärberei und -druckerei gefunden. Das Handelsproduct (Chlorzinkdoppelsalz) bildet ein braunes, krystallinisches Pulver, dessen Staub die Schleimhäute in hohem Grade reizt. Es löst sich leicht mit blauvioletter Farbe in Wasser, mit grünlichblauer in concentrirter Schwefelsäure.

Auf tannirter Baumwolle erzeugt es ein violettstichiges Graublau, welches ziemlich licht- und seifenecht ist. Ein dem Meldols'schen ähnlich constituirter Farbstoff entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Dioxynaphtalin und ist unter dem Namen „Muscarin“ bekannt.

Die Zahl der aus Nitrosodimethylanilin und Phenolen und Aminen dargestellten Farbstoffe ist eine sehr grosse.

Die meisten derartigen Körper können hier jedoch als minder wichtig übergangen werden.

27. Induline.

Durch Einwirkung von Anilin auf Azo- und Nitroverbindungen, namentlich auf Amidoazobenzol, Azobenzol, Azoxy- und Nitrobenzol entsteht eine Anzahl von grauen und graublauen Farbstoffen, welche eine gewisse Bedeutung in der Farbenindustrie erlangt haben. Die Farbstoffe sind basischer Natur, bilden jedoch mit Säuren Salze, welche in Wasser nicht oder doch nur sehr schwierig löslich sind. Für die meisten Zwecke werden sie deshalb durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt.

Die Farbstoffe zeigen folgende Reactionen: In Wasser sind die nicht sulfonirten Körper fast unlöslich, Spiritus löst sie ziemlich reichlich. Die Farbe der Lösung ist ein mehr oder minder rothstichiges Graublau. Alkalien färben die Lösung rothviolett. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit grünlich blauer Farbe; Wasser scheidet daraus, wenn Erhitzung vermieden war, das schwerlösliche Sulfat aus. Die Sulfosäuren sind als solche in Wasser ziemlich schwer löslich. Alkalien lösen sie mit der rothvioletten Färbung der freien Base. Beim Ansäuern mit Salzsäure wird aus concentrirten Lösungen die Sulfosäure gefällt.

Die Sulfosäuren der Induline sind sehr geschätzte Wollfarbstoffe. Sie färben sich unter Zusatz von Alaun oder Schwefelsäure und Glaubersalz. Die Nüance ist ein dem Indigo ähnliches Graublau.

Spritlösliche Induline fixiren sich auf der mit Tannin gebeizten Baumwolle und finden in der Kattundruckerei eine ziemlich starke Verwendung.

Man fixirt dieselben durch das sogenannte Acetverfahren. Die sehr fein vertheilten Spritinduline werden mit Monacetin oder Diacetin (den Essigsäureäthern des Glycerins) und Tannin aufgedruckt.

Die Acetine lösen beim Dämpfen das Indulin auf, werden aber schliesslich in Essigsäure und Glycerin gespalten, wovon erstere entweicht. Gleichzeitig geht das gelöste Indulin mit dem Tannin die Lackbildung ein und wird auf der Faser fixirt.

Unter dem Namen „Nigrosin“ kommen Producte in den Handel, welche durch Einwirkung von Nitrobenzol und Nitrophenol auf Anilin dargestellt werden. Sie kommen als Sulfosäuren zur Verwendung und erzeugen auf Wolle den Indulinen ähnliche, aber weniger reine Nüancen.

Vielleicht sind die Nigrosine nichts anderes als unreine Induline.

28. Paraphenylenblau.

Dieser Farbstoff entsteht durch Einwirkung von Paraphenyldiamin auf Amidoazobenzol, Azophenin, Azobenzol, wie überhaupt auf Körper, welche bei ähnlicher Behandlung mit Anilin Induline liefern.

Das Paraphenylenblau ist, nach dieser Bildung zu urtheilen, ein Amido-derivat des Indulins, und dieser Voraussetzung entsprechen auch seine Eigenschaften. Es besitzt einen stärkeren Basencharakter, seine Salze sind beständig und in Wasser löslich. Es findet hauptsächlich in der Baumwollfärberei und -druckerei Verwendung und erzeugt auf Tanninbeize ein sehr dunkles schwärzliches Blau.

29. Rosindulin $C_{28}H_{19}N_3$.

Die von Fischer und Hepp entdeckte Farbstoffklasse der Rosinduline schliesst Körper in sich, die zu den Indulinen in naher Beziehung stehen, sich von diesen aber durch die rothe Farbe unterscheiden.

Das aus Anilidonaphtochinonanil und Anilin dargestellte Rosindulin kommt in Form seiner Sulfosäure unter dem Namen „Azocarmin“ in den Handel und ist ein rother, wegen seines grossen Egalisirungsvermögens geschätzter Wollfarbstoff, der sich vor dem sonst ähnlichen Säurefuchsin durch eine völlige Alkalibeständigkeit und grössere Lichtechtheit auszeichnet.

B. Azofarbstoffe.

Die Azofarbstoffe bilden eine gut charakterisirte chemische Gruppe, welche in letzter Zeit eine bedeutende Wichtigkeit erlangt hat. Während die älteren Azofarben basische Farbstoffe waren, sucht man jetzt meistens durch Einführung von Sulfogruppen Säurefarbstoffe zu erzielen, welche sich vor jenen durch grössere Beständigkeit auszeichnen und eine allgemeinere Anwendung gestatten.

1. Amidoazobenzol $[C_{12}H_9N_2 \cdot NH_2]$.

Bildet im freien Zustande goldgelbe Nadeln und Blättchen, welche bei 127° schmelzen, bei höherer Temperatur theilweise unzersetzt destilliren, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol lösen. Mit Säuren vereinigt es sich zu gut krystallisirbaren, jedoch sehr unbeständigen Salzen. Dieselben besitzen meist einen stahlblauen Reflex und lösen sich nur schwierig in säurehaltigem Wasser. Durch reines Wasser werden sie fast vollständig zersetzt. Die saure Lösung besitzt eine schön rothe Farbe. Alkohol löst das Nitrat und Chlorhydrat ziemlich leicht, das Sulfat schwierig. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure lösen das Amidoazobenzol mit gelbbrauner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Roth übergeht. Reducirende Substanzen, z. B. Salzsäure und Zinkstaub oder Zinn, spalten das Amidoazobenzol in Anilin und Paraphenyldiamin. Salpetrige Säure verwandelt es in Diazo-Azobenzol.

Amidoazobenzol als solches hat nur sehr kurze Zeit als gelber Farbstoff Verwendung gefunden. Gegenwärtig dient es ausschliesslich zur Herstellung des Echtgelbs (Amidoazobenzolsulfosäure) sowie der Tetrazofarben und des Indulins. Auch höhere Homologen desselben finden Verwendung, so namentlich das Amidoazotoluol, welches unter anderm das Durchgangsmaterial bei der Safraninbereitung bildet.

2. Chrysoïdin (Diamidoazobenzol) $[C_{12}H_8N_2(NH_2)_2]$.

Lit. N. O. Witt, Ber. X, 654.

Bildet als Base schön gelbe, bei 117,5° schmelzende Nadeln, welche sich kaum in kaltem, schwierig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Es bildet mit 1 Mol. Säure beständige Salze, deren Lösungen schön gelb gefärbt sind. Das Chlorhydrat krystallisirt entweder in anthracitschwarzen Octaëdern oder in feinen, gallertartig verfilzten Nadeln, je nach der Concentration der Lösung und der Zeitdauer des Erhaltens derselben.

Die Lösung der einsäurigen Salze wird durch einen Ueberschuss von Mineralsäuren schön roth gefärbt, ähnlich wie dieses beim Amidoazobenzol der Fall ist. Die entstehenden zweisäurigen Salze sind sehr unbeständig und in festem Zustande nicht zu erhalten.

Das Chrysoïdin ist ein sehr starker, schön gelber Farbstoff, welcher jedoch leider nicht besonders licht- und luftbeständig ist. Es färbt sich auf Wolle und Seide direct im neutralen Bade. Baumwolle vermag ebenfalls eine gewisse Quantität ohne Beize zu fixiren, für ein gutes Ausfärben ist dieselbe jedoch zuvor mit Tannin zu beizen.

Darstellung. Eine verdünnte Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Diazobenzol wird mit einer gleichfalls verdünnten Lösung von Metaphenylendiamin gemischt.

Der Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt und durch Umkrystallisiren gereinigt.

3. Triamidoazobenzol $[C_{12}H_7N_3(NH_2)_3]$. (Phenylbraun, Vesuvin, Manchesterbraun.)

Bildet im reinen Zustande gelbbraune, bei 137° schmelzende Krystalle, welche wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Es bildet zweisäurige Salze, welche in Wasser (vielleicht unter Abspaltung eines Theils der Säure) leicht löslich sind. Die Lösung derselben ist gelbbraun und wird durch einen Säureüberschuss rothbraun gefärbt.

Das Handelsproduct enthält neben Triamidoazobenzol noch andere Basen, welche wahrscheinlich den Tetrakörpern angehören. Es ist ein starker, schön gelbbrauner Farbstoff, welcher für Wolle, Seide und Baum-

wolle, vorzugsweise jedoch für Leder Verwendung findet. Sein Färbeverhalten ist dem des Chrysoïdins analog.

Darstellung. Das Phenylbraun wird durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine Lösung von salzsaurem Phenylendiamin dargestellt. Der Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt und durch nochmaliges Auflösen und Fällen gereinigt.

4. Amidoazobenzolsulfosäure (Säuregelb, Echtgelb).

Lit. Grässler, D. Patent No 4186.

Griess, Ber. XV, 2858.

Das Amidoazobenzol bildet vorzugsweise zwei Sulfosäuren, eine Mono- und eine Disulfosäure. In dem Echtgelb des Handels kommen meistens beide nebeneinander in schwankenden Verhältnissen und zwar meistens in Form ihrer Natronsalze vor. Das Natronsalz der Monosulfosäure löst sich ziemlich schwierig in kaltem, leicht in heissem Wasser, die Sulfosäure wird selbst aus verdünnten Lösungen durch Zusatz von Salzsäure in Form eines fleischrothen Niederschlages gefällt. Das entsprechende Salz der Disulfosäure ist in kaltem Wasser leicht löslich. Salzsäure scheidet nur aus concentrirten Lösungen die Sulfosäure in Form von stahlblauen, dem salzsauren Amidoazobenzol ähnlichen Krystallen ab.

Die Sulfosäuren zeigen im Allgemeinen dieselben Reactionen, wie das Amidoazobenzol: verdünnte Säuren färben sie roth, concentrirte Säuren gelbbraun. Das Echtgelb färbt sich auf Wolle und Seide im schwach schwefelsauren Bade. Für Baumwolle findet es keine Verwendung. Die höheren Homologen des Amidoazobenzols, z. B. das Amidoazotoluol, liefern ein mehr in's Röthliche spielendes Gelb. In der Färberei dient das Echtgelb meistens als Nüancierungsmittel. Ausserdem bilden die Amidoazobenzolsulfosäuren das Ausgangsmaterial für die Darstellung des „Biebricher Scharlach“ und anderer Tetrazofarbstoffe.

Darstellung. Die Amidoazobenzolsulfosäuren werden durch Behandlung des Amidoazobenzols oder eines Salzes desselben mit rauchender Schwefelsäure dargestellt. Je nach der Stärke der Säure, der Dauer der Einwirkung oder Temperatur, erhält man vorwiegend die Mono- oder Disulfosäure, welche beim Verdünnen mit Wasser beide gefällt werden.

5. Sulfo-Phenylamidoazobenzol [$\text{SO}_3 \text{C}_{19} \text{H}_9 \text{N}_2 \cdot \text{NH C}_6 \text{H}_5$]. (Diphenylaminorange, Orange IV, Tropäolin 00.)

Die Sulfosäure bildet violette, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Das Natronsalz bildet in kaltem Wasser schwierig, in heissem Wasser leicht lösliche Blättchen. Seine Lösungen werden durch Säuren rothviolett gefärbt, und selbst bei ziemlicher Verdünnung scheiden sich schillernde

Nadeln der Sulfosäure ab. Das Kalksalz ist ganz unlöslich. Im Handel kommt das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz vor.

Das Diphenylaminorange ist ein sehr schöner und starker Farbstoff, dessen Nüance ein gelbliches Orange ist. Es wird wie die meisten Säurefarbstoffe unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure gefärbt.

Darstellung. Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure durch Behandlung mit salpetriger Säure dargestellt) wird mit einer Lösung von Diphenylamin in verdünntem Alkohol behandelt und das Product durch Umkrystallisiren gereinigt.

Verschiedene Isomeren und Homologen des Diphenylaminorange kommen jetzt in den Handel. Das eine, unter der Bezeichnung Metanilgelb bekannte, ist ein Derivat der Diazobenzolmetasulfosäure. Es ist dem Obigen in seinen Reactionen sehr ähnlich, unterscheidet sich davon jedoch durch gelblichere Nüancen und durch grössere Löslichkeit seiner Salze. Ein zweites unter dem Namen Jaune N. bekanntes Product wird aus Paratoluidinsulfosäure und Diphenylamin dargestellt. Es unterscheidet sich von den vorstehenden dadurch, dass es durch concentrirte Schwefelsäure grün gefärbt wird, welche Farbe beim Verdünnen mit Wasser in Violett übergeht. Orange IV und Metanilgelb werden durch Schwefelsäure violett gefärbt. Auch Nitroderivate des Diphenylaminorange kommen zur technischen Verwendung. Dieselben werden durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt.

6. Sulfo-Dimethylamidoazobenzol $[\text{SO}_3 \text{C}_{12} \text{H}_9 \text{N}_2 \text{N} (\text{CH}_3)_2]$.

(Orange III, Helianthin, Tropäolin D.)

Die Sulfosäure bildet rothviolette, stahlblau schimmernde Nadeln, welche sich schwierig mit rother Farbe in Wasser lösen. Schwefelsäure löst sie mit gelbbrauner Färbung, welche beim Verdünnen in Roth übergeht. Das Natronsalz bildet schön goldgelbe, in heissem Wasser mit orangegelber Farbe leicht lösliche Blättchen. Die Lösung wird schon durch geringe Mengen einer Mineralsäure roth gefärbt. Das Kalksalz bildet sehr schwer lösliche Blättchen. Behandelt man den Farbstoff in saurer Lösung mit Zinkstaub, so spaltet er sich in Sulfanilsäure und Dimethylparaphenylendiamin. Man kann die letztere Base sehr leicht durch die Methylenblaureaction erkennen. Man leitet zu diesem Zweck Schwefelwasserstoff in die Lösung und fügt Eisenchlorid hinzu. Der durch Kochsalz abgeschiedene Farbstoff ist leicht als Methylenblau zu charakterisiren.

Das Orange III kommt nur noch höchst selten in den Handel. Die grosse Veränderlichkeit durch Säuren steht seiner Anwendung entgegen. Es färbt sich auf Wolle und Seide am besten mittelst Alaun oder Zinnchlorid und zeigt eine etwas röthere Nüance als das vorige.

Darstellung. Zu einer Lösung von Diazobenzolsulfosäure fügt man einen Ueberschuss von Dimethylanilin. Durch Zusatz von Säure wird die

nicht in Verbindung getretene Base entfernt und schliesslich die niederfallende Sulfosäure in das Natronsalz verwandelt.

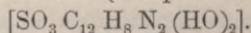
7. Sulfo-Oxyazobenzol. Tropäolin Y [$\text{SO}_3 \text{C}_{12} \text{H}_9 \text{N}_2 \cdot \text{HO}$].

Die Säure bildet braungelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Kristalle. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit brauner Farbe, welche beim Verdünnen gelb wird.

Das Natronsalz bildet goldgelbe, in Wasser leicht lösliche Blättchen, das Calciumsalz einen sehr schwer löslichen krystallinischen Niederschlag. Das Sulfooxyazobenzol findet kaum noch Verwendung in der Färberei, hauptsächlich wohl, weil es zu farbschwach ist und die damit erzielten Nüancen wenig schön sind. Es färbt sich nach Art der übrigen sauren Azofarbstoffe. Seine Nüance ist ein blasses Gelb, mit einem Stich in's Bräunliche.

Darstellung. Diazobenzolsulfosäure wird in eine wässrige Phenolnatriumlösung eingetragen und der Farbstoff mit Kochsalz gefällt.

8. Sulfo-Dioxyazobenzol (Tropäolin O, Resorcingelb)



Die freie Säure bildet fast schwarzbraune, grünlich schillernde Blättchen, welche in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich leicht löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe. Das Natronsalz bildet schön orangegelbe Blättchen oder grössere Prismen. Aus seiner wässrigen Lösung wird die Säure durch Zusatz von verdünnter Salzsäure nicht gefällt. Erst eine grössere Menge concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure veranlasst die Ausscheidung derselben. Das Resorcingelb ist ein schöner, sehr starker Farbstoff, dessen Nüance etwas gelblicher ist, als die des Diphenylaminorange. Seine Färbung geschieht wie die der vorstehenden.

Darstellung. Diazobenzolsulfosäure wird in eine schwach alkalische Resorcinlösung eingetragen.

9. Sulfoazobenzol-Alphanaphtol [$\text{SO}_3 \text{C}_6 \text{H}_5 \text{N}_2 \text{C}_{10} \text{H}_6 \cdot \overset{''}{\text{HO}}$].

(Tropäolin 000 No. 1, Orange I.)

Die freie Säure bildet fast schwarze, grünlich schillernde Blättchen, welche schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Körper mit violetter Farbe gelöst, beim Verdünnen mit Wasser geht diese durch Roth in Orange über. In den Handel kommt ausschliesslich das Natronsalz, dasselbe bildet orangegelbe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen. Mineralsäuren fallen

daraus die Säure als schwarze Krystalschüppchen. Ein Alkaliüberschuss färbt die Lösung schön carmoisinroth. Die Lösung des neutralen Salzes lässt auf Zusatz von Chlorcalcium das unlösliche Kalksalz als amorphen Niederschlag fallen.

Das Orange I findet gegenwärtig nur noch beschränkte Anwendung. Die Ursache dafür ist wohl in der leichten Veränderlichkeit durch Alkalien zu suchen. Ausserdem stehen die α -Naphtolfarben den mit β -Naphtol erzielten an Schönheit nach. Es färbt Wolle und Seide nach Art der sauren Azofarben. Seine Nüance ist ein rothstichiges Orange.

Darstellung. Diazobenzolsulfosäure wird in eine alkalische Lösung von Alphanaphtol eingetragen und der gebildete Farbstoff durch Kochsalz gefällt.

10. Sulfoazobenzol-Betanaphtol [$\text{SO}_3 \text{C}_6 \text{H}_5 \text{N}_2 \text{C}_{10} \text{H}_6 \text{HO}^\beta$].
(Orange II, Tropäolin 000 No. II, Betanaphtolorange,
Chrysaurein.)

Die Sulfosäure bildet ein mennigrothes, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit fuchsinrother Farbe, welche beim Verdünnen in Orange übergeht. Das Natronsalz, welches dem Handelsproduct zu Grunde liegt, krystallisirt aus heissem Wasser in langgestreckten, orangegelben Blättchen, welche Krystallwasser enthalten. Das wasserfreie Salz bildet ein scharlachrothes Pulver. Alkalien verändern die orangegelbe Lösung desselben nicht. (Unterschied von den α -Naphtol-farbstoffen.) Das durch Zusatz von Chlorcalcium zu der Lösung entstehende Kalksalz ist in heissem Wasser ziemlich löslich, wenngleich viel schwieriger als das Natriumsalz. Das Bariumsalz ist fast ganz unlöslich.

Das β -Naphtolorange ist ein sehr wichtiger Azofarbstoff, der sich durch Schönheit und Beständigkeit auszeichnet. Seine Nüance ist etwas gelber als die des betreffenden Alphanaphtolfarbstoffes. Er findet sowohl für sich, als zum Nüanciren scharlachrother Farbstoffe, eine ausgedehnte Verwendung in der Färberei. Er wird nach Art der sauren Azofarbstoffe gefärbt.

Darstellung. Das Orange II wird in derselben Weise aus β -Naphtol dargestellt, wie das Orange I aus α -Naphtol.

Andere orangegelbe Farbstoffe werden durch Combination von Diazobenzol mit den Sulfosäuren des β -Naphtols dargestellt. Sie unterscheiden sich von dem vorigen dadurch, dass sie von concentrirter Schwefelsäure nicht mit rother, sondern mit orangegelber Farbe gelöst werden.

11. Sulfo-Oxyazonaphtalin [$\text{SO}_3 \text{C}_{10} \text{H}_7 \text{N}_2 \text{C}_{10} \text{H}_6 \cdot \text{HO}^\beta$].
(Echthroth, Roscellin.)

Freie Säure und Natriumsalz bilden in kaltem Wasser schwierig, in heissem Wasser leichter lösliche braune Nadeln. Die Lösung derselben

ist unansehnlich braunroth. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauvioletter Farbe, welche beim Verdünnen unter Abscheidung der Sulfosäure braun wird. Das Kalksalz ist ganz unlöslich.

Das Echthroth ist ein sehr starker Farbstoff, dessen Nüance zwischen Scharlach und Bordeaux in der Mitte steht. Es ist wie die vorigen ein Säurefarbstoff.

Darstellung. Naphtionsäure (α -Naphtylaminsulfosäure) wird in die entsprechende Diazoverbindung verwandelt und diese in eine alkalische β -Naphtollösung eingetragen.

Die auf ähnliche Weise aus dem β -Naphtylamin dargestellten Farbstoffe zeichnen sich durch viel gelblichere Nüance aus. Ihre Reactionen sind im Allgemeinen denen des vorigen ähnlich.

Ein unter dem Namen Croceïn 3 BX in den Handel kommender Farbstoff wird durch Einwirkung der Diazonaphtalinsulfosäure (aus Naphtionsäure) auf die β -Naphtol- α -Monosulfosäure (Croceïnsäure) dargestellt. Derselbe ist ein schönes, ziemlich gelbstichiges Ponceauroth. Er bildet ein in heissem Wasser leicht lösliches krystallinisches Kalksalz und färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure rothviolett. Durch Einwirkung von Diazonaphtalinsulfosäure auf α -Naphtol- α -Monosulfosäure entsteht ein unter dem Namen „Azorubin“ in den Handel kommender, stark blautichiger Farbstoff.

12. Farbstoffe aus β -Naphtoldisulfosäuren.

D. R. P. No. 3229.

Das β -Naphtol bildet zwei isomere Disulfosäuren, von denen das Natronsalz der einen (als Salz R bezeichnet) sich mit Diazoverbindungen zu rötheren, das der andern (als Salz G bezeichnet) zu gelberen Farbstoffen combinirt. Beide Salze lassen sich durch Spiritus, welcher nur das Salz G löst, trennen. Das Salz R bildet namentlich mit der Diazoverbindung des Xylols und höherer Homologen des Benzols prachtvoll scharlachrothe Farbstoffe. Dieselben werden sämmtlich von Schwefelsäure mit rother Farbe gelöst, welche beim Verdünnen sich wenig verändert. Die Natronsalze lösen sich sämmtlich sehr leicht mit schön rother Farbe in Wasser. Die Kalksalze werden aus heissen Lösungen nicht gefällt.

Es sind hier zu erwähnen:

a) Ponceau R: Azoxylol-Disulfobetnaphtol.

Dargestellt durch Combination des R-Salzes mit Diazoxylol.

b) Ponceau RR } höhere Homologen desselben.
c) Ponceau RRR }

Die Nüance dieser drei Farbstoffe ist ein schönes Scharlachroth, und zwar ist das Ponceau R die gelblichste, Ponceau RR R die bläulichste Nüance.

d) Bordeaux.

Einwirkungsproduct des R-Salzes auf Diazonaphtalin. In Wasser etwas schwerer löslich als die vorigen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blauer, beim Verdünnen violett werdender Farbe. Das Kalksalz ist unlöslich. Die Nüance des Farbstoffes ist viel bläulicher als die der vorigen, mit einem Stich in's Braune. Das Einwirkungsproduct von Diazonaphtalin-sulfosäure auf R-Salz kommt unter dem Namen Amaranth zur Verwendung.

e) *Coccinin*. Einwirkungsproduct des R-Salzes auf Orthodiazonisol. Sehr schön scharlachrother Farbstoff mit etwas bläulicher Nüance. In den Reactionen ist er wenig von den Xylidinfarbstoffen verschieden. Kalksalz in heissem Wasser ziemlich löslich.

Die zweite Disulfosäure, deren Natronsalz als „Salz G“ bezeichnet wird, bildet Farbstoffe, deren Nüance sehr viel gelbstichiger ist.

Das durch Combination mit Diazobenzol erhaltene Orange G ist ein in Wasser leicht lösliches Product, welches ein in heissem Wasser leicht lösliches, schön krystallisirbares Kalksalz liefert. Seine Nüance kommt dem des Orange II ziemlich nahe, ist jedoch etwas gelblicher. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit orangegelber Farbe, welche auch beim Verdünnen unverändert bleibt, mit α -Diazonaphtalin sowie mit Diazobenzol liefert das G-Salz ein schönes Ponceauroth, von welchem sich ersteres durch grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnet und unter dem Namen „Krystallscharlach“ in den Handel kommt.

Alle Farbstoffe, welche mit den β -Naphtoldisulfosäuren dargestellt sind, besitzen übrigens eine verhältnissmässig geringe Färbekraft.

13. Orseilleersatz.

Unter diesem Namen kommt ein Farbstoff in den Handel, welcher durch Combination von diazotirtem Paranitranilin mit Naphthionsäure dargestellt wird. Wegen seiner Schwerlöslichkeit kommt der Farbstoff in Form einer Paste in den Handel. Derselbe färbt Wolle in saurem Bade mit bräunlich rother Nüance an. Sein Hauptvorzug ist ein ganz vorzügliches Egalisirungsvermögen, welches ihn in dieser Hinsicht der Orseille an die Seite stellt, die er aber an Lichtechtheit übertrifft.

14. Alizarin gelb GG.

Der durch Combination von Metanitrodiazobenzol (aus Metanitranilin) mit Salicylsäure dargestellte Farbstoff besitzt die Eigenschaft, sich ähnlich den Alizarinfarben auf metallischen Beizen zu fixiren.

Der Farbstoff kommt als Paste in den Handel und erzeugt namentlich auf Chrombeize eine grünstichiges Gelb, welches durch seine Licht- und Seifenechtheit ausgezeichnet ist.

Er findet in der Kattundruckerei als Ersatz für Kreuzbeeren und in der Wollfärberei als Ersatz für Gelbholz Verwendung.

15. Tetrazofarbstoffe.

Das Amidoazobenzol und seine Homologen besitzen vermöge der in ihnen enthaltenen Amidogruppe die Fähigkeit, bei der Behandlung mit salpetriger Säure in Diazoverbindungen überzugehen, welche sich wie das Diazobenzol und seine Homologen mit Phenolen zu Farbstoffen condensiren. Die entstehenden Farbstoffe erhalten demnach die Azogruppen ($N=N$) zweimal. Hauptsächlich die mit β -Naphthol und dessen Sulfosäuren dargestellten Farbstoffe sind von technischer Wichtigkeit.

I. Biebricher Scharlach [$C_6H_5N_2C_6H_5N_2C_{10}H_7O$].

Mono- und Disulfosäure des Tetrazobenzol-Betanaphthols.

Lit. Nietzki, Ber. 1880, 801.

Das Natronsalz der Monosulfosäure bildet in kaltem Wasser schwierig, in heissem etwas leichter lösliche braune Nadeln. Mit wenig heissem Wasser übergossen, quillt es zu einer dicken Gallerte auf. Die Disulfosäure bildet ein in kaltem Wasser leicht lösliches krystallinisches Natronsalz. Schwefelsäure löst beide Sulfosäuren mit schön grüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser durch Violett in Roth übergeht. Dabei tritt schliesslich eine braune Fällung ein. Letztere Erscheinung unterscheidet die Reaction von der sehr ähnlichen des Safranins.

Behandelt man eine schwach alkalische Lösung des Körpers mit Zinkstaub oder Natriumamalgam, so wird nur das Naphthol als Amidonaphthol abgespalten, und es entsteht wieder Amidoazobenzolsulfosäure. Diese Reaction gestattet, die Tetrazofarbstoffe leicht zu erkennen. Die Kalksalze beider Sulfosäuren des Farbstoffes sind ganz unlöslich. Das Biebricher Scharlach des Handels ist meist ein Gemenge der beiden Sulfosäuren, in welchem die Disulfosäure vorwiegt.

Der Farbstoff erzeugt auf Wolle und Seide in saurem Bade ein schönes Roth, welches der reinen Cochenille sehr nahe kommt. Er übertrifft die meisten rothen Azofarbstoffe an Färbekraft. In den Handel kommen 3 Marken: B, R und RR. Marke B ist der reine Farbstoff, während die beiden andern mit Orange II nüancirt sind.

Darstellung. Die Sulfosäuren des Amidoazobenzols werden in die Diazoverbindungen verwandelt und diese in alkalischer Lösung mit β -Naphthol combinirt.

II. Croceïn-Scharlach.

Unter obiger Bezeichnung kommt eine isomere Disulfosäure in den Handel, welche durch Combination der α -Monosulfosäure des β -Naphthols mit der Monosulfosäure des Diazoazobenzols dargestellt wird. Das Natronsalz des Croceïns bildet ein scharlachrothes krystallinisches Pulver, welches

sich mit schön rother Farbe sehr leicht in Wasser löst. Durch Zusatz von Salzsäure wird daraus die Säure (oder vielleicht ein saures Salz) in Form fast schwarzer, grünschillernder Krystalle abgeschieden. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe, welche beim Verdünnen in Roth übergeht.

Das Kalksalz bildet rothe, in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen. Durch Alaun werden die Farbstofflösungen nicht gefällt. (Unterschiede vom Biebricher Scharlach.) Chlorbarium erzeugt in der Lösung des Natronsalzes einen Niederschlag, welcher sich beim Kochen in schwarze, gänzlich unlösliche Krystallblättchen verwandelt. Das Crocein erzeugt eine etwas gelblichere Nüance als das Biebricher Scharlach und ist einer der schönsten rothen Azofarbstoffe.

Aus dem Amidoazobenzol und seinen Homologen, sowie deren Sulfosäuren lässt sich durch Combination mit den verschiedenen Mono- und Disulfosäuren des β -Naphthols eine Anzahl verschiedener Farbstoffe herstellen. Dieselben besitzen nur eine untergeordnete technische Bedeutung.

III. Azoschwarz.

Unter dieser Bezeichnung kommen Producte in den Handel, welche durch Einwirkung verschiedener diazotirter Amidoazonaphthalinsulfosäuren auf die Sulfosäuren der verschiedenen Naphtole dargestellt werden und eine ziemlich starke Verwendung in der Wollfärberei finden.

Die hier in Betracht kommenden Amidoazonaphthalinsulfosäuren werden durch Combination der diazotirten β -Naphthylamin- α -Monosulfosäure und der β -Naphthylamin-G-Disulfosäure (der β -Naphtholdisulfosäure G entsprechend) mit α -Naphthylamin dargestellt.

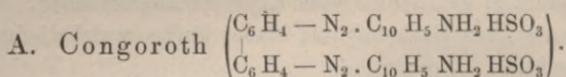
Letztere Verbindung giebt namentlich beim Diazotiren und nachfolgender Combination mit R-Salz das „Naphthol schwarz“ (Cassella), einen Farbstoff, der in dünnen Färbungen auf Wolle graublau erscheint, zu 6—8 Proc. dagegen ein ziemlich kräftiges Schwarz giebt.

Andere schwarze Farbstoffe sind: Das „Wollschwarz“ (Berliner Actiengesellschaft) aus Amidoazobenzoldisulfosäure und p-Tolyl- β -Naphthylamin und das Jetschwarz (Baeyer) aus Phenylamidoazonaphthalindisulfosäure und Phenyl- α -Naphthylamin.

IV. Tetrazofarbstoffe aus Benzidin und seinen Analogen.

Aus den Diamidoderivaten des Diphenyls und seiner Homologen, so aus Benzidin, Tolidin und Dioxäthylbenzidin, sind in neuerer Zeit verschiedene Azofarbstoffe dargestellt, welche die Eigenschaft besitzen, Baumwolle in alkalischem Bade direct anzufärben. Die damit erhaltenen Färbungen sind meist sehr echt gegen Seife, aber sehr wenig licht-

beständig. Auch werden sie häufig durch Säuren in auffallender Weise modificirt.



Entsteht durch Einwirkung des durch Behandlung von Benzidin mit salpetriger Säure erhaltenen Tetrazodiphenyls auf 2 Mol. Naphthionsäure. Die freie Sulfosäure besitzt eine blaue Farbe, ihre Salze sind roth gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit graublauer Farbe. Das Natronsalz färbt Baumwolle in alkalischer Lösung scharlachroth. Die rothe Farbe wird selbst durch verdünnte Säuren in eine blaue verwandelt. Das gebläute Congoroth ist äusserst empfindlich gegen Alkalien. Anhaltendes Waschen mit Brunnenwasser genügt schon, um die rothe Farbe wieder herzustellen.

Ebenso wird die blaue Farbe durch Anilin geröthet. (Anwendung des Congoroths zum Titiren von Anilin vergleiche Seite 36.)

B. Benzopurpurin.

Entsteht in analoger Weise aus dem Homolog des Benzidins, dem Orthotolidin. Der Farbstoff ist dem vorigen ähnlich, aber weniger säureempfindlich.

C. Chrysamin.

Dieser Körper wird durch Einwirkung des Tetrazodiphenyls auf Salicylsäure erhalten. Er bildet ein in Wasser schwer lösliches, gelbbraunes Pulver und färbt ungebeizte Baumwolle in einem etwas matten Gelb an. Der Farbstoff ist ausserordentlich lichtecht.

D. Azoblau.

Dieser Körper wird durch Einwirkung des Tetrazoditolyls (aus Orthotolidin dargestellt) auf die Witt'sche α -Naphtholmonosulfosäure dargestellt.

Er färbt Baumwolle mit röthlich-blauer Nüance an. Die Färbungen sind ausserordentlich lichtempfindlich. Ein aus dem diazotirten Dioxyäthylbenzidin mit derselben α -Naphtholsulfosäure dargestellter Farbstoff kommt unter dem Namen „Benzazurin“ in den Handel. Er erzeugt auf Baumwolle eine reine blaue Färbung und ist lichtbeständiger als der vorige.

In letzter Zeit sind aus Benzidin, seinen Homologen und Analogem, sowie aus Diamidostilben und seinen Sulfosäuren eine Unzahl von baumwollfärbenden Azofarbstoffen aller möglichen Nüancen dargestellt worden. Es würde hier zu weit führen, auf alle dieselben einzugehen und müssen wir hier auf die sehr zahlreichen Patente verweisen.

C. Phtaleine (Phtalsäurefarbstoffe).

Die Phtaleine bilden eine Gruppe von meist sehr schönen und lebhaften Farbstoffen, welche sämmtlich den Säurefarbstoffen angehören. Leider verbinden dieselben mit grosser Schönheit eine nur geringe Beständigkeit.

1. Resorcinphtalein. Fluorescein [$C_{20}H_{12}O_5$].

Lit. Baeyer, Ann. 183 S. 1. Ber. 1875, 146; 1879, 642.

Das Fluorescein bildet im reinen Zustande ein gelbrothes Pulver oder mehr oder weniger ausgebildete hellgelbe bis dunkelrothe Krystalle, je nach dem Lösungsmittel, aus dem es gewonnen wurde. Es ist weder unzersetzt schmelzbar, noch flüchtig, verträgt ohne Veränderung eine Temperatur von $280^{\circ}C$., zersetzt sich jedoch darüber hinaus unter Bräunung und schliesslicher Verkohlung. In Wasser ist es fast unlöslich, es löst sich jedoch ziemlich reichlich in Alkohol und Aether, noch leichter in Eisessig. Diese Lösungen zeigen meist nur eine schwache Fluorescenz.

Das Fluorescein besitzt einen ausgesprochenen Säurecharakter und bildet mit Alkalien Salze, welche sich leicht in Wasser lösen und deren selbst sehr verdünnte Lösungen eine prachtvoll grüne Fluorescenz zeigen. Säuren heben die Eigenschaft zu fluoresciren fast vollständig auf und fällen den Körper aus nicht zu verdünnter Lösung in Gestalt eines gelbrothen Niederschlages. Das Fluorescein bildet das wichtige Zwischenproduct für die Darstellung einer grossen Anzahl von Phtalsäurefarbstoffen, hat auch wohl hier und da als gelber Farbstoff Verwendung gefunden. Das Fluorescein färbt sich auf Wolle und Seide im sauren Bade und erzeugt ein hübsches, grünstichiges Gelb, welches leider sehr wenig licht- und luftbeständig ist. Für die Beurtheilung eines Handelsproductes ist die Reinheit der Färbung, vor Allem aber die Qualität eines daraus dargestellten Eosins maassgebend.

Darstellung. 1 Mol. Phtalsäure wird innig mit 2 Mol. Resorcin gemengt und das Gemenge so lange auf 190 — 200° erhitzt, bis es völlig fest geworden ist und kein Wasser mehr entweicht.

Aus den gechlorten Phtalsäuren (namentlich Tetrachlorphtalsäure) werden gechlorte Fluoresceine dargestellt und zur Herstellung der unter den Namen Phloxin, Cyanosin und Rose bengale in den Handel gebrachten Farbstoffe benutzt. Diese Producte zeichnen sich vor dem chlorfreien Körper durch eine sehr viel geringere Fluorescenz aus. Ihre Darstellung ist eine ganz analoge.

2. Eosin. Tetrabromfluorescein [$C_{20}H_8Br_4O_5$].

Das Eosin bildet in reinem Zustande ein rothgelbes Pulver oder gelbrothe, mehr oder weniger ausgebildete Krystalle. Es löst sich sehr wenig

in Wasser, etwas leichter in Alkohol und Eisessig, nicht in Benzol. Aus alkoholischer Lösung kann es in alkoholhaltigen Krystallen gewonnen werden. Es ist eine ziemlich starke zweibasische Säure und bildet mit Alkalien in Wasser und mit schön rother Farbe leicht lösliche Salze.

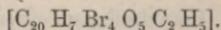
Während die Lösungen des freien Eosins nicht fluoresciren, zeigen die seiner Salze eine starke gelbe Fluorescenz. Beim Ansäuern verschwindet dieselbe, bei genügender Concentration unter Ausfällung des Farbstoffes. In den Handel kommt gewöhnlich das Natronsalz. Dasselbe bildet ein rothes Pulver, welches sich sehr leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol löst. Aus der wässrigen Lösung der Eosinsalze fällen Metallsalze, z. B. Blei-, Zink-, Zinn- und Thonerdesalze schön gefärbte Lacke. Durch Natriumamalgam wird das Eosin entfärbt; macht man die entstehende Lösung unter Zusatz von Kaliumchromat alkalisch, so tritt die grüne Fluorescenz des Fluoresceïns auf. Wendet man Zinkstaub an, so geht die entfärbte Lösung wieder in Eosin über.

Das Eosin ist einer der brilliantesten rothen Farbstoffe. Es erzeugt auf Wolle und Seide einen ganz eigenthümlichen gelbstichigen Ton. Für die Färbung von Baumwolle fügt man dem Bade etwas Bleiacetat hinzu. Der entstandene Bleilack fixirt sich alsdann allmählich auf der Faser.

Im Handel kommen gelbstichige und blautichige Eosine vor, welche sich hauptsächlich durch ihren Bromgehalt von einander unterscheiden. Im Allgemeinen zeigen die bromärmeren Producte eine gelblichere Nüance als die bromreicheren.

Das Eosin wird durch Bromiren des Fluoresceïns in alkoholischer Lösung dargestellt.

3. Spriteosin. (Primerose. Monoäthyleosin.)



Die primären Aether des Eosins verhalten sich vermöge des einen noch freien Hydroxyls wie einbasische Säuren. Ihre Salze sind in Wasser fast unlöslich, fünfzigprocentiger Weingeist löst sie leicht, absoluter Alkohol sehr wenig. Im Handel ist meistens das Natrium- oder Kaliumsalz vertreten. Vor den wasserlöslichen Eosinen zeichnet sich das Spriteosin durch einen bläulichen Ton aus, welcher namentlich auf Seide prachtvolle Effecte erzeugt. Die concentrirte Lösung des Spriteosins ist gelblichroth, beim Verdünnen wird sie rosa, mit schön gelbgrüner Fluorescenz. Wie das wasserlösliche Eosin giebt es mit den meisten Metallsalzen schön gefärbte Lacke.

4. Dinitro-Dibromfluoresceïn $[\text{C}_{20} \text{H}_8 \text{Br}_2 \text{O}_5 (\text{NO}_2)_2]$

(Safrosin, Napolin, Eosinscharlach.)

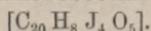
Der Farbstoff ist eine starke Säure, welche aus Alkohol und Eisessig, in dem sie sich nur schwierig löst, in Form von gelben Nadeln krystalli-

sirt. Die Salze lösen sich leicht in Wasser, die Farbe der concentrirten Lösung ist gelbroth, die der verdünnten rosa. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz, wodurch sich der Körper scharf von den Eosinen unterscheidet. Eine ammoniakalische Lösung wird durch Zinkstaub entfärbt, nimmt aber durch Oxydation an der Luft eine blaurothe Färbung an. In den Handel kommt meist das Natronsalz.

Der Farbstoff besitzt eine bläulichere Nüance als die Eosine und zeichnet sich vor diesen durch grösseres Färbevermögen aus. Er wird hauptsächlich für Wolle, weniger für Seide und Baumwolle benutzt. Namentlich diente er vor Entdeckung der Azofarbstoffe, mit gelben Farbstoffen (besonders Bintronaphtol) gemischt, zur Erzeugung scharlachrother Töne.

Darstellung. Das Dinitro-Dibromfluoresceïn wird durch successive Behandlung des Fluoresceïns mit Salpetersäure und Brom oder durch Behandlung des Eosins mit Salpetersäure dargestellt.

5. Tetrajodfluoresceïn. Erythrosin.



Das Tetrajodfluoresceïn ist in seinen chemischen Eigenschaften dem Eosin sehr ähnlich, unterscheidet sich von diesem jedoch durch den viel bläulicheren Ton, sowie durch das Fehlen der Fluorescenz. Es ist sehr leicht dadurch zu erkennen, dass es im Proberöhrchen mit Schwefelsäure erhitzt violette Joddämpfe entwickelt. Es erzeugt, namentlich auf Seide, ein sehr schönes Rosa und findet fast nur in der Seiden- und Papierfärberei Verwendung.

6. Phloxin, Cyanosin und Rose bengale.

Diese Körper stehen zu den aus gechlorten Phtalsäuren dargestellten Di- und Tetrachlorfluoresceïnen in demselben Verhältniss wie Eosin, Spriteosin und Erythrosin zum gewöhnlichen Fluoresceïn. Phloxin ist das Bromderivat, Rose bengale das Jodderivat dieser Körper. Beide zeigen in Lösungen keine Fluorescenz, diese kommt jedoch an der damit gefärbten Seide zum Vorschein. Cyanosin ist der Aethyläther des Phloxins und ist, den Eosinäthern analog, nur in verdünntem Weingeist löslich.

Alle drei zeichnen sich vor den chlölfreien Eosinen durch bläulichere Nüance aus und gehören zu den schönsten rothen Farbstoffen. Sie finden fast ausschliesslich in der Seidenfärberei Verwendung.

7. Rhodamin $C_{20}H_{10}O_3 [N(CH_3)_2]_2$.

Dieser Farbstoff kann als Fluoresceïn aufgefasst werden, in welchem zwei Hydroxyle durch zwei äthylirte Amidogruppen ersetzt sind.

Man erhält ihn durch Behandlung von Diäthylderivaten des Metaamidophenols mit Phtalsäureanhydrid in schwefelsaurer Lösung oder durch Einwirkung des Fluoresceïnchlorids auf Diäthyl- oder Dimethylamin.

Das Rhodamin besitzt vermöge seiner stickstoffhaltigen Gruppen basische Eigenschaften. Es färbt Seide mit einer bläulichrothen Nüance, welche an Schönheit alle anderen Eosinfarben überflügelt. Das Rhodamin soll ziemlich lichtecht sein.

8. Galleïn und Coeruleïn.

Das Galleïn $C_{20}H_{10}O_7$ (Anhydrid des Pyrogallol-Phtaleïns) wird meistens durch Erhitzen von Gallussäure mit Phtalsäureanhydrid gewonnen. Es bildet ein in Wasser unlösliches, in Alkalien mit rother, beim Ueberschuss derselben blauer Farbe, lösliches braunes Pulver.

Das Galleïn ist an und für sich für die Färberei von geringer Bedeutung, es bildet jedoch das Ausgangsmaterial zur Darstellung des für die Kattundruckerei hochwichtigen Coeruleïns.

Coeruleïn $C_{20}H_{12}O_6$ entsteht durch Erhitzen des Galleïns mit concentrirter Schwefelsäure auf ca. 200° .

Es bildet ein bläulich schwarzes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver. Es löst sich wenig in Eisessig mit grüner Farbe.

Mit Natriumbisulfit bildet es eine farblose lösliche Verbindung. Letzteres Verhalten und die Eigenschaft, mit Chromoxyd und Thonerde Lacke zu bilden, ermöglichen seine Anwendung in der Färberei.

Man druckt die Bisulfitverbindung gemischt mit Chromacetat auf und dämpft. Durch letztere Procedur wird die Bisulfitverbindung zersetzt und der Chromoxydlack hergestellt.

Das Coeruleïn erzeugt auf diese Weise ein dunkles, sehr seifen- und lichtechtes Grün.

Auch für die Färberei auf gechromter Wolle wird das Coeruleïn vielfach benutzt.

D. Nitrokörper.

1. Trinitrophenol (Pikrinsäure.) $[C_6H_2(NO_2)_3 \cdot HO]$.

Die Pikrinsäure bildet in reinem Zustande blassgelbe, in kaltem Wasser ziemlich schwierig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle. Schmelzpunkt $122,5^{\circ}$. Sie sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen, bei raschem Erhitzen verpufft sie. Die Pikrinsäure ist eine starke einbasische Säure, von denen sich namentlich das Kalium-

salz durch Schwerlöslichkeit auszeichnet. Die Pikrinsäure löst sich nach Marchand

b.	5 ^o	in	166	Th.	Wasser.
b.	15	-	86	-	-
b.	26	-	73	-	-
b.	73	-	26	-	-

Die Säure, sowie die Salze zeichnen sich durch einen intensiv bitteren Geschmack aus. Die Pikrinsäure färbt in saurer Lösung Wolle und Seide in einem grünstichigen Gelb. Sie findet in der Färberei ausgedehnte Anwendung, namentlich zum Nüanciren von Grün, sowie zur Erzeugung von Mischfarben. Sie kommt in grosser Reinheit in den Handel. Eine gut krystallisirte Waare bietet die beste Garantie für ihre Reinheit. Ausserdem ist die völlige Löslichkeit in heissem Wasser, sowie ein etwaiger Aschengehalt zu berücksichtigen.

Darstellung. Die Pikrinsäure wird durch Behandlung von Phenolsulfosäure mit starker Salpetersäure dargestellt.

2. Binitronaphtol (Naphtylamingelb. Martiusgelb)

[C₁₀H₅(NO₂)OH].

Das freie Binitronaphtol bildet in reinem Zustande schwefelgelbe Krystalle, welche bei 138^o schmelzen, sich schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol, Aether und Eisessig lösen. Mit Alkalien bildet es goldgelb gefärbte, gut krystallisirbare Salze, welche sich leicht in heissem Wasser lösen. Die Lösungen des Binitronaphtols schmecken nicht bitter. Im Handel findet sich meist das Natrium- oder Kaliumsalz. In schwach angesäuerter Lösung färbt sich der Körper auf Wolle und Seide mit schön goldgelber Nüance; seine Anwendung ist jedoch seit Entdeckung der viel beständigeren Azofarben eine beschränktere geworden.

Darstellung. Das Binitronaphtol wird durch Kochen des Diazonaphtalins oder der *α*-Naphtolsulfosäure mit verdünnter Salpetersäure dargestellt.

3. Binitronaphtolsulfosäure (Naphtolgelb S.)

[C₁₀H₄(NO₂)₂OH SO₃H].

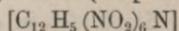
Litt. D. R.-Pat. 10 785. S. Lauterbach, Ber. 14, 2028.

Die freie Säure bildet lange gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Sie ist eine starke zweibasische Säure; von ihren Salzen zeichnet sich namentlich das Kaliumsalz durch Schwerlöslichkeit aus. Gleich der Pikrinsäure vermag sie aus Kaliumsalzen selbst Mineralsäuren auszutreiben. Das Kaliumsalz, welches das Handelsproduct bildet, stellt ein blassgelbes krystallinisches Pulver dar. Kaltes Wasser löst es ausserordentlich schwer, heisses verhältnissmässig leicht. Die Salze der Sulfosäure haben vor dem

Binitronaphtolgelb den Vorzug, dass sie durch Säuren nicht ausgefällt werden und leichter zu färben sind. Ausserdem sind die damit erzielten Färbungen echter.

Darstellung. Alphanaphtoltrisulfosäure wird bei circa 50° mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Durch Hinzufügen von Kaliumcarbonat wird das schwerlösliche Kaliumsalz gefällt.

4. Hexanitrodiphenylamin (Dipikrylamin, Aurantia)



Das Hexanitrodiphenylamin bildet im reinen Zustande durchsichtige, hellgelbe, bei 238° C. schmelzende Prismen. Es sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen; rasch erhitzt verpufft es heftig. Obwohl es keine Hydroxylgruppen enthält, zeigt es doch den Charakter einer einbasischen Säure.

Seine Salze sind leicht in Wasser löslich. Säuren scheiden daraus den Nitrokörper ab. Das Hexanitrodiphenylamin ist ein starker Farbstoff, welcher auf Wolle und Seide ein leidliches Orange erzeugt. Zur Zeit scheint derselbe jedoch seine Rolle ausgespielt zu haben, woran auch wohl seine vielfach bestrittene Giftigkeit die Schuld trägt. In den Handel kommt gewöhnlich das Ammonium- oder Natriumsalz. In trockenem Zustande zeichnen sich dieselben durch grosse Explosionsfähigkeit aus.

Darstellung. Diphenylamin wird vorsichtig in rauchende Salpetersäure eingetragen. Der gebildete Nitrokörper wird durch Wasser gefällt und in das betreffende Salz verwandelt.

(E. Rosolsäure Aurin).

1. Gelbes Corallin.

Das mit obigem Namen bezeichnete Product ist wenig einheitlicher Natur. Wenn auch nicht den Hauptbestandtheil derselben, so doch die beststudirte, in dem technischen Farbstoff enthaltene Verbindung bildet die Pararosolsäure $C_{19}H_{14}O_3$.

Ausser dieser Verbindung sind darin noch Homologe derselben, sowie eine grosse Anzahl von anderen Verbindungen enthalten, welcher dieser in den färbenden Eigenschaften sehr nahe stehen, so z. B. die eigentliche Rosolsäure. Beide Körper bilden in reinem Zustande rothe Krystalle mit blauem Reflex, welche sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und concentrirter Salzsäure lösen. Ihre Lösungen sind goldgelb gefärbt. Mit saurem schwefligsauren Natron verbinden sie sich zu farblosen Verbindungen. Reducirende Agentien führen sie in die entsprechen-

den Leukorosolsäuren über. Mit Alkalien verbinden sich die Rosolsäuren zu prachtvoll rothgefärbten wasserlöslichen Salzen.

Das Aurin des Handels (Natronsalz) bildet orangegelbe, grünschillernde Massen, welche sich mit schön rother Farbe in Wasser lösen.

Darstellung. Durch Erhitzen eines Gemisches von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure.

2. Rothes Corallin. (Päonin.)

Unter diesem Namen kommt ein Product in den Handel, welches aus Aurin durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck erzeugt wird. Wahrscheinlich findet hier eine theilweise Substitution der Hydroxyle durch Amidogruppen statt. Das Product zeigt einen viel rötheren Ton, als das Aurin, ist diesem jedoch in den sonstigen Eigenschaften ähnlich. Aus der alkalischen Lösung fällt durch Säuren ein rother Niederschlag.

Das Aurin und das rothe Corallin finden in der Färberei nur eine sehr beschränkte Anwendung. Beide lassen sich weder auf Wolle noch auf Seide gut fixiren. Baumwolle lässt sich mit rothem Corallin auf ähnliche Weise wie mit Eosin, unter Zusatz von Bleiacetat färben, doch ist diese Färbung sehr vergänglicher Natur. Die Rosolsäurefarbstoffe bilden mit Metallsalzen sehr schöne Lacke, welche in der Tapetenfabrikation ziemlich starke Anwendung finden. Papier färbt man häufig durch blosses Tränken mit den alkalischen Lösungen der Farbstoffe.

Eine Tricarbonsäure der Rosolsäure wird durch Einwirkung von Formaldehyd bei Gegenwart von Oxydationsmitteln auf Salicylsäure dargestellt.

Dieser Farbstoff fixirt sich auf metallischen Beizen, namentlich auf Chrombeize mit violetter Farbe, und findet in der Kattundruckerei Verwendung.

F. Anthracenfarbstoffe.

Die vom Anthracen abgeleiteten Farbstoffe, deren wichtigster Repräsentant das Alizarin ist, bilden eine von den übrigen Theerfarbstoffen scharf gesonderte Gruppe und zwar sowohl mit Bezug auf ihre Herstellung, als auch auf ihre Anwendung. Die letztere ist zwar eine sehr ausgedehnte, sie beschränkt sich jedoch viel mehr auf einen speciellen Zweck, als dieses bei den Benzol- und Naphtalinfarben der Fall ist.

Die Anthracenfarben finden ihre Hauptverwendung im Kattundruck und in der Baumwollenfärberei, während die Wollenfärberei viel weniger davon consumirt. Die damit erzeugten Töne besitzen (mit Ausnahme des Türkischroth) im Allgemeinen eine geringe Lebhaftigkeit, vor den übrigen

Theerfarbstoffen zeichnen sie sich jedoch vortheilhaft durch die grosse Beständigkeit aus.

Während die Anilin- und Naphtalinfarben an und für sich Farbstoffe sind, werden es die meisten Anthracenfarben erst mit Hülfe einer Beize, und zwar lassen sich hier, je nach der Wahl verschiedener Beizmittel, mit ein und demselben Farbstoff ganz verschiedene Töne erzeugen.

Es kann nicht im Zweck dieses Buches liegen, in die näheren Details der Alizarinfärberei einzugehen, und es mögen hier die bei den einzelnen Farbstoffen gegebenen allgemeinen Andeutungen genügen.

1. Alizarin.

(Dioxyanthrachinon) $[C_{14}H_8O_4]$.

Das Alizarin ist unstreitig der wichtigste Anthracenfarbstoff. Im reinen Zustande bildet es scharlachrothe Nadeln oder orangegelbe Prismen, je nachdem es sublimirt oder aus einem Lösungsmittel krystallisirt wurde. Sein Schmelzpunkt liegt bei $275-280^{\circ}$, es fängt jedoch bereits bei niedrigerer Temperatur an zu sublimiren. Es ist fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser. Nach Schützenberger lösen 100 Th. Wasser von 100° 0,031 Th. Alizarin. Kalter Alkohol löst es ebenfalls schwer, siedender etwas leichter, ziemlich leicht Eisessig, Methylalkohol, Aceton und Glycerin. Alle diese Lösungen besitzen eine gelbrothe Farbe. Concentrirte Schwefelsäure ist selbst bei einer Temperatur von $150-200^{\circ}$ ohne Wirkung auf dasselbe. Von siedender Alaunlösung wird es nicht aufgenommen.

Gegen Alkalien verhält es sich wie eine schwache zweibasische Säure. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, und zwar die primären mit rother, die secundären mit purpurvioletter Farbe. Erstere entstehen namentlich beim Auflösen des Alizarins in Carbonaten und anderen alkalisch reagirenden Salzen, letztere durch überschüssige kaustische Alkalien. Die Erd-, Erdalkali- und Schwermetalle bilden meist schwerlösliche Lacke, welche sich durch mehr oder weniger charakteristische Färbungen auszeichnen. Dieselben entstehen durch Fällung der Alizarinalkaliverbindungen mit den betreffenden Metallsalzen, sowie durch directe Vereinigung des Alizarins mit Metalloxyden.

☞ Nach Auerbach zeigen die mit den verschiedenen Metallsalzen erhaltenen Niederschläge folgende Färbungen:

Chlorcalcium	purpurviolett.
Chlorbarium	tief violett.
Chlorstrontium	violett, schwachroth.
Magnesiumsulfat	blauviolett.
Alaun	roth.

Chlormagnesium	dunkelviolet.
Eisenchlorid	braunschwarz.
Eisenchlorür	schwarzviolett.
Chromchlorid	bräunlichviolett.
Kupfersulfat	desgleichen.
Salpetersaures Quecksilberoxydul	schwarzviolett.
Kupfersulfat	desgleichen.
Quecksilberchlorid	dunkelviolet.
Brechweinstein	röthlichgelbviolet.
Zinnchlorür	violet.
Zinnchlorid	rein violet.

Die verschiedenen Färbungen der Alizarinlacke sind für die Färbereien von grosser Wichtigkeit und gestatten die Erzeugung ganz verschiedener Nüancen, welche vom feurigen Roth bis zum tiefen Schwarzviolett variiren.

Das Alizarin fixirt sich einzig und allein in Form dieser Lacke auf der Faser, und zwar sind es hauptsächlich die Thonerde-, Chrom- und Eisenlacke, welche in der Färberei eine Rolle spielen.

Das künstliche Alizarin, sowie die Anthracenfarben überhaupt, kommen stets in Form einer Paste in den Handel, da sie nur in der durch diese Form bedingten feinen Zertheilung für die Färberei verwendbar sind. Der Gehalt der Alizarinpaste schwankt unter Umständen zwischen 10 und 60 Procent, doch ist eine 10 bis 20 procentige Paste die gebräuchlichste.

Für die Färberei der Baumwolle wird letztere mit den betreffenden Beizen imprägnirt oder meistens bedruckt. Man wendet für Thonerde- und Eisenbeize gewöhnlich die Acetate dieser Metalle an, welche durch partielle Zersetzung die Hydroxyde auf der Faser abscheiden. Wird z. B. auf Kattun ein Muster mit verschiedenen Beizen gedruckt, so lassen sich in ein und demselben Alizarinbade die verschiedensten Nüancen erzeugen.

So gering die Löslichkeit des Alizarins in Wasser ist, so wird doch durch diese allein das Anfärben auf der Faser vermittelt. Von einem wirklichen Lösen des Alizarins zu einem Färbebade kann allerdings nicht die Rede sein. Man suspendirt die Alizarinpaste in dem Bade und erhitzt dieses bei Gegenwart des gebeizten Stoffes längere Zeit bis nahe zum Sieden. Während sich nun das gelöste Alizarin auf die Beizen niederschlägt, sättigt sich die Flüssigkeit stets wieder mit dem darin noch enthaltenen festen Farbstoff, bis dieser gänzlich aufgebraucht ist.

Ausserdem wird das Alizarin mit essigsaurer Thonerde gemischt zum Drucken verwandt. Ein nachfolgendes Dämpfen zersetzt das Thonerdeacetat und fixirt den Alizarinlack auf der Faser.

Zur Werthbestimmung des Alizarins und analoger Farbstoffe ist ausser der Probefärbung noch eine Gewichtsanalyse üblich.

Man wäscht eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Paste mit verdünnter Salzsäure und schliesslich mit destillirtem Wasser gut aus, trocknet bei 110—120° und wägt. In dem Rückstand wird ferner eine Aschenbestimmung vorgenommen.

Für die Musterfärbungen im Laboratorium bedient man sich am besten eines mit Beizen bedruckten Kattuns. Man findet gegenwärtig eigens für diesen Zweck präparirten Kattun im Handel, auf welchen die verschiedenen Beizen in gleich breiten, parallelen Streifen aufgedruckt sind. Gewöhnlich befindet sich darauf reine Thonerdebeize, reine Eisenbeize und ein Gemenge von beiden. Man schneidet einen solchen Kattunlappen quer durch diese Streifen in zwei genau gleiche Hälften, und färbt auf dieselben die zu vergleichenden Farbenmuster quantitativ aus.

Durch das Mischen der verschiedenen Metallbeizen lassen sich natürlich sehr verschiedene Mischnüancen erzeugen. Für die sogenannte Türkischrothfärberei bedient man sich ausserdem zur Erzeugung lebhafterer Nüancen der Oelbeizen. Ueberhaupt wendet die Alizarinfärberei eine Unzahl von häufig rein empirischen Kunstgriffen an, deren Aufzählung hier zu weit führen würde.

Die übrigen Anthracenfarbstoffe werden meistens in analoger Weise gefärbt. Die meisten derselben, vor Allem aber das Alizarin lassen sich durch die grosse Beständigkeit, welche sie gegen alkalische Chlorkalklösung zeigen, erkennen.

Darstellung. Das künstliche Alizarin wird durch Erhitzen der Anthrachinonmonosulfosäure mit sehr concentrirter Natronlauge unter Zusatz eines Oxydationsmittels (Kaliumchlorat) dargestellt.

Das aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällte Alizarin wird sorgfältig ausgewaschen und in Teigform in den Handel gebracht.

2. Nitroalizarin.

(Alizarinorange) $[C_{14}H_7O_4NO_2]$.

Von den beiden isomeren Modificationen des Nitroalizarins ist nur die als β -Modification bezeichnete zur technischen Verwendung gekommen. Das β -Nitroalizarin bildet gelbliche Nadeln oder Blättchen, vom Schmelzpunkt 244°. Es sublimirt unter theilweiser Verkohlung in gelben Blättchen. In Betreff seiner Löslichkeit in Wasser, Alkohol, Eisessig etc. verhält es sich dem Alizarin sehr ähnlich. Seine Salze lösen sich mit purpurrother Farbe in Wasser, werden jedoch durch einen Alkaliüberschuss gefällt. Das Nitroalizarin giebt mit Kalk und Baryt braune Lacke. Es erzeugt auf Thonerdebeize ein röthliches Orange, auf Eisenbeize ein rothes Violett.

Darstellung. Das β -Nitroalizarin entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Alizarin, welches zu diesem Zweck entweder in Eisessig oder Nitrobenzol suspendirt, oder auf sehr dünnen Flächen ausgebreitet wird.

3. Alizarinblau [$C_{17}H_{11}NO_4$ oder $C_{17}H_9NO_4$].

Das reine Alizarinblau bildet braune, kupferglänzende Krystallnadeln, welche bei $268-270^\circ$ schmelzen und sich unter theilweiser Zersetzung sublimiren lassen. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich wenig in Alkohol, leicht in Amylalkohol und Eisessig. Es besitzt sowohl den Charakter einer schwachen Säure, als den einer schwachen Base. Alkalien lösen es, wenn ein Ueberschuss derselben vermieden wurde, mit blauer Farbe. Ueberschüssige Alkalilauge fällt daraus die Salze in Form von grünen Flocken. In starken Säuren löst es sich mit rother Farbe, die entstandenen Salze werden jedoch bereits durch Wasser zersetzt. Zinkstaub bewirkt in alkalischer Lösung die Bildung einer löslichen Kùpe.

Das Alizarinblau bildet mit Natriumbisulfit eine wasserlösliche Verbindung und kommt jetzt ausschliesslich in Form derselben zur Verwendung.

Diese Verbindung kommt unter dem Namen Alizarinblau S in Form eines braunen Krystallpulvers in den Handel, welches in Wasser leicht mit röthlicher Farbe löslich ist.

Das Alizarinblau dient hauptsächlich zum Färben der mit Chrom geheizten Wolle, auch in der Druckerei findet es Verwendung. Man benutzt für letztere Zwecke hauptsächlich die Bisulfitverbindung, das Alizarinblau S.

Man druckt diese Verbindung mit Chromacetat auf und erhält durch Dämpfen den betreffenden Metallack, welcher sich auf der Faser fixirt. Die Nüance ist ein indigoähnliches Blau.

Darstellung. Das Alizarinblau entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von Nitroalizarin, Glycerin und Schwefelsäure auf etwa 150° .

4. Purpurin (Trioxyanthrachinon.) [$C_{14}H_8O_5$].

Das Purpurin krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in langen, orange-rothen Nadeln, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten und bei 100° unter Rothfärbung wasserfrei werden. Es sublimirt schon bei etwa 150° in rothen federartigen Nadeln und schmilzt bei 253° . In kochendem Wasser ist es sehr viel löslicher als Alizarin, ebenso in Alkohol und Aether. Die Lösung in Alkalien ist roth, in dünnen Schichten purpurfarbig. Eine verdünnte alkalische Lösung wird an Luft und Licht sehr schnell gebleicht. Mit Kalk und Baryt giebt es in heissem Wasser völlig unlösliche Lacke. Kochende Alaunlösung nimmt das Purpurin ziemlich reichlich zu einer

gelbrothen, stark fluorescirenden Flüssigkeit auf, aus der sich beim Erkalten ein Niederschlag abscheidet, welcher neben freiem Purpurin den Thonerdelack desselben enthält.

Wird die Lösung von Purpurin in Soda mit einer ungenügenden Menge von Alaun versetzt, so entsteht ein unlöslicher rosenrother Lack. Auf Thonerdebeizen erzeugt das Purpurin scharlach- bis dunkelrothe Töne, welche durch Seife besonders lebhaft werden.

Das künstliche Purpurin entsteht durch Oxydation des Alizarins mit Braunstein oder Arsensäure und Schwefelsäure.

Es hat im Ganzen wegen seiner geringen Lichtechtheit und seines hohen Preises wenig Verwendung gefunden, umsomehr als man seine Nüance ebensogut mit dem leichter zugänglichen und solideren Isopurpurin herstellen kann.

Dem Purpurin isomer sind:

a) Isopurpurin. (Anthrapurpurin.)

Dasselbe krystallisirt in orangefarbenen wasserfreien Nadeln, welche sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwierig in Aether lösen. Es schmilzt über 360°. Die alkalische Lösung ist etwas röther, als die des Alizarins. Von dem Purpurin unterscheidet es sich durch die geringe Löslichkeit in siedender Alaunlösung. Es färbt auf Thonerdebeize etwas gelblicher roth, als das Alizarin, auf Eisenbeize erzeugt es ein graues Violett von geringem Werth.

b) Flavopurpurin.

Das reine Flavopurpurin krystallisirt in wasserfreien gelben Nadeln, welche sich fast nicht in Wasser, leicht in kaltem Alkohol, sowie in Eisessig lösen. Der Schmelzpunkt liegt über 330°.

Die Lösung in Alkalien ist röther als die des Isopurpurins. Beim Verdünnen mit Wasser wird sie schmutzig gelbroth. Kohlensaures Natron löst es mit gelbrother Farbe. Es erzeugt auf Thonerdebeize ein sehr gelbes Roth, auf Eisenbeize ein rothes Violett. Ein unter dem Namen „gelbes Alizarin“ in den Handel kommendes Product besteht zum grössten Theil aus Flavopurpurin.

Flavopurpurin und Isopurpurin entstehen durch Verschmelzen der beiden isomeren Anthrachinondisulfosäuren, und zwar entsteht das Flavopurpurin aus der hauptsächlich bei höherer Temperatur sich bildenden α -Säure, das Isopurpurin aus der bei niederer Temperatur sich bildenden β -Säure. Beide bilden häufige Gemengtheile des käuflichen Alizarins. Ein an diesen Körpern reiches Product kommt unter dem Namen Alizarin für Roth in den Handel. Es erzeugt auf Thonerdebeize schön gelbrothe

Töne, ist aber für Eisenbeizen wenig verwendbar. Ein reines Alizarin, welches auf Eisenbeize rein violette Töne erzeugt, führt den Handelsnamen Alizarin für Violett.

5. Anthragallol.

Dieser Körper entsteht durch Einwirkung von Benzoëssäure auf Gallussäure bei Gegenwart wasserentziehender Mittel.

Das Anthragallol fixirt sich auf Chrombeize mit tief brauner Farbe und findet unter dem Namen „Anthracenbraun“ oder „Alizarinbraun“ ziemlich starke Verwendung in der Wollfärberei.

Das Anthragallol ist in concentrirter Schwefelsäure, sowie in Alkalien mit brauner Farbe löslich.

G. Vereinzelt dastehende Farbstoffe.

1. Tartrazin.

Dieser durch Einwirkung von Phenylhydrazinsulfosäure auf Dioxyweinsäure entstehende Farbstoff erzeugt auf Wolle und Seide im sauren Bade ein schönes Gelb und hat in der Wollfärberei Verwendung gefunden. Das in den Handel kommende Natronsalz löst sich mit goldgelber Farbe in Wasser. Die Färbung wird weder durch concentrirte Schwefelsäure noch durch Alkalilauge verändert. Zinkstaub zerstört die Farbe der Lösung vollständig.

Das Tartrazin zeichnet sich vor allen substantiellen Wollfarbstoffen durch eine grosse Walk- und Alkaliechtheit aus.

2. Galloflavin.

Der Farbstoff entsteht durch Oxydation einer alkalischen Gallussäurelösung mit Hülfe des Luftsauerstoffs. Das Handelsproduct bildet eine Paste. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkalilauge. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe.

Das Galloflavin ist einer der wenigen künstlichen Farbstoffe, welcher sich nach Art der Anthracenfarben auf metallischen Beizen fixirt. Es erzeugt auf Thonerde, namentlich aber auf Zinnoxidbeize ein schönes Gelb. Der Eisenlack ist grün gefärbt.

3. Dehydrothiitoluidin, Primulin und Thioflavin.

Paratoluidin wird durch Erhitzen mit Schwefel in eine gelbe Base, das „Dehydrothiitoluidin“, $C_{14}H_{12}N_2S$ umgewandelt, und dieses geht beim weiteren Erhitzen mit Schwefel in eine schwefelreichere Base, das „Primulin“ über.

Das Dehydrothiolutidin enthält eine Amidogruppe und lässt sich daher in eine Diazoverbindung verwandeln, welche sich mit Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen condensirt. Dieselbe Eigenschaft kommt dem Primulin zu, welches voraussichtlich ein höheres Moleculargewicht besitzt.

Primulin und Dehydrothiolutidin sind aber selbst Farbstoffe, und ihre Sulfosäuren zeigen die Eigenschaft, aus alkalischem Bade auf ungebeizter Baumwolle mit gelber Farbe anzufärben.

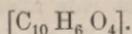
Das Primulin wird als gelber Farbstoff benutzt, man macht aber noch eine andere Anwendung von seinen Eigenschaften. Der auf der Baumwolle fixirte Körper lässt sich durch Behandlung mit salpetriger Säure in eine Diazoverbindung verwandeln, und durch Einwirkung alkalischer Lösungen von Phenolen werden daraus die verschiedensten Farbensüancen direct auf der Faser erzeugt.

Behandelt man Dehydrothiolutidin mit Chlormethyl oder Jodmethyl, so werden zunächst die Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Methylgruppen ersetzt, schliesslich aber entsteht eine quartäre Ammoniumverbindung. Das Chlorid derselben ist ein schön gelber wasserlöslicher Farbstoff, welcher unter dem Namen „Thioflavin“ in den Handel kommt.

Das Thioflavin fixirt sich nach Art der basischen Farbstoffe auf tannirter Baumwolle und erzeugt ein dem Auramin ähnliches Gelb.

Eine daraus dargestellte Sulfosäure kommt unter dem Namen „Thioflavin S“ als directer Baumwollfarbstoff zur Verwendung.

4. Naphtazarin (Alizarinschwarz, Alizaringrau.)



Das Naphtazarin, ein Dioxynaphtachinon von unbekannter Constitution, wurde vor fast 25 Jahren von Roussin durch Erhitzen von Dinitronaphtalin mit Zink und concentrirter Schwefelsäure dargestellt, findet aber erst seit wenigen Jahren als Farbstoff Verwendung.

Das Naphtazarin kommt meistens in Form seiner Bisulfiterverbindung in Pastenform in den Handel.

Es wird ausschliesslich in Form seines grauschwarzen Chromoxydlackes angewendet und dient sowohl für die Wollfärberei als für den Kattundruck. Die Nüance ist in schwächeren Ausfärbungen ein violettstichiges Grau, in stärkeren ein kräftiges Schwarz. Die Bisulfiterverbindung führt den Handelsnamen „Alizarinschwarz S“.

5. Dinitrosoresorcin $[C_6H_2N_2O_4]$.

Das durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcin entstehende Dinitrosoresorcin besitzt die Eigenschaft, Eisenbeize mit dunkelgrüner Nüance anzufärben und findet seit einigen Jahren vielfache Verwendung

im Kattundruck und in der Färberei. Es kommt unter dem Namen „Solidgrün“, „Chlorin“ und anderen Bezeichnungen in Pastenform in den Handel.

Das Dinitrosoresorcin ist im reinen Zustande fast farblos und in Wasser wenig löslich, in Alkalien löst es sich mit schwach gelblicher Färbung. Mit Eisenvitriollösung erzeugt es einen tief dunkelgrünen Niederschlag, namentlich bei Gegenwart von Natriumacetat. Derselbe wird von Salzsäure hellgelb gelöst. Man färbt die mit Eisenbeize behandelte Baumwolle oder Wolle in schwach essigsauerm Bade. Gedruckt wird unter Zusatz von holzessigsauerm Eisen.

6. Naphtolgrün.

Die Nitrosoderivate der Naphtole erzeugen zum Theil auf Eisenbeize ähnliche Färbungen wie das Dinitrosoresorcin.

Eine aus der Schäffer'schen β -Naphtolsulfosäure dargestellte Nitroverbindung kommt in Form ihres Eisenlackes als grüner Farbstoff zur Verwendung.

Da der Körper eine Sulfogruppe enthält, ist dieser Eisenlack löslich, fixirt sich aber nach Art der Säurefarbstoffe bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure auf der Wolle. Die erzeugte Nüance ist ein dunkles Grün.

Allgemeiner Gang für die chemische Untersuchung von Farbstoffen.

Handelt es sich darum, einen technischen Farbstoff, dessen Natur unbekannt ist, zu untersuchen, so wird, ausser der Feststellung seiner Löslichkeit in Wasser oder Alkohol, ein Färbversuch stets das zunächst liegende Experiment sein. Man erkennt aus diesem einmal die Nüance und lernt ausserdem das ganze Verhalten des Körpers der Faser gegenüber kennen. Liegen über letzteres keine Angaben vor, so wird man zunächst im neutralen Bade auf Wolle zu färben versuchen. Bei allen basischen Farbstoffen, mit Ausnahme des Methylgrüns, wird sich der Farbstoff vollständig fixiren und das Bad nahezu farblos werden. Bei grünen Farbstoffen wird man besser von vornherein Seide anwenden.

Färbt sich der Farbstoff ohne Beize nicht an, so versucht man es zunächst mit verdünnter Schwefelsäure, Alaun oder Zinnchlorid. Durch diese Zusätze lassen sich sowohl die Säure- als die Alkalifarbstoffe fixiren.

Die Anzahl der letzteren ist eine zu beschränkte (Alkaliblauf, Alkali-grün), als dass ihre Erkennung Schwierigkeiten böte. Ebenso wird man Farbstoffe, welche in alkalischer Lösung die Baumwolle anfärben, und solche, welche sich nur auf metallischen Beizen fixiren, leicht herausfinden.

Gemenge¹ verschiedener Farbstoffe charakterisiren sich gewöhnlich als solche, wenn man sie im pulverigen Zustande dünn über ein mit Wasser oder Alkohol befeuchtetes Filtrirpapier streut. Die einzelnen Gemengtheile erzeugen alsdann verschieden gefärbte Flecke auf demselben. Häufig lassen sich diese auch erkennen, wenn man einen Tropfen der Lösung auf Filtrirpapier fallen lässt. Der erzeugte Fleck ist alsdann an den Rändern anders gefärbt, als in der Mitte, weil die verschiedenen Farbstoffe das Papier ungleich durchdringen.

Die wichtigeren Reagentien für die Identificirung bekannter Farbstoffe sind: concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure, Alkalilauge und Zinkstaub, und speciell für die Azofarbstoffe noch Chlorcalciumlösung.

Concentrirte Säuren bewirken bei den meisten Farbstoffen charakteristische Farbenveränderungen.

Da viele Farbstoffe von sonst gleicher Nüance dadurch häufig ganz verschiedene Veränderungen erleiden, so ist die concentrirte Schwefelsäure ein vorzügliches Reagens zur Erkennung von Gemischen. Man giesst auf ein Porzellanschälchen einige Tropfen Schwefelsäure und streut eine kleine Menge des Farbstoffpulvers darüber. Die verschiedenen Gemengtheile verrathen sich alsdann durch Bildung verschiedenfarbiger Streifen in der Flüssigkeit, welche namentlich beim Hin- und Herneigen der Schale deutlich hervortreten. Basische Farbstoffe, welche stets in Form ihrer neutralen Salze zur Verwendung kommen, zeigen häufig ein verschiedenes Verhalten gegen Alkalien. Die Salze des Rosanilins werden z. B. unter Abscheidung der Base durch verdünnte Alkalilauge zersetzt, während dieses bei dem Safranin nicht der Fall ist.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen Zinkstaub und andere Reactionsmittel. Fast alle Farbstoffe werden durch diese entfärbt, doch ist der dabei stattfindende Process ein sehr verschiedener. Während z. B. die ganze Klasse der Azokörper völlig gespalten wird, so dass sich aus den Zersetzungsproducten der Farbstoff nicht leicht wieder herstellen lässt, gehen andere in sogenannte Leukobasen über, die sich an der Luft meist wenig oxydiren, durch passende Oxydationsmittel jedoch in den ursprünglichen Körper zurückgeführt werden können. Letztere Eigenschaft zeigen sämmtliche Farbstoffe der Rosanilinreihe.

Eine dritte Klasse von Farbkörpern wird durch Reductionsmittel ebenfalls entfärbt, die entstandene farblose Verbindung geht jedoch, namentlich in alkalischer Lösung, bei Berührung mit der Luft sehr schnell

in den ursprünglichen Farbstoff über. Da diese Erscheinung der Indigoküpe völlig analog ist, so bezeichnen wir dieselbe im Nachfolgenden als „Küpenbildung“. Kocht man z. B. eine stark gefärbte alkoholische Safraninlösung unter Zusatz von Alkalilauge mit Zinkstaub, so sieht man dieselbe sich schnell entfärben. Nimmt man die Reduction in einem Kolben vor und verstopft denselben, nachdem durch Kochen zuvor die Luft ausgetrieben wurde, so hält sich die Flüssigkeit völlig farblos, nimmt jedoch beim Herausziehen des Stopfens plötzlich wieder die ursprüngliche Färbung an. Diesen sehr eleganten Vorlesungsversuch stellte A. W. Hofmann zuerst mit dem Magdalaroth an, derselbe lässt sich jedoch ebensogut mit dem leichter zugänglichen Safranin ausführen.

Ausser den beiden erwähnten Farbstoffen zeigt das Mauvëin, Chrysanilin und das Indulin analoge Erscheinungen, in geringerem Maasse das Methylenblau.

Azofarbstoffe werden bei der Reduction meist in der Weise gespalten, dass die beiden Stickstoffatome der Azogruppe sich auf die ursprünglichen Componenten vertheilen und zu Amidgruppen werden. Wurde z. B. eine Diazoverbindung mit einem Phenol zu einem Azofarbstoff combinirt, so erhält man bei der Reduction wieder das Amin, aus welchem der Diazokörper dargestellt wurde, das zweite Stickstoffatom des letzteren findet sich aber in Form einer Amidgruppe im Phenol wieder, und man erhält so daneben ein Amidophenol, und zwar meistens das der Parastellung entsprechende. So giebt z. B. Oxyazobenzol, $C_6H_5 - N = N - C_6H_4HO$,

Anilin $C_6H_5NH_2$ und Paraamidophenol $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \text{ 1} \\ \text{HO} \text{ 4} \end{array}$. Befindet sich in einem dieser Reste eine Sulfogruppe, so entstehen statt obiger Körper die entsprechenden Sulfosäuren. Dieses Verhalten der Azokörper giebt in vielen Fällen ein gutes Mittel an die Hand, um die Constitution derselben zu ergründen, doch erfordert die Trennung dieser Spaltungsproducte, namentlich da, wo sich in beiden Resten Sulfogruppen befinden, viel Uebung.

Man bedient sich zur Reduction statt des Zinkstaubs besser einer sauren Zinnchlorürlösung. Dieselbe reducirt beim Erwärmen die meisten Azofarbstoffe sehr leicht. Das Zinn entfernt man mit Schwefelwasserstoff.

Basen kann man nach Zusatz von Alkalilauge mit Aether ausziehen, während die Sulfosäuren in der alkalischen Lösung bleiben. Ueber weitere Untersuchung und Trennung dieser Körper lassen sich bestimmte Regeln nicht aufstellen. Häufig wird man zur Elementaranalyse schreiten müssen, ein ander Mal genügen einige einfache Reactionen, um zum Ziele zu gelangen.

Im Folgenden haben wir versucht, die Reactionen der wichtigsten Farbstoffe nach Art eines analytischen Ganges zusammenzustellen.

I. Basische Farbstoffe.

Färben sämmtlich die mit Tannin gebeizte Baumwolle an.

1. Leicht löslich in heissem Wasser.

(Die Lösung sämmtlicher basischer Farbstoffe wird durch Gerbsäure gefällt.)

A. Nüance: Gelb bis gelbbraun.

Auramin. Nüance rein gelb. Wird durch Alkalien farblos gefällt. Aether löst den Niederschlag ohne Fluorescenz. Der Farbstoff wird durch Kochen mit Salzsäure zerstört. Alkalien scheiden aus der Lösung Tetramethyldiamidobenzophenon ab, welches in saurer Lösung mit Zinkstaub reducirt, sich nach dem Uebersättigen mit Ammoniak an der Luft blau färbt.

Flavanilin. Nüance rein gelb. Alkalien fällen fast farblos. Der Niederschlag wird von Aether farblos mit grünlich blauer Fluorescenz gelöst. Säuren ändern den Farbstoff nicht.

Chrysanilin. Nüance goldgelb. Lösung durch Säure nicht veränderlich. Concentrirte Salpetersäure scheidet nach einiger Zeit das schwerlösliche krystallinische Nitrat ab. Alkalien fällen gelb, der Niederschlag löst sich in Aether mit gelbgrüner Fluorescenz. Zinkstaub: alkalische Küpe.

Thioflavin. Nüance wie Auramin. Wird durch verdünnte Säuren nicht verändert. Alkalien fällen gelb. Concentrirte Schwefelsäure löst farblos, beim Verdünnen gelb mit blauer Fluorescenz. Zinkstaub entfärbt schwierig.

Chrysoïdin. Die Lösung wird durch verdünnte Säure roth, durch concentrirte gelbbraun gefärbt. Zinkstaub: in saurer Lösung völlige Zersetzung.

Phenylenbraun. Nüance brauner als bei vorigem. Concentrirte Säuren: rothbraun, beim Verdünnen gelbbraun. Zinkstaub in saurer Lösung: Zersetzung.

B. Nüance: Roth.

Rosanilin. Concentrirte Säuren: gelbbraun, beim Verdünnen roth. Alkalilauge: braunrothe Fällung. Zinkstaub, sauer oder alkalisch: beständiger Leukokörper.

Safranin. Concentrirte Schwefelsäure: grün, beim Verdünnen durch Blau in Roth übergehend. Alkalilauge: in nicht zu concentrirten Lösungen keine Fällung. Zinkstaub alkalisch: Küpenbildung. Fluorescirt in alkoholischer Lösung.

Toluylenroth. Wird durch Ammoniak gelb gefällt. Aether löst den Niederschlag mit gelber Fluorescenz. Schwefelsäurereactionen: wie beim Safranin.

Rhodamin. Nüance rosenroth, auf Seide etwas fluorescirend. Concentrirte Schwefelsäure: gelb, beim Verdünnen roth. Zinkstaub alkalisch: Küpenbildung.

Natronlauge fällt rosenrothe Flocken, die sich in Aether farblos lösen.

C. Nüance: Violet.

Mauvein. Die violette Farbe der alkoholischen Lösung schlägt durch Alkalien in Blauviolett um, die wässrige Lösung wird blauviolett gefällt.

Concentrirte Schwefelsäure: blaugrün, beim Verdünnen durch Blau in Violet übergehend. Zinkstaub in alkalischem Alkohol: Küpenbildung.

Methylviolett. Alkalien in wässriger Lösung: braunviolette Fällung.

Concentrirte Schwefelsäure: gelbbraun, beim Verdünnen durch Grün und Blau in Blauviolett, auf Zusatz von essigsauerm Natron in Rothviolett übergehend. Zinkstaub: Bildung einer beständigen Leukobase. Die benzylirten Violetts sind von demselben nur durch die blauere Nüance verschieden.

D. Nüance: Blau.

Victoriablau. Säuren färben die wässrige Lösung gelbbraun. Verdünnte Alkalien fällen sie rothbraun.

Methylenblau. Verdünnte Säuren bewirken keine Veränderung. Concentrirte Schwefelsäure: gelbgrün, beim Verdünnen blau. Concentrirte Alkalilauge fällt rothviolett. Verdünnte ändert die Farbe nicht. Zinkstaub in saurer Lösung. Bildung eines Leukokörpers, welcher sich an der Luft allmählich, auf Zusatz von Eisenchlorid augenblicklich blau färbt. Zinkhaltig.

E. Nüance: Grün.

Methylgrün. Die wässrige Lösung wird durch verdünnte Alkalien nicht gefällt. Ein mit der Farblösung getränktes Papier färbt sich beim Erhitzen auf 120° violett.

Bittermandelölgrün. Die wässrige Lösung wird durch Alkalien leicht gefällt. Durch Säuren wird sie gelb gefärbt. Der Farbstoff ändert seine Nüance beim Erhitzen auf 120 bis 130° nicht. Das Brillantgrün ist vom vorigen durch die Nüance unterschieden.

2. Unlöslich oder schwerlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol.

A. Nüance: Gelb.

Amidoazobenzol. Base gelb. Salze roth, durch Wasser zersetzlich. Concentrirte Schwefelsäure: gelbbraun, beim Verdünnen roth. Zinkstaub: völlige Spaltung.

B. Nüance: Roth.

Naphtalinroth. Die alkoholische Lösung zeigt stark gelbrothe Fluorescenz. Zinkstaub bewirkt Küpenbildung. Concentrirte Schwefelsäure löst es blauschwarz.

C. Nüance: Violett bis Blau.

Diphenylrosanilin. Chlorhydrat leichtlöslich in Weingeist. Farbe blaviolett, durch Alkalien braun werdend. Zinkstaub: Leukobase.

Triphenylrosanilin. Chlorhydrat schwerlöslich in Alkohol, von blauer Farbe. Base leichtlöslich, farblos. Concentrirte Schwefelsäure: braun, beim Verdünnen blau. Im Uebrigen wie das vorige. Diphenylamin und Pararosanilinblau sind davon durch die Nüance zu unterscheiden.

II. Säurefarbstoffe.**1. Löslich in Wasser.****A. Nüance: Gelb bis Orange.**

Echtgelb (Amidoazobenzolsulfosäure). Wässrige Lösung gelb, durch Chlorcalcium nicht gefällt. Concentrirte Schwefelsäure: gelbbraun, beim Verdünnen roth. Zinkstaub in saurer Lösung: Spaltung.

Die Salze der Monosulfosäure werden selbst in verdünnter Lösung durch Salzsäure fleischroth gefällt. Die Disulfosäure wird aus concentrirter Lösung durch einen Säureüberschuss in Form von violettstimmenden Nadeln abgeschieden.

Chinolingelb (Chinophthalonsulfosäure). Die Lösung wird weder durch Säuren noch durch Alkalien verändert.

Reductionsmittel entfärben dieselbe nicht.

Pikrinsäure. Wässrige Lösung grünlich gelb, sehr bitter schmeckend. Kalilauge: krystallinischer Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen.

Binitronaphtol (Natronsalz). Verdünnte Säuren: gelbe Fällung. Verpufft beim Erhitzen. Schmeckt nicht bitter. Zinkstaub in saurer Lösung, Entfärbung: auf Zusatz von Eisenchlorid fallen braunschillernde Krystalle von Diimidonaphtol.

Binitronaphtolsulfosäure (Kaliumsalz). Bläht sich beim Erhitzen auf. Die Lösung wird durch Säuren nicht gefällt. Schwefelgehalt! Sonst dem vorigen ähnlich.

Fluorescein. Alkalische Lösung stark fluorescirend. Säuren erzeugen in concentrirter Lösung einen gelben Niederschlag. Zinkstaub wirkt entfärbend. Durch Oxydationsmittel wird Farbe und Fluorescenz wiederhergestellt.

Resorcingelb. Concentrirte Schwefelsäure: gelbbraun, beim Verdünnen gelb. Chlorcalcium: krystallinischer Niederschlag. Concentrirte

Salzsäure scheidet aus nicht zu verdünnten Lösungen die freie Säure in Form von grünschillernden Krystallen ab.

Tropäolin 00 (Diphenylaminorange). Concentrirte Schwefelsäure: blauviolett, beim Verdünnen rothviolett. Verdünnte Säuren: blauschillernde Krystallabscheidung. Chlorcalcium: weissliche Fällung.

Jaune N. Concentrirte Schwefelsäure: grün, beim Verdünnen violett, unter blauschillernder Krystallabscheidung. Sonst wie voriges.

Nitirte Diphenylaminorange (Citronin, Curcumin, Jaune indien) werden in concentrirter Schwefelsäure roth gelöst. Alkoholische Kalilauge färbt sie rothviolett. Metanilgelb ist von Tropäolin 00 durch die Nüance unterschieden.

Orange III (Dimethylanilinorange). Concentrirte Schwefelsäure: gelbbraun, beim Verdünnen roth. Wird schon durch sehr verdünnte Säuren roth gefärbt.

Chlorcalcium: Ausscheidung schwerlöslicher Blättchen. Die durch Zinkstaub reducirte Lösung giebt mit H_2S und $FeCl_3$ die Methylenblau-reaction. (Siehe oben.)

Orange II (β -Naphtholorange). Concentrirte Schwefelsäure: fuchsin-roth, beim Verdünnen orange. Chlorcalcium: nur in concentrirten Lösungen Krystallausscheidung.

Orange G. Concentrirte Schwefelsäure: orange. Chlorcalcium: keine Fällung.

Orange I (α -Naphtholorange).

Verdünnte Säuren: Abscheidung braunschillernder Krystalle. Concentrirte Schwefelsäure: rothviolett, beim Verdünnen roth. Alkalilauge: roth.

B. Nüance: Roth.

a) Die verdünnte alkalische Lösung wird durch Säuren gefällt, der Niederschlag ist meist gelbroth: sämmtliche Eosinfarbstoffe.

Eosin. Stark gelb fluorescirende Lösung. Säuren fällen gelbroth. Entwickelt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Bromdämpfe.

Erythrosin. Ohne Fluorescenz. Durch Säuren gelbroth gefällt. Entwickelt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure violette Joddämpfe. Reducirt man Eosin oder Erythrosin mit Natriumamalgam, so entsteht eine farblose Lösung, welche auf Zusatz von Kaliumbichromat und Alkali eine grüne Fluorescenz annimmt.

Phloxin und Rose bengale (ersteres brom-, letzteres jodhaltig) zeigen diese Erscheinung nicht und sind von Eosin und Erythrosin durch ihre Nüance, ausserdem aber durch den Chlorgehalt verschieden. Beide fluoresciren nicht.

Nopalin. (Eosinscharlach.) Lösung nicht fluorescirend, durch Säuren gelb gefällt. Verglimmt beim Erhitzen und entwickelt Bromdämpfe. Stickstoffhaltig.

Reducirt man den Körper in ammoniakalischer Lösung durch Zinkstaub, so nimmt die zuerst farblose Flüssigkeit an der Luft eine blaurothe Färbung an.

b) Die verdünnte wässrige Lösung wird durch Säuren nicht gefällt: sämtliche Sulfosäuren. Alle Azofarbstoffe werden durch Zinkstaub und Salzsäure leicht gespalten.

Ponceau R. RR. RRR. und G. Werden durch Schwefelsäure roth gelöst, welche Farbe auch beim Verdünnen ziemlich unverändert bleibt. Für ihre Unterscheidung ist ein genaues Vergleichen der Nüance, sowie ein Studium der Spaltungsproducte nöthig.

Echthroth (Roscellin). Lösung gelbbraun. Concentrirte Schwefelsäure: blaviolett, beim Verdünnen Braunfärbung und Trübung. Chlorcalcium: gallertartiger Niederschlag.

Crocein 3 B. X. Lösung carminroth. Concentrirte Schwefelsäure: rothviolett. Chlorcalcium erzeugt nur in concentrirter Lösung einen krystallinischen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag.

Bordeaux B. Lösung bordeauxroth, durch Chlorcalcium amorph gefällt. Concentrirte Schwefelsäure: blau. Sämmtliche vom α -Naphtylamin abgeleitete Azofarbstoffe entwickeln beim trocknen Erhitzen den charakteristischen Geruch dieser Base.

Amaranth. Leichter löslich, durch Chlorcalcium nicht gefällt, Nüance wie vorige.

Biebricher Scharlach. Concentrirte Schwefelsäure: dunkelgrün, beim Verdünnen durch Violett unter Fällung in Roth übergehend. Chlorcalcium: amorpher Niederschlag.

Croceinscharlach 3 B. Concentrirte Schwefelsäure: blau, beim Verdünnen roth, ohne Fällung. Chlorcalciumlösung: kein Niederschlag.

Diese von den Sulfosäuren des Amidoazobenzols abgeleiteten Farbstoffe besitzen ein gemeinsames Erkennungsmittel. Erwärmt man ihre schwach alkalische Lösung mit Zinkstaub, so werden die leicht erkennbaren Amidoazobenzolsulfosäuren zurückgebildet.

Säurefuchsin. Die wässrige fuchsinrothe Lösung wird durch Alkalien völlig entfärbt. Essigsäure stellt die Farbe wieder her.

Azocarmin. In Wasser schwer löslich. Alkalien lösen roth. Concentrirte Schwefelsäure grün, beim Verdünnen rother Niederschlag. Ammoniak und Zinkstaub: Küpenbildung.

C. Nüance: Violett, blau und grau.

Wasserblau. Das Wasserblau kommt in den verschiedensten Nüancen, vom blauen Violett bis zum grünstichigen Blau im Handel vor. Die Salze sind in Wasser leicht löslich und werden durch verdünnte Säuren nicht gefällt. Concentrirte Schwefelsäure: braun, beim Verdünnen blau. Alkali-

lauge: röthlich, fast farblos. Das Alkaliblau unterscheidet sich vom Wasserblau dadurch, dass es durch Säuren selbst aus verdünnter Lösung gefällt wird.

Patentblau. Nüance grünblau, sehr rein. Schwefelsäure löst fast farblos, beim Verdünnen durch Gelb in Grün. Natronlauge löst blau.

Säureviolett. Schwefelsäure löst gelb, beim Verdünnen Uebergang durch Grün in Blau. Natronlauge: Entfärbung.

Indulin und Nigrosin. Alkalische Lösung: grau violett, durch Säuren blau gefällt. Concentrirte Schwefelsäure: grünlich blau. Zinkstaub: alkalische Küpe.

Naphtolschwarz. Concentrirte Schwefelsäure: braun, beim Verdünnen grün, dann blau. Wird durch Zinkstaub und Salzsäure gespalten.

2. Spritlösliche Säurefarbstoffe.

Von spritlöslichen Säurefarbstoffen sind nur die verschiedenen Marken des Spriteosins zu erwähnen. Dieselben lösen sich am leichtesten in 50procentigem Weingeist und werden aus dieser Lösung gelb gefällt.

Im Allgemeinen zeigen sie ganz den Charakter der übrigen Eosin-farbstoffe.

Das Cyanosin (Aether des Phloxins) ist von den gewöhnlichen Spriteosinen durch seine viel blaustichigere Nüance unterschieden.

III. Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade anfärben¹⁾.

1. Nüance: Gelb.

Chrysamin. Wenig löslich in Wasser. Färbt in alkalischem Bade Baumwolle gelb. Säuren machen die Färbung etwas blasser.

2. Nüance: Roth.

Congoroth. Die rothe wässrige Lösung wird durch verdünnte Salzsäure blau, durch Essigsäure violett gefärbt.

Benzopurpurin. Die rothe Lösung wird durch Essigsäure schwach gebräunt, sonst wie bei vorigem. Beide Farbstoffe färben Baumwolle im Seifenbade waschecht roth.

3. Nüance: Blau oder blauviolett.

Azoblau. Färbt Baumwolle in alkalischem Bade blauviolett.

Benzazurin ist vom vorigen durch die blauere Nüance unterschieden.

¹⁾ Die in letzter Zeit in den Handel kommenden direkten Baumwollfarbstoffe sind so zahlreich und in ihren Reaktionen vielfach so wenig von einander verschieden, dass eine erschöpfende Behandlung derselben kaum möglich ist und wir uns hier auf einzelne Beispiele beschränken müssen.

IV. Beizenfarbstoffe.

Diese in Wasser meist unlöslichen Farbstoffe zeigen meist keine directe Verwandtschaft zur Faser, sondern fixiren sich nur auf metallischen Beizen (Thonerde, Chromoxyd). Die hierher gehörigen Alizarinfarbstoffe sind schon durch die früher gegebene Beschreibung genügend charakterisirt und können durch ihre Nüancen ziemlich sicher unterschieden werden.

1. Nüance: Gelb.

Galloflavin. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. Fixirt sich auf Thonerdebeize, namentlich aber auf Zinnoxid mit schön gelber Farbe. Der Chromlack ist oliv, der Eisenlack grün. Zinkstaub reducirt schwierig.

Alizaringelb G.G. Schwerlöslich in Wasser. Natronlauge löst orangegeb. Färbt auf Thonerde goldgelb, auf Eisenbeize braun, auf Chromoxyd grünlich gelb. Zinkstaub und Salzsäure bewirken Spaltung, ebenso saure Zinnchlorürlösung.

2. Nüance: Orange oder roth auf Thonerde, schwärzlich violett auf Eisen.

Sämmtliche Alizarinfarbstoffe. In Alkalilauge meist mit violetter Farbe löslich.

3. Nüance: Blau, violett oder grün.

Gallocyanin. In Wasser wenig, in Alkalien mit blauer Farbe löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blauer Farbe, Natriumbisulfit schwach röthlich. Erzeugt auf Chromoxyd ein schönes Violett.

Alizarinblau. In Säuren mit schwach röthlicher Farbe löslich. Alkalien lösen es mit blauer Farbe. Ein Alkaliüberschuss scheidet grüne Flocken aus.

Die unter dem Namen Alizarinblau S. angewandte Bisulfitverbindung löst sich mit bräunlicher Farbe in Wasser und wird beim Kochen unter Alizarinblauabscheidung zersetzt. Erzeugt auf Chromoxyd ein indigoartiges Blau.

Coerulëin. In Alkalien mit grüner Farbe löslich. Concentrirte Schwefelsäure: braun. Löslich in Natriumbisulfit. Bildet mit Chromoxyd einen dunkelgrünen Lack.

Naphtazarin. Alkalien lösen blau. Färbt auf Thonerde blauviolett, auf Chrombeize violettschwarz.

Spectroskopische Untersuchung der Farbstoffe.

Lässt man weisses Licht auf die Lösung eines Farbstoffes fallen, so wird bekanntlich ein Theil der farbigen Strahlen, aus denen jenes zusammengesetzt war, absorbirt, ein anderer Theil hindurchgelassen. Zerlegt man das weisse Licht vorher durch ein Prisma in seine Componenten, so findet ebenfalls die Absorption derselben Strahlen statt, diese werden im Spectrum ausgelöscht und an ihrer Stelle erscheinen nun mehr oder weniger scharf abgegrenzte dunkle Streifen. Die Intensität und Breite der letzteren wird wesentlich durch die Concentration der Farbstofflösungen, sowie durch die Dicke der Schicht beeinflusst.

Die Absorption erstreckt sich zunächst auf die dem Farbstoff entsprechenden Complementärfarben. So giebt z. B. eine verdünnte Lösung von Fuchsin einen schwarzen Streifen im Gelbgrün, während alle übrigen Farben hindurchgehen oder doch wenig geschwächt werden. Bei concentrirteren Lösungen verbreitert sich der Streifen nach Blau hin, so dass dieses, sowie das Violett schliesslich verlöscht werden. Die Absorptionsstreifen vieler Farbstoffe sind charakteristisch genug, um letztere bei einiger Uebung dadurch identificiren zu können. Es gehört aber immerhin grosse Uebung dazu, um das Spectroskop mit Erfolg anwenden zu können. Im Allgemeinen ist dasselbe nichts weiter als ein verschärftes Auge und man wird, wenn man nicht gelegentlich in grobe Irrthümer verfallen will, stets Vergleichsobjecte zur Hand nehmen müssen. Für spectroskopische Untersuchung von Farbstoffen genügen die zuerst von John Browning in London construirten Taschenspectroscopie. Ein Vergleichsprisma an denselben ist durchaus zu empfehlen, da es ohne dasselbe schwierig ist, die Stellung der Absorptionsstreifen zu bestimmen.

Die Taschenspectroscopie haben vor Allem die grosse Bequemlichkeit des geradlinigen Sehens. Für bequemeren Gebrauch desselben hat H. Vogel ein sehr praktisches Stativ construiert. In Ermangelung des letzteren behilft man sich, indem man das Spectroskop in einen gewöhnlichen Bürettenhalter spannt und die zu untersuchenden Flüssigkeiten in Reagensgläsern oder besser in Fläschchen mit parallelen Wänden vor dem gegen ein Fenster gerichteten Spalt befestigt. Man stellt die Spalt- und Fernrohrverschiebung derart, dass die Fraunhofer'schen Linien im zerstreuten Tageslicht scharf und deutlich hervortreten. Dabei ist das Vergleichsprisma derart zu dirigiren, dass man im Gesichtsfelde scheinbar ein einziges, durch eine dunkele Querlinie in zwei gleiche Hälften getheiltes Spectrum erblickt.

Zunächst suche man sich über die Lage der hauptsächlichsten Fraunhofer'schen Linien zu orientiren, da diese gewissermassen die Skala für

die Absorptionsspectra bilden. Eine eigentliche Skala ist an den Taschenspectroskopen schwierig anzubringen und für den vorliegenden Zweck auch leicht zu entbehren.

Die wichtigsten Fraunhofer'schen Linien werden mit den Anfangsbuchstaben des Alphabets: A, a, B, C, D, F, G, h, H' und H'' bezeichnet. Von den Hauptlinien liegen A und B im Roth, C im Orange, D im Gelb, E im Grün, F im Blau, G im Indigo und H im Violett.

Da die Linie D im Gelb mit der Natriumlinie zusammenfällt, so dient dieselbe zweckmässig als Ausgangspunkt für die Aufsuchung der anderen Linien. Man richtet am besten, während man das Tagesspectrum durch das Hauptprisma betrachtet, das Vergleichsprisma auf eine Kochsalzflamme und wird sich alsdann leicht über die links und rechts von der Natriumlinie liegenden Linien orientiren können, namentlich, wenn man die nachstehende Tabelle zu Hilfe nimmt. In letzterer sind die Lagen der Absorptionsspectra einiger Farbstoffe in der meist gebräuchlichen Weise durch Curven angedeutet.

Dieselben sollen durch ihre Höhe und Form die Intensität der Verdunkelung und das allmähliche Abnehmen derselben nach den Seiten hin ausdrücken.

Die Absorption ist an der Stelle am stärksten, wo die Curve ihren höchsten Punkt erreicht.

Letztere Tabelle ist keineswegs den heutigen Anforderungen entsprechend und soll nur als erläuterndes Beispiel dienen. Leider sind bis jetzt so wenig Farbstoffe spectroskopisch untersucht, dass eine brauchbare Zusammenstellung auch nur der wichtigsten Spectra sich kaum herstellen liesse.

Ultramarin.

Von

Dr. E. Büchner,

Ultramarinfabrikant aus Pfungstadt, z. Z. Ultramarintechniker in Hull.

Die analytische Controle der Ultramarinfabrikation zerfällt in die bekannten drei Theile: Prüfung der Rohmaterialien, Beaufsichtigung des Betriebes und Untersuchung des fertigen Productes. Es sei hier die Bemerkung nicht unterlassen, dass seit der mehr rationellen Fabrikation des Ultramarins tüchtige Analytiker zwar mit Recht von den Fabrikanten gesucht und geschätzt sind, dass aber für viele wichtige Fragen (wie Feststellung der Güte der Rohmaterialien u. s. w.) die praktische Erfahrung und Erprobung im Betriebe die eigentlich entscheidende Antwort bis heute noch geben muss.

Die Verluste in der Ultramarinfabrikation sind immer noch gross; allein durch den Brennprocess gehen ca. 40 Proc verloren, so dass also aus der angewandten Masse nur 60, höchstens 65 Proc. Rohbrand erhalten werden, welch' letzterer dann an auswaschbaren Salzen 20—25 Proc., ja mitunter bis zu 30 Proc. verliert. Die Ausbeute an fertigem Blau von der Masse beträgt im Durchschnitt nach 50jährigen Erfahrungen 48—50 Proc.

Dass diese Verluste jedoch verringert und eine höhere Ausbeute wird erzielt werden können — sei es auf technischem, sei es auf chemischem Wege — unterliegt wohl keinem Zweifel. Für den Ultramarintechniker und Analytiker liegt hier immer noch ein weites Feld offen, wie auch die Verwerthung der entweichenden schwefligen und schwefelsauren Gase angestrebt werden muss.

Durch die in der neuesten Zeit stattgefundene Vereinigung fast sämtlicher deutscher Ultramarinfabriken wird durch Austausch der gegenseitigen Erfahrungen die ganze Fabrikation in technischer Beziehung sicherlich einen bedeutenden Aufschwung nehmen; für die Wissenschaft dagegen wird diese Vereinigung wenig Werth haben, denn der Schleier des Geheimnisses wird über alle Neuerungen und Verbesserungen so dicht als möglich gewebt sein. So sehr wir nun auch diese Vereinigung begrüßen,

indem sie der so sehr gedrückt gewesenen Lage des ganzen Ultramarin-geschäftes ein Ende macht, so hat dieselbe das Monopol der Darstellung von Ultramarin doch nicht erworben; im Auslande wird diese Industrie neuen und festeren Fuss fassen, und für alle die ausserhalb der Vereinigung stehenden Fabriken gilt dann doppelt die Ermahnung, nicht stehen zu bleiben, sondern rüstig vorwärts zu arbeiten an der Verbesserung und Vervollkommnung der Fabrikation.

I. Prüfung der Rohmaterialien.

Es kommen hier in Betracht: Thon, Kieselsäure, Schwefel, Soda, Glaubersalz, Harz und Pech.

1. **Thon.** Derselbe bildet die Basis der Ultramarinfabrikation. Von seiner Güte und richtigen Beschaffenheit hängt sozusagen alles ab. Er wird im rohen Zustande oder fein geschlämmt (in beiden Fällen entweder calcinirt oder nicht calcinirt) verwendet. Meistens zieht man wohl den geschlämmten Thon vor, weil derselbe reinere Farben giebt. Auch von dem vorhergehenden Calciniren (schwachen Brennen) des Thones hängt die Nüance der Farbe ab. Der calcinirte Thon lässt sich durch die Soda leichter aufschliessen; zugleich aber auch wird die freie Kieselsäure bei einem vorher calcinirten Thon leichter actionsfähig, indem sich das spec. Gew. des Quarzes durch das Brennen verringert, da sich amorphe Kieselsäure bildet, wodurch das Volumen dieser nicht gebundenen Kieselsäure sich vergrössert, dieselbe also gleichsam aufgelockert wird und eine grössere Oberfläche für die chemische Wirkung bekommt. Bei einem zu scharfen Brennen des Thones jedoch geht dieser Vortheil der leichteren Aufschliessbarkeit durch die dann erfolgende Schwindung resp. Sinterung verloren.

Thone, welche sich beim Glühen stark rothbrennen, sind entschieden zu verwerfen, indem dieselben unklare Farben geben.

Die physikalische Prüfung des Thones¹⁾ erstreckt sich auf Schlämmanalysen (zur Feststellung des Gehaltes an beigemengtem Sand), Bestimmung des specifischen Gewichtes²⁾ und der Feuerbeständigkeit resp. Schmelzbarkeit, sowie auf die Untersuchung des Schwindevermögens.

Bei der chem. Analyse des Thones kommt es hauptsächlich auf Bestimmung der freien und der chemisch gebundenen Kieselsäure an,

¹⁾ Siehe im Abschnitte „Thon“.

²⁾ Nach gütiger Privat-Mittheilung des Herrn Dr. Jul. Aron, Berlin (Lab. f. Thon-Ind.) „eignet sich das Schumann'sche Volumometer nicht zur Bestimmung des spec. Gew. von Thonen, da das Resultat von dem des Pyknometers abweicht, weil die Luft nicht gründlich entweicht. Ausserdem ist es schwierig, den Thon durch das lange Rohr in den Apparat zu bringen.“

denn das Verhältniss beider unter sich wie auch zu der Thonerde ist für die jeweilig darzustellenden Sorten maassgebend. Für säurefeste Soda-Ultramarine wird dasselbe ein grösseres sein müssen, als wie für Sulfat-Ultramarine.

Der Gang der Analyse ist nun folgender: Der betreffende Thon muss zuerst mit der grössten Sorgfalt auf das feinste zerrieben und gesiebt werden, da hiervon die Uebereinstimmung der Analysen bedingt wird. Durch Glühen bis zu constantem Gewicht bestimmt man den Wassergehalt. Eine andere Menge, ca. 1 g, wird mit concentrirter Schwefelsäure etwa 20 Stunden lang im bedeckten Platintiegel erhitzt (stets bis zum Rauchen der Schwefelsäure), dann der Rückstand mit Wasser aufgenommen und 2 bis 3 mal durch Decantation ausgewaschen, sodann in den Platintiegel zurückgebracht und nach Entfernung des vorhandenen Wassers abermals 12 Stunden lang mit concentrirter Schwefelsäure wie oben behandelt. Nun wird alles vereinigt und nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt.

Auf dem Filter bleibt Gesamt-Kieselsäure, man nimmt diese mit Wasser auf, behandelt mit Kalihydrat, verdünnt und filtrirt.

Im Filtrat befindet sich die chem. gebundene Kieselsäure, während der Rückstand die freie Kieselsäure (Sand) repräsentirt.

Das Filtrat der Gesamt-Kieselsäure wird in einer Platinschale zur völligen Trockene verdampft, um die überschüssige Schwefelsäure zu verjagen, in Wasser gelöst und mit Ammoniak die Thonerde gefällt. Den Thonerdeniederschlag dampft man im Wasserbade völlig zur Trockene ein, nimmt dann mit ammoniakhaltigem Wasser auf und filtrirt. Auf diese Weise wäscht sich der Thonerdeniederschlag leicht und bequem aus. In dem Filtrat bestimmt man in bekannter Weise noch Kalk und Magnesia und die Alkalien. Doch ist letztere Bestimmung in der Regel nicht nöthig. Durch Aufschliessen mit kohlensaurem Alkali bestimmt man nochmals die Gesamt-Kieselsäure.

2. **Kieselsäure.** Als solche kommt in Anwendung feinstgemahlener Quarzsand, Infusorienerde, sowie die bei der Darstellung der schwefelsauren Thonerde resultirende Kieselsäure. Der erstere ist immer rein¹⁾. Die Infusorienerde muss gut geschlämmt sein, weil sie sonst noch zu viel lehmartige Bestandtheile enthält, und muss vor dem Gebrauch scharf getrocknet werden. Sie hat aber den grossen Nachtheil, dass sie die Mischung zu voluminös macht. Die letztgenannte Kieselsäure kann noch

¹⁾ Doch meistens nicht fein genug gemahlen. Die sehr wichtige Prüfung auf Feinheit findet in der Weise statt, dass man eine abgewogene Menge mit Wasser aufschlämmt und das Ganze durch ein mit feinsten Seidengaze No. 17 bespanntes Siebchen filtrirt. Ein Quarzsand, welcher hierbei mehr als höchstens $\frac{1}{2}$ Proc. Rückstand ergibt, sollte keine Verwendung finden.

grössere Mengen Schwefelsäure enthalten — ein Umstand, der jedoch nicht weiter in Betracht zu ziehen ist. Hier die Analyse einer solchen Kieselsäure:

Glühverlust	7,45
Kieselsäure	79,14
Thonerde	7,92
Eisenoxyd	1,20
Schwefelsäure (H_2SO_4)	3,02.

Auch enthält diese Kieselsäure öfters grössere oder kleinere Mengen Arsen.

3. Schwefel. Man verwendet Rohschwefel oder regenerirten Schwefel (in Stangen oder Brocken). Den Rohschwefel prüft man auf erdige Verunreinigungen, indem man eine grössere Gewichtsmenge desselben verbrennt und den Rückstand wägt.

Einen Schwefel, der mehr als höchstens 2 Proc. Rückstand hat, soll man unbedingt verwerfen. Ebenso sollte man keinen Rohschwefel verwenden, der, anstatt schön gelb, mehr graubraun gelb gefärbt ist, indem so aussehender Schwefel der Pulverung viel länger widersteht, als schön gelb gefärbter.

Der regenerirte Schwefel enthält oft ziemliche Mengen von Cyanverbindungen, welche zwar nichts zu sagen haben, aber nach des Verfassers Ansicht die Ursache zu den im Rohultramarin öfters sich zeigenden kleinen Kryställchen sind¹⁾.

Rathsam ist es auch, den Schwefel zuweilen auf Arsen zu untersuchen. Man zieht zu dieser Untersuchung 50 g Schwefel mit Ammoniak aus, fällt mit Säure, löst das Gefällte nochmals in wenig Ammoniak und fällt wiederum mit Säure. Zeigen sich jetzt keine nennenswerthen Mengen von Schwefelarsen, so kann der Schwefel als genügend rein gelten. (Vgl. auch die Prüfung auf Arsen unter „Schwefel“ im ersten Band.

4. Soda. Sowohl die Le Blanc-Soda als auch die Ammoniak-Soda finden Anwendung.

Ueber letztere war früher vielfach die Ansicht verbreitet, dass sich dieselbe für die Ultramarinfabrikation nicht eigne. Seitdem die Solvay'schen Fabriken jedoch eine doppelt calcinirte und mithin schwere Ammoniak-Soda (spec. Gew.²⁾ 1,2 bis 1,5 gegen 0,95 der gewöhnlichen leichten) liefern, findet dieselbe ausgedehnte Verwendung. Immerhin aber kommt bei der Sodaverwendung die Darstellungsweise des Ultramarins (ob in

¹⁾ Vgl. meine Abhandlung in Dingl. 1879 Bd. 429, 433.

²⁾ Unter „spec. Gewicht“ ist hier das Gewicht der dicht geschichteten Soda verstanden (siehe bei Soda-Analyse im ersten Band).

Muffel- oder Tiegelöfen) und die Mischung selbst in Betracht. Gewisse Sorten werden schöner mit Le Blanc-, andere mit Ammoniak-Soda.

Es ist gar keine Frage, dass bei der Le Blanc-Soda ein gewisser Gehalt an Aetznatron unter Umständen sehr günstig einwirkt.

Weiter spielt auch die Grädigkeit der Soda eine Hauptrolle, und hochgrädige Soda, in der Ultramarin-Mischung mit Sulfat schwächer gemacht, zeigt ein ganz anderes Verhalten als wie ursprünglich niedergrädig erhaltene Le Blanc-Soda. In letzterem Falle ist die Lagerung der Sulfat- und Soda-Atome gewiss eine andere und innigere, als wie im ersteren Falle.

Die Prüfung der Soda wird sich nach den bei diesem Abschnitte näher angegebenen Methoden vollziehen. Liegt Ammoniak-Soda vor, so hat man dieselbe auf Schwindungsvermögen oder spezifisches Gewicht zu prüfen, um sich zu überzeugen, dass es schwere Soda ist.

Auf Schwindungsvermögen prüft man die Ammoniak-Soda dadurch, dass man einen geräumigen Platintiegel bis zu einer gewissen Stelle mit derselben anfüllt und zuseht, ob nach stärkerem Erhitzen des Tiegels eine irgendwie erhebliche Volumenverminderung eingetreten ist.

Das spezifische Gewicht der schweren Ammoniak-Soda stellt man am einfachsten nach der bei „Soda“ im ersten Bande angegebenen Methode oder auch (wiewohl viel langwieriger) dadurch fest, dass man ein Blechgefäss von etwa 1 l Inhalt, dessen Gewicht und Volumen ermittelt ist, bis zum Rande mit der Soda anfüllt. Wesentlich hierbei ist, dass man die Soda in einzelnen Portionen hineinbringt und mit einem breiten Porzellanpistill möglichst stark hineinpresst, ehe man weiter auffüllt. Schliesslich streicht man die über dem Rand des Gefässes befindliche Soda mit einer Glasplatte ab, wägt und findet hieraus auf bekannte Weise das spec. Gewicht.

Bei einiger Uebung unterscheidet man schwere Ammoniak-Soda von leichter schon durch das deutlich zu fühlende schwerere Gewicht, wenn man mit der betr. Probe seine Hand füllt. Unbedingt nöthig ist es auch, den Kochsalzgehalt der Soda titrimetrisch zu bestimmen. Eine Soda mit mehr als 2 Proc. Kochsalz ist entschieden zu verwerfen.

5. **Glaubersalz.** Viele Ultramarinfabriken gewinnen dasselbe aus ihren Laugen wieder. Seine Untersuchung findet nach bekannten Methoden statt.

Es ist rathsam, nur eine schön weiss aussehende, säurefreie, calcinirte Qualität zu verwenden.

6. **Harz und Pech** werden ebenfalls wie der Rohschwefel durch Verbrennen einer grösseren Menge auf erdige Verunreinigungen geprüft.

Neuerdings wird als Reductionsmittel auch die sogenannte Lesmahagow-Kohle angewandt, doch steht deren grosse Härte und dadurch bedingte schwierige Zerkleinerung störend im Wege. Rathsam ist es auch,

die Reductionsmittel mittelst Bleiglätte auf ihre Reductionsstärke zu prüfen. So reduciren z. B.

1 g Harz	19,2 g Blei
1 g Pech	27,5 g Blei
1 g Lesmahagow-Kohle	21,8 g Blei.

II. Controle des Betriebes.

Beaufsichtigung des Brennprocesses und Verarbeitung des Rohblau. Zum vollen Verständniss des hier Gesagten ist eine kurze Orientirung auf dem technischen Gebiete der Ultramarinfabrikation nothwendig. Die Rohmaterialien werden auf's feinste gemahlen, gesiebt, in genau abgemessenen Mengen mit einander vermischt und die nochmals gemahlene Mischung wird gebrannt (Tiegel- oder Muffelbrand).

Es ist die grösste Sorgfalt auf Erzielung einer möglichst gleichmässigen und äusserst feinen Mischung, der sogenannten „Masse“, zu richten, und für Erzielung eines guten gleichmässigen Rohbrandes ist es sehr angezeigt, das zur Füllung einer Muffel nöthige Quantum Masse in einer Operation zu mischen. Um sich von der Richtigkeit der Gleichmässigkeit und Feinheit der Masse zu überzeugen, nimmt man einmal von verschiedenen Stellen der Masse Proben und bestimmt deren Sodagehalt, das andere Mal untersucht man die Proben auf einem Seidensieb No. 15; es muss hierbei alles durch das Sieb gehen.

Für dergleichen Feinheitsproben kann ich folgende Vorrichtung als sehr praktisch empfehlen.

Das aus Weissblech bestehende Gefäss besteht aus zwei Theilen A und B, zwischen beide legt man das Seidensieb, welches alsdann durch Aufsetzen von B auf A stramm gespannt wird. Der Theil B hat einen ca. 1 cm hohen Rand und ist eventuell noch mit einem dicht schliessenden Deckel versehen. Das Ganze steht in dem Blechteller c. Die zu untersuchende Substanz bringt man nun auf das Sieb, bürstet sie mit einem etwas steifen Pinsel oder mit dem Finger durch, oder man setzt den Deckel auf und siebt durch Klopfen auf den Deckel.

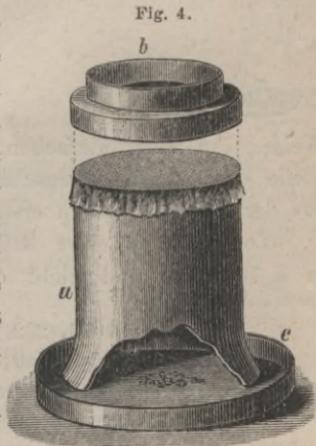


Fig. 4.

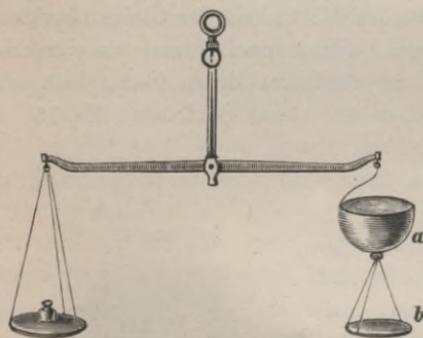
Das Brennen ist die wichtigste und schwierigste Operation in der ganzen Fabrikation. Neben einem richtig gewählten Mischungssatze und dem guten, gleichmässigen Einfüllen der Mischung bedingt vor Allem das Brennen die Erzielung eines tadellosen Productes. Die richtige Leitung des Brenn-

processes ist bis jetzt fast ausschliesslich Sache der Erfahrung, und ermittelt man die Beendigung des Brennprocesses, indem man zu bestimmten Zeiten Proben aus dem Ofen zieht. Zweckmässig ist es aber immerhin nach meiner Ansicht, den Verlauf des Processes durch Gasanalysen zu verfolgen, da hieraus mit der Zeit sichere Anhaltspunkte gewonnen werden dürften. Man ermittelt den Gehalt an Sauerstoff mit dem Apparate von Bunte oder Orsat, die schweflige Säure mit dem Reich'schen Apparate. Für die Bestimmung des COS, welches nach des Verfassers Untersuchungen in grosser Menge bei dem Bildungsprocess des Ultramarins auftritt, fehlt eine geeignete Methode.

Auch Temperaturbestimmungen werden zweckmässig ausgeführt. Leider stossen dieselben nur auf die Schwierigkeit der Beschaffung geeigneter und zuverlässiger Pyrometer¹⁾.

Nach dem Brennen wird das erhaltene Rohblau sortirt und jede Sorte eventuell einzeln für sich weiter verarbeitet. Man befreit das Rohblau durch Auslaugen möglichst vollständig von dem Glaubersalz, worauf das Nassmahlen und Schlämmen folgt. Sehr schwer zu entfernen

Fig. 5.



sind die bald grösseren, bald kleineren Mengen von Schwefelnatrium. Bei eisenhaltigem Waschwasser bildet sich dann das Schwefeleisen-Natrium, welches dem Rohblau fast noch fester anhaftet²⁾.

Wichtig ist es, zeitweise im Laboratorium von den verschiedenen Sorten Rohblau Bestimmungen der auswaschbaren Salze vorzunehmen. Sehr schnell und genau geschieht dies auf folgende

Weise. An einer einfachen, nicht zu grossen Wage lässt man sich an Stelle der rechten Wagschaale aus dünnem Messingblech obenstehende, aus der Skizze deutlich ersichtbare Vorrichtung machen.

Von dem in einer Reibschale zerriebenen Rohblau wägt man nun in a 10 g ab und giebt das Blau auf das Filter eines Hirsch'schen

¹⁾ Vgl. Dingl. 1879, 232, 429, ferner ebenda 221, 471.

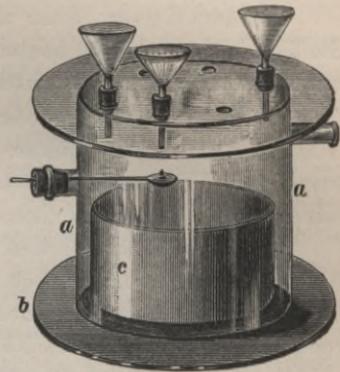
²⁾ Unter gewissen Umständen erhält man beim Muffelbrand als unerwünschtes Nebenproduct gelbes und rothes Ultramarin (Scheffer, Ber. 6, 1450). Verfasser machte die Beobachtung, dass die Waschwässer von gelbem und rothem Ultramarin mit Ammoniak eine ziemlich starke Fällung und ferner mit Rhodankalium eine starke Reaction auf Eisen geben, während beide Reactionen mit aus demselben Ofen erhaltenem blauem Ultramarin nicht stattfinden.

Trichters¹⁾, welcher mit einer Saugpumpe in Verbindung gebracht ist, und wäscht alsdann mit warmem Wasser so lange aus, bis Ba Cl_2 keine Trübung mehr giebt; 500 ccm Wasser genügen in allen Fällen. Alsdann stellt man den Trichter in eine Trockenvorrichtung, bringt dann das Blau sammt Filter in a, legt einen gleichen Titer auf die linke Wagschale, wiegt das Minus in der an a anhängenden Wagschale b ab, und multiplicirt das erhaltene Gewicht mit 10. — Hat man mehrere Bestimmungen zu machen, so hat sich mir folgender Filtrirapparat sehr bewährt²⁾.

a ist ein oben und unten offener Glas-cylinder mit abgeschliffenen Rändern, der mit etwas Talg auf eine matte Glasplatte b gedichtet ist. Bedeckt wird der Cylinder mit einer starken Glasplatte mit 5—6 Löchern, in welchen mittelst Gummistopfen Trichter eingesetzt sind. Der Cylinder hat ca. 1 ccm unter dem Rand 2 Tuben; durch den einen Tubus geht der Schlauch zur Pumpe, und durch den anderen mittelst Gummistopfen ein Probelöffel. Durch Drehen der Trichterplatte kann man es so einrichten, dass man immer einen Trichter über den Probelöffel bekommt, und so während des Filtrirens Proben nehmen kann. Zum Auffangen der Flüssigkeit steht in dem Cylinder auf einer dünnen Filzplatte ein Blechgefäß c. Ich ziehe diese Vorrichtung einem unten geschlossenen Glas-cylinder desshalb vor, weil man ohne Gefahr für das Glasgefäß mit ganz heissen Flüssigkeiten arbeiten kann.

Es ist nun Sache des Analytikers, von Zeit zu Zeit ebensowohl Mahl- als Schlämmproben zu entnehmen, dieselben auf Nüance und auf Deckkräftigkeit zu untersuchen und hieraus die Dauer des Nassmahlens und Schlämmens zu reguliren. Es hängt nämlich die Qualität der Farben von der körperlichen Feinheit und der Gleichmässigkeit ihres Kornes ab. Durch Mahlen allein lässt sich dieser Zweck nicht vollkommen erreichen; eine gleichmässige Feinheit lässt sich nur durch einen systematischen Schlämmprocess erzielen. Diesen Schlämmprocess nimmt man am besten in 5—6 (oder mehr) hölzernen Kästen vor, in welchen die Flüssigkeit, je nach dem Dunkelgrad der Sorte, die erzielt werden soll, länger oder kürzer ruhig stehen bleibt, bevor man sie in den nächstfolgenden Kasten überlaufen lässt. Bei

Fig. 6.



¹⁾ Noch besser bedient man sich eines meiner Trichter mit geraden Wänden. Chem. Z. 1888, 1277.

²⁾ Dieser Apparat wird von der Firma Max Köhler-Martini, Berlin, geliefert.

diesen Schlammkästen selbst muss man beachten, dass man die ersten Kästen höher und schmaler, und die unteren Kästen breiter und flacher nimmt, indem die spec. schwereren und mithin dunkleren Theile eher zu Boden fallen als die leichteren helleren Theile, und für letztere bei hohen Kästen die Fallzeit mithin eine grössere sein wird als bei flachen Kästen. Es ergibt sich hieraus, dass ein und dieselbe Flüssigkeit bei gleicher Zeitdauer der Ruhe in hohen Kästen ein viel dunkleres Schlammprodukt ergibt als in flachen Kästen.

Der ganze Schlammprocess lässt sich auch, und dabei viel schneller, mittelst Centrifugen herstellen.

Die im Wasser feinst zertheilten Theile werden nun mit gewissen Stoffen niedergeschlagen und auf Filterpressen gepresst. Als Niederschlagsmittel hat man solche zu unterscheiden, die das Ultramarin nur mechanisch niederreißen und solche, welche chemische Wirkung ausüben und dasselbe coaguliren. Diese chemische Wirkung gewisser Stoffe auf das im Wasser suspendirte Ultramarin ist sehr mannigfaltiger Natur und das Studium derselben würde dem Analytiker ein interessantes Gebiet erschliessen.

Auch das Trocknen des Ultramarinschlammes erfordert eine gewisse Aufsicht, denn so lange noch freier Schwefel in dem Ultramarin enthalten ist, können mit derselben Sorte bei verschiedenen Temperaturgraden total von einander abweichende Nüancen erzielt werden.

Das Trocknen mit überhitzten Wasserdämpfen dürfte sich sehr empfehlen, indem auch hierdurch ganz überraschende Nüancirungen erzielt werden.

III. Prüfung des fertigen Ultramarins.

a) **Auf Farbekraft.** Man mischt 0,1 g der zu untersuchenden Sorte, in einer Reibschale innig (aber ohne dabei zu stark zu drücken) mit 1 g feinst gesiebttem gebranntem Thon oder sonst einem weissen Pulver. Die Mischung streicht man mittelst eines Hornspatels auf Papier aus und vergleicht sie mit der Normalmischung oder der Aufmischung einer anderen Sorte. Hauptsache bei dieser Prüfung ist gutes helles, aber nicht blendendes Licht. Zum Erkennen geringer Unterschiede bedarf es freilich einer längeren Uebung.

Es empfiehlt sich hier, sich in demselben Verhältniss von einer sehr farbreichen Sorte ein grösseres Standmischmuster zu machen, z. B. 10 g Weiss, 1 g Blau, was man als 50 Proc. bezeichnet. Nun macht man sich eine Scala aufwärts mit je 0,5 g Weiss weniger und abwärts mit je 0,5 g Weiss mehr, und bezeichnet diese Sätze mit 51, 52, 53 Proc. etc. und 49, 48, 47 Proc.

Mit diesen Normalsätzen vergleicht man dann neue Sorten, die in dem obigen Verhältniss 0,1 Blau: 1,0 Weiss, aber immer mit demselben Weiss

gemischt sind. Man kann also dann sagen, diese Sorte ist 54 Proc., die andere 40 Proc. farbekräftig.

b) **Auf Feinheit.** Ein farbekräftiges Ultramarin ist natürlich auch äusserst fein, das feinste aber nicht immer hoch farbekräftig. Auf Feinheit prüft man entweder, indem man eine kleine Probe auf ein mit feinsten Seidengaze (No. 17) überspanntes Siebchen legt und mit dem Finger verreibt. Etwaige gröbere Partikelchen fühlt man leicht heraus. — Oder man wägt 1 g der zu untersuchenden Probe ab, schüttelt in einer Flasche mit 200 ccm Wasser um und lässt ruhig stehen. Je feiner das Blau ist, desto länger blau wird das Wasser bleiben¹⁾. Diese letztere Probe gilt auch für die Löslich- resp. Vertheilbarkeit des Ultramarins in Wasser. Ultramarine, die sich bei dieser Probe nicht völlig lösen, sondern zusammengeballt bleiben, können für manche technische Zwecke nicht verwendet werden. Dieses Zusammenballen solcher Ultramarinsorten rührt dann meistens von einem unrichtigen Niederschlagsmittel her oder das flüssige Ultramarin hatte beim Eindampfen einen noch zu grossen Gehalt an Glaubersalz.

c) **Prüfung auf freien Schwefel.** Etwa 1 g Substanz wird in einem an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen langsam erhitzt. Ein gutes Ultramarin darf hierbei an den kälteren Theilen des Röhrchens nur schwachen Schwefelbeschlag zeigen. Ist dieser Beschlag erheblich, so muss das Ultramarin, bei höherer Temperatur vorsichtig erhitzt, „entschwefelt“ werden. — Ultramarine für Kupferdruck und dergl. dürfen, auch wenn man sie auf einer blanken Kupferplatte mit etwas Wasser verreibt und eintrocknen lässt, keinen oder höchstens nur schwachen Anlauf geben.

d) **Prüfung auf Alaunfestigkeit.** Man bereitet sich eine Lösung von 100 g schwefelsaurer Thonerde auf 1 l Wasser und filtrirt diese.

0,1 g des zu prüfenden Ultramarins versetzt man in einem Reagenröhrchen mit 10 ccm dieser Lösung, schüttelt gut und öfters um und beobachtet nun die Zersetzung. Je länger ein Ultramarin der Zersetzung widersteht, desto besser ist es. Noch genauer wird diese Prüfung, wenn man 0,5 g auf 30 ccm nimmt, ca. 2—3 Stunden stehen lässt, filtrirt, wäscht, trocknet und alsdann durch Nebeneinanderstreichen die Proben vergleicht.

Eine andere, wohl etwas mehr umständliche, aber sehr übersichtliche Methode zur Erkennung der Alaunbeständigkeit ist folgende:

Man bereitet sich von Filtrirpapier einen dünnen Papierbrei, versetzt eine abgewogene Menge mit einem bestimmten Quantum des zu unter-

¹⁾ Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass ganz gleichmässig gemahlene Ultramarine, sogenannte „amorph gemahlene“, nach gutem Trocknen in Wasser aufgerührt, dasselbe nicht mehr blau färben und sich fest zu Boden setzen, und alsdann auch nicht mehr schlämmen. Dieser Zustand ist namentlich für Farben für Lithographie sehr massgebend.

suchenden Ultramarins und der schwefelsauren Thonerdelösung, rührt gut um, filtrirt auf einem Messingsieb mittelst der Saugpumpe und erhält so kleine Stückchen Papier, die man trocknet und alsdann vergleicht.

e) **Prüfung für Kattundruck.** Neben der Prüfung auf Feinheit, die hier sehr in Betracht kommt und die bereits oben angegeben wurde, kommt es bei der Verwendung zum Kattundruck darauf an zu untersuchen, wie sich das Ultramarin zu dem Verdickungsmittel, mit dem man es mischt, verhält. Es ist dies gewöhnlich das Eiweiss. Je nach seiner Darstellungsweise begünstigt das Ultramarin schneller oder langsamer die Zersetzung des Eiweisses. Diejenige Ultramarinsorte, welche am wenigsten die faule Gährung des Eiweisses veranlasst, ist in diesem Falle die brauchbarste.

Um diese Eigenschaft zu bestimmen, verfährt man auf folgende Weise. In ein Reagensglas mit Fuss bringt man 2 g des zu untersuchenden Ultramarins, setzt 2 g Eiweiss und 10 ccm warmes Wasser zu, rührt tüchtig um und setzt diese Flüssigkeit ca. 24 Stunden lang einer ungefähren Temperatur von 25—30° C. aus. Diejenige Farbe, welche das Eiweiss am besten conservirt hat und am wenigsten Schwefelwasserstoff entwickelt, ist die beste.

f) **Prüfung für Lackirzwecke.** 1 g des zu untersuchenden Ultramarins verreibt man auf einer Glasplatte mit einigen Tropfen besten Leinölrnisses, lässt trocknen und betrachtet dann die Proben bei durchfallendem Lichte. Man kann so mit Leichtigkeit die brauchbaren feurigen Sorten von den matten unterscheiden.

IV. Die Ultramarin-Analyse.

Die Analyse des Ultramarins im Betriebe der Ultramarinfabriken beschränkt sich auf Ermittlung des Gehaltes an freier und chemisch gebundener Kieselsäure, an Thonerde, Natron und Gesamtschwefel.

A. Vorbereitung zur Analyse des Roh-Ultramarins. Das Ultramarin wird fein gerieben (durch ein Seidensieb No. 17), dann bei 100° getrocknet (etwa 24 h.), dann 2—10 g abgewogen und zu 500 ccm gelöst, filtrirt und jedesmal 100 ccm zu einer Bestimmung genommen:

1. $Na_2S_2O_3$ durch Jodlösung mit Stärke, auf $Na_2S_2O_3 + aq.$ gestellt.
2. Na_2SO_4 durch Fällung mit $BaCl_2$ in angesäuerter Lösung.
3. $NaCl$ durch Fällung mit $AgNO_3$. (Sehr selten ist $NaCl$ im Roh-Ultramarin.)

Etwa 10—20 g Ultramarin werden durch 2—3 maliges Decantiren einigermaßen ausgewaschen, wobei man, um ein klares Filtrat zu erhalten, etwas Alkohol hinzusetzt. Alsdann dampft man mit einer verdünnten Lösung von schwefligsaurem Natron im Wasserbade bis fast zur Trockne

ein¹⁾. Hierauf wäscht man so lange aus, bis eine trockene Probe des Ultramarins mit wenig Wasser angetzt und abfiltrirt, im Filtrate keine Spur einer Trübung mit Chlorbarium mehr giebt. Diese letztere Operation ist sehr wichtig, da sonst ein späteres Trocknen nicht ohne Aenderung der Zusammensetzung des Ultramarins zu bewerkstelligen ist. Ist das Ultramarin völlig ausgewaschen, so können Blau, Roth und Gelb ohne die geringste Aenderung bei 100—140, ja 150^o getrocknet werden.

Das nach nochmaligem Feinreiben bei 130—140^o getrocknete Ultramarin füllt man heiss in ein Fläschchen mit eingeriebenem Glasstöpsel.

B. Bestimmung der Kieselsäure, Thonrückstand und Gesamtschwefel. 1 g der getrockneten Substanz wiegt man in einer Porzellanschale ab, verrührt sorgfältigst²⁾ mit Wasser und setzt 1—2 ccm Brom hinzu.

Ist dasselbe theilweise gelöst (was an der gelben Farbe der Flüssigkeit erkennbar ist), so giebt man 15—20 ccm Salpetersäure hinzu und dampft im Wasserbade zur Trockne. Alsdann nimmt man mit Wasser auf, setzt etwa 20 ccm Salzsäure hinzu und dampft abermals ein. (Dieses zweite Eindampfen geschieht, um die Salpetersäure, welche den Barytniederschlag vermehren würde, wegzuschaffen und um die Kieselsäure sicher unlöslich zu machen.) Man übergiesst nun mit Salzsäure, lässt längere Zeit (in der Kälte 12, in der Wärme 3 Stunden) stehen, verdünnt hierauf mit Wasser und filtrirt ab. Auf dem Filter bleibt Kieselsäure und Thonrückstand (Sand). Dieselben werden wie bei der Thonanalyse von einander getrennt. Zur Bestimmung des Gesamtschwefels wird das Filtrat zum Sieden erhitzt und mit Chlorbarium gefällt. Sollte, was allerdings selten vorkommt, der Eisengehalt des Ultramarins ein beträchtlicher sein, so wird das Filtrat vom schwefelsauren Baryt-Niederschlage mit Zink reducirt und mit Chamäleonlösung titrirt.

C. Bestimmung der Thonerde und des Natrons. 1 g des nach No. 1 ausgewaschenen und getrockneten Ultramarins wird ebenfalls mit Wasser sorgfältigst verrührt und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Nach einigem Stehen unter zeitweiligem Umrühren wird erhitzt, bis sich die Lösung klar absetzt. Alsdann filtrirt man, wobei Schwefel, Thonrückstand und etwas Kieselsäure ungelöst bleiben. Dieser Rückstand wird nach dem Glühen gewogen. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser und Salzsäure befeuchtet und abermals getrocknet. Alsdann übergiesst man mit Salzsäure, verdünnt nach einigem Stehen mit

¹⁾ Es geschieht dies, um den freien Schwefel zu entfernen, da durch Schwefelkohlenstoff nur etwa 40—60% desselben ausgezogen werden.

²⁾ Geschieht dieses Verrühren nicht äusserst sorgfältig, so bilden sich Klümpchen, welche nur aussen zersetzt werden, während im Innern das Ultramarin kaum angegriffen wird.

Wasser und filtrirt. Im Filter bleibt Kieselsäure, die zu dem bei der ersten Filtration erhaltenen Rückstand addirt den Gehalt an Gesamtkieselsäure und Thonrückstand ergiebt, was also eine willkommene Controle der sub B. beschriebenen Bestimmung ist.

Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, um die überschüssige Salzsäure zu entfernen. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt und das Ganze abermals im Wasserbade vollkommen eingetrocknet. Hierdurch erreicht man, dass sich die Thonerde leicht und vollkommen auswaschen lässt. Man nimmt nun den Rückstand mit heissem Wasser auf, versetzt die Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak, erhitzt und filtrirt. Die auf dem Filter bleibende Thonerde wird geglüht und gewogen. Zur Bestimmung des Natrons wird das Filtrat mit etwas Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure versetzt und zur Trockne verdampft. (Hierbei tritt nie ein Hinaufsteigen der Salze an den Wänden der Schale ein. Der Rückstand wird sehr stark geglüht und das erhaltene Na_2SO_4 als Natrium in Rechnung gebracht.

Die Ultramarin-Literatur ist eine ziemlich grosse, die immer noch nicht festgestellte Constitution des Ultramarins hat schon zu vielen umfangreichen Arbeiten geführt, ohne jedoch das erstrebte Ziel bereits erreicht zu haben. Für den Analytiker, der sich auch wissenschaftlich mit der Ultramarinanalyse beschäftigen will, sind namentlich die Arbeiten von

Hoffmann: Notizen für die Wiener Weltausstellung, Berichte der deutsch-chem. Gesellschaft 9, 865, Liebig's Annalen, Bd. 194;

Knapp-Ebell: Dingler pol. Jour. 229;

Heumann: Liebig's Annalen Bd. 199, 201 u. 203

hervorzuheben.

Der seiner Zeit von dem Verein deutscher Ultramarinfabrikanten ausgeschrieben Preis von 1000 Mark „für die beste Arbeit über chemische Constitution der Ultramarin-Verbindungen, insbesondere über die Bindungsweise des Schwefels in demselben“, konnte leider nie ausgetheilt werden. Durch die Auflösung dieses Vereins ist diese Preisaufgabe jetzt auch hinfällig geworden.

Die wichtigeren Mineral- und organischen Nicht-Theer-Farbstoffe.

Von

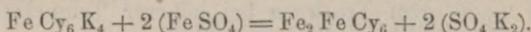
Dr. Böckmann.

I. Blaue Farben.

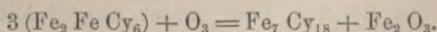
A. Mineralfarben¹⁾.

Hierher gehören verschiedene Cyaneisen-, Kupfer- und Kobalt-Farben.

1. Cyaneisen-Farben. a) Pariser Blau. (Preussisch-, Sächsisch-Erlanger-, Mineral-, Raymond-, Neu-, Oel-, Wasser-, Wasch-, Louisen-, Hortensien-Blau.) Man kann dasselbe darstellen, indem man eine siedende Lösung von reinem (oxyd- und kupferfreiem) Eisenvitriol in eine heisse (luftfreie) Lösung von Ferrocyankalium giesst, wobei sich zunächst weisses Ferro-Ferrocyanür bildet:



Dieser weisse Niederschlag geht durch oxydirende Mittel (Chlor, Brom, Salpetersäure, Eisenchlorid, chromsaures Kali etc.) und an der Luft in Berliner Blau²⁾ über:



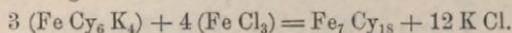
Man muss bei der Fabrikation des Berliner Blau aus dem weissen Ferro-Ferrocyanür die theilweise Bildung des ersteren durch Oxydation an der Luft vermeiden. Denn ein solches Berliner Blau liefert, selbst nachdem ihm das beigemengte Eisenoxydhydrat durch Salzsäure entzogen ist, eine wenig ausgiebige und geringe Farbe, die nicht einmal zur Fabrikation des grünen Zinnobers (Mischung von Berliner Blau mit Chromgelb) geeignet ist.

Der zweite Weg der Darstellung des Pariser Blau ist die Zersetzung von Ferrocyankalium mit Eisenoxysalz.

¹⁾ Ultramarin siehe S. 142.

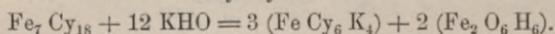
²⁾ Von dem „Berliner Blau“ im chemischen Sinne muss man unterscheiden das gleichnamige Product des Handels, welches Pariser Blau mit mineralischen Zusätzen ist (siehe unter 1b).

Fügt man Eisenoxydsalz zu überschüssiger Ferrocyankaliumlösung, so ist der gebildete Niederschlag zwar in der Mutterlauge und in den ersten Washwässern unlöslich, beginnt sich aber bei weiterem Behandeln mit Wasser zu lösen und geht nach und nach ganz in Lösung. (Lösliches Berliner Blau, $\text{Fe}_5\text{Cy}_{12}\text{K}_2$.) Giesst man umgekehrt Ferrocyankaliumlösung zu überschüssiger Eisenoxydsalzlösung, so entsteht das auch in reinem Wasser unlösliche eigentliche Berliner Blau:



Beim Zerreiben desselben in Teigform mit Oxalsäure wird es auch löslich.

Mit Kali- oder Natronhydrat gekocht, verwandelt sich das Pariser Blau in Ferrocyankalium und Eisenoxydhydrat:



Man benutzt diese Reaction, um den Gehalt des mit mineralischen Zusätzen vermengten Berliner Blaus an Farbstoff zu ermitteln, indem man entweder das auf dem Filter bleibende Eisenoxyd löst und die reducirte Lösung mit Chamäleon titirt, oder indem man das gebildete Ferrocyankalium nach der Hurter'schen, von Lunge und Schäppi modificirten Methode (siehe Rohsodalauge) ermittelt und in beiden Fällen den gefundenen Gehalt an Farbstoff mit dem Gehalt eines typischen Pariser Blaus von grosser Reinheit vergleicht.

Reines Pariser Blau ist ein tiefblauer Körper von muscheligem Bruch mit kupferähnlichem Glanz und Strich¹⁾. Je leichter und lockerer, um so besser ist es. Es enthält im lufttrockenen Zustande über 20 Proc. Wasser, ist aber auch nach dem Trocknen bei höherer Temperatur nicht ganz wasserfrei und schliesst ausserdem stets gewisse Mengen von Ferrocyankalium ein, weil der voluminöse frisch gebildete Niederschlag nur schwer mit Wasser sich vollkommen auswaschen lässt.

Das Pariser und Berliner Blau findet ausgedehnte Verwendung in der Wassermalerei und als Leinfarbe, namentlich aber in der Färberei für Wolle und Baumwolle und in der Zeugdruckerei. Das auf der Seide hervorgebrachte Berliner Blau führt den Namen Bleu de France, das in der Färberei auf Garnen und Geweben erzeugte den Namen Kaliblau oder Raymondblau.

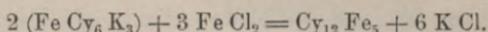
b) Berliner Blau. Seine im Vergleiche zum Pariser Blau hellere Farbe rührt von der Beimengung mineralischer Stoffe (Thon, Schwerspath, Zinkweiss, Magnesia, Gyps, Thonerde etc.) her. Je nach den wechselnden Verhältnissen, in welchen das Pariser Blau mit solchen Stoffen vermengt wird, entstehen zahlreiche verschiedene Sorten Berliner Blau.

¹⁾ Die Kupferfarbe wird dem Pariser Blau namentlich auch durch die Art des Trocknens (zuerst langsam bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 75 bis beinahe 90°) ertheilt.

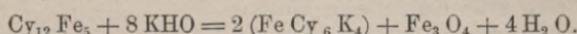
Zum qualitativen Nachweis dieser mineralischen Beimengungen zerstört man nach Bolley-Stahlschmidt¹⁾ zuerst die Cyanverbindungen, indem man 2 g Berliner Blau mit dem gleichen Gewichte salpetersauren und dem dreifachen Gewichte schwefelsauren Ammoniaks mengt und das Gemenge in einer kleinen tubulirten und mit einer Vorlage ohne alle Dichtung verbundenen Retorte erhitzt. Alle basischen Körper mit Ausnahme des Ammoniaks bleiben in der Retorte zurück. Der Rückstand wird in schwach salzsaurem Wasser unter Erwärmen gelöst. Hierbei bleiben Schwerspath, Gyps, Thon, Sand ungelöst zurück. Der Nachweis der einzelnen Bestandtheile der salzsauren Lösung und des unlöslichen Rückstandes erfolgt nach bekannten Methoden.

Sogen. „Waschblau“ ist mit Stärkemehl versetztes Berliner Blau.

c) Turnbullblau entsteht durch Zersetzen von Ferricyankalium mit einem Eisenoxydsalz:



Durch Kochen mit Kalihydrat verwandelt es sich in Ferrocyankalium und in Eisenoxyduloxydhydrat:



Das Turnbullblau kann auf dieselbe Weise wie das Pariser Blau in einer löslichen und unlöslichen Modification erhalten werden. Während schon das Turnbullblau an und für sich eine noch hübschere Farbe als das Pariser Blau ist, giebt seine lösliche Modification mit verschiedenen Metall- (namentlich Zinn-) Salzen besonders schöne blaue unlösliche Verbindungen. Ein solches ausnehmend schönes zinnhaltiges Turnbullblau erhält man auch durch Vermengen der Lösungen von Ferricyankalium und eines Eisenoxydsalzes und Zusatz von Zinnchlorür.

Der Nachweis eines Zinngehaltes des Turnbullblaus geschieht durch Schmelzen desselben mit einem Gemisch von Soda und Salpeter, Auflösen der das Zinn als zinnsaures Natron enthaltenden Schmelze in Salzsäure und Behandeln der nöthigenfalls filtrirten Lösung mit Schwefelwasserstoff, wodurch Schwefelzinn nach und nach sich ausscheidet.

2. Kupfer-Farben. Zu erwähnen sind: a) Bergblau. Dasselbe findet sich natürlich als Kupferlasur (wasserhaltiges basisch kohlen-saures Kupferoxyd) und wird auch künstlich nach zahlreichen Methoden dargestellt, wiewohl das künstliche Product dem natürlichen an Schönheit der Farbe nachsteht und die unangenehme Eigenschaft hat, beim Trocknen leicht grün zu werden.

Das Bergblau ist eine sehr geschätzte Malerfarbe, ist unveränderlich auf Kalkgrund (Anwendung in der Stubenmalerei als Wasserfarbe mit

¹⁾ Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen, 5. Aufl., S. 269.

Leim), kann dagegen nicht als Oelfarbe benutzt werden, weil es hierbei schon unter dem Pinsel grün würde.

b) Bremerblau (Bremergrün). Im Wesentlichen aus Kupferhydroxyd bestehend. Seine Darstellung ist eine langwierige und geht von dem Kupferoxychlorid aus. Gleiche Theile Kochsalz und Kupfervitriol werden mit Wasser zu einem dicken Brei gemahlen, wobei theilweise Umsetzung zu Kupferchlorid und Natriumsulfat eintritt. Dieser Brei wird in Oxydirkäten mit Kupfer in Lagen gemischt, wobei sich im Laufe mehrerer Monate zunächst Kupferchlorür, dann Kupferoxychlorid bildet. Der daselbe enthaltende Schlamm wird mit Salzsäure behandelt und das hierdurch gebildete Kupferchlorid in Kalilauge unter Umrühren gegossen, wobei Bremerblau sich ausscheidet. Beim Trocknen desselben darf die Temperatur nicht über 30—35° steigen, weil die Farbe sonst unter Verlust ihres Hydratwassers braunschwarz werden würde.

Das Bremerblau ist eine hellblaue, etwas in's Grünliche gehende, äusserst lockere Farbe, welche als Wasser- und Leimfarbe angewendet wird. Als Oelfarbe färbt sie sich nach einem Tage schon grün (Bremergrün), indem sich eine Kupferseife bildet.

3. **Kobalt-Farben.** a) Das Kobalt-Ultramarin (Kobaltblau, The-nard's Blau). Salpetersaures Kobaltoxyd wird mit phosphorsaurem (zuweilen arsensaurem) Natron gefällt, das violette basische phosphorsaure Kobaltoxyd mit 8 Th. Thonerdehydrat gemischt und die getrocknete Mischung calcinirt. Oder man mischt eine Alaunlösung mit der Lösung eines Kobaltoxydulsalzes und fällt mit Natriumcarbonat oder fällt Natriumaluminat mit Chlorkobalt und glüht den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag. Die Gegenwart von Phosphorsäure (oder Arsensäure) begünstigt die Verbindung der Thonerde mit dem Kobaltoxydul und erhöht die Schönheit der Farbe. Dieselbe ist bei Tageslicht beinahe so schön wie die des Ultramarins, bei künstlicher Beleuchtung aber ist sie, wie die meisten Kobaltfarben, schmutzig violett.

Das luft- und feuerbeständige Kobaltultramarin findet Verwendung als Wasser-, Oel- und Porzellanfarbe und zum Drucke von Banknoten, weil die mit Kobaltultramarin gedruckte Schrift nicht photographisch reproducirt werden kann.

b) Coeruleum (Coelin). Kobalt-Stannat, gemengt mit Zinnsäure und Gyps. Seine Zusammensetzung ist durchschnittlich 50 Th. Zinnoxid, 18 Th. Kobaltoxydul und 32 Th. Gyps. Diese neue, in der Oel- und Aquarellmalerei verwendete lichtblaue Farbe hat die werthvolle Eigenschaft, bei Lampenlicht nicht violett zu erscheinen und lässt sich mit ihr das Blau des Himmels sehr gut malen.

c) Smalte. Dieses kalihaltige Kobaltsilicat wird aus dem Zaffer (unreinem aus geröstetem Kobalterz erhaltenen Kobaltoxydul) durch Zusammen-

schmelzen mit Quarzsand und Potasche im Glasofen gewonnen. Die Potasche ist hierbei nicht durch Soda ersetzbar, weil Kobalt-Natriumgläser niemals eine rein blaue, sondern eine in's Röthliche oder Bräunliche spielende Farbe geben. Die Smalte enthält ca. 65—72 Proc. Kieselsäure, 2—7 Proc. Kobaltoxydul, 2—22 Proc. Kali und Natron und ca. $\frac{1}{2}$ —20 Proc. Thonerde.

Besonders schädlich ist ein Gehalt des Zaffers an Nickel, weil hierdurch die Smalte einen violetten Ton erhält („das Glas bekommt einen Fuchs“). Ebenso nachtheilig beinahe ist ein Gehalt an Wis-muth, wodurch das Glas grünlich-blau wird. Auch Eisen in etwas grösserer Menge ist schädlich, indem es die Farbe schmutzig macht. Arsen dagegen ist ein für die Schönheit der Farbe vortheilhaft wirkender Bestandtheil.

Die Smalte ist durch das Ultramarin sehr zurückgedrängt, obwohl sie eine ganz ausserordentlich dauerhafte Farbe ist. Sie wird zur Malerei auf gebrannte Geschirre, für Fresko- und Stubenmalerei, wohl auch zum Bläuen von Textilstoffen u. dgl. angewendet.

B. Organische Farben.

Zu besprechen sind hier Indigo, Blauholz und Orseille.

1. **Indigo.** Wird in Ostindien, Coromandel, Java, China, Central- und Süd-Amerika (Brasilien), West- und Nord-Afrika und an vielen sonstigen Orten aus der angebauten oder (wie u. A. in West-Afrika) auch wild wachsenden Indigopflanze gewonnen. Wichtigste Varietäten: *Indigofera tinctoria*, *I. Anil*, *I. disperma*, *I. argentea*. Ueber Anbau der Indigopflanzen und Gewinnung des Indigos vergl. Köchlin-Schwarz¹⁾, Dépierre²⁾, Rawson³⁾ und „Centralblatt für Textil-Industrie.“⁴⁾

Nach dem gewöhnlichen Verfahren lässt man die geschnittenen Pflanzen in den Einweichkufen etwa $\frac{3}{4}$ Tage (event. unter Zusatz von etwas Kalkmilch oder Ammoniak) einweichen und gähren, wobei unter reichlicher Entwicklung von Gas und eines eigenthümlichen Geruches eine grünlich gelb gefärbte Flüssigkeit entsteht, welche in den Schlagküpen mit Schaufeln umgerührt wird, wodurch sich das Indigblau abscheidet, welches dann noch verschiedenen Manipulationen (Auskochen mit Wasser, Pressen und Trocknen) unterworfen wird.

¹⁾ Bull. Mulh. 28, 307.

²⁾ Bull. soc. ind. Rouen 1876, 434; Dingl. 225, 601.

³⁾ Journ. soc. of Dyers and Colorists 1886, 140; Chem. Ind. 1887, 110.

⁴⁾ 1890, No. 3.

von rothen und braunen Extractivstoffen her. Unter ihnen findet man gerade die Indigoarten, welche beim Anstellen der Küpen die besten Resultate geben. Die schlechtesten Qualitäten sind wie bei den anderen Sorten diejenigen, deren Farbe hellblau mit einem Stich in's Graue oder Grüne ist. Diese Färbung zeigt die Anwesenheit einer grossen Menge von Extractivstoffen an, welche jedoch von dem für die purpurfarbenen Arten charakteristischen Indigobraun verschieden sind und sich beim Färben vollkommen indifferent verhalten. Ein derartiger Indigo ist hart, dicht, haftet wenig oder gar nicht an der Zunge und nimmt beim Reiben keinen Kupferglanz an.

b) Coromandel- oder Oude- (Auhd-) Indigo ist den bengalischen Mittelsorten gleich und kommt in harten, schweren, wenig spröden Stücken in den Handel.

c) Manilla-Indigo stammt von den Philippinen und bildet lebhaft blaue Stücke, die aber nicht den vollen Kupferstrich zeigen; geringere Sorten sind schwerer, hart und im Bruche von mattblauer Farbe. Er ist öfter mit Thon und kohlenurem Kalk verunreinigt und wird weniger zum Färben als zum Bläuen angewendet.

d) Madras-Indigo hat einen körnigen, rauhen Bruch, geringen Kupferglanz, enthält weniger Farbstoff, ist ebenso leicht wie der Bengalindigo und haftet wenig an der Zunge. Die cubischen Stücke zeigen noch den Eindruck des Zeuges, auf welchem der Indigo zum Trocknen gelegen hat.

e) Java-Indigo zeichnet sich durch grosse Reinheit des Farbstoffes aus, da er nur sehr geringe Mengen von Extractivstoffen enthält. Der geringe Gehalt an Farbstoff rührt von der Anwesenheit thonartiger Beimengungen her.

2. Afrikanischer Indigo¹⁾. a) Aegyptischer Indigo besteht aus grossen, würfelförmigen, leichten, trockenen, dunkelblauen Stücken mit lebhaft glänzendem Strich und glattem Bruch.

b) Indigo von Isle de France kommt in kleinen Würfeln, welche dem Manilla-Indigo ähnlich sind, in den Handel.

c) Senegal-Indigo kommt selten in den Handel und ist weit mehr mit erdigen Substanzen verunreinigt als die anderen Sorten. Die nicht verunreinigten Sorten sind sehr werthvoll.

¹⁾ Der westafrikanische Indigo, welcher allerdings sehr wechselnde Mengen Farbstoff — von nur 0,5% Indigotin bis 40% und darüber — enthält und dort von wild wachsenden Indigopflanzen gewonnen wird, macht nach Rawson und Knecht (Journ. Dyers and Color. 4, 66; Biedermann's techn.-chem. Jahrb. 1890, 474) dem bengalischen und javanischen Indigo ernstliche Concurrenz, so dass das seit Jahren stattfindende Sinken der Indigopreise sich noch weiter fortsetzen dürfte. Vergl. auch Centralbl. f. Textilind. (1888, 196) über die Bedeutung des westafrikanischen Indigo.

3. Amerikanischer Indigo. a) Guatemala-Indigo bildet unregelmässige Stücke von verschiedener Gestalt und Grösse. In seinen Eigenschaften nähert er sich dem Bengal-Indigo; die besseren Sorten sind sehr oft mit geringerer Waare vermischt, so dass die Werthbestimmung sehr schwer ist.

b) Caracas-Indigo ist dem Guatemala-Indigo meistens gleichwerthig, jedoch weniger geschätzt als dieser.

c) Brasil-Indigo ist eine schlechtere Sorte, gewöhnlich schieferblau, hart, rau und ohne Glanz.

Es ist zu beachten, dass die Güte des Indigos sowie seine Farbstoffmenge weniger von seiner Herkunft, als von der mehr oder weniger sorgfältigen Art seiner Darstellung abhängt.

Indigo enthält ausser dem Indigblau Indigbraun, Indigroth, Indigleim und Mineralstoffe. Ein guter Bengal-Indigo enthält etwa:

Indigblau	61,4
Indigroth	7,2
Indigbraun	4,6
Indigleim	1,5
Mineralstoffe	19,6
Wasser	5,7
	<hr/>
	100,0

Der Gehalt an Indigblau (Indigotin) variirt (abgesehen von ganz schlechten Sorten, wie sie beispielsweise in Westafrika zuweilen sich finden s. o.) zwischen 20 und 90 Proc. und beträgt im Mittel 40—50 Proc. Das Indigroth (Indirubin) ist in Alkohol, das Indigbraun in Alkalien löslich. Letzteres soll in Indigosorten, bei deren Herstellung Kalk verwendet wurde, in grösseren Mengen vorhanden sein. Um Indigblau von den übrigen Bestandtheilen des Indigos möglichst zu befreien, zieht man den Indigleim mit verdünnter Säure, das Indigbraun mit verdünnter Natronlauge, das Indigroth mit kochendem Alkohol der Reihe nach aus, worauf der Indigo und der unlösliche Theil der Mineralsalze zurückbleibt. Oder man scheidet Indigblau und Indigroth zusammen mittelst der von Rawson (siehe weiter unten) angegebenen Hydrosulfitküpenmethode aus, und entfernt das Indigroth durch Auskochen mit Alkohol in einem Extractionsapparate.

Das Indigblau ist mehr oder weniger löslich in Anilin, Chloroform, Eisessig¹⁾, Benzol, Nitrobenzol, Toluol, Phenol, Kreosot, Amylalkohol, Aceton, Stearinsäure, Paraffin und hochsiedendem Petroleum. Nicht alle diese Lösungen zeigen dieselbe Färbung. Während z. B. Chloroform- und Anilinlösung indigblau gefärbt sind, besitzt die Paraffinlösung (und die

¹⁾ Vorschlag von Lenz (Z. anal. Ch. 1887, 550 u. 1890, 101).

Lösung in rauchender Schwefelsäure. D. Verf.) die purpurrothe Farbe des Indigdampfes, ein Verhalten, welches gewissermassen an dasjenige des Jods erinnert¹⁾. In heisser concentrirter Kalilauge löst sich das Indigblau mit orange gelber Farbe.

Bekannt ist das Verhalten des Indigos gegen Reductionsmittel, wie hydroschweflige Säure, Traubenzucker, Zinkstaub, Zinnoxidul, Eisenoxydul und des gebildeten Indigweisses an der Luft (Küpenbildung). Eine solche Küpe erhält man beispielsweise, wenn man 1 Th. Indigopulver mit 3 Th. Kalkhydrat, 2 Th. Eisenvitriol und 150 Th. Wasser in einer Stöpselflasche schüttelt (Eisenvitriolküpe). Neuerdings verwendet man auch Indophenol für Küpen. Nach Nöltling²⁾ giebt dieser Farbstoff wegen seiner grossen Säureempfindlichkeit für sich allein keine guten Resultate, dagegen in Form eines Gemisches von 55 kg Indigo und 18—19 kg Indophenol, welche Mischung 100 kg Indigo ersetzen.

Bei der grossen Bedeutung des Indigohandels (jährliche Gesamtproduction etwa 8 000 000 kg im Werthe von etwa 80 000 000 Mk.) sind die namentlich in letzten Jahren zahlreichen Versuche zur künstlichen Herstellung dieses Farbstoffes auch vom praktischen Standpunkte aus höchst wichtig. Die verschiedenen Vorarbeiten Baeyer's³⁾ führten ihn schliesslich im Jahre 1880 zu einem Verfahren⁴⁾, nach welchem man Indigblau fabrikmässig darzustellen hoffte. Er ging von der Zimmtsäure aus, welche durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid oder von Benzalchlorid mit essigsäurem Natron synthetisch erhalten wurde. Aus der Zimmtsäure wurde die Orthonitrozimmtsäure und aus dieser Orthonitrozimmtsäurebromid dargestellt, welche Verbindung beim Kochen mit alkoholischem Kali Orthonitrophenylpropionsäure erzeugt. Letztere liefert, mit schwachen Reductionsmitteln (Traubenzucker oder xanthogensäurem Kali) und Natronlauge behandelt, Indigblau. Die Fabrikation des künstlichen Indigos auf diesem Wege wurde in der Badis'schen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen eine Zeit lang betrieben, dann aber wieder eingestellt, weil der synthetische Indigo einstweilen noch das Doppelte des natürlichen zu stehen kam. — Neuerdings haben die Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning in Höchst a./M. (D.P. 53 671) eine wesentliche Vereinfachung der Synthese der o-Nitrophenylpropionsäure und damit des Indigos zu erreichen gesucht, indem sie Zimmtsäureäthyl-

¹⁾ Nietzki, *Chemie d. organ. Farbstoffe*. Berlin, Springer 1889, 194.

²⁾ *Chem. Z.* 1889, 191.

³⁾ Baeyer u. Knop, *Ann.* 1866, 295; Baeyer, *Ber.* 1868, 17; Baeyer u. Emmerling, *Ber.* 1869, 679; Baeyer u. Suida, *Ber.* 1878, 582, 1228; 1879, 1326; Baeyer u. Emmerling, *Ber.* 1870, 514; Baeyer, *Ber.* 1875, 1296.

⁴⁾ *Ber.* 1880, 2257; D. R. P. 11 858. *Franz. P. v.* 24. März 1880 u. *Ver. Staat. P.* vom 19. Oct. 1880.

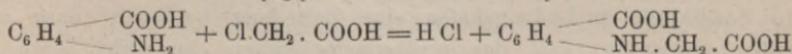
äther direct und auf glatte und billige Weise durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Essigäther darstellten, in welchem metallisches Natrium suspendirt ist. Die Darstellung der Nitrozimmtsäure erfolgt aber am besten durch Nitrirung des Aethyläthers, nicht der Zimmtsäure selber, so dass also dieser Weg immerhin gegenüber der Baeyer'schen Vorschrift Zeit und Kosten spart.

Eine zweite Synthese des Indigos von Baeyer und Drewsen¹⁾, welche auf der Einwirkung von Orthonitrobenzaldehyd auf Aceton bei Gegenwart von Natron beruht, hat noch weniger Aussicht, technisch lohnende Verwerthung zu finden.

Von den neuesten Synthesen ist die wichtigste die von Heumann²⁾ gefundene.

1 Th. Phenylglycocoll (Phenylamidoessigsäure $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$), in bekannter Weise³⁾ aus Monochloressigsäure und Anilin gewonnen, wird mit 2 Th. trockenem Aetzkali bei möglichstem Luftabschluss in einer Retorte geschmolzen; bei etwa 260° , rascher bei noch höherer Temperatur, färbt sich die stark schäumende Masse gelb, dann tief orange-gelb. Während der Schmelzoperation bringt man Proben der Schmelze in Wasser, wobei sich augenblicklich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine dunkelblaue, bald kupferroth schimmernde Indigohaut bildet. Man unterbricht rasch die Operation und fällt den Indigo aus der wässrigen Lösung der Schmelze durch Hindurchleiten eines Luftstromes oder durch Stehenlassen derselben in flachen Gefäßen.

Eine neuere und noch bessere Synthese des Indigos von Heumann⁴⁾, die von der Badischen Anilin- und Sodafabrik ebenfalls unter Patentschutz gestellt wurde, wurde durch Erhitzen zum Sieden von 68 Th. Antranilsäure ($NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$) mit 47 Th. Chloressigsäure und 500 Th. Wasser während 2 Stunden am Rückflusskühler bewerkstelligt. Beim Erkalten scheidet sich Phenylglycin-o-carbonsäure krystallinisch ab:



Schmilzt man 1 Th. Phenylglycin-o-carbonsäure mit 3 Th. Aetzkali und 1 Th. Wasser unter häufigem Umrühren, so färbt sich die Schmelzmasse bei $180-200^{\circ}$ gelb, dann feurig gelbroth. Man löst die erkaltete Schmelze in Wasser und fällt das Indigblau durch einen Luftstrom oder durch Salzsäure und Eisenchlorid. Die Reaction verläuft bei dieser zweiten Methode glatter und um $60-80^{\circ}$ tiefer als beim Phenylglycocoll.

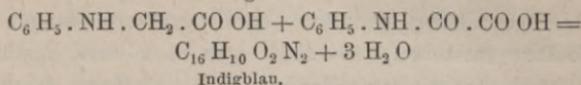
¹⁾ Ber. 1882, 2856.

²⁾ Ber. 1890, 3043; D. R. P. 54626 der Badischen Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen.

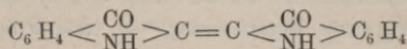
³⁾ Ber. 1877, 2047.

⁴⁾ Ber. 1890, 3431.

Hier seien auch noch kurz die anderen neuesten Indigosynthesen erwähnt: Flimm¹⁾ erhitzt rasch Monobromacetanilid mit gleichviel Aetzkali, löst die rothbraungefärbte Schmelze in Wasser und versetzt mit etwas Ammoniak, worauf der Farbstoff sich abscheidet. Ausbeute vorläufig nur 4 Proc. vom angewendeten Anilid. — Lederer²⁾ trägt 2 Th. Anilidoessigsäure unter Umrühren in 4—5 Th. geschmolzenes Aetznatron. Man löst die orangefarbig gewordene Schmelze in viel Wasser, wobei sich der Indigo sofort abscheidet. — Biedermann und Lepetit³⁾ haben — unabhängig von Heumann — durch Schmelzen gleicher Mol. Anilin und Monochloressigsäure mit der vier- bis fünffachen Menge mit Wasser angerührtem Natron reichliche Mengen Indigo erhalten. Ebenso führten sie — unabhängig von Lederer — die Synthese mittelst Anilidoessigsäure aus und versuchten endlich, zur Vermeidung der die Ausbeuten verringernden Wasserstoffentwicklung, mit Erfolg die Anwendung gleicher Moleküle Oxanilsäure und Anilidoessigsäure:



Nach Baeyer hat Indigblau folgende Constitutionsformel:



Aus dem Indigo werden verschiedene Indigopräparate (Indigblauschwefelsäure, Indigcarmin, Indigpurpur, Indigviolett) dargestellt. Die Indigblauschwefelsäure erhält man durch Behandeln von feingepulvertem Indigo mit rauchender Schwefelsäure oder einem Gemenge derselben mit englischer Schwefelsäure, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, in Wasser gebracht, dieses klar blau färbt, ohne noch einen unlöslichen Niederschlag zu geben.

Wird eine Lösung der Indigblauschwefelsäure von ca. 20° Bé. stark mit Wasser verdünnt und mit einer Lösung von Soda neutralisirt oder (und billiger) mit einer gesättigten Kochsalzlösung ausgefällt, so entsteht indigblaudisulfosaures Natrium, $C_{16}H_8(NaSO_3)_2N_2O_2$ (Indigcarmin), welches in der sulfathaltigen Mutterlauge unlöslich, in reinem Wasser aber löslich ist. Man unterscheidet im Handel drei Sorten Indigcarmin, welche durchschnittlich (nach Girardin⁴⁾ folgende Zusammensetzung haben:

		Wasser	Indigo	Salze
Carmin	I	89	4,96	5,7
-	II	85	10,02	4,8
-	III	73,7	12,04	13,9

¹⁾ Ber. 1890, 57.

²⁾ J. pr. Ch. 42, 383.

³⁾ Ber. 1890, 3289.

⁴⁾ „Die Erd-, Mineral- und Lackfarben“, 1881, 216.

Um die Güte des Indigocarmins zu erkennen, genügt es nach Mierzinski¹⁾, eine kleine Menge auf nicht geleimtes Papier (Filtrirpapier) zu bringen. Ist das Product unrein, so wird sich bald ein grüngefärbter Ring um die Probe herum bilden. Der Ring entsteht aber nicht, wenn der Carmin gut getrocknet war. Um nun ein gutes Resultat zu erhalten, muss die Probe erst mit kochendem Wasser angerührt werden. Zu besseren Resultaten gelangt man durch das Ausfällen, indem man eine bestimmte Menge mit alaunirter und mit Weinstein gebeizter Wolle behandelt, welche allen blauen Farbstoff fixirt, während der grüne zurückbleibt und alsdann von Seide aufgenommen werden kann. Das unliebsame Auswittern des getrockneten Indigocarmins verhindert man durch einen Zusatz von 3 bis höchstens 4 Gewichtsprocenten Glycerin (auf trockenem Indigocarmin bezogen). Indigocarmin giebt ebenso wie Indigo Küpen.

Wird 1 Th. feingepulverter Indigo in Teigform mit der 20fachen Menge Schwefelsäure allmählich übergossen und die Temperatur durch äussere Abkühlung hierbei niedrig gehalten (damit grössere Mengen von Indigblaumonosulfosäure entstehen), so erhält man nach etwa $\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkung ein stark rothviolettes Product. Die Prüfung der Farbe durch Bestreichen einer Glasscheibe, welche man gegen das Licht hält, ist hinlänglich zuverlässig zur Beurtheilung, ob das Präparat recht ausgefallen. Man bringt nun den Brei in viel Wasser, filtrirt von der gleichzeitig gebildeten Indigblauschwefelsäure ab und erhält durch Waschen reinen Indigopurpur. Derselbe kann beliebige Zusätze von Orseille ertragen und giebt auf Wolle ohne jede vorherige Beize ein schönes Violett.

Auf ähnliche Weise erhält man Indigviolett, indem man bei der Einwirkung der Schwefelsäure statt zu kühlen, schwach erwärmt und dabei weniger Säure anwendet.

Wir kommen nun zur chemisch-physikalischen Werthprüfung des Indigos.

a) Das specifische Gewicht gestattet gewisse, aber keineswegs ganz sichere Schlüsse auf den Farbstoffgehalt des Indigos. G. Leuchs²⁾ stellt hierfür folgende Tabelle auf:

Spec. Gewicht.	Farbstoff.
1,324	56 — 56,5 Proc.
1,332	55 -
1,343	54,5 -
1,350	53 -
1,372	49,5—52 -
1,371	49 -

¹⁾ Leçons de chim. élément. 2, 618.

²⁾ J. pr. Ch. 4, 349.

Spec. Gewicht.	Farbstoff.	
1,351	47	Proc.
1,364	46,5	-
1,381	44	-
1,384	43	-
1,412	40	-
1,432	39	-
1,437	37	-
1,455	30,5	-

Die hier mitgetheilten Zahlen stellen, was wohl zu beachten, das Mittel aus einer Reihe erhaltener Zahlen vor.

b) Feuchtigkeit. Trocknen bei 100°. Ein guter Indigo verliert hierbei 3—7 Proc.

c) Asche. 1 g getrockneter Indigo wird im Platintiegel verascht. Der Aschengehalt des Indigos ist zwar sehr wechselnd, doch macht ein Gehalt von mehr als 10 Proc. denselben einer Fälschung mit mineralischen Stoffen (Kreide, Kalk, Bleiasche, Sand, gepulverten Schiefer, Graphit u. dgl.) verdächtig. Zum Nachweis derselben schlämmt man eine Portion feingepulverten Indigo in einem grösseren Kelchglase und prüft nach bekannten Methoden einen etwa entstehenden Bodensatz. Guter Indigo muss auf Wasser schwimmen und sich in demselben völlig zertheilen lassen, ohne einen erdigen oder sandigen Bodensatz zu geben.

d) Fremde organische Beimengungen. Mit wenig Wasser verrieben, darf Indigopulver keine schleimige Flüssigkeit (Gummi, Dextrin) geben und seine Lösung in Salpetersäure muss auf Zusatz von Jodkalium klar bleiben (Bläuung zeigt Stärke an). — Hin und wieder enthält der Indigo eine Beimengung von Blauholzlack. Sehr oft wird nach Mierzinski¹⁾ das Pulver eines guten Indigos in die Suronen einer schlechteren Sorte geschüttet, damit sie durch Umhüllung mit einem besseren Indigo dessen äusseres Ansehen gewinnen soll. Es sind sogar Fälle vorgekommen, wo man in den Suronen eines Guatemala-Indigos nachgemachten Indigo aus Erde und Indigostaub fand.

Sehr wichtig für den Praktiker ist die Werthbestimmung des Indigos durch Probefärben, wozu v. Cochenhausen²⁾ gute Anleitungen gegeben hat.

Man verwandelt 1 g reines Indigblau durch Behandeln mit 20 bis 25 g concentrirter Schwefelsäure in Indigblausulfosäure und verdünnt mit Wasser auf 1 Liter. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16,

¹⁾ „Die Erd-, Mineral- u. Lackfarben“, 1881, 200.

²⁾ Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 121.

17, 18, 19, 20 ccm dieser Lösung bringt man in 20 Kochgefäße, setzt 500 ccm Wasser hinzu und färbt in jedem dieser 20 Farbbäder, unter allmählicher Erhöhung der Temperatur bis zum Kochen, eine Probe von Wollengarn oder eines feinen Wollengewebes, welche genau 5 g wiegt und vor dem Ausfärben sorgfältig mit einer Lösung von 10 g kohlen saurem Ammonium in 1 Liter Wasser von 30—40° C. entfettet und hierauf gewaschen worden ist. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden werden die Muster aus den Farbbädern, welche nun fast vollständig entfärbt sind, genommen und, nachdem sie kalt geworden sind, mit reinem Wasser gewaschen und im Schatten getrocknet. Diese Muster bilden nebeneinander gelegt eine Farbenscala, welche, vor Licht und Luft geschützt, längere Zeit unverändert bleibt. Wenn man nun 1 g einer guten Durchschnittsprobe eines zu untersuchenden Indigos in Indigblausulfosäure verwandelt, das Product in 1 Liter Wasser löst und 5 g Wollengarn oder eines feinen Wollengewebes mit 20 ccm dieser Lösung ausfärbt, so kann man bei einiger Uebung leicht finden, mit welchem Muster der Farbenscala das gewaschene und getrocknete Muster eine übereinstimmende Färbung besitzt. Wenn z. B. das Muster in seiner Färbung mit No. 13 der Scala übereinstimmt, so haben 20 ccm des zu untersuchenden Indigos denselben Wirkungswerth gehabt, wie 13 ccm einer mit reinem Indigblau hergestellten Lösung; der untersuchte Indigo enthält daher 65 Proc. reines Indigblau.

Indessen wird eine solche Farbenscala, zu deren Herstellung Farbstoffmengen verwendet wurden, welche eine arithmetische Reihe bilden, nicht dasjenige vorstellen, was der Färber als eine Schattirung bezeichnet. Wenn die Scala gleichmässig schattirt sein soll, so müssen die zu ihrer Herstellung verwendeten Farbstoffmengen eine geometrische Reihe bilden. Man verdünnt eine Lösung von Indigblausulfosäure, welche aus 0,2 g Indigblau dargestellt worden ist, auf 1000 ccm und färbt ein Muster von 5 g Wollengarn mit 100 ccm dieser Lösung. Das hierbei erhaltene Farbmuster zeigt den dunkelsten Farbenton der Scala und ist mit 20 mg Farbstoff gefärbt worden. Hierauf verdünnt man 800 ccm der übrig gebliebenen Farbstofflösung auf 1000 ccm und färbt mit 100 ccm dieser Lösung ein zweites Garnmuster von 5 g Gewicht; dasselbe ist nun mit $\frac{8}{10}$ der Farbstoffmenge gefärbt, welche zur Herstellung des dunkelsten Musters verwendet worden ist. 800 ccm der übrig gebliebenen Indigolösung werden abermals mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt; mit 100 ccm dieser Lösung, welche $12,8 \text{ mg} = \frac{8}{10} \cdot 16 \text{ mg}$ Indigo enthält, wird das dritte Muster gefärbt u. s. w.

Soll entschieden werden, welche von vorliegenden Sorten Indigo mit Berücksichtigung des Preises am rentabelsten ist, so verwendet man zum Probefärben nicht gleich grosse Farbstoffmengen, sondern diejenigen Men-

gen, welche gleichen Preisen entsprechen. Wenn z. B. von folgenden vier Indigoproben

	Preis pro 1 kg
1. Java	12 Mark
2. Bengal	11 -
3. Kurpah I	7,8 -
4. Kurpah II	6,6 -

je 1 g mit concentrirter Schwefelsäure in Indigblausulfosäure verwandelt und das Product auf 1 Liter verdünnt worden ist, so müssen, wenn die Preise dem Gehalte an Indigblau entsprechen, 11 ccm Java, 12 ccm Bengal, 16,9 ccm Kurpah I und 20 ccm Kurpah II übereinstimmende Färbereultate geben. Wenn dieses nicht der Fall ist, so wird man leicht entscheiden können, welche der Proben die preiswertheste ist.

Zur Bestimmung des Farbstoffgehaltes auf chemischem Wege kennt man vier Klassen von Methoden¹⁾. Die erste, der praktischen Verwendung des Indigos sich anpassende Klasse beruht auf der Abscheidung des reinen Indigblaus (mit oder auch ohne Indigroth) durch Küpenbildung; die zweite Reihe von Methoden bestimmen den Gehalt an färbenden Bestandtheilen titrimetrisch durch Oxydationsmittel; die dritte Klasse will den Indigo durch Sublimation und die vierte durch Extraction und Krystallisirenlassen des Indigblaus bestimmen.

Hiervon kommen für die Praxis vorläufig nur die beiden ersten Klassen in Betracht. Die Sublimation ist eine zu unsichere und deshalb bald zu viel, bald zu wenig finden lassende Operation²⁾ und für die Extraction des mit Bimssteinsand gemengten Indigos hat zwar neuerdings Hönig³⁾ einen besonderen Extractions-Apparat⁴⁾ und als Lösungsmittel Anilinöl oder Nitrobenzol vorgeschlagen, aus deren eingeengten Lösung er das Indigblau nahezu vollständig in Krystallen erhält und als solche unter Berücksichtigung des Lösungscoefficienten des Lösungsmittels für Indigblau und nach dem Verdünnen der concentrirten Lösung mit dem 5 bis 6 fachen Volumen starken Alkohols wägt — allein die anscheinend ganz gute Methode ist noch zu neu, um schon ein Urtheil über ihre Brauchbarkeit abgeben zu

¹⁾ Voeller (Z. angew. Ch. **1891**, 110) ermittelt in zuvor chemisch gereinigtem Indigo den Stickstoff nach Kjeldahl und findet durch Multiplication desselben mit 9,36 das Indigblau.

²⁾ Tennant (Journ. Amer. Chem. soc. **6**, 185; Chem. Ind. **7**, 297; Z. anal. Ch. **1890**, 222) will zwar auf diesem Wege bis auf $\frac{1}{4}$ % genau stimmende Resultate erhalten, indessen wird man doch gut daran thun, Sublimationsbestimmungen bei Indigoanalysen thunlichst bei Seite zu lassen.

³⁾ Z. angew. Ch. **1889**, 280.

⁴⁾ Geliefert von der Firma J. W. Rohrbeck's Nachfolger, Wien, Kärntnerstrasse 59.

können. Auch darf nicht vergessen werden, dass sie lediglich das Indigotin, nicht auch gleichzeitig das Indigroth bestimmt, das in der Lösung sammt dem Indigbraun bleibt. Nach Rawson (s. unten) kommt aber gerade dem Indirubin die grössere tinctoriale Kraft zu und darf dasselbe bei Werthschätzung eines Indigos nicht vernachlässigt werden.

Von der grossen Anzahl der Reductions- und Oxydationsmethoden¹⁾ heben wir hier nur einige wenige entweder ganz zuverlässige oder rasch ausführbare hervor.

I. Reductions-(Küpen-)Methoden. Sie lassen im Allgemeinen den Gehalt an Indigfarbstoff zu niedrig finden in Folge zu weit gehender Reduction des Indigweiss, wobei sich theilweise in Indigblau nicht zurückzuoxydirende Verbindungen bilden. Alle Küpenmethoden, bei welchen Alkohol (worin Indirubin löslich ist) zur Verwendung kommt (wie z. B. bei der von Rau²⁾ modificirten Fritsche'schen Methode), theilen mit der oben erwähnten Extractionsmethode von Hönig den Nachtheil, dass das Indigblau allein zur Bestimmung gelangt. Die Reductionsmethoden eignen sich aber — sofern man nur Indigblau und Indigroth zusammen bestimmt, event. kann man ja noch nachträglich das letztere durch Extraction des gewogenen Gesamtniederschlages mit Alkohol in einem Extractionsapparat bestimmen — ganz gut zur Prüfung des Indigos, der ebenfalls in Küpenform Verwendung findet. Wird er dagegen zur Herstellung von Carmin etc. benutzt, so sind die Oxydationsmethoden am Platze.

Eine rasche Bestimmung gestattet das Verfahren von Owen³⁾. Man wägt auf einem Uhrglase 1 g fein gepulverten Indigo ab, trocknet bei 100⁰, reibt den Farbstoff mit Wasser zu einer sehr dünnen Paste an und spült dieselbe in einen $\frac{1}{4}$ Liter-Messkolben. Alsdann fügt man 3 g Zinkstaub und 6 g Aetznatron hinzu und füllt bis wenig oberhalb der Marke auf, da das Volumen in 1 bis 2 Stunden sich etwas verringert. Man schüttelt den Kolben zeitweise. Bei zu weitgehender Reduction (die also die Bestimmung entschieden zu niedrig ausfallen lassen würde) zeigen sich in der gelben Flüssigkeit röthliche oder bräunliche Streifen. Wurde zu viel Zink genommen, so tritt Schaum auf. Nach beendeter Reduction

¹⁾ Eine sehr eingehende Zusammenstellung und kritische Beleuchtung der verschiedenen Methoden zur Werthbestimmung des Indigos hat v. Cochenhausen in der Leipziger Monatsschrift f. Textilindustrie (1888, No. 8 bis 10) gegeben. (Vergl. auch desselben Verfassers Zusammenstellung der Indigobestimmungs-Methoden in Muspratt's Chemie, Braunschweig, Vieweg 1889, III. Bd 3. Lief. 153—162.) Auch Rawson hat eingehende kritische Besprechungen der verschiedenen Indigo-Methoden veröffentlicht. (Chem. News 1885, 255; 1888, 7, 19, 29, 34.)

²⁾ Journ. Amer. Chem. soc. 1885, 16.

³⁾ Journ. Amer. Chem. soc. 1889, 178.

hebt man 50 ccm der klaren Flüssigkeit ab, lässt dieselben $\frac{1}{4}$ Stunde an der Luft sich oxydiren, säuert dann mit Salzsäure an, filtrirt durch ein bei 100° gewogenes (resp. mit einem gleich schweren anderen tarirte) Filter, wäscht sorgfältig aus, trocknet bei 100° und wägt.

Will man den Indigo mittelst einer Küpenmethode möglichst genau bestimmen, so wendet man das Verfahren von Rawson in seiner neueren Modification¹⁾ an. Man bedarf hierzu zunächst einer Hydrosulfitlösung. Man füllt eine Flasche von etwa $\frac{1}{10}$ Liter Inhalt mit gedrehtem Zinkblech, das man mit einer Natriumbisulfitlösung vom spec. Gewicht 1,30 übergiesst. Nach etwa einstündigem Stehen der verkorkten Flasche ist der Geruch nach schwefeliger Säure verschwunden, worauf man die Flüssigkeit decantirt und in einer Flasche mit 1 Liter Wasser, das ungefähr 10 g frisch gelöschten Kalk suspendirt enthält, gut mischt. Die geklärte Flüssigkeit hebert man ab und überschichtet sie mit Petroleum.

Nun bringt man 1 g mit Wasser zu einer dünnen Paste verriebenen Indigos in einen Glaskolben und fügt 500—600 ccm Kalkwasser zu. Der Kolben ist mit einem vier Durchbohrungen tragenden Kautschukstopfen verschlossen. Durch die eine Durchbohrung geht ein mit Quetschhahn verschliessbarer Heber, durch die zweite die Röhre eines Hahntrichters und die beiden anderen dienen zum Ein- und Ableiten von Steinkohlengas. Nachdem man mit dem Zuleiten des Gases begonnen hat, erhitzt man die Flüssigkeit auf etwa 80°, lässt durch das Trichterrohr 100—150 ccm Natriumhydrosulfitlösung zufließen und erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei einer dem Siedepunkt nahe liegenden Temperatur. Hierauf lässt man absitzen, hebert 500 ccm ab und ermittelt genau das Volumen der rückständigen Flüssigkeit.

Die 500 ccm Flüssigkeit werden nun in einen Erlenmeyer'schen Kolben gebracht und 20 Minuten Luft hindurch gesaugt, welche das überschüssige Hydrosulfit zu Sulfit, das Indigweiss zu Indigblau oxydirt. Man fügt noch Salzsäure hinzu, um etwa gebildeten kohlensauren Kalk in Lösung zu bringen, filtrirt den aus Indigotin und Indigrubin bestehenden Niederschlag auf einem bei 100° gewogenen, resp. mit einem gleich schweren zweiten Filter tarirten Filter, wäscht sorgfältig aus, trocknet und wägt.

Enthält die mit Hydrosulfit zu titirende Indiglösung Eisenoxyd, so fallen die Resultate zu hoch aus. Die Methode giebt sehr gute Resultate, erfordert aber besondere Aufmerksamkeit.

Ebenfalls von Rawson²⁾ rührt die zuverlässigste Oxydationsmethode zur Werthprüfung des Indigos her. Derselbe hat die ursprünglich von Mohr³⁾ angegebene Titrationsmethode mit Chamäleon wesentlich ver-

¹⁾ Chem. News 1888, 7, 19, 29 u. 34.

²⁾ Chem. News 1885, 255.

³⁾ Dingl. 132, 363.

bessert, indem er den die Resultate beträchtlich erhöhenden schädlichen Einfluss der auf Chamäleon ebenfalls einwirkenden Verunreinigungen des Indigos durch Ausfällen und Auswaschen der Indigblausulfosäure mit Kochsalzlösung möglichst zu beseitigen suchte.

$\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{4}$ g des fein gepulverten Indigos wird zunächst mit der gleichen Gewichtsmenge von gemahlenem Glase gemischt. Alsdann trägt man die Mischung allmählich und unter beständigem Umrühren in 20 ccm conc. Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,845 ein, wobei man den Mörser noch mit etwas gemahlenem Glase nachspült. Nach einstündigem Erhitzen auf 90—95° verdünnt man die gebildete Indigosulfosäure auf 1 Liter, filtrirt und mischt 50 ccm des Filtrates in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit 50 ccm Wasser und 32 g Kochsalz. Nach zweistündigem Stehen wird filtrirt, der Niederschlag mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen, alsdann in heissem Wasser gelöst, 1 ccm Schwefelsäure hinzugefügt, auf 300 ccm verdünnt und mit einer Chamäleonlösung titrirt, welche 0,5 g KMnO_4 im Liter enthält. Zunächst bemerkt man keine Aenderung der dunkelblauen Farbe, nach und nach geht sie aber durch Grün in Lichtgelb über. Dieses (und nicht etwa die beginnende Rothfärbung) ist der scharf und deutlich zu erkennende Endpunkt der Titration. Man hat dann noch eine Correctur anzubringen für die geringe Löslichkeit des indigosulfosauren Natriums in gesättigter Kochsalzlösung, welche nach Rawson 0,0008 g beträgt. Wesentlich ist, dass die Titrirung stets unter möglichst denselben Umständen und namentlich nahezu mit denselben Mengen wirksamen Farbstoffes ausgeführt wird. Verf. giebt an, dass die Resultate dieser Oxydationsmethode und seiner oben beschriebenen Reductionsmethode mit einander übereinstimmen.

Erwähnt sei hier noch die zwar nur annähernde Resultate gebende, aber häufig (namentlich von Empirikern) angewendete Chlorprobe Schlumberger's¹⁾. Man löst gleiche Gewichtsmengen der mit einander zu vergleichenden Indigosorten in der 10 bis 12fachen Menge rauchender Schwefelsäure und verdünnt jede Lösung mit der gleichen Menge Wasser. Alsdann fügt man so lange zu der in einem Cylinderglase befindlichen blauen Flüssigkeit eine frisch bereitete Chlorkalklösung von bekanntem Gehalte, bis die blaue Farbe des Indigos verschwunden ist. Die erhaltenen Resultate vergleicht man mit den Zahlen, welche man für reines, durch Sublimation von Indigo gewonnenes Indigblau erhält.

Es seien schliesslich noch folgende auf Indigo bezügliche Prüfungen von praktischem Werthe mitgetheilt.

Die Werthbestimmung der Hydrosulfitlösung, welche von Indigofärbereien zur Herstellung der Hydrosulfitküpe verwendet wird, be-

¹⁾ Dingl. 84, 369.

wirkt Dawson¹⁾ mit Hilfe einer Indigosulfosäure, welche man erhält, indem man 1 Th. gereinigten Indigo in 10 Th. bester rauchender Schwefelsäure löst, etwa 2 Stunden lang auf 50—60° erwärmt (bis eine Probe der Mischung sich völlig in Wasser löst) und mit Wasser auf 100 ccm verdünnt, so dass die Lösung 1 Proc. Indigo enthält. Diese Lösung hält sich unverändert. Man verdünnt 5 ccm derselben (0,05 g Indigo) mit Wasser, macht mit Ammoniak stark alkalisch und lässt nun aus der Bürette Hydrosulfidlösung zufließen, bis die Farbenveränderung anzeigt, dass aller Indigo reducirt ist. Hieraus berechnen sich leicht die für den Grossbetrieb passenden Mengen Indigo und Hydrosulfit.

Von praktischem Werthe ist auch die von Renard²⁾ angegebene Bestimmung des Indigos auf der Faser. Man bereitet sich zunächst eine reducirende Lösung durch Vermischen von 100 ccm Natriumhydrosulfidlösung, welche aus Natriumbisulfit von 35° B. hergestellt wurde, mit 100 ccm Kalkmilch und Verdünnen der Mischung auf 2 l. 10 g des Stoffes werden nun mit dieser Lösung auf 60—70° erwärmt, wobei der Indigo rasch reducirt und Stoff und Flüssigkeit gelb gefärbt werden. Alsdann leitet man auf die im Kölbchen befindliche Flüssigkeit Leuchtgas unter zeitweiligem Umschütteln ein, decantirt die farblose Lösung unter beständigem Einleiten von Leuchtgas schnell in einen Messcylinder, misst das Volumen der Flüssigkeit nach dem Erkalten (etwa 100 ccm), versetzt mit Salzsäure, filtrirt nach 24 Stunden den Niederschlag auf ein kleines Filter, wäscht aus und trocknet. Hierauf löst man Niederschlag sammt Filter in ungefähr 10 ccm rauchender Schwefelsäure und titrirt den Indigfarbstoff nach Müller³⁾.

Renard fand auf diese Weise in mit Indigo gefärbten Baumwollproben 1,1 bis 3,6 Proc. an Indigfarbstoff vom Gewichte des Gewebes.

Auf gleiche Weise lässt sich der Indigogehalt von solchen Stoffen bestimmen, welche mit Anilingrau grundirt oder mit Anilinblau oder Anilinviolett aufgefärbt sind.

Untersätze von Blau- oder Sandelholz auf indigblau gefärbten Tüchern erkennt man nach Philipps durch Erwärmen derselben mit verdünnter Salpetersäure (1:6). Die mit reinem Indigo gefärbten Stoffe nehmen dabei eine strohgelbe, die mit Untersatz behandelten eine mehr oder weniger bräunliche Färbung an.

Neuerdings hat man nach E. Ullrich⁴⁾ im Indaminblau, welches die Fähigkeit besitzt, ungebeizte und zwar mit besonderer Leich-

1) Journ. of the soc. of dyers and colorists 5, 93; Z. anal. Ch. 1890, 629.

2) Bull. soc. Ch. 1887, 41.

3) Jahresber. f. Chem. 1874, 1019.

4) Chem. Z. 1890, 375.

tigkeit die ungebleichte, rohe Baumwolle bis zu den dunkelsten Nüancen auszufärben, einen bedeutend billigeren Ersatz des Indigos zur Herstellung von Unifarben auf loser Baumwolle, Baumwollstrang und Geweben gefunden.

2. Blauholz (Campecheholz, Blutholz) besteht aus dem von Rinde und Splint befreiten Stammholz des Blutholzbaumes, Haematoxylon Campechianum, welcher sich in Centralamerika und auf den Antillen findet. Das Hämatoxylin ist eine blassgelbe Substanz, an und für sich kein Farbstoff, seine Lösung geht aber durch die geringste Menge Ammoniak in purpurrothes Hämatein über. Das Blauholz wird auch in Form eines dickflüssigen Extractes von circa 20° B. und des durch Eindampfen im Vacuum erhaltenen Trockenrückstandes des Extractes (in Stücken) in den Handel gebracht. Auf Thonerdebeize erzeugt das Hämatoxylin eine grauviolette Färbung, offenbar von dem durch Oxydation an der Luft gebildeten Thonerdelack des Hämateins herrührend. Durch Anwendung von Kupfersalzen wird ein tiefes Blau, durch Eisenoxydverbindungen sowie durch Kaliumbichromat ein tiefes Schwarz erzeugt. Die Färberei und Druckerei mit Campecheholz ist ziemlich complicirter Natur, und es werden häufig mehrere dieser Beizmittel gleichzeitig angewendet. Man fixirt z. B. zur Erzeugung von Schwarz den Farbstoff häufig durch Thonerdebeize und lässt die bedruckten Zeuge nachträglich durch eine Lösung von Kaliumbichromat oder Kupfersulfat passiren. Offenbar beruht die schwarze Färbung auf der Bildung höherer Oxydationsstufen des Hämateins, welche bis jetzt in chemischer Hinsicht noch nicht studirt sind¹⁾.

Die mit Blauholz gefärbten Tuche werden — zum Unterschiede von den mit Indigo gefärbten — durch Reibung und längeren Gebrauch nicht weiss. Dagegen darf hier wohl daran erinnert werden, dass das Jäger'sche Wollregime die mit Blauholz gefärbten Tuche aus hygienischen Rücksichten entschieden verwirft und statt dessen den Indigo wählt.

Die Güte des Blauholzes ist je nach seiner Herkunft verschieden. Das beste ist das Campecheholz, von der Campeche-Bai, von mittlerer Güte ist Domingo- und Honduras-Blauholz, auch Jamaica-Blauholz²⁾, während Martinique- und Guadeloupe-Blauholz die geringsten Sorten bilden. Gutes Blauholz soll ca. 15 Proc. trockenen Extract³⁾ liefern. Das gemahlene Blauholz, welches als solches ebenfalls im Handel vorkommt,

¹⁾ Nietzki, „org. Farbstoffe“ 1886, 12; derselbe „Chemie der Farbstoffe“ 1889, 216.

²⁾ Nach Brühl (Chem. Z. 1890, 767) sind Jamaica-Wurzeln entschieden das schlechteste Blauholzmaterial.

³⁾ Brühl (ebenda) macht darauf aufmerksam, dass die Angaben über Extract-Rendements der Blauhölzer im Allgemeinen zu hoch gemacht werden.

wird zur Vermeidung des Verstäubens zuweilen mit Wasser befeuchtet, wodurch es eine lebhaft rothe, später blasser werdende Färbung annimmt. Durch Benetzen mit Kalkwasser, was auch geschieht, um die Farbe zu verschönern, wird der Farbwerth verringert¹⁾.

Als der die Farblacke bildende Stoff ist das Hämatein, nicht das Hämatoxylin anzusehen. Die zur Bildung des ersteren erforderliche Oxydation wird theils vor der Verwendung des geraspelten Holzes zur Herrichtung einer Farbflotte oder zur Gewinnung von flüssigen und festen Extracten, theils während des Färbeprocesses (bei Wolle durch das Kaliumbichromat, bei Baumwolle und Seide durch ein Eisenoxysalz) bewirkt. Das geraspelte Holz aber wird vor seiner Extraction nach Anfeuchten mit etwa einem Drittel seines Gewichtes Wasser ungefähr 2 Monate unter öfterem Umschaukeln dem sogen. „Fermentiren“ (einem oxydirenden Gährungsprocess) unterworfen, wobei unter Mitwirkung des Ammoniaks der Luft (event. unter gleichzeitigem Befeuchten des Holzes mit verdünntem Ammoniak oder mit gefaultem Urin) die Bildung des Hämateins eintritt.

Das Blauholz und sein flüssiger und fester Extract spielen trotz Anilinfarben auch heute noch eine wichtige Rolle in der Färberei (Schwarz, Braun, Grau und Modifarben auf Baumwolle, Wolle und Seide), weniger in der Kattundruckerei.

Blauholzextract und Farbholzextracte überhaupt. Das Blauholz²⁾ wird auch in bedeutenden, jährlich sich steigernden Mengen auf Extract³⁾ verarbeitet und als solcher in den Färbereien (weniger in den Kattundruckereien) angewendet.

Die Reaction eines Blauholzextractes giebt sich nach Schreiner (l. c. sub Fussnote 3) in der Lösung desselben zu erkennen. Neutrale Lösungen sind tiefroth, alkalische blauroth und saure bei unfermentirten (s. o.) hellgelb, bei fermentirten orangegelb. Bei Extracten, welche Zusatz von Gerbstoff enthalten, ist die Reaction stets sauer, und im Gegensatze zu den natürlich sauren, unter Druck hergestellten Extracten schlägt die Farbe beim Verdünnen mit kalkhaltigem Wasser oder beim Schütteln und Erwärmen mit einer kleinen Menge Calciumcarbonat nicht sofort in das neutrale Roth um. Charakteristisch sind ferner die Reactionen mit Zinnchlorid, wenn man dieselben mit ca. 0,5^o.B. starker Extractlösung und gleichen, nicht überschüssigen Zusätzen von Zinnchlorid ausführt. Bei fer-

¹⁾ v. Cochenhausen in Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 193.

²⁾ Ueber die mikroskopische Untersuchung des Blauholzes und der übrigen Farbhölzer (in gemahlenem Zustande) siehe v. Höhnel, Dingl. **235**, 74.

³⁾ Ueber Farbholzextracte (speciell Blauholzextract, um den es sich meistens in der Technik handelt) vergl. v. Cochenhausen in Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 183; J. H. Soxhlet (Chem. Z. **1890**, 667), L. Brühl (ibid. **1890**, 767), Schreiner (ibid. **1890**, 961).

mentirten Extracten fällt ein dunkelbrauner, bei unfermentirten ein hellvioletter, bei gerbstoffhaltigen ein schmutziger, oft gelber Niederschlag.

Zur Erkennung eines Gerbstoffzusatzes im Blauholzextracte ist endlich die Schwefelammoniumreaction sehr zu empfehlen. Setzt man zu einer Lösung von 5 g Trockensubstanz in 1 l ein Drittel des Volumens an gelbem Schwefelammonium, so fällt bei reinen Extracten unter Dunkel-färbung der Lösung ein schwacher, brauner, flockiger Niederschlag, bei gerbstoffhaltigen sofort unter Hellfärbung ein dichter, hellgrauer, milchiger Niederschlag. Bei Lösung von ca. 1 g in 1 l entsteht bei reinen Extracten nur eine gelinde, dunkle Trübung, bei gerbstoffhaltigen eine helle, starke Trübung, die sich in kurzer Zeit zu grossen, hellen Flocken zusammenballt. (Ueber Gerbstoffextracte siehe Abschnitt „Leder“ von Simand.)

Zur Werthbestimmung des Blauholzes und der Blauholz-extracte dient (falls nicht etwa bei den Extracten Fälschungen mit färbenden Stoffen, wie Kastanienextract, Sumachextract etc. vorliegen) eine Probefärbung¹⁾. 20 g Holz, resp. 5 g Extract werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade mit Wasser aufgeköcht, die Flüssigkeit durch ein Leinentuch in einen Literkolben gegossen und das Auskochen so lange wiederholt, bis keine gefärbte Lösung mehr resultirt. In gleicher Weise stellt man sich Typenlösungen her. Sodann schneidet man sich so viele, 5 g schwere Wollenstücke aus dünnem Wollgewebe, als man Färbungen ausführen will, legt sie einige Stunden in eine lauwarme Lösung von kohlen-saurem Ammonium (5 g auf 1 Liter), wäscht sie alsdann sorgfältig aus und siedet sie noch feucht in einem Beizbade, das für jedes Wollmuster 10 ccm einer 8,0 g Kaliumbichromat und 2,0 g englische Schwefelsäure im Liter enthaltenden Lösung zugesetzt bekommt. In dieses Beizbad werden alle Muster gleichzeitig gelegt; man erwärmt langsam über freiem Feuer oder besser in einem Glycerinbade bis zum Kochen und setzt das Kochen eine halbe Stunde lang fort. Die Muster bleiben vor Licht geschützt in dem Beizbade liegen, bis dasselbe erkaltet ist, werden hierauf gespült und ohne zu trocknen ausgefärbt.

Von jedem zu untersuchenden und ebenso von dem zum Vergleiche dienenden Farbmaterial stellt man eine helle und eine dunklere Ausfärbung her und verwendet für jedes Wollmuster (5 g) 10 ccm und 20 ccm der in der beschriebenen Weise bereiteten Lösungen. Man verdünnt die abgemessenen Farbstofflösungen mit der erforderlichen Menge Wasser in einem Porzellankochbecher, legt das angesottene Wollmuster ein, erwärmt in einem Glycerinbade langsam bis zum Kochen und unterhält das Kochen eine halbe Stunde lang. Nachdem die aus dem Farbbade genommenen

¹⁾ v. Cochenhausen, Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 198.

Muster erkaltet sind, werden dieselben gewaschen, an der Luft getrocknet und miteinander verglichen.

Wenn man den Werth eines Blauholzextractes im Vergleiche zu dem eines guten Extractes durch Zahlen ausdrücken will, so färbt man zehn Wollmuster von 5 g mit solchen Mengen der Lösung eines mustergültigen Extractes, welche in einer arithmetischen Reihe abnehmen, also in dem vorliegenden Falle:

2—4—6—8—10—12—14—16—18—20 ccm

und bestimmt unter diesen Mustern dasjenige, welches mit dem Farbenton des mit 20 ccm der zu untersuchenden Extractlösung gefärbten Musters übereinstimmt.

Um den Preis der Blauholzextracte zu vermindern, werden demselben nach Brühl¹⁾ Melasse, Dextrin, Quebrachoextract, Kastanienextract, Sumachextract, Quercitronextract, Glaubersalz und sonst noch alle erdenklichen Drogen beigemischt und zwar bei Primasorten oft nicht unter 20 Proc., bei Secunda bis zu 40 Proc., bei Tertia, besonders bei dem sogen. Façon Sanford, bis zu 70 Proc.! Mit den Tertiasorten werden namentlich Japan und China erfreut. Nach Brühl hatten Extracte, welche im Preise der amerikanischen Dey Wood und Sanford von europäischen Fabriken offerirt wurden, um 20—30 Proc. weniger Farbwerth als die amerikanischen (wie denn überhaupt die amerikanische Farbholzfabrikation entschieden rationeller und solider im Allgemeinen zu nennen ist als ihre europäische, oft noch die Extraction in offenen Batterien anwendende Concurrenz in Frankreich, Deutschland und der Schweiz).

Bei den europäischen Producten fand Brühl stets Melassenverfälschung, selten unter 15 Proc., nebenbei in verschiedenen Mengen Kastanien-, Quebracho- und Quercitronextract, öfter noch Glaubersalz. Eine derartige Verfälschung mit Melasse (oder Dextrin) kann man nach Schweisinger²⁾ durch vollkommene Ausfällung der Lösung des Extractes mit Bleiessig und Prüfen des Filtrats mit Fehling'scher Lösung oder im Polarisationsapparate leicht nachweisen, indem reines Blauholzextract (sowohl flüssiges als festes) gar keine polarisirenden oder die Fehling'sche Lösung reducirenden Substanzen besitzt.

Zum Nachweis von Kastanienextract zieht Houzeau³⁾ 1 g oder 0,1 g des vorher bei 110° getrockneten Extractes mit Aether aus und bestimmt das Gewicht der hierin löslichen Substanz. Der in Aether unlösliche Rückstand wird hierauf bis zur Erschöpfung mit absolutem Alkohol ausgezogen und das Gewicht der von diesem aufgelösten Stoffe ebenfalls

¹⁾ Chem. Z. 1890, 767.

²⁾ Ind. Bl. 1887, 337.

³⁾ Dingl. 190, 242.

bestimmt. Die Vergleichung dieser Gewichte mit denjenigen, welche die Untersuchung eines guten, unverfälschten Blauholzextractes ergab, lässt erkennen, ob eine Verfälschung stattgefunden hat; z. B. 100 Th. Extract gaben:

	In Aether lösliche Stoffe.	In Alkohol lösliche Stoffe.
Echtes Extract	87,1	14,3
Verdächtiges Extract	76,9	19,5

Da nämlich Kastanienextract in Aether fast unlöslich, dagegen bedeutend löslich in absolutem Alkohol ist, so muss man natürlich in einem verdächtigen Extract mehr in Alkohol und weniger in Aether lösliche Stoffe finden als in einem echten Extract. Zur Ergänzung kann man noch folgenden Versuch anstellen. Die in Alkohol und Aether löslichen Stoffe beider obiger Extracte müssen in gleichem Gewichte eine gleiche Fläche Kattun in gleicher Weise färben, wenn sie dieselbe Zusammensetzung haben; die Färbung muss dagegen eine verschiedene sein, wenn sie nicht dieselben Bestandtheile in denselben Mengenverhältnissen enthalten. Man wird in unserem Falle also finden, dass die Aetherextracte beim Probefärben sich gleich, die Alkoholextracte aber ganz verschieden verhalten.

Die Liste der Verfälschungen des Blauholzextractes ist hiermit noch nicht erschöpft, auch Sand, Thon, Erde, Sägespäne, ausgezogene Gerberlohe u. s. w. müssen nicht selten zur „Verbesserung“ dieses vielangewendeten Extractes herhalten.

Als aus Blauholz oder Blauholzextract gewonnene Präparate erwähnen wir hier kurz:

Das Hematine, kommt von Lyon in den Handel, hat nach E. Dollfuss¹⁾ fast die analogen Eigenschaften wie das von Erdmann²⁾ zuerst dargestellte Hämatein und wird vermuthlich durch Extraction des fermentirten Holzes mit Aether gewonnen.

Indigoersatz ist eine violettblaue, in der Färbereitechnik jetzt vielfach angewandte Flüssigkeit, welche aus Blauholzextract mit Hilfe von Kaliumbichromat und saurem schwefligsaurem Natrium hergestellt wird. Es dürfte daher nach v. Cochenhausen³⁾ aus der Bisulfitverbindung eines Oxydationsproductes des Hämatoxylin und einem Chromoxydsalz bestehen. Einige Präparate scheinen auch in der Weise dargestellt zu sein, dass der Chromfarblack, welcher durch Behandeln von Blauholzextract mit Kaliumbichromat erhalten wird, in Salzsäure oder Oxalsäure aufgelöst worden ist.

Directschwarz, Kaiserschwarz oder Nigrosaline ist nach Breinl⁴⁾ eine Mischung von Blauholzextract mit Eisenvitriol und Kupfer-

¹⁾ Dingl. 237, 464.

²⁾ J. pr. Ch. 26, 205.

³⁾ Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 206.

⁴⁾ Dingl. 263, 487.

vitriol, welches in dunkelgefärbten Broten oder als dunkelbraunes, an der Luft zusammenbackendes Pulver in den Handel kommt oder eine schwarze teigartige Masse, welche durch Fällen einer Blauholzabkochung mit einer Lösung von Eisenvitriol und Kupfervitriol erhalten wird. Die in der ersten Form in den Handel kommenden Präparate bestehen aus 2—6 Th. Blauholzextract, 2 Th. Eisenvitriol und 1 Th. Kupfervitriol. Da die von verschiedenen Fabrikanten gelieferten Waaren nach v. Cochenhausen¹⁾ nie eine gleiche Zusammensetzung haben, so erhält man bei Verwendung derselben Menge Farbstoff niemals denselben Farbenton. Dieselben fallen grünlich aus, wenn der Kupfervitriol vorwiegt, und erscheinen röthlich oder violett, wenn viel Eisenvitriol zugegen ist. Man kann daher durch Aenderung der Mengen dieser beiden Stoffe alle möglichen schwarzen Farbentöne erzeugen.

Ein unter dem Namen Directschwarz für Baumwolle in den Handel kommendes Präparat bildet eine braune, dickflüssige Masse und besteht nach v. Cochenhausen aus etwa 50 Proc. Wasser, 45 Proc. einer in Alkohol und Aether löslichen Substanz (Hämatoxylin und Hämatein) und 3,5—7 Proc. Kupfervitriol.

Allgemeines über Werthbestimmung der Farbholzextracte.

Die Benutzung von flüssigen oder festen Farbholzextracten in Färbereien und Druckereien²⁾ nimmt jährlich zu und verdrängt, Dank auch der augenblicklichen starken Verfälschung der geraspelten Hölzer, immer mehr die an Ort und Stelle bereiteten Farbholzabkochungen. Trotz der zu bezahlenden Kosten der Extractfabrikation spart man bei Benutzung von Farbholzextracten, die immer billiger werden, dennoch beträchtlich an Frachtkosten. Für den Drucker, welcher stets mit concentrirten Brühen zu arbeiten hat, ist es vortheilhafter, Extracte anzuwenden, welche durch Auflösen leicht in concentrirte Brühen umzuwandeln sind. Ebenso ist es für den Färber in manchen Fällen fast geboten, Extracte anzuwenden, wo nämlich die Farbflotten eine Concentration erfordern, welche beim gewöhnlichen Auskochen nur mit Materialverschwendung zu erzielen ist. Umgekehrt giebt es auch Fälle, wo man die Hölzer nicht durch Extracte ersetzen kann. So geben beim Färben der Wolle die Holzabkochungen im Allgemeinen reinere und bessere Farben, als die Auflösungen von Extracten. Auch geben Farbholzabkochungen, besonders von Blauholz, lufttehere Farben als Extracte. Für manche Zwecke, z. B. für Aufsatzblau auf Baumwolle (als Nachahmung von Küpenblau) kann eine frisch bereitete Blauholzabkochung durch Extract nicht ersetzt werden. Im Allgemeinen

¹⁾ l. c. S. 207.

²⁾ Vergl. v. Cochenhausen l. c. S. 183.

aber ist in der Baumwollfärberei bei Blauholz, Gelbholz und Quercitron die Anwendung des Extractes vortheilhafter als die der Späne.

Schädlich wirken oft beim Färbeprocesses Harztheilchen, welche in die Extracte vom ausgekochten Holze — zum Unterschiede der gewöhnlichen Farbholzabkochungen — übergehen und auf den gefärbten Stoffen kleine dunkle Punkte verursachen¹⁾.

Schreiner²⁾ stellt für die Beurtheilung des Werthes eines Farbholzextractes, speciell des Blauholzextractes, um den es sich in den meisten Fällen handeln wird, folgende Prüfungspunkte auf: 1. Gehalt an Farbstoffen, 2. Zusatz von fremden, Farb- und Gerbstoffen, 3. Zusatz von Beschwerungsmitteln, 4. Fermentation und Reaction (über letzteren Punkt ist bereits auf S. 175 berichtet worden).

Bei der grossen Aehnlichkeit des Verhaltens der Farbstoffe der Farbholzer (speciell von Hämatoxilin und Hämatein) mit Gerbstoffen, übertrug Schreiner die von Weiss veröffentlichte sog. „Wiener gewichtsanalytische Gerbstoffbestimmungs-Methode“ (siehe Abschnitt „Gerbstoffe“ von Cuncle) auf die Bestimmung der Farbholzextracte. 50 g gemahlenes Farbholz werden in einem besonders construirten, sehr praktischen Extractions-Apparate vollständig ausgelaugt, die Lösung auf 1 l verdünnt, filtrirt und ein Theil derselben durch Hautpulver in einen besonderen Filtrirapparat³⁾ mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln laufen gelassen. Das Hautpulver muss zu diesem Zwecke von ganz reiner Qualität und wolliger Form sein. Das Filtrat ist bei regelrechtem Verlaufe der Operation absolut farblos und bleibt es auch nach Zusatz von Ammoniak, da es nur noch diejenigen Substanzen enthält, welche weder färbende, noch gerbende Eigenschaften besitzen. Alsdann werden von diesem Filtrate und ebenso von der Originallösung je 100 ccm auf dem Wasserbade eingedampft und im Luftbade bei 100° bis zum constanten Gewichte getrocknet. Die Gewichts-differenz zwischen beiden entspricht dem Gehalt an Farbstoffen.

Bei Extracten stellt man eine Lösung dar, welche ca. 10 g Trockensubstanz in 1 l enthält. Nachdem man bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Marke aufgefüllt, erwärmt man im Wasserbade auf 50° C., filtrirt, wenn nöthig unter Zusatz von Kaolin, und verfährt mit dieser klaren Lösung wie oben. Ferner trocknet man 1—2 g Extract in einem Platingefässe bei 100° C. zur Wasserbestimmung und verascht nachher zur Ermittlung der mineralischen Bestandtheile.

Aus der Differenz zwischen Trockensubstanz und der Summe der Farbstoffe und Nichtfarbstoffe, also des Löslichen, berechnet sich der Ge-

¹⁾ v. Cochenhausen l. c. S. 186.

²⁾ Chem. Z. 1890, 961.

³⁾ Z. angew. Ch. 1888, 717.

halt an unlöslichen Substanzen. Der Gehalt an mineralischen Substanzen wird von dem Gehalt an Nichtfarbstoffen in Abzug gebracht. (Der Fall, dass sich im „Unlöslichen“ mineralische Bestandtheile als mechanische Verunreinigung finden, ist äusserst selten und dann in die Augen fallend!)

Schreiner theilt folgende Analysenbeispiele mit:

	Frisches Blauholz.			IV.	
	I. Proc.	II. Proc.	III. Proc.	Frisch. Proc.	Fermentirt. Proc.
Farbstoffe	12,06	10,56	8,16	9,70	9,26
Nichtfarbstoffe	2,22	1,72	1,04	2,05	1,10
Wasser	10,86	12,80	10,80	10,02	16,00
	Extracte: flüssig, 30° Bé.			Fest.	
	I. Proc.	II. Proc.	III. Proc.	IV. Proc.	V. Proc.
Farbstoffe	52,52	41,39	33,52	79,77	54,36
Nichtfarbstoffe	6,06	11,91	14,39	9,08	18,14
Unlösliches bei 50° C.	0,45	2,87	6,99	1,05	9,20
Asche	0,14	1,81	3,47	0,22	6,04
Wasser	40,83	42,02	41,63	9,88	12,26

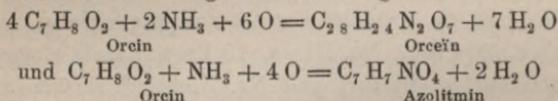
Die angeführten Extract-Analysen sind aus extremen Fällen zusammengestellt: No. I ist ein normaler Extract aus gutem Holze, ebenso No. IV. No. II enthält ca. 20 Proc., No. III ca. 10 Proc. Zusatz eines starken kalkhaltigen Extractivstoffes (Syrup), und No. V enthält Zusätze von Extractivstoffen und Salzen (Natriumsulfat).

Ein Blick auf die angeführten Beispiele der Farbhölzer genügt zur Erkenntniss der Bedeutung der Analyse beim Einkaufe des Farholzes, zumal wenn man weiss, dass No. I—III Hölzer gleicher Marke sind! Leider ist der Extractfabrikant nur zu selten in der Lage, sich im Voraus ein richtiges Durchschnittsmuster des Holzes verschaffen zu können. Auch der Gehalt an Nichtfarbstoffen ist, speciell für die Wollfärberei, von wesentlicher Bedeutung, da mit dem Wachsen derselben eine leichtere und gründlichere Fermentation in directem Zusammenhange steht. Diese Substanzen sind es, welche unter theilweiser Bildung flüchtiger Producte den Fermentationsprocess bedingen und durch ihre Thätigkeit den Blauholzfarbstoff an die Oberfläche der Holztheilchen bringen, wo er Gelegenheit findet, sich mit Sauerstoff zu verbinden.

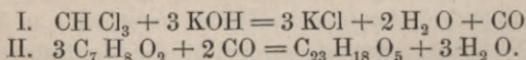
Bei dieser neuen Methode von Schreiner bleibt nur ein Uebelstand, dass man nämlich nicht Farbstoffe und etwa vorhandene Gerbstoffe getrennt nebeneinander bestimmen kann. Doch verliert dieser Nachtheil wesentlich an Bedeutung durch den Umstand, dass man da, wo solche gerbstoffhaltigen Farbstoffextracte überhaupt Anwendung finden können, nämlich in der Baumwollschwarzfärberei, den Farbstoff kaum als minderwerthig betrachten darf, vorausgesetzt, dass der Preis des Productes damit in Einklang steht.

3. Orseillepräparate. Rohmaterial sind verschiedene, unter dem gemeinschaftlichen Namen „Kraut-Orseille“ bekannte Flechtenarten, vor-

zugsweise *Lecanora* und *Rocella tinctoria*, deren beste Sorten von Angola, Ceylon, Madagascar, Mozambique und Sansibar kommen. Die mit mineralischen Stoffen stark verunreinigte „Erd-Orseille“ dient hauptsächlich zur Herstellung von Lackmus. Der wichtigste Bestandtheil dieser Flechten, das farbstoffbildende Orcin, welches ein erst während der chemischen Behandlung der Flechten aus den Flechtensäuren entstehendes Zersetzungsproduct derselben ist, verwandelt sich unter der Einwirkung von Ammoniak (faulem Harn u. dgl.) und Luft in Orcein, einen prächtig rothen, krystallinischen Farbstoff, der wahrscheinlich zu den Azinen zu zählen ist und die Formel $C_{28}H_{24}N_2O_7$ hat. Ausserdem entstehen noch nach Zulkowski und Peters¹⁾ ein gelber, krystallinischer und ein amorpher, lackmusartiger, vielleicht mit Lackmus identischer Farbstoff²⁾. Die Lösungen des reinen Orceins in Weingeist, Essigsäure und Aceton zeigen prächtige Carminfarbe und werden durch Zusatz von Ammoniak und fixen Alkalien prachtvoll blauviolett. Reines Orcein hat die 150- bis 200fache Färbekraft des Orseilleextractes. Die Bildungsweise des Orceins und des Lackmusfarbstoffes aus Orcin veranschaulichen folgende Gleichungen:



Das Orcin färbt sich mit Chlorkalklösung tief violett und in alkalischer Lösung, mit etwas Chloroform erwärmt, giebt es eine purpurrothe, nach dem Verdünnen mit Wasser stark grünlichgelb fluorescirende Flüssigkeit (Natriumsalz des Homofluoresceins³⁾). Es gehen dabei folgende Reactionen vor sich:



Diese empfindliche Reaction benutzt man zur Erkennung von orcinhaltenden (also für die Orseille- oder Lackmusfabrikation geeigneten) Flechten, indem man ein Stückchen der Flechte kurze Zeit mit verdünnter Kalilauge kocht, die klare Flüssigkeit abgiesst und sie nach Zusatz von einem Tropfen Chloroform zehn Minuten im Wasserbade erwärmt, worauf man mit Wasser verdünnt. Enthielt die Flechte Orcin oder orcingebende Stoffe, so ist die grünlichgelbe Fluorescenz deutlich wahrzunehmen⁴⁾.

1) Monatsh. Ch. 1890, 227.

2) Setzt man die gemahlene Flechte nicht nur mit Ammoniak, sondern auch noch mit Potasche vermisch der Luft aus, so entsteht ein sauerstoffreicherer Farbstoff (siehe obige Gleichung) als das Orcein, mit schwach saurem Charakter (das Azolitmin) und das bei Gegenwart des Alkalis entstandene Zersetzungsproduct der Flechten ist dann nicht mehr violett, sondern blau.

3) Schwarz, Ber. 13, 543.

4) v. Cochenhausen, Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 230.

Die farbstoffgebenden Flechtensäuren sind meistens an der Oberfläche der Flechten abgelagert und können durch mechanische Mittel (schwaches Reiben mit Wasser auf Kornsieben) davon abgelöst werden, was für die Darstellung von Orseilleextract beachtenswerth ist.

Den Gehalt der Flechten an farbstoffgebenden Flechtensäuren, welcher etwa zwischen 2 und 12 Proc. variirt, bestimmt man nach Stenhouse¹⁾, indem man die Flechte (100 g) mit Kalkmilch rasch²⁾ auszieht, mit Essigsäure den filtrirten Auszug fällt, den Niederschlag auf einem gewogenen Filter sammelt, ihn bei gewöhnlicher Temperatur trocknet und wägt. Da diese Methode zwar gut, aber langwierig ist, verfährt man rascher wie folgt:

100 g in sehr kleine Stückchen zerschnittene Flechten werden durch zweimalige Maceration mit einer verdünnten Lösung von Aetznatron erschöpft und dem Filtrate aus einer Bürette eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron von bekanntem Gehalte zugesetzt. In dem Augenblicke, wo letztere Lösung in den alkalischen Flechtenauszug einfließt, tritt eine blutrothe Färbung ein, welche 1 oder 2 Minuten später verschwindet, worauf die Flüssigkeit eine tiefgelbe Farbe zeigt. Hierauf setzt man von Neuem Bleichflüssigkeit hinzu und wiederholt dies unter sorgfältigem Umrühren so lange, als ein weiterer Zusatz noch eine rothe Färbung hervorbringt (also noch unoxydirte Farbstoff gebende Substanz anzeigt).

Die Orseillepräparate (s. u.) oder Orceinfarbstoffe finden noch vielfache Anwendung zum Violettfärben (ohne Beize) von Wolle und Seide (niemals von vegetabilischen Fasern) und zu Braun und Modifarben auf Wolle (weniger auf Seide). Verschiedene Theerfarbstoffe, wie das Aechtroth der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen, haben die Orseillepräparate theilweise verdrängt.

Man unterscheidet im Handel: Orseille in Teig, Orseilleextract, französischer Purpur und Persio als Hauptorseillepräparate.

Am einfachsten ist die Bereitung von Orseille in Teig, auch kurzweg Orseille genannt, zu welchem Zwecke die zerkleinerten Flechten mit einer Lösung von Ammoniak einige Wochen bei Luftzutritt unter Umrühren behandelt werden. Bei kurzer Dauer des Processes erhält man eine mehr rothe, im anderen Falle eine mehr violette Orseille. Man unterscheidet „Kraut-Orseille“ und die geringere „Erd-Orseille“.

Orseilleextract. Orseille in Teig enthält gemäss seiner Bereitungsweise holzige Flechtentheile, unzersetzte Flechtensäure und Mineralbestand-

¹⁾ J. pr. Ch. 45, 180; Ann. 68, 55; Pharm. Centralbl. 1848, 316.

²⁾ Nimmt die Behandlung mit Kalkmilch längere Zeit (über eine viertel bis halbe Stunde) in Anspruch, so geht ein Theil der Flechtensäuren in Orcin über und entgeht so der Fällung mit Essigsäure.

theile neben dem Orcein als für gewisse Anwendungen in der Färberei unbequeme Verunreinigungen. Deshalb bringt man die Flechtensäuren durch Behandeln mit Kalkmilch¹⁾ in Lösung und setzt die klare Lösung entweder direct mit Ammoniak der Luft aus oder man fällt aus ihr zuerst die Flechtensäuren mit Salzsäure oder Schwefelsäure, welche in diesem gereinigten Zustande alsdann in Ammoniak gelöst der Luft ausgesetzt werden. Je nach dieser verschiedenen Behandlung und den hiermit wechselnden Concentrations- und Reinheitsgraden heissen die gewonnenen Extracte Orseilleextract einfach, doppelt, concentrirt oder Orseillecarmin.

Französischer Purpur (Orseilleviolett) wird nach Spence und Guinon²⁾ auf folgende Weise erhalten. Man zieht zunächst die Flechtensäure wie gewöhnlich mit Kalkmilch aus, fällt sie mit einer Säure, löst in Ammoniak und setzt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aus, wobei man aber nicht bis zur violetten, sondern nur bis zur kirschrothen Färbung stehen lässt. Alsdann erhitzt man einige Zeit zum Sieden und stellt die Flüssigkeit in 5—6 cm hohen Schichten in grossen flachen Schalen bei 70—75° so lange hin, bis sie purpurviolett geworden ist. Aus dieser Lösung fällt man den festen Farbstoff durch Schwefelsäure oder Chlorcalciumlösung. Im letzteren Falle bildet sich ein in Wasser unlöslicher Kalklack, der, wenn er zum Färben verwendet werden soll, in Wasser vertheilt durch kohlensaures Ammoniak oder durch Zersetzen mit Oxalsäure oder Schwefelsäure und darauf folgenden Zusatz von Ammoniak löslich gemacht wird.

Persio (rother Indigo, Cudbear) ist wie der französische Purpur eine trockene Masse, welche durch Eintrocknen von Orseilleextract oder von Kraut- und Erdorseille erhalten wird. Im Handel kommt Persio O, I, II, extra, fein, violett, rothviolett, blauviolett, roth vor³⁾. Ein sehr farbstoffreiches Product wird Orchelline genannt.

Orseillecarmin und Orseillepurpur enthalten die Orseillefarbstoffe im Zustande grosser Reinheit.

Wie oben schon erwähnt, findet sich eine blauviolette und rothe Orseille im Handel, deren verschiedene Farbentöne von der Dauer der Einwirkung von Ammoniak und Luft bedingt werden.

Versetzt man erstere mit einer kleinen Menge von Ferridcyanalium, so erhält sie alle Eigenschaften der rothen Orseille. Die unter dem Namen „französischer Purpur“ bekannte purpurviolette Orseillefarbe unterscheidet sich von Orseille dadurch, dass letztere durch Salz- oder Schwefelsäure roth gefärbt wird, während der violette Farbeton des französischen

¹⁾ Jahresber. d. chem. Techn. 1859, 490.

²⁾ Ibidem 1859, 492.

³⁾ v. Cochenhausen, Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 233.

Purpurs selbst durch ziemlich starke Salz- oder Schwefelsäure nur wenig in's Röthliche gezogen wird. Wird dagegen französischer Purpur in mässig starker Natronlauge gelöst und diese prachtvoll violette Lösung mit Salzsäure übersättigt, so wird sie roth.

Französischer Purpur und Anilinviolett unterscheiden sich dadurch, dass der erstere durch ziemlich starke Salzsäure nur etwas mehr in's Rothe gezogen, nach vorheriger Behandlung mit Natronlauge aber entschieden roth wird, während das Anilinviolett sich mit Salzsäure um so reiner blau färbt, je stärker die Säure ist¹⁾.

Die Güte der Orseillepräparate kann man einzig und allein durch Probefärben ermitteln. Man löst 1 g Orseillepräparat in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser, bringt in das Bad ein gewogenes oder gemessenes Wollstück und erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden. Die gewaschene und getrocknete Probe wird mit einer aus einer guten Orseillesorte erhaltenen verglichen.

Exacter ist die von v. Cochenhausen²⁾ angegebene Methode. Man löst 5 g der zu untersuchenden Orseille oder des Orseillepräparates in 1 Liter Wasser und verwendet 50 ccm dieser Lösung zum Färben von je 1 g Wolle. Dem Farbbade setzt man 10 Proc. (vom Gewichte der Wolle) Alaun oder 10 Proc. Alaun und 2 Proc. Weinstein zu. Man kann den Werth einer Orseille im Vergleich zu einem mustergültigen Präparate in Zahlen ausgedrückt annähernd ermitteln, wenn man das gefärbte Muster mit einer Scala von Mustern von 1 g vergleicht, welche mit

5—10—15—20—25—30—35—40—45—50 ccm

der Lösung von 5 g des mustergültigen Präparates in 1 Liter Wasser unter denselben Bedingungen gefärbt worden sind.

Zum Nachweis einer Verfälschung des Orseilleextractes mit Blauholz- oder Rothholzextract werden nach Leeshing³⁾ 50 Tropfen Extract mit ca. 100 ccm Wasser verdünnt; die Flüssigkeit wird mit Essigsäure schwach angesäuert, hierauf 50 Tropfen Zinnchlorürlösung (1:2) hinzugesetzt und zum Sieden erhitzt. War die Orseillelösung rein, so findet sogleich fast vollständige Entfärbung statt, während man bei Zusatz von Blauholzextract eine blaugraue⁴⁾, von Rothholzextract eine rothe Lösung erhält.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Fuchsin in Orseille und Persio hat Rawson⁵⁾ eine sehr empfindliche Methode bekannt ge-

¹⁾ Mierzinski, „Die Erd-, Mineral- u. Lackfarben“, 1881, 354.

²⁾ L. c. 234.

³⁾ Dingl. 137, 142.

⁴⁾ Die blaugraue bis graue Färbung tritt bei Gegenwart von mindestens 3—4 Proc. Blauholzextract ein.

⁵⁾ Chem. N. 1888, 165.

geben, welche gestattet, noch 1 Th. Magenta in 100 000 Th. Persio nachzuweisen. 1—2 g Persio (oder eine entsprechende Menge Orseilleflüssigkeit) werden mit 50 ccm Alkohol gekocht, mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit 15—20 ccm einer starken Lösung von basischem Bleiacetat (spec. Gewicht 1,25) und dann nach vorhergehendem Umrühren mit einer gleichen Menge von starkem Ammoniak versetzt. Man filtrirt und wäscht den Niederschlag, falls man das Fuchsin zugleich auch quantitativ bestimmen will, mit einer Mischung von 1 Th. Ammoniak, 5 Th. Alkohol und 10 Th. Wasser aus. Bei reinem Persio ist das Filtrat farblos, bei Gegenwart von Fuchsin farblos oder rosa je nach der Menge des zugesetzten Ammoniaks. Nun säuert man mit Essigsäure an, welche bei Gegenwart von Fuchsin die Flüssigkeit roth färbt.

Rawson benutzt ferner folgendes colorimetrische Verfahren zur annähernden quantitativen Bestimmung des nachgewiesenen Fuchsin. Man bereitet sich eine mit Essigsäure versetzte reine Fuchsinlösung, die im Liter 0,01 g Fuchsin enthält. Die zu prüfende Lösung wird auf 250 ccm verdünnt und ein aliquoter Theil davon nach dem Verdünnen auf 100 ccm nesslerisirt. Von der typischen Fuchsinlösung lässt man aus einer Bürette so viel in eine zweite Nessler'sche Röhre fließen, bis die Intensität der Färbung in beiden Röhren gleich ist.

Ein ähnliches, aber weniger empfindliches Verfahren zum Nachweis von Fuchsin hat Schweissinger¹⁾ angegeben. Es beruht darauf, dass Orseillefarbstoff durch Bleiessig in neutraler oder schwach alkalischer Lösung nach $\frac{1}{2}$ Stunde vollständig gefällt ist, während das Fuchsin gelöst bleibt und im Filtrate sich zu erkennen giebt. Man zieht etwa 0,25 g Orseille mit Spiritus aus, verdunstet im Wasserbade, löst den Rückstand in 50 ccm Wasser, fällt mit 10 ccm Bleiessig und filtrirt nach $\frac{1}{2}$ Stunde.

Kertész²⁾ weist Fuchsin oder Säurefuchsin in Orseilleextract nach, indem er eine geringe Menge des Extractes mit ziemlich viel Wasser aufkocht und filtrirt und zwar so lange, bis die Lösung ganz klar ist. Von dieser Lösung wird ein Theil in einem Reagensglas gut mit Benzaldehyd (Bittermandelöl) gemischt und hierauf Zinnsalz und Salzsäure hinzugefügt. Nach tüchtigem Umschütteln und einigen Minuten Stehen scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere im Falle der Anwesenheit von Fuchsin fuchsinroth gefärbt erscheint, sonst aber farblos ist. Es lassen sich auf diese Weise noch 1 Th. Fuchsin S in 1000 Th. Orseilleextract nachweisen.

Das Verfahren von Liebmann und Studer³⁾ lässt zugleich auch ermitteln, ob die Verfälschung mit Fuchsin oder Fuchsin S (vgl. S. 89)

¹⁾ Pharm. Centr. 1887, 95.

²⁾ Dingl. 256, 281.

³⁾ Jahresber. d. chem. Techn. 1886, 456.

bewirkt wurde. Man sättigt die erkaltete Lösung von 1 Th. Cudbear (Persio) in 100 Th. Wasser mit schwefliger Säure. Hierdurch werden die Orseillefarbstoffe grösstentheils gefällt, während die Fuchsine gelöst bleiben und auf Zusatz von Aceton eine starke Violettfärbung der Flüssigkeit verursachen. Wird nun bei gelungenem Nachweis von Fuchsinfarbstoff in der mit schwefliger Säure gesättigten und filtrirten Lösung Baumwolle, welche mit Gerbsäure und Brechweinstein gebeizt worden ist, gefärbt, so wird nur Fuchsin (nicht auch Fuchsin S) auf der Faser befestigt.

Brein¹⁾ hat die Zuverlässigkeit des eben genannten Prüfungsverfahrens bestätigt und eine ausführliche Tabelle der Reactionen von Orseille und der als Verfälschungsmittel derselben dienenden Theerfarbstoffe, mit salzsaurer Zinnchlorürlösung, Bleiessig (30° Bé.), Kochsalz, Natronlauge, concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure mitgetheilt²⁾.

II. Gelbe Farben.

A. Mineralfarben.

1. Chromfarben. Die Chromsäure giebt drei Verbindungen mit dem Blei: das Chromgelb (neutrales Bleichromat), das Chromroth oder den Chromzinner [basisches Bleichromat, $\text{Pb Cr O}_4 + \text{Pb (O H)}_2$] und das Chromorange (ein Gemenge von neutralem und basischem Chromat).

Bei der Herstellung des Chromgelbes ist die Neigung der Bleioxydsalze, basische Verbindungen einzugehen, ein Uebelstand. Der anfangs hellkanariengelbe Niederschlag zeigt grosse Neigung, theilweise sich in Chromroth zu verwandeln, d. h. einen Stich in's Orange zu bekommen. Man muss deshalb den Niederschlag im Dunkeln stehen lassen. Stellt man Chromgelb durch Fällen von Kaliumchromat mit essigsauerm Bleioxyd her, so neigt die Farbe unter allen Umständen zu dieser unliebsamen Veränderung hin. Dagegen tritt sie nicht ein, wenn man salpetersaures Bleioxyd anwendet und diese Salzlösung in die Chromatlösung unter Belassung eines kleinen noch unzersetzen Theiles der letzteren eingiesst.

Das Chromroth (Chromzinner), welches jetzt vielfach als Anstrichfarbe angewendet wird, entsteht durch Fällen von essigsauerm Blei mit einer Lösung von Kaliumchromat, zu welchem Aetznatron gefügt wurde. Man kennt zahlreiche Sorten Chromrothe vom dunkelsten Zinnerroth bis zur matten Mennigfarbe, deren Färbung indessen lediglich durch die Grösse der Krystalle bedingt wurde.

¹⁾ Mitth. techn. Gew. 1887, 37; Z. angew. Ch. 1888, 175.

²⁾ Siehe 3. Band der „Untersuchungs-Methoden“ unter Special-Tabellen.

Durch geeignete Begünstigung der Krystallbildung stellt man die unter den Namen „Chromgranat“ und „Chromcarmin“ im Handel vorkommenden prächtigen Chromrothsorten dar.

Das Chromorange erhält man durch Kochen von Chromgelb mit Kalkmilch oder durch Behandeln von Chromgelb mit einer zur Ueberführung in Chromroth nicht hinreichenden Menge Aetznatron.

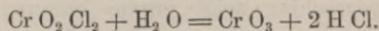
a) Prüfung des chromsauren Kali. Dieselbe erstreckt sich auf den Nachweis von Kalium- und Aluminiumsulfat, Kaliumnitrat und Chlorkalium.

α) *Kaliumsulfat*. Man kocht die Chromatlösung mit überschüssiger Salzsäure unter Zusatz von Alkohol und versetzt die grüne Flüssigkeit mit Chlorbarium.

β) *Aluminiumsulfat*. Etwa 10—15 g Chromat werden in Wasser gelöst und unter Zusatz von Salzsäure und Alkohol gekocht, bis gleichmässig grüne Färbung eingetreten ist. Alsdann übersättigt man mit Aetznatron im Ueberschuss, kocht und weist im Filtrate die Thonerde wie gewöhnlich nach.

γ) *Kaliumnitrat*. 10—20 g gepulvertes chromsaures Kali werden in einer Retorte mit gleichviel englischer Schwefelsäure und Wasser erwärmt und die in einer gekühlten Vorlage condensirte Flüssigkeit auf Salpetersäure (Entfärbung eines Tropfens verdünnter Indigolösung beim Erwärmen) geprüft.

δ) *Chlorkalium* erkennt man gleichzeitig bei der vorhergehenden Prüfung an den gelbrothen Dämpfen von Chromoxychlorid, welche sich zu einer orangegelben Flüssigkeit in der Vorlage unter Bildung von Chromsäure und Salzsäure condensiren.



Die gebildete Salzsäure kann man überdies noch in der Vorlage nachweisen.

b) Untersuchung des Chromgelb. Die (selten nöthige) vollständige Analyse wird in bekannter Weise vorgenommen, indem man die mit Salzsäure und Alkohol reducirte Lösung des Salzes nach dem Erkalten mit starkem Alkohol versetzt und das ausgeschiedene Bleichlorid auf einem bei 120° getrockneten Filter sammelt, mit Alkohol auswäscht und nach dem Trocknen bei 120° wägt. Im Filtrate wird das Chromoxyd mit Ammoniak unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses des Fällungsmittels ausgeschieden. Meistens indessen wird die maassanalytische Bestimmung der Chromsäure nach der Bunsen'schen Chlormethode (Auffangen des mit Salzsäure entwickelten Chlors in Jodkalium und Titiren des ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfat) genügen.

Von den Verfälschungen des Chromgelb sind namentlich zu nennen: Thon, Schwerspath, Bleisulfat, Gyps und Kreide. Man weist die-

selben qualitativ nach Wittstein¹⁾ wie folgt nach. Man übergiesst in einem Glaskölbchen 1 g der Probe mit 7 g reiner Salzsäure von 1,12 spec. Gewichte. Ein dadurch entstehendes Brausen zeigt Kreide an. Man erwärmt hierauf solange, bis der etwa verbliebene Satz völlig weiss erscheint und nicht wieder verschwindet. Nun setzt man 1 g Weingeist von 90 Proc. hinzu, fährt mit dem Erhitzen fort, bis die Farbe der Lösung rein grün geworden ist, fügt dann noch 100 ccm Wasser hinzu, filtrirt und wäscht den Niederschlag so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit weder auf freie Säure noch auf Sulfate mehr eine Reaction giebt. Der Filterinhalt kann aus Schwerspath und Thon bestehen, die in bekannter Weise getrennt werden. Das Filtrat prüft man mit Chlorbarium. Bei erfolgter Reaction auf Sulfate (Bleisulfat oder Gyps) giebt man zu dem Filtrat 1 g schwefelsaures Natron, rührt bis zum Verschwinden desselben um und lässt absitzen. Ein Niederschlag zeigt Bleisulfat an. Letzteres wird event. abfiltrirt, aus dem Filtrat das Chrom mit Ammoniak gefällt und im zweiten Filtrate auf Kalk (Gyps) geprüft.

Eine Verfälschung mit Bleisulfat findet man nach Löwe²⁾ auch leicht, indem man das fein gepulverte Chromgelb (oder Chromroth) mit einer mässig starken kalten Auflösung von Natriumthiosulfat schüttelt, wodurch sich das Bleisulfat leicht löst. Im Filtrate erkennt man das Blei durch neutrales chromsaures Kali und bestimmt es quantitativ, indem man es aus dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff ausfällt und das gereinigte Schwefelblei in bekannter Weise in Bleisulfat überführt.

c) Chromorange (und Chromroth). Hier handelt es sich — abgesehen von den mit dem Chromgelb gemeinsamen Prüfungen — noch um die Bestimmung des basischen Bleioxydes. Eine feingepulverte Probe wird mit Essigsäure behandelt, wodurch nur das basische Bleioxyd gelöst wird. Das zurückbleibende neutrale Bleichromat wird nach dem Trocknen gewogen und die Menge des basischen Bleioxydes aus der Differenz gefunden.

2. Kasseler Gelb. Basisches Chlorblei, von wechselnder Zusammensetzung, häufig der Formel $Pb Cl_2 + 7 Pb O$ entsprechend. 10 Th. Mennige und 1 Th. Salmiak werden bis zum Schmelzen erhitzt, wobei sich auf dem Boden des Tiegels metallisches Blei abscheidet, während darüber sich das gelbe Bleioxyd-Chlorblei befindet. Für die Emailmalerei bereitet man sich ein thonerdehaltiges Kasseler Gelb, indem man gleiche Theile Bleiweiss, Salmiak und Alaun in einem Schmelztiegel erhitzt. Das Kasseler Gelb ist sehr durch das Chromgelb verdrängt.

¹⁾ Dingl. **210**, 280.

²⁾ Polyt. Notizbl. **1873**, 369.

Das (häufig wechselnde) Verhältniss des Chlorbleis zum Oxyd bestimmt man, indem man die Farbe unter Vermeidung von Chlorentwicklung in verdünnter Salpetersäure und sehr viel warmem Wasser löst, mit Silberlösung fällt und aus dem Chlorsilber das vorhandene Chlorblei berechnet.

B. Organische Farben.

1. **Quercitron.** Die von der Oberhaut befreite, gemahlene Rinde der in Amerika heimischen, aber auch in Frankreich und Süddeutschland angepflanzten Färbereiche, welche in Form eines gelblichen oder rehfarbenen Pulvers im Handel vorkommt. Je feiner und je gelber das Pulver, desto geschätzter ist es. Der hellgelbe Farbstoff der Rinde, das Quercitrin, spaltet sich mit verdünnten Säuren in Isodulcit und Quercetin.

Die rothbräunliche Abkochung der Rinde ist nicht haltbar, darf also nur für den unmittelbaren Gebrauch hergestellt werden. Im Handel findet sich ein 10—20° B. starker Quercitronextract, der feste Eindampfungsrückstand dieses Extractes, sowie die Producte Flavin und Quercetin. Im Flavin ist nach Ganswindt ein saures, im Quercetin ein basisches Farbstoffprincip anzunehmen. Zur Darstellung des bisher allein in Nordamerika fabricirten Flavins zieht man nach Soxhlet¹⁾ 1000 kg Rinde mit $2\frac{1}{2}$ cbm Wasser, das zum besseren Lösen des Quercitrins 5—7 Proc. Krystalsoda oder der entsprechendenden Menge Borax oder Ammoniak vom Gewichte der Rinde erhält, in geschlossenen Batterien aus, oder man verdünnt Quercitronextract entsprechend mit Wasser und behandelt ihn dann kochend mit alkalischen Körpern und erhitzt (welche Operation von wesentlichster Bedeutung für die Qualität des Productes ist) mit einem verdünnten Gemisch von 2 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Salzsäure, welches zweckmässig bestimmte Antheile von metallischem Zinn in Lösung erhält, 1 Stunde zum Kochen. Man nimmt an, dass hierbei eine ziemlich glatte Spaltung des Quercitrins in Quercetin und Isodulcit stattfindet. Nach beendetem Kochen wird durch Filterpressen gedrückt und das Pressproduct getrocknet. Die Ausbeute beträgt nur 4—10 Proc. Flavin in sehr wechselnden Qualitäten. Gutes Flavin hat das etwa 12—18fache Färbvermögen von Quercitronrinde und Quercitronextract, giebt dabei viel reinere Nüancen und enthält auch keinen Gerbstoff.

Auf gerade umgekehrtem Wege wird das „Quercetin industrielle“ hergestellt, nämlich durch Extrahiren der Rinde, resp. Versetzen des verdünnten Extractes mit dem Gemisch von Schwefel- und Salzsäure und Fällen des Filtrates mit Alkalien. Ein noch stärker als Flavin und anders

¹⁾ Chem. Z. 1890, 1345.

färbendes Product erhält man durch Behandeln desselben mit concentrirter Salpetersäure (von 36° Bé.).

Neben der Pikrinsäure ist Quercitron einer der am häufigsten verwendeten gelben Farbstoffe, nicht nur weil es eine schöne Farbe liefert, sondern namentlich auch, weil sein Färbevermögen sehr stark (3mal so stark wie das des Gelbholzes und 8mal so stark wie das des Waus) ist.

Es findet Verwendung zum Schwarzfärben von Baumwolle und Seide mit Blauholz, auch zum Gelbfärben der (mit Thonerde oder Zinnoxid gebeizten) Baumwolle. Für gelbe, Misch- und schwarze Farben auf Wolle wird fast ausschliesslich Flavin (nicht Quercitron) verwendet, obwohl auch hier vielfach Naphtolgelb S als Ersatz des Flavins dient.

Gute Quercitronrinde ist blassgelb. Neben dieser äusseren, schon einen gewissen Anhalt gewährenden Prüfung ermittelt man von Rinde oder Extract den Gehalt an Wasser und an Asche (Verfälschung mit Thon oder Sand). Der Extract wird mit Dextrin und Leim, das Flavin oft mit bis zu 25 Proc. calcinirtem Glaubersalz oder mit Kochsalz verfälscht und fühlt sich im letzteren Falle stets feucht an. Gutes Flavin darf sich nach Soxhlet (l. c.) nicht vollständig in kochendem Wasser lösen, die Lösung soll trübe und blass sein; bei Zusatz von schwefelsaurer Thonerde darf kein Präcipitat entstehen, die Farbe der Flüssigkeit muss sich aber sofort in ein lebhaftes Gelb verwandeln. Die wässrige Lösung des Flavins, in offenen Gefässen aufbewahrt, verliert binnen wenigen Tagen das ganze Färbevermögen.

Der Farbstoffgehalt der Rinde oder des Extractes, sowie eine Verfälschung des letzteren mit Dextrin, Leim etc. oder der ersteren mit Gelbholz wird durch Probefärben¹⁾ ermittelt. Man siedet Wolle mit 1,5 Proc. Zinnsalz und 3 Proc. Oxalsäure an, wäscht und färbt je 1 g Wolle mit 20 ccm einer Lösung von 10 g Quercitronextract oder der entsprechenden Menge Quercitronrinde in 1000 ccm Wasser. Um den Farbstoffgehalt im Vergleich mit reinem Flavin oder einem guten Extracte oder einer guten Rinde annähernd mit Zahlen auszudrücken, färbt man Proben Wollengarn von 1 g mit 1, 2, 3 ccm . . . 8, 9, 10 ccm . . . 18, 19, 20 ccm der in gleicher Weise dargestellten Lösungen der Vergleichsmaterialien.

2. Gelbholz. Das glänzend gelbe, sehr harte, gewöhnlich in Scheiten im Handel vorkommende Stammholz des Färbermaulbeerbaumes (*morus tinctoria*), welcher in Westindien, Brasilien, Mexico wächst. Die beste Sorte ist das Cuba-Gelbholz, eine sehr häufig im Handel vorkommende das Tampico-Gelbholz, ausserdem kennt man Brasilien-, Portorico- und Jamaica-Gelbholz. Das Gelbholz soll ein lebhaft citronengelbes, häufig von rothen Adern durchzogenes Gefüge haben. Es wird entweder ge-

¹⁾ v. Cochenhausen in Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 259.

mahlen oder in Form von Spänen oder von Extract (Cubaextract) angewendet. Enthält die Kalkverbindung des an und für sich farblosen Morins und Moringersäure (Maclurin). Wegen des Gehaltes an letzterer wird es auch zum Schwarzfärben benutzt. Man muss das Gelbholz mit Dampf extrahieren und dem Färbebad etwas Gelatine¹⁾ zusetzen, weil beide Manipulationen einen günstigen Einfluss auf die Lebhaftigkeit und Schönheit der Farbe haben.

Unter dem Namen „Morin“ fabricieren J. Nowak Söhne und K. Benda in Smichow-Prag²⁾ ein Product, das durch Auskochen von geraspeltem Gelbholz mit Wasser und 2 Proc. Soda und Concentration der Lösung auf 1,041 spec. Gewicht erhalten wird.

Zur Werthbestimmung des Farbstoffes des Holzes oder des Extractes wird nach v. Cochenhausen³⁾ Wolle mit 10 Proc. Alaun $\frac{3}{4}$ Stunden lang angesotten und gewaschen; je 1 g Wolle wird mit 10 ccm einer Lösung von 10 g Gelbholzextract oder der Abkochung einer entsprechenden Menge von Gelbholz in 1000 ccm Wasser bei 80—90° $\frac{3}{4}$ Stunden lang gefärbt. Um den Farbstoffgehalt im Vergleiche mit einem guten Extracte oder einem guten Holze annähernd in Zahlen auszudrücken, färbt man zehn Proben gebeitztes Wollengarn mit 1, 2, 3 . . . 8, 9 10 ccm einer in gleicher Weise dargestellten Lösung des Vergleichsmaterials.

Das Gelbholz findet in der Wollen- und Seidenfärberei (gleichzeitig mit anderen Farbhölzern) Anwendung zur Erzeugung von Mischfarben (Braun, Olive) und zum Nüanciren von Blauholzschwarz.

3. Wau. Die getrockneten Stengel und Blätter der wild wachsenden, aber auch cultivirten geruchlosen Färberreseda. Sie enthalten den Farbstoff Luteolin. Je rascher der Wau getrocknet wurde, desto ausgiebiger ist sein Färbevermögen. Er liefert sehr schöne und echte Farben, besonders in Verbindung mit Alaun auf Wolle und Seide, ist aber trotzdem durch das viel ausgiebigere Quercitron zurückgedrängt. Seine Hauptanwendung ist zur Herstellung von Schüttelgelb (No. 6), auch erzeugt man durch Zusatz von Indigcarmin und Schwefelsäure zur Waufflotte auf Seide das bekannte Waugrün. Man unterscheidet französischen, deutschen und (geringwerthigen) englischen Wau.

4. Gelbbeeren (Kreuzbeeren). Die unreifen, noch grün gesammelten Früchte einiger Rhamnusarten, welche getrocknet von grüngelber Farbe

¹⁾ Dieselbe — etwa 5 Proc. des angewandten Gelbholzes — scheidet die Moringelsäure aus, welche bei zu langem Kochen in der Flotte trübe und bräunliche Farben verursacht. Aus ganz ähnlichem Grunde reinigt man die Quercitronfarbflotte mit Leim oder Alaun.

²⁾ D. R. P. 2552; Ber. **11**, 1951.

³⁾ Muspratt's Chemie, 3. Aufl. III, 262.

sind. Am werthvollsten sind die persischen Kreuzbeeren. Die Beeren dürfen weder gleich nach dem Einsammeln, noch länger als nach einem Jahre verwendet werden, weil in beiden Fällen der Farbstoff wenig ausgiebig ist. Die wässerige Abkochung der Gelbbeeren hat eine grünlich braune Farbe, welche durch Alkalien sich in Orange verwandelt. Sie liefert ein schönes und auch ziemlich widerstandsfähiges Gelb, welches in der Papierfabrikation, namentlich aber zur Herstellung des Schüttelgelb (No. 6) Verwendung findet. Gelbbeerenextract wird vielfach im Kattundruck zur Herstellung des Applicationsgelb, Dampforange, Grün und Olive gebraucht.

Schwarze Gelbbeeren nimmt man nicht gern, weil diese Färbung beweist, dass die Beeren feucht lagerten oder in schon reifem Zustande gesammelt wurden. Man bestimmt den Werth der Gelbbeeren durch Probefärben auf die bei Gelbholz angegebene Weise.

5. Orlean. Ein gegenwärtig fast nur noch zum Färben der Butter und von Firnissen verwendeter, aus der Frucht von *Bixa Orellana* gewonnener Farbstoff¹⁾. Er findet sich im Handel in Form eines knetbaren, aussen bräunlichrothen, innen rothen Teiges von nicht angenehmem Geruch, welcher viele Verunreinigungen, wie Blätter, Stärke, Holzstückchen, Gummi, Ziegelmehl, Colcothar, Bolus enthalten kann.

Alle Prüfungen von Orlean müssen wegen seines sehr variirenden Wassergehaltes mit bei 100° getrockneten Proben vorgenommen werden. Zur Aschenbestimmung äschert man 5 g getrockneten Orlean ein. Gute Orleansorten enthalten 8—13 Proc. Asche. Ein Aschengehalt über 15 Proc. weist entschieden auf Verfälschung mit Mineralstoffen, die übrigens auch schon beim Zerreiben des Orleans mit Wasser leicht zu erkennen sind.

Die vergleichenden Färbeversuche mit Orlean führt man wie folgt zweckmässig aus²⁾. Man nimmt zu einem Bad

	für Baumwolle	für Seide
• bei 100° getrockneten u. gepulverten Orlean	5 g	0,5 g
Weinstein	10 „	1,0 „
destillirtes Wasser	200 „	200 „

erhitzt bis zum Kochen und taucht hierauf in die Bäder einen Strahn, enthaltend 12 g Baumwolle und 2 g weisser Seide. Man kocht 15 Minuten lang, entfernt vom Feuer und zieht nach einer Stunde die Strähne aus

¹⁾ Nach v. Cochenhausen (Muspratt's Chemie, 3. Aufl. III, 272) findet Orleans ausser einer geringen Verwendung in der Seidenfärberei auch noch in der Baumwollfärberei zur Herstellung des sogenannten „Orleanschamois“ und zum Grundiren von Ponceau (ähnlich der Curcuma) Anwendung.

²⁾ Mierzinski, „Die Erd-, Mineral- und Lackfarben“ 1881, 344.

den Bädern heraus, wringt sie aus, wäscht in einer grossen Menge Wasser und lässt im Schatten trocknen. Man vergleicht die Tiefe der Nüance der einzelnen Proben. Jene Orleansorte ist die bessere, welche dem als Typus angenommenen Orlean am nächsten steht.

Im Orlean finden sich zwei Farbstoffe: das Bixin und das Orellin. Das erstere wird durch concentrirte Schwefelsäure tiefblau gefärbt, ohne Beimischung von Grün und Braun. Unreiner oder verdorbener Orlean dagegen giebt eine grünliche oder schwärzliche Färbung.

6. Schüttelgelb. Ist mit Wau oder Gelbbeeren gefärbte Kreide oder thonhaltige Erde, welche im Handel gewöhnlich in kugelförmigen Stücken vorkommt. Man kann statt der Erde auch Bleiweiss, Zinkweiss, Wismuthweiss etc. als Grundlage des Schüttelgelb wählen.

III. Grüne Farben.

Wir haben es hier mit Mineralfarben zu thun.

1. Kupferfarben. a) Schweinfurter Grün (Neuwieder-, Wiener-, Mitis-, Kirchberger-, Kaiser-, Papageigrün etc.). Eine Doppelverbindung von neutralem essigsäuren Kupfer mit arsenigsäurem Kupfer von der Formel $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3 \text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. Annähernd gleiche Theile arsenige Säure und neutralen Grünspanns werden jeder für sich in Wasser gelöst und die siedend heissen concentrirten Lösungen in einen Fällungsbottich fliessen gelassen. Der sich bildende anfänglich olivengrüne Niederschlag wird nach einigen Stunden intensiv grün oder man mischt siedende Lösungen von Kupfervitriol und arsenigsäurem Natron, setzt etwas Essigsäure zu und lässt dann stehen.

Der Glanz und das Feuer der Farbe wird um so grösser, je grössere Krystalle gebildet werden. Je reicher der Grünspan an Essigsäure ist, ein desto schöneres Grün erhält man. Der deutsche Grünspan, welcher in Kugeln vorkommt, steht nach Mierzinski¹⁾ dem französischen in Säcken nach, und unter den letzteren ist die grüne Sorte von Grenoble der blauen von Montpellier vorzuziehen, nicht nur wegen des grösseren Gehaltes an Essigsäure, sondern auch wegen der Reinheit und Abwesenheit von Traubenkernen.

Das Schweinfurter Grün wird häufig noch mit Gyps, Schwerspath, schwefelsäurem Blei, Chromgelb etc. getönt und führen derartige Mischungen dann jene Namen, wie Neuwiedergrün, Kaisergrün etc. etc. Reines Schweinfurter Grün löst sich vollständig in Aetzammoniak und

¹⁾ Die Erd-, Mineral- und Lackfarben 1881, 282.

Säuren. Beim Erhitzen in einer Probirröhre entwickelt es den Kakodylgeruch. Je heller die Farbe des Schweinfurter Grüns, desto mehr Arsen enthält es.

Mineralische Beimengungen werden wie folgt nachgewiesen. Aufbrausen beim Lösen in Säure weist auf kohlenensaures Kupferoxyd hin. Ein hierbei verbleibender unlöslicher Rückstand kann Thon, Schwerspath und Gyps enthalten. Wird die salzsaure Lösung mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss versetzt, so kann ein entstehender Niederschlag Thonerde, Kalk und Magnesia enthalten. Zum Nachweis von Chromgelb¹⁾ löst man in Salzsäure (wobei oft schon ein weisser, durch viel Wasser verschwindender Niederschlag erfolgt), verdünnt mit Wasser, setzt Schwefelsäure zu, filtrirt vom schwefelsauren Bleioxyd ab, kocht das Filtrat unter Zusatz von Weingeist und versetzt alsdann mit kohlensaurem Ammoniak, wodurch Chromoxydhydrat gefällt wird.

Zur *Bestimmung des Kupfergehaltes* löst man das Schweinfurter Grün in Salzsäure, versetzt mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak, filtrirt vom etwa gebildeten Niederschlag (Thonerde, Kalk, Magnesia) ab und fällt im kochenden Filtrat das Kupferoxyd mit Natronlauge.

Beachtung verdient auch die mikroskopische Prüfung des Grüns. Zur Untersuchung verwendet man das Grün am besten, indem man es mit einem Tropfen Glycerin auf dem Objectträger, ohne zu reiben, mischt und ein Deckglas auflegt (Vergrößerung bei dunkleren Grünen etwa 200, bei helleren 400—500). Sehr leicht lassen sich durch mikroskopische Prüfung Schwerspath und Leichtspath (natürlich vorkommender, gemahlener Gyps) erkennen. Das Vorkommen von Arsenik-Octaëdern (Fig. 7) zeigt an, dass man es mit einem (nach der Grünspan-Methode bereiteten) Grünspan-Grün zu thun hat (vgl. Z. angew. Ch. 1888, 47).

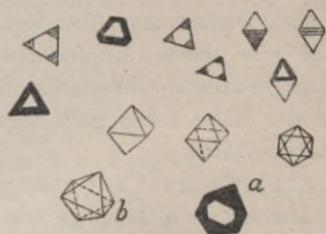


Fig. 7.

b) Casselmann's Grün. Nach dem Schweinfurter Grün entschieden die schönste aller Kupferfarben. Eine siedend heisse Lösung von Kupfervitriol wird mit einer siedenden Lösung von essigsaurem Alkali vermischt. Der Niederschlag ist ein basisches Kupferoxydsalz von der Formel $\text{Cu SO}_4 \cdot 3 \text{ Cu (OH)}_2 \cdot 4 \text{ H}_2 \text{ O}$ und giebt getrocknet und gerieben eine hellgrüne Farbe von ausserordentlichem Feuer.

c) Braunschweiger Grün. Basisch kohlensaures Kupferoxyd, $\text{Cu CO}_3 \cdot \text{Cu (OH)}_2$. Kupfervitriol oder (durch Zersetzen von diesem mit Kochsalz erhaltenes) Kupferchlorid wird mit kohlensaurem Alkali gefällt,

¹⁾ Bolley-Stahlschmidt, Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen 1879, 319.

der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen, zur Erhöhung des Farbtones mit grösseren Mengen von Wasser behandelt und mit Permanentweiss, Schwerspath, Zinkweiss, Gyps, Schweinfurter Grün getöut.

d) Scheele's Grün (Mineralgrün), eine grasgrüne selten mehr angewendete Verbindung von arsensaurem Kupfer mit Kupferhydroxyd, von der Formel $\text{Cu}_2 \text{As}_2 \text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$.

2. Kobaltgrün (Rinman'sches Grün, Zinkgrün, Sächsisch Grün). Die dem Kobaltultramarin (S. 158) entsprechende grüne Verbindung, in welcher die Thonerde durch Zinkoxyd ersetzt ist. Ein Gemenge von Zinkvitriol- und Kobaltoxydul-Lösung wird mit Soda gefällt und der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag geglüht. Oder man mischt Chlorosekobaltiak ($\text{CO}_2 \text{Cl}_6 + 10 \text{NH}_3$) mit Zinkweiss und erhitzt das Gemisch bei schwacher Rothglut, so lange noch Chlorzinkdämpfe entweichen. Mittlere procentige Zusammensetzung 88 Th. Zinkoxyd und 12 Th. Kobaltoxydul.

3. Chromfarben. a) Mischungen von Chromgelb mit blauen Farben. Von letzteren wird am häufigsten Berliner Blau, aber auch Ultramarin und Kupferfarben angewendet. Man übergiesst mit kalter Salzsäure. Bleibt das Chromgrün unverändert, so enthält es Berliner Blau; wird es schwarz, so besteht die blaue Farbe aus Ultramarin; scheidet sich gelbes Bleichromat über der grün gefärbten Lösung ab, so weist dies auf eine blaue Kupferfarbe hin. Das aus Chromgelb und Berliner Blau erhaltene Chromgrün färbt sich beim Uebergiessen mit Kalilauge in der Kälte schon gelb oder roth und beim Kochen mit Salzsäure und Alkohol blau.

b) Guignet's Grün. $\text{Cr}_2 \text{O}_3 + 2 \text{H}_2 \text{O}$. Kann dargestellt werden, indem man ein Gemenge von Kaliumbichromat und krystallisirter Borsäure vorsichtig bei Rothglühhitze calcinirt. Das gebildete grüne borsaure Chromoxyd-Kali zersetzt sich mit Wasser unter gleichzeitiger Aenderung der Farbennüance und beträchtlicher Auflockerung in sich lösende Borsäure und borsaures Kali, während Chromoxydhydrat ungelöst zurückbleibt. Dasselbe hat die bemerkenswerthe Eigenschaft, in kochender Salzsäure so gut wie unlöslich zu sein.

c) Chromhydrat (Smaragd-, Mittler-, Schnitzer-, Pannetier's-, Arnaudon's-, Matthieu-Plessy's-Grün) von der Formel $2 \text{Cr}_2 \text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2 \text{O}$ (oft in Verbindung mit Borsäure, Phosphorsäure oder Arsensäure). Kommt neuerdings als Ersatz des Schweinfurter Grüns in den Handel.

Auch d) das wasserfreie Chromoxyd wird vielfach (in der Buntglasfabrikation, Porzellan- und Glasmalerei und gleich dem Kobaltultramarin als auf photographischem Wege nicht reproducirbare Druckfarbe für Banknoten) angewendet.

IV. Rothe Farben.

A. Mineralfarben.

1. Eisenfarben. a) Caput mortuum (Colcothar, Englischroth, Polirroth). Als Nebenproduct bei der Darstellung der rauchenden Schwefelsäure gewonnen, aber auch direct dargestellt durch Calciniren von Eisensulfat oder aus dem Alaunschlamm. Das bei der rauchenden Schwefelsäurefabrikation gewonnene Caput mortuum wird, nachdem es aus dem Thonretorten gezogen, mit wechselnden Mengen Kochsalz bei verschiedenen Temperaturen geglüht, wodurch die Nüancen gelb, braun, violett etc. erhalten werden. Indem man diese Nüancen wieder mit neuem Caput mortuum vermischt, erhält man die zahlreichen (weit über 20) Farbenüancen, in welchen das Caput mortuum im Handel sich findet.

Es ist eine sehr billige, dauerhafte Farbe von enormer Deckkraft. Ihr Uebelstand ist der Gehalt an freier Schwefelsäure.

b) Eisenmennige. Ein Gemisch aus 75 Th. gepulvertem Blutstein (Varietät des Rotheisensteins) und 25 Th. geschlämmtem rothen Bolus (eisenoxydhaltigem Thon). Diese neuere Farbe wird vielfach, namentlich als erster Anstrich auf Eisen, Holz und Töpferwaaren angewendet. Sie hat vor Colcothar den Vorzug, keine freie Säure zu enthalten und das damit bestrichene Eisen völlig vor Rost zu schützen. Vor Mennige hat sie den Vorzug, halb so billig und nicht giftig zu sein. Die Eisenmennige kommt bis jetzt frei von Verfälschungen im Handel vor.

2. Mennige. Dargestellt durch Erhitzen von Bleiglätte in einem Flammenofen bei Luftzutritt oder durch Erhitzen von schwefelsaurem Blei mit Natronsalpeter und Soda und Auslaugen der Masse mit Wasser, wobei Mennige zurückbleibt, während schwefelsaures und salpetrigsaures Natron gelöst werden. Die sogen. Orange-Mennige, welche lockerer als die gewöhnliche Mennige ist und eine weit lebhaftere Farbe hat, wird durch Rösten von reinem Bleiweiss bei oxydirender Flamme und einer kaum zur Rothglühhitze gesteigerten Temperatur dargestellt.

a) *Prüfung der Bleiglätte*¹⁾. Dieselbe ist unreines Bleioxyd, während das Massicot reines Bleioxyd sein soll. Beide Producte sollen sich ganz in Salpetersäure auflösen, aus der salpetersauren Lösung soll Schwefelsäure Alles ausfällen, so dass beim Abdampfen der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit nach Verdunstung der Salpetersäure und etwa überschüssig zugesetzten Schwefelsäure nur ein ganz unbedeutender Rückstand

¹⁾ Bolley-Stahlschmidt, Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen, 5. Aufl. S. 321.

bleiben soll. Zum Nachweis von Kalksalzen löst man in verdünnter Salpetersäure bei Vermeidung eines Ueberschusses, verdünnt die Lösung mit Wasser und leitet in dieselbe Schwefelwasserstoffgas ein, bis dieselbe stark darnach riecht. Nach dem Filtriren darf durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak kein Niederschlag entstehen. Entweichende Kohlensäure beim Uebergiessen mit Säure weist auf kohlen-sauren Kalk oder kohlen-saures Bleioxyd hin. Letzteres ist vorhanden, falls im vorhergehenden Versuche kein Kalk gefunden wurde. Die Kohlensäure bestimmt man in einem Kohlensäureapparat (am besten wohl in dem Bunsen'schen). Erdige Theile, Ziegelmehl, Röthel, rother Ocker sind entweder unlöslich in Salpetersäure oder befinden sich in der Lösung nach Abscheidung des Bleies durch Schwefelsäure; das Nämliche gilt für Eisenoxyd, das manchmal in der Glätte getroffen wird. Zinnsäure bleibt in dem in Salpetersäure ungelösten Theil, ist jedoch selten in namhafter Menge in der Glätte enthalten. Kupfer weist man durch Digestion einer kleinen Probe mit Aetzammoniak nach, dies wird bei nur einigermaassen beträchtlichem Kupfergehalt bläulich. Glätte und Mennige, welche für die Glasfabrikation verwendet werden, müssen durchaus frei von Kupferoxyd und Eisenoxyd sein (siehe den genauen Nachweis derselben im Abschnitte „Glas“).

Nach Salzer¹⁾ kommt zuweilen salpetrige Säure und Gyps in der Bleiglätte vor.

b) *Prüfung der Mennige.* Dieselbe ist zwar reiner als Bleiglätte, kann aber doch alle bei dieser angeführten Verunreinigungen haben, auf welche genau wie bei Bleiglätte geprüft wird.

Die Mennige ist ein scharlachrothes, beim Erhitzen violett und schwarz werdendes Pulver, löslich in Eisessig und unter Kohlensäure-Entwicklung in einem Gemisch von Salpetersäure mit Oxalsäure oder Zuckerlösung, wobei Verfälschungen, wie Ziegelmehl, Eisenoxyd u. s. w. zurückbleiben, sowie ferner nach Opificius²⁾ leicht löslich in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und etwas metallischem Kupfer. Salpetersäure, wässerige Essigsäure bilden Bleisalze unter Abscheidung von Superoxyd. Wenig concentrirte Salzsäure wirkt ebenso; concentrirte überschüssige Salzsäure liefert Bleichlorid und Chlor. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von Bleisulfat. Natronlauge ist ohne Einwirkung.

Nach Frühling³⁾ soll der beim Behandeln der Mennige mit verdünnter Salpetersäure und einer Lösung von Zucker verbleibende unlös-

1) Pharm. Centr. 29, 645; Z. anal. Ch. 1889, 734.

2) Chem. Z. 1888, 477.

3) Z. angew. Ch. 1889, 68.

liche Rückstand nicht mehr als 1 Proc. betragen, wenn die Mennige für pharmaceutische Zwecke (Pflaster) verwendet werden soll; er kann dagegen unbedenklich bis 10 Proc. steigen, wenn es sich um eine Verwendung der Mennige zur Herstellung von Oelfarben, Metallanstrichen, Dichtungen für Dampfrohren u. dgl. handelt. Ein noch wesentlich höherer unlöslicher Rückstand beeinträchtigt aber die Bindefähigkeit der Mennige und ihre Deckkraft als Farbe.

Maassanalytisch bestimmt man den Werth der Mennige (Gehalt an Superoxyd) nach A. Lux. Die Mennige wird in einer Porzellanschale mit nicht zu wenig verdünnter Salpetersäure erhitzt, bis das Bleioxyd gelöst ist. Hierauf setzt man 50 ccm einer $\frac{1}{5}$ -Normaloxalsäure hinzu und titirt in der siedenden Flüssigkeit den Ueberschuss von Oxalsäure mit Chamäleonlösung zurück. In derselben Flüssigkeit kann man den Gesamtbleigehalt durch Neutralisiren mit Ammoniak, Zusatz von essigsaurem Ammoniak und Titiren mit Chromatlösung bestimmen, oder man löst die geglühte Mennige in Salpetersäure und fällt das Blei durch Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol.

Glüht man Mennige im bedeckten Tiegel, so verlieren gute Sorten 2,4—2,6 Proc. Sauerstoff, schlechtere weniger bis herab zu 1,3 Proc. Eine Werthbestimmung der Mennige kann auch mittelst der Bunsen'schen Chlormethode erfolgen, indem man etwa $\frac{1}{2}$ g mit Salzsäure destillirt und das ausgeschiedene Jod titrimetrisch ermittelt (siehe aber die Bemerkung im Folgenden).

Eine sehr einfache, elegante und genaue Methode zur Bestimmung des rothen Bleioxydes Pb_3O_4 in der Mennige ist diejenige von Topf¹⁾, welche wieder eine Modification des Verfahrens von Diehl²⁾ ist. Etwa 5 g Substanz werden mit ca. 12 g Jodkalium, Essigsäure³⁾ und ca. 100—120 g essigsaurem Natron⁴⁾ versetzt, die (ohne Mitwirkung von Wärme rasch erhaltene) Lösung auf 250 oder 500 ccm gebracht und mit Thiosulfat das ausgeschiedene Jod zurücktitirt. Es ist ein besonderer Vortheil dieser Methode, dass ein Gehalt an Salpetersäure, bezw. salpetersauren Salzen, wie er namentlich bei aus Mennige dargestelltem Bleisuperoxyd vorkommen kann, ohne Einfluss ist, während die Bunsen'sche Methode der Destillation (s. o.) Differenzen von 2—5 Proc. Bleisuperoxyd in diesem Falle geben kann.

1) Z. anal. Ch. 1887, 296.

2) Dingl. 246, 196.

3) Es darf nicht stärkere als 50 proc. Essigsäure verwendet werden.

4) Dasselbe löst das gebildete Jodmetall, hier Jodblei, auf. Wegen der bedeutenden Abkühlung der Flüssigkeit beim Lösen dieser reichlichen Menge von essigsaurem Natron taucht man den Kolben einige Male in warmes Wasser.

3. Zinnober. Diese schönste hochrothe Mineralfarbe kommt im Handel entweder in ganzen, selten verunreinigten^{*} Stücken oder als pulverförmige Masse vor. Er wird entweder durch Sublimation oder (weit häufiger) auf nassem Wege erhalten. Am Lichte wird der Zinnober mit der Zeit dunkel, zuletzt schwarz; es ist nicht gewiss, ob diese Umänderung einem Uebergang der krystallinischen Modification in die amorphe oder einer Zersetzung des Sulfids in Sulfür und Schwefel zuzuschreiben ist. Bei manchen Sorten Zinnober tritt diese Farbenänderung schon nach Wochen, bei anderen erst nach Jahren ein. Die Grösse der Krystalle bedingt die verschiedenen Nüancen in der Farbe. Der auf nassem Wege dargestellte Zinnober (Vermillon) besitzt mehr Feuer in der Farbe als der sublimirte, welchem wieder mehr chemische Beständigkeit zukommt.

Der Zinnober ist löslich in Königswasser und besonders leicht in Bromsalzsäure. Beim Erhitzen geht seine Farbe der Reihe nach in's Bläuliche, Braune und Schwarze über, worauf er mit blauer Flamme verbrennt und sich gänzlich verflüchtigt. Verunreinigungen, wie Eisenoxyd, Ziegelmehl, Mennige, Chromroth bleiben hierbei zurück, während Drachenblut (S. 207) sich durch brenzlichen Geruch und dadurch zu erkennen giebt, dass der Zinnober mit Weingeist erwärmt eine rothe Lösung giebt. Der auf nassem Wege dargestellte Zinnober kann metallisches Quecksilber oder (in Folge der vorgenommenen Entfernung desselben mit verdünnter Salpetersäure) salpetersaures Quecksilber enthalten. Der Gehalt an ersterem begünstigt die oben erwähnte missliche Farbenänderung am Lichte. Zur Erkennung desselben erwärmt man eine Probe mit Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht und leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff ein. Eine beim Uebergiessen mit kalter Schwefelkalium- oder Schwefelnatriumlösung eintretende dunklere Färbung weist salpetersaures Quecksilberoxyd nach. Freier Schwefel hinterlässt einen schwarzen Fleck, wenn man eine Probe auf Messingblech befeuchtet. Zum Nachweis von Schwefelarsen kocht man mit Natronlauge, säuert schwach mit Salpetersäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein. (Gelber in Schwefelammonium löslicher Niederschlag.) Salmiak erkennt man, indem man mit warmem Wasser den Zinnober behandelt und die wässrige Lösung in bekannter Weise auf Ammoniaksalz prüft.

4. Antimonzinnober (Antimonoxysulfurat, Sb_2S_3) wird durch Einwirkung von Natrium- oder Calciumthiosulfat auf Antimonchlorür und Wasser bei Siedehitze dargestellt. Carminrothes, zartes, licht- und luftbeständiges Pulver von sammetähnlicher, Beschaffenheit, welches als Oelfarbe vielleicht das reinste Roth (ohne Nüancen in Orange, Rosa oder Carmoisin, dagegen mit schwachem Stich in's Bräunliche) liefert. Kaustische Alkalien und Kalk zerstören die Farbe, auch als Wasserfarbe zeigt sie nur wenig Glanz.

B. Organische Farben.

1. Cochenille. Farbstoff von auf Kaktusblättern lebenden, meist in Plantagen gezüchteten und sich äusserst rasch vermehrenden Schildläusen. Die in Plantagen gezüchtete Cochenille (Mesteca) ist weit besser als die Wald- oder Feld-Cochenille (Silvestre). Auch die Art der Behandlung der eingesammelten Insecten ist von grösstem Einfluss auf die Qualität. Die beste Qualität erhält man, wenn man die gesammelten Insecten den directen Sonnenstrahlen aussetzt, wodurch sie bald getödtet werden und den geschätzten silbergrauen Glanz erhalten (Mesteca jaspeada). Die dunkelbraune oder schwarzbraune Cochenille (Mesteca negra) wird durch Darren in Oefen auf heissen Platten oder in irdenen Pfannen gewonnen. Tödtet man die eingesammelten Insecten durch rasches Eintauchen in heisses Wasser und lässt sie hierauf langsam trocknen, so erhält man die schlechteste (braunrothe) Qualität (Mesteca renegrida). Auch die Zeit der Einsammlung beeinflusst sehr die Qualität. Die erste Brut, wo blos trächliche Weibchen genommen werden, ist am besten; bei der zweiten Einsammlung nimmt man auch junge Insecten und bei der dritten, welche wegen der bevorstehenden Regenzeit meist zeitig und eilig geschehen muss, gelangen neben vielen sehr jungen Insecten viele Unreinigkeiten in die Ernte. Die Cochenille wird in Mexiko, Süd-Amerika, Algier, auf den Canarischen Inseln und Java gezüchtet. Im Handel finden sich vier Hauptsorten: Vera-Cruze-, Hondouras-, Canarische und Java-Cochenille.

Eine gute Cochenille besteht nach Mierzinski¹⁾ aus 2 bis 2 $\frac{1}{2}$ mm langen, länglich halbrunden, schwärzlichen oder bläulich dunkelrothen, ein silbergraues Ansehen besitzenden, leicht zerreiblichen, bitter und schwach zusammenziehend schmeckenden Insecten, welche auf der flach gewölbten Rückseite parallel laufende Querstreifen zeigen, auf der Bauchseite flach oder concav sind, und gepulvert ein schön dunkelrothes Pulver geben. Zwölf bis fünfzehn Stunden im Wasser gelegen, schwellen sie auf und lassen sich dann mittelst Loupe der Saugrüssel, sowie die an der Bauchseite sitzenden Füsse erkennen. Das Wasser nimmt gleichzeitig eine intensiv carmoisinrothe Farbe an. Nachgemachte Cochenille zerfällt bei dieser Operation zu einem Brei und es kommt der Klebstoff, womit die künstliche Masse verbunden wurde, zum Vorschein.

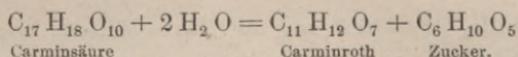
Ueber Carminsäure, den Farbstoff der Cochenille, haben namentlich Warren de la Rue²⁾, Hlasiwetz und Grabowski³⁾, Liebermann⁴⁾ v. Kostanecki⁵⁾ und Will⁶⁾ und Leymann gearbeitet.

¹⁾ „Die Erd-, Mineral- u. Lackfarben“ 1881, 151.

²⁾ Ann. 64, 1; ³⁾ Ann. 141, 329; ⁴⁾ Ann. 163, 97; Ber. 4, 655.

⁵⁾ Ber. 18, 250; ⁶⁾ Ber. 18, 3180.

Mit verdünnter Säure gekocht, verwandelt sich die Carminsäure in Carminroth und Zucker.



Diese Zersetzung der Carminsäure in Carminroth dürfte vielleicht auch während des Färbens vor sich gehen.

Aus der Cochenille werden verschiedene Handelspräparate fabrikmässig hergestellt:

1. Die Kuchen-Cochenille, d. h. in Kuchenform gestampfte Cochenille, enthaltend etwa 80 Proc. des Farbstoffes der gewöhnlichen Cochenille.

2. Carminlack (Florentiner, Pariser, Wiener Lack). Eine alkalische Cochenilleabkochung wird mit Alaun oder mit Alaun und Zinnsalz gefällt. Die Carminlacke werden als Wasser- und Oelfarben im Tapetendruck und in der Steindruckerei verwendet.

3. Carmin. Der aus fein gemahlener Cochenille (mit oder ohne Zusatz von Soda) erhaltene wässerige Auszug wird durch eine schwache Säure oder ein saures Salz gefällt. Details der verschiedenen Verfahren sind Fabrikationsgeheimniss. v. Cochenhausen¹⁾ giebt das Princip verschiedener Verfahren an, wovon wir folgendes hier mittheilen. Man lässt 500 g fein zerriebene Cochenille mit dem 30fachen Gewichte destillirten Wassers $\frac{1}{4}$ Stunde lang kochen, fügt 30 g Weinstein hinzu, kocht noch zehn Minuten, setzt hierauf 15 g Alaun hinzu und lässt abermals zwei Minuten lang kochen. Die geklärte Flüssigkeit lässt man in flachen Glasgefäßen stehen. Der ausgeschiedene Carmin wird mit Wasser gewaschen und im Schatten getrocknet.

Wahrscheinlich ist der Carmin keine gewöhnliche Verbindung eines Farbstoffes mit Thonerde, sondern ein Thonerdekalkalbuminat des Carminfarbstoffes.

4. Cochenille ammoniacale. Auf 1 Th. gemahlene Cochenille werden 3 Th. Ammoniak vier Wochen lang bei vollkommenem Luftabschluss einwirken gelassen, hierauf fügt man 0,4 Th. frisch gefälltes Thonerdehydrat hinzu und verdampft in einem kupfernen Kessel bis zum Verschwinden von Ammoniakgeruch. Sie wird in Täfelchen und Teigform verkauft.

Die Cochenille ist wegen ihres hohen Preises sehr häufig Verfälschungen ausgesetzt, namentlich mit Bleistückchen, Bleifeilspänen, Sand u. dgl. Man zerreibt etwa $\frac{1}{2}$ g Cochenille in einem Porzellanmörser und schlämmt mit Wasser, wobei die genannten Verunreinigungen leicht entdeckt werden. Oft wird auch der Farbstoff der (nicht zerkleinerten)

¹⁾ Muspratt's Chemie, 3. Aufl. III, 247.

Cochenille extrahirt, letztere alsdann in eine Lösung von Rothholzextract gebracht und der künstlich wieder gefärbten Cochenille durch Schüteln mit Talk oder Bleiweiss das Ansehen der natürlichen, guten (silbergrauen) Cochenille gegeben. Letztere Procedur nimmt man in derselben Absicht auch häufig mit der schlechtesten Qualität (*Mesteca renegrída*) (siehe oben) vor. Wird derartige Cochenille zwischen den Händen gerieben, so fällt ein weisses Pulver ab und Schwefelwasserstoff bewirkt eine Schwärzung, falls Bleiweiss angewendet worden. Kalkwasser wird die Farbe des wässerigen Extractes einer solchen Cochenille nicht verändern, während dieselbe bei echter Cochenille hierdurch in Violett übergeht. Auch Verfälschung mit gepulverter Orseille und Drachenblut (siehe unten) kommt vor. Ein abnormer Aschengehalt weist auf Verfälschung mit rothen Farbstofflacken hin.

Die *Werthbestimmung der Cochenille* kann erfolgen durch Colometrie, durch Probefärben oder endlich durch volumetrische Ermittlung des Farbstoffgehaltes.

a) Colorimetrie. Man erschöpft 1 g Cochenille mit 1 l kochendem Wasser, setzt, falls die Lösung einen Stich in's Orangefarbene zeigt, einige Tropfen Alkali zu und prüft in dem Colorimeter von Houton-Labillardière, von Salleron, von Collardeau oder von Müller¹⁾ oder man wendet am einfachsten zwei neben einander stehende Büretten von gleichen Dimensionen an, von welchen die eine die Normalflüssigkeit, die andere die Versuchsflüssigkeit enthält und verdünnt die stärker gefärbte, bis die Farbenintensität beider gleich ist.

b) Probefärben. Man kocht nach v. Cochenhausen²⁾ 1 g gepulverte Cochenille mehrmals mit Wasser aus und verdünnt die vereinigten Lösungen mit Wasser auf 1 l. Für je 1 g des zum Färben verwendeten Wollengarnes verwendet man 100 ccm dieser Lösung, verdünnt dieselbe mit Wasser und setzt 3 Proc. Oxalsäure und 1,5 Proc. Zinnsalz (Procent des Wollengewichtes) hinzu. In dem so hergestellten Farbbade erwärmt man das vorher gut angefeuchtete Garn nach und nach innerhalb einer halben Stunde bis zum Kochen und setzt das Kochen noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang fort. Man kann auch die Wolle vorher mit Zinnsalz und Oxalsäure ansieden, hierauf waschen und in einem neuen Bade mit der gleichen Menge der Cochenilleabkochung ausfärben. Wenn man die zu untersuchende Cochenille mit einer mustergültigen Waare vergleichen will, so stellt man sich von 1 g der letzteren in der angegebenen Weise eine Abkochung her und färbt in 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ccm

¹⁾ Sämmtliche genannten Colorimeter sind beschrieben in Bolley-Stahlschmidt's Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen, 5. Aufl., S. 503—506.

²⁾ Muspratt's Chemie, 3. Aufl. III, 251.

derselben unter Zusatz von Oxalsäure und Zinnsalz je 1 g Wolle. Mit Hilfe der so hergestellten Scala kann der Werth einer Cochenille im Vergleich zu einer Musterwaare in Zahlen ausgedrückt werden.

c) Volumetrische Werthbestimmungen. Als beste derselben ist die von Löwenthal¹⁾ zu bezeichnen. 2 g ganze Cochenille wird zunächst mit $1\frac{1}{2}$ l destillirtem Wasser eine Stunde gekocht, der Extract durch ein gewöhnliches Theesieb gegossen und die im Siebe zurückgebliebene Cochenille noch einmal mit 1 l destillirtem Wasser $\frac{3}{4}$ Stunden gekocht. Man bringt nach dem Erkalten auf 2 l, entnimmt 100 ccm, verdünnt dieselben auf 1 l, setzt ein bestimmtes Volumen Indigocarminlösung hinzu und titirt mit Chamäleonlösung. In gleicher Weise wird eine gute Vergleichscochenille behandelt und titirt. Hat man beispielsweise für letztere + Indigolösung 25,6 ccm Chamäleon, für die zu prüfende Cochenille + Indigolösung 21,0 ccm Chamäleon, für das angewendete Volumen Indigolösung aber 11,2 ccm Chamäleon gebraucht, so verhalten sich die Farbstoffwerthe bei den Cochenillesorten wie 25,6—11,2 zu 21,0—11,2 oder wie 14,2 zu 9,8 oder wie 100 zu 68,05.

Oder man benutzt nach Penny²⁾ eine titirte Lösung von rothem Blutlaugensalz zur Werthbestimmung. 1 g feingepulverte Cochenille wird mit 50 g verdünnter Kalilauge gekocht und nach Zusatz von noch 25 ccm Wasser lässt man tropfenweise eine Lösung von 5 g Ferridcyankalium in 1 l Wasser hinzufließen, bis die Lösung statt der purpurrothen Farbe eine gelbbraune angenommen hat. Den Wirkungswerth des Ferridcyankaliums stellt man durch eine Lösung von 1 g mustergültiger Cochenille in verdünnter Kalilauge fest.

Ueber Cochenilletinctur siehe Bd. I unter Indicatoren.

2. Lac-Dye. Die durch die Stiche der Lackschildlaus veranlassten harzigen, durch den Farbstoff der Schildlaus gefärbten Ausschwitzungen der Zweige gewisser Feigenbäume Ostindiens bilden den sog. „Stocklack“, aus welchem man zunächst durch warmes Auspressen das Harz, sodann durch Ausziehen des Rückstandes mit verdünnter Sodalösung den Farbstoff gewinnt. Seine Lösung wird concentrirt, mit Alaun gefällt und der Niederschlag event. noch mit Thon, Gyps, Kreide u. dgl. gemischt.

Das beste Prüfungsmittel des Lac-Dye ist das Probefärben, welches wie bei Cochenille ausgeführt wird.

Lac-Dye in seinen besseren Sorten ähnelt sehr den schlechteren Sorten Persio. Zur Unterscheidung beider erwärmt man eine kleine Probe mit Spiritus. Persio giebt eine schön kirschrothe Lösung, während sich von

¹⁾ Z. anal. Ch. 1877, 179. Vergl. auch die Löwenthal'sche Methode der Gerbstoffbestimmung im Abschnitte „Gerbstoffe“ von Counciler.

²⁾ J. pr. Ch. 71, 119.

Lac-Dye nur das Harz zu einer alkoholischen Schellackflüssigkeit ähnlichen Lösung löst. Von dem Farbstoff der Cochenille unterscheidet sich Lac-Dye hauptsächlich nur durch seine geringe Auflöslichkeit in Wasser, während die mit beiden erzeugten Lacke fast identisches Verhalten zeigen.

3. Rothholz. (Brasilienholz.) Findet sich in mehreren Varietäten (Brasilien-, St. Marthen-, Nicaragua-, Japan-, Lima-, Brasiliens-, Californien-, Columba-Holz) in Brasilien, Centralamerika, auf Jamaica und den Antillen, Ostindien, Japan etc. und in Form von derben Stücken, geraspelt oder als Pulver oder endlich als flüssiger oder fester Extract (wozu namentlich Lima- und St. Marthenholz verwendet wird) im Handel. Das schmutzig rothbraune bis blauschwarze Holz ist geruchlos, schmeckt süßlich und färbt beim Kauen den Speichel roth. Gemahlenes Rothholz ertheilt — zum Unterschied von Blauholz — kaltem Wasser nach etwa einer Viertelstunde eine lebhaftere Färbung. Die mit Rothholz erzeugten Farben sind schön, aber keineswegs dauerhaft. Rothholzpulver, ein Jahr lang dem Licht ausgesetzt, enthält keinen Farbstoff mehr. Dagegen wird eine im Dunkeln und Kühlen aufbewahrte Rothholzabkochung (unter Gährung, Desoxydation einiger hinderlicher Stoffe und Abscheidung von Gerbstoff) mit der Zeit viel besser. Gut ist es auch, während der Abkochung etwas abgerahmte Milch zuzusetzen. Vorherige Gährung des feuchten Farbhholzpulvers (auf 100 kg Wasser etwa $\frac{1}{2}$ kg Gelatine gelöst und mit der Lösung das Rothholz einige Tage befeuchtet) bewirkt eine leichtere und bessere Extraction des Farbstoffes.

Der farbstoffbildende Körper des Rothholzes ist das (farblose) Brasilin, welches durch Oxydation in alkalischer Lösung an der Luft in Brasileïn übergeht. Letzteres giebt beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure die entsprechenden Substitutions-Producte, welche viel stärker als das ursprüngliche Brasileïn oder als Rothholz färben und auch viel beständiger sind, indem sie Seife und auch einer verdünnten Lösung von Bleichpulver widerstehen. (Ganz ebenso stellt man aus dem aus Campecheholzextract abgeschiedenen Hämatoxylin Hämateïn und die entsprechenden Derivate dar.)

Das Brasilin fixirt sich auf der Faser nur in Form eines (meist Thonerde-) Lackes. Es findet fast nur noch zur Nüancirung anderer Farben auf Baumwolle und zur Herstellung von Holzbraun auf Wolle Anwendung. Die mit Rothholz erzeugten Farben sind sehr wenig beständig. Man kann bei der Werthprüfung von Rothholz oder seinem Extracte folgende Bestimmungen vornehmen:

1. Wasser- und Aschenbestimmung mit 5 g Extract, resp. 10 g Spänen.

2. Colometrische Prüfung (namentlich des Extractes). Man wendet das einfache Verfahren von Trimble¹⁾ an. Auf Grund der vorhergegangenen Wasserbestimmung des Extractes löst man von demselben so viel auf, dass 1 l der Lösung gerade 1 g trockenen Extract enthält. Andererseits löst man 2 g reines umkrystallisiertes Kupfersulfat zu 1 l. Man versetzt nun 1 ccm einer Extractlösung (von obiger Concentration und bereitet aus bestem käuflichen Extracte oder reinem Hämatoxylin) mit 10 ccm Wasser und 1 ccm der Kupfervitriollösung, erhitzt schnell zum Sieden und verdünnt die in einen graduirten Cylinder gegossene Flüssigkeit mit destillirtem Wasser auf 100 ccm. Der zu prüfende Extract wird genau in derselben Weise behandelt und seine gefärbte Lösung in einem gleichen graduirten Cylinder so lange mit Wasser verdünnt, bis beide Flüssigkeiten, von oben betrachtet, genau gleiche Färbung haben. Die Typenflüssigkeit muss wegen der raschen Veränderlichkeit der Färbung alle 10—15 Minuten erneuert werden.

3. Das Probefärben²⁾ nimmt man mit auf 1 l verdünnten Abkochungen von 5 g Extract oder 20 g Holz vor. Soll zur Probefärbung Wolle verwendet werden, so siedet man dieselbe mit 3 Proc. Kaliumbichromat, jedoch ohne Zusatz von Schwefelsäure an und färbt je 1 g Wolle mit 10 ccm der Farbstofflösung aus. Baumwolle wird vor dem Ausfärben in eine Lösung von essigsauerm Aluminium (5^o B.) gelegt, ausgedrückt und einige Zeit in feuchter, warmer Luft aufgehängt oder zuerst mit einer Lösung von 3 Proc. Gerbsäure und hierauf, ohne zu spülen, in Lösungen von essigsauerm Aluminium oder Zinnsalz oder einer Mischung beider (5^o B.) gelegt und alsdann gewaschen. Zum Ausfärben verwendet man 20 ccm der Farbstofflösung für je 1 g Baumwolle.

4. **Safflor.** Die getrockneten Blumenblätter der namentlich in Aegypten in guter Qualität wachsenden Färberdistel, welche einen in Wasser löslichen gelben und einen unlöslichen rothen Farbstoff (das Carthamin) enthalten. Zur Darstellung des letzteren zieht man eine grössere Menge Safflor so lange mit kaltem Wasser aus, bis dasselbe kaum mehr gelb gefärbt wird. Die stark abgepresste Masse wird einige Stunden mit einer 0,15 procentigen Lösung von Soda macerirt, wieder abgepresst, die Flüssigkeit klar durch Leinwand filtrirt, das Carthamin durch Essigsäure ausgefällt und durch nochmaliges Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt. Das Carthamin findet sich im Handel unter dem Namen Safflorroth in fester Form, als Safflorextract oder Safflorcarmin in flüssiger Form.

1) Journ. Soc. of Dyers and Colorists. 1885, 92 durch Chem. Z. Rep.

2) v. Cochenhausen, Muspratt's Chemie, 3. Aufl. III, 211.

Die Güte des Safflors erkennt man an der feurig rothen Farbe. Mattfarbiger Safflor wurde spät geerntet oder schlecht getrocknet. Guter Safflor soll keine Stückchen von Holz, Blätter, Sand, schwarze Blüten enthalten.

Mit gepulvertem Talk gemengt wird das Carthamin als rothe Schminke angewendet. Sein Gebrauch in der Seidenfärberei ist durch Farben wie Safranin und Eosin sehr vermindert worden, zumal Carthamin nicht nur eine vergängliche, sondern auch eine sehr theure Farbe ist. Zusatz von etwas Orlean erhöht das Feuer der Farbe. Zu sehr dunkeln Nüancen setzt man $\frac{1}{3}$ Orseille.

5. Drachenblut wird gewonnen durch Auskochen des rothen harzigen Saftes mehrerer Calmusarten. Das beste kommt in kugelförmigen, dunkelbraunen Stücken vor, welche zerrieben ein schön hochrothes Pulver geben. Beim Erhitzen riecht es nach Benzoësäure, welche es in kleiner Menge enthält. Es löst sich sehr leicht in Weingeist und Oelen mit rother, in Alkalien mit mehr violetter Farbe. Wird wegen seiner tief blutrothen Farbe häufig zu Firnissen u. dgl. verwendet.

V. Braune Farben.

1. Umbra (Umbraun, Kölnische Erde, Sicilianische Umbra, Kesselbraun). Eine sehr gute, aus stark eisenockerhaltiger, leicht abfärbender Braunkohle bestehende Farbe, welche ungebrannt oder gebrannt als Maler- und Anstrichfarbe Verwendung findet. Ungebrannt enthält sie bituminöse Stoffe.

2. Türkische Umbra. Eine aus verwitterten Eisenerzen entstandene, ockerähnliche, geschlämmt hellbräunliche, gebrannt rothbraune bis dunkelbraune Masse. Wird in den Eisensteingruben in Thüringen gefunden. Dient zum Färben des Schnupftabacks und Handschuhleders, auch als Malerfarbe, steht aber an Güte der eigentlichen Umbra nach.

3. Kasseler Braun. Ist eine gepulverte und geschlämte Braunkohle, welche als Oel- und Wasserfarbe angewendet wird, aber bei Weitem nicht die Deckkraft von Umbra hat.

VI. Schwarze Farben.

Wir haben hier nur den Graphit zu besprechen. Der amorphe Graphit wird als Farbe, der blätterige, welcher vermöge seiner Structur hoher Temperatur besser widersteht, zur Schmelztiegelfabrikation verwendet. Letzterer hat ein grösseres specifisches Gewicht als der amorphe. Dasselbe kann je nach der Varietät zwischen 2,1 und 2,5 betragen.

Der Graphit ist als Kohlenstoff gemischt mit eisenhaltigem Sand anzusehen. Seine Werthbestimmung geschieht nach H. Schwarz¹⁾ dadurch, dass man eine abgewogene Menge mit überschüssigem Bleioxyd in einem Schmelztiegel mischt, diesen gut bedeckt und zum Schmelzen des Bleioxydes erhitzt. Nach dem Erkalten bestimmt man das Gewicht des am Boden sich findenden Bleiregulus und rechnet auf 207 Th. Blei 6 Th. reinen Graphit (oder 34,5 Th. auf 1 Th. Kohlenstoff). Diese Methode ist sehr genau.

Nach Wittstein wird die Untersuchung des Graphits wie folgt ausgeführt. 1 g fein gepulverter Graphit wird bis zur schwachen Rothglut erhitzt und der Gewichtsverlust als Wasser in Rechnung gebracht. Die getrocknete Substanz wird alsdann mit 3 g eines Gemenges von gleichen Aequivalenten kohlen-sauren Natrons und kohlen-sauren Kalis innig verrieben und das Ganze in einen Tiegel geschüttet. Hierauf legt man auf die Oberfläche der Mischung 1 g Kalihydrat (oder Natronhydrat) und erhitzt langsam bis zum Glühen. Die Masse kommt dabei in's Schmelzen, bläht sich auf und bildet oben eine Kruste, welche von Zeit zu Zeit mit einem starken Platindrahte hinuntergestossen werden muss. Nach halbstündigem Schmelzen lässt man erkalten, weicht die Masse mit Wasser auf, erwärmt den Brei $\frac{1}{4}$ Stunde lang fast bis zum Kochen, filtrirt, wäscht gut aus und stellt die gesammte Flüssigkeit bei Seite. Der mit Wasser ausgelaugte Filterinhalt wird getrocknet, in ein Kölbchen gethan, die Filterasche hinzugefügt und etwa 3 g Salzsäure von 1,18 spec. Gew. eingegossen. Nach einigen Minuten bemerkt man eine schwache Gelatinirung des Kolbeninhaltes, herrührend von der Zersetzung des noch gegenwärtigen kleinen Rückstandes von Alkalisilicat. Fügt man noch ein wenig mehr Salzsäure hinzu, so verschwindet die Gallerte wieder und die Kieselsäure bleibt dann gelöst. Nach etwa einstündiger Digestion verdünnt man mit Wasser, filtrirt, wäscht aus und hat jetzt den reinen Kohlenstoff im Filter, welcher nach dem Trocknen und schwachen Glühen gewogen wird. Das saure Filtrat vereinigt man mit dem oben erhaltenen alkalischen, setzt noch Salzsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu, verdampft zur Trockene und bestimmt Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd in bekannter Weise.

VII. Weisse Farben.

1. Bleiweiss. In reinem Zustande blendend weiss, geruch- und geschmacklos, von der Zusammensetzung $2 \text{Pb CO}_3 + \text{Pb (OH)}_2$. Käufliches Bleiweiss enthält im Durchschnitte $1 - 2\frac{1}{2}$ Proc. Wasser, $83\frac{1}{2} - 87$ Proc.

¹⁾ Polyt. Centralbl. 1863, 1448.

Bleioxyd und 11—16 Proc. Kohlensäure. Es wird nach der holländischen, deutschen oder (meist) nach der französischen Methode dargestellt. Bei ersterer werden spiralförmig gewundene Bleibleche und Essig enthaltende Töpfe in Pferdedünger eingesetzt. Der Essig wird durch die Wärme des Düngers verdampft und bildet im Verein mit der aus letzterem entwickelten Kohlensäure und dem Sauerstoff der Luft bei der Einwirkung auf das Blei Bleiweiss. Dieses holländische Bleiweiss zeigt zuweilen eine eigenthümliche Rothfärbung, welche durch eine dem Bleisuboxyd sehr nahe stehende Verbindung verursacht wird und eine Folge fehlerhafter Darstellung (Mangel an Kohlensäure, ungenügend lange Einwirkung der Essigsäure auf das Blei) ist. Die färbenden Suboxyde verschwinden übrigens beim Auswaschprocess. Nach dem deutschen (Kammer-) Verfahren hängt man in Kammern auf Latten dachförmig gebogene Bleiplatten auf und leitet Luft, Kohlensäure, Wasser- und Essig-Dämpfe ein. Bei dem französischen Verfahren wird Bleiglätte in Essigsäure gelöst, das gebildete neutrale Bleiacetat durch Behandeln mit Bleiglätte in basisches verwandelt und aus letzterem durch Einleiten von Kohlensäure unter Regeneration von neutralem Acetat Bleiweiss ausgefällt, welches ausgewaschen, auf mit Leinwandsäcken belegten Horden abtropfen gelassen, gepresst und getrocknet wird. Bei allen diesen Operationen müssen zur Vermeidung von Bleivergiftungen die entsprechenden Schutzvorrichtungen durch Ventilation etc. getroffen sein.

Die Darstellung des neutralen Bleiacetats nach dem französischen Verfahren erfolgt durch Einleiten von Essigdämpfen in eine Batterie von Fässern, welche etwa je vier durchlöcherter, mit einer Schicht von Bleiglätte bedeckte Siebböden haben. Die Essigdämpfe treten von unten in die Fässer. Zur Erkennung der erreichten Neutralität benutzt man nach Pfund¹⁾ eine einprocentige Lösung von Quecksilberchlorid. Versetzt man eine Lösung von krystallisirtem Bleizucker, von durchaus beliebiger Concentration und Temperatur, mit etwa dem gleichen Raumtheile dieser Lösung, so bleibt das Gemisch vollkommen klar. Löst man aber in der Bleiflüssigkeit auch nur eine Spur von Bleiglätte oder versetzt man sie mit einem Tropfen Bleiessig, so entsteht auf Zusatz der Sublimatlösung sofort eine bedeutende weisse Trübung oder Fällung. Nimmt man den Versuch in der Art vor, dass man die Sublimatlösung zu einer kleinen Probe der Lauge allmählig etwa in Tropfen zusetzt, so tritt eine beim Umschütteln bleibende Trübung um so eher ein, je weiter die betreffende Lauge vom Neutralisationspunkte entfernt ist. Eine warme Lauge, die sich bei Zusatz des ersten Tropfens trübt, ist noch stark alkalisch, weniger, wenn dies etwa auf den sechsten Tropfen geschieht. Bleibt sie klar, wenn

¹⁾ Dingl. 216, 336.

man etwa $\frac{1}{2}$ Volumen der Lösung zugesetzt hat, so erleidet sie auch bei beliebigem weiteren Zusatz keine Trübung mehr, d. h. die Flüssigkeit enthält nur neutrales Acetat. Die Prüfung ist am zuverlässigsten, wenn man gleiche Raumtheile anwendet und die Sublimatlösung aus einer Bürette hinzufliessen lässt. Die Acetatlösung wird den Fässern mittelst eines etwas über dem Boden angebrachten Rothgusshähnchens entnommen und zu der Prüfung etwa 1 ccm in ein Probirglas direct filtrirt. Da bei dem französischen Verfahren gleichzeitig mit der Fällung des Bleiweisses durch Kohlensäure neutrales Acetat regenerirt wird, so hat man also ein nur einziges Mal nöthig, letzteres darzustellen.

Je reiner das Blei ist, desto leichter wird es nach R. Hasenclever¹⁾ von Säuren angegriffen. Man wird deshalb zur Bereitung von Bleiweiss möglichst ein reines, weiches Blei anwenden. Ein Blei, welches etwa 0,003 Proc. Zink, 0,003 Proc. Eisen, 0,005 Proc. Antimon, 0,0006—0,0008 Proc. Silber und Spuren von Kupfer enthält, ist als ein zur Bleiweissfabrikation geeignetes zu bezeichnen. Wismuth macht insofern eine Ausnahme, als es nicht nur nicht schädlich ist, sondern die Oxydation des Bleies begünstigt und ein ausgezeichnetes Product von grosser Weisse und Deckkraft liefert. Der Wismuthgehalt von amerikanischem Weichblei beträgt etwa 0,75 bis 1,00 Proc., der Silbergehalt ca. 0,0002 Proc. Lässt man bei dem holländischen Verfahren auf für die Bleiweissfabrikation zu hartes Blei die gewohnte Zeitdauer (d. h. in diesem Falle also zu kurz) die Essigdämpfe einwirken, so bilden sich die oben erwähnten rothen Suboxyde.

Schädlich für die Bleiweissfabrikation ist ein Gehalt des Bleies an Eisen und Kupfer. Zur colorimetrischen Schätzung derselben löst Neujean²⁾ 20 g Blei (bei sehr reinem 40 g, bei sehr unreinem 10 g) in verdünnter Salpetersäure, fällt das Blei durch Schwefelsäure, decantirt oder filtrirt, dampft die Lösung auf ein kleines Volumen ab, versetzt die eine Hälfte derselben mit Rhodankalium, die andere mit überschüssigem Ammoniak und vergleicht die erhaltenen Färbungen mit in verschlossenen Röhren aufbewahrten „Normal-Färbungen“ von bekanntem Gehalte an Eisen und Kupfer.

Man mengt dem Bleiweiss verschiedene Stoffe bei, theils um seine Farbe zu nüanciren, theils um es billiger zu machen. „Venetianerweiss“ enthält gleiche Theile Bleiweiss und Schwerspath oder Blanc fixe. „Hamburgerweiss“ besteht aus 1 Th. Bleiweiss und 2 Th. Schwerspath und „Holländerweiss“ aus 1 Th. Bleiweiss und 3 Th. Schwerspath, „Kremserweiss“ ist mit Gummiwasser vermengtes und in Täfelchen ge-

¹⁾ Wagner's Jahresbericht 1872, 239.

²⁾ Chem. CBL. 1870, 642.

formtes Bleiweiss. Perlweiss ist mit etwas Berliner Blau oder Indigo oder vielleicht auch blauen Theerfarben versetzt.

Es scheint, als ob die Deckkraft des Bleiweisses mit dem grösseren Gehalt an Hydroxyd zu- und mit dem wachsenden Gehalt an Bleicarbonat abnehme, so dass also eine Kohlensäurebestimmung im Bunsen'schen Kohlensäureapparate einer Werthschätzung des Bleiweisses gleichkommt. Weise fand in

Bleiweiss bester Qualität (sogenannter Blume)	11,16	Proc. Kohlensäure
- zweiter Qualität (noch sehr gut)	11,68	- -
- dritter Qualität, noch vollkommen brauchbar	12,28	- -
Trommelrückstand, sehr schlechte Sorte	14,10	- -
anormalen Producten der Kammern, ganz unbrauchbar	16,15	- -

Zur Kohlensäurebestimmung trocknet man eine feine zerriebene Probe bei 100⁰ und wägt dann ab.

Das Bleiweiss wird versetzt oder gestreckt mit Schwerspath (Blanc fixe), schwefelsaurem Blei, Zinkweiss, Knochenasche, mit Witherit, Gyps, Kreide, Thon. Zum Nachweise solcher Beimengungen übergiesst man mit verdünnter Salpetersäure, der Rückstand kann die Sulfate von Barium, Calcium und Blei und Thon enthalten, welche nach bekannten Methoden getrennt werden. In der salpetersauren Lösung wird das Blei ausgefällt und im Filtrate Zink, phosphorsaurer Kalk (Knochenasche), Barium, Calcium wie gewöhnlich nachgewiesen.

Die Ermittlung des (dem Gehalte an kohlen saurem Bleioxyd proportionalen) Glühverlustes dient zur Werthschätzung des Bleiweisses. Er wird bei unvermischten Sorten zwischen 13 und 16 Proc. variiren und durchschnittlich 14,5 Proc. betragen.

Einen Gehalt an Essigsäure findet man durch Uebergiessen mit Schwefelsäure und Zusatz einiger Tropfen Weingeist (Geruch nach Essigäther). Da das essigsäure Blei am wenigsten deckt, wird man nicht selten den Essigsäuregehalt bestimmen wollen. Man übergiesst hierzu nach Stahlschmidt¹⁾ etwa 100 g Bleiweiss allmählich mit verdünnter Schwefelsäure in einer tubulirten und mit bis in die Flüssigkeit reichendem Trichterrohr versehenen Retorte, welche mit einer gut gekühlten Vorlage verbunden ist. Nach Entweichen der Kohlensäure wird längere Zeit bis zum Kochen erhitzt und die übergelassene Flüssigkeit, die keine übergespritzte Schwefelsäure enthalten darf, acidimetrisch geprüft.

Zur Ermittlung des Bleigehaltes löst Storer²⁾ 2—3 g Bleiweiss in einem Becherglase in 100 bis 150 ccm verdünnter Salzsäure bei 40—50⁰

¹⁾ Bolley-Stahlschmidt, Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen, 5. Aufl. I, 322.

²⁾ Chem. N. 1870, 137.

und bringt sofort ein blankes Stück reines Zink hinein. Dann wird auf ein glattes Filter decantirt, in dem ein Stückchen metallisches Zink liegt. Der Rückstand im Becherglase (aus metallischem Blei bestehend) wird rasch mit heissem Wasser ausgewaschen und in einen Tiegel gebracht; das auf dem Filter gesammelte Blei spült man in eine Porzellanschale und vereinigt es nach Entfernung des Zinks mit dem Blei im Tiegel. Schliesslich trocknet man im Leuchtgasstrom.

Das nach der französischen Methode durch Fällung erhaltene, körnigkrystallinische, an Bleicarbonat reichere Bleiweiss deckt weniger als das nach dem holländischen Verfahren bereitete, dichtere. Von Tissandier untersuchte Sorten französisches Bleiweiss enthielten:

	I.	II.	III.
Bleiweiss	85,25	73,17	44,33
Zinkweiss	—	2,12	5,30
Blanc fixe	10,12	19,50	40,25
Calciumcarbonat	4,63	—	10,12
Thon	—	5,21	—

Das Bleiweiss findet Anwendung als Maler- und Anstrichfarbe, zur Herstellung von Leinölfirnis und Kitt, zur Fabrikation von Mennige. Als ein Ersatzmittel desselben wurde von Pattinson das basische Chlorblei, $PbCl_2$, $Pb(OH)_2$, empfohlen, welches zwar nicht ganz schneeweiss, sondern von etwas bräunlicher Nüance, aber von ausgezeichneter Deckkraft und daher namentlich für dunklere Farbenanstriche sehr zu empfehlen ist. Es wird durch Vermischen einer heissen Lösung von Chlorblei mit gesättigtem Kalkwasser dargestellt.

2. Zinkweiss wird seit Anfang dieses Jahrhunderts als Bleiweiss-surrogat angewendet. Die bei seinem Gebrauche anfänglich vorhandenen Uebelstände der geringeren Deckkraft und des langsameren Trocknens der Anstriche hat man durch Comprimiren der Farbe und Anwendung eines eigenthümlichen Siccatives beseitigt. Zinkweiss hat vor Bleiweiss den Vorzug, an der Luft vollkommen beständig zu sein (sich nicht zu schwärzen). Man grundirt meist mit Bleiweissanstrich und giebt einen letzten Anstrich von Zinkweiss.

Das Zinkweiss ist ein weisses, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver. Dasselbe soll sich in Essigsäure leicht und völlig auflösen und der in der Lösung durch Aetzkali bewirkte Niederschlag soll im Ueberschuss des Fällungsmittels vollkommen löslich sein. Beim Befeuchten mit Schwefelammonium darf sich Zinkoxyd weder dunkel (Blei oder Eisen), noch gelblich (Cadmium) färben. Es muss bei Abschluss der Luft aufbewahrt werden, weil es sonst unter Aufnahme von Kohlensäure und Wasser körnig wird und an Deckkraft verliert. Derartig verändertes Zinkweiss kann durch einfaches Ausglühen regenerirt werden. Man prüft das

Zinkweiss, da es oft absichtlich mit Wasser angefeuchtet wird, auf seinen Wassergehalt, welcher nicht mehr als 2—3 Proc. betragen soll. Das Trocknen bei der Wasserbestimmung ist in sehr niedriger Temperatur vorzunehmen.

Neben Zinkweiss wird zuweilen auch Zinkcarbonat als Anstrichfarbe benutzt.

3. Blanc fixe. (Permanentweiss, Barytweiss, Mineralweiss.) Eine blendend schneeweisse Farbe, hergestellt durch Ausfällen von Chlorbariumlauge mit verdünnter Schwefelsäure. Die Körperfeinheit des Blanc fixe hängt zumeist von der richtig gewählten Verdünnung der Chlorbariumlauge und der Säure ab. Es kommt im Handel meist en pâte mit circa 30 Proc. Wasser vor. Zeigt der Teig Risse, so ist das ein Zeichen, dass der zulässige höchste Grad der Entwässerung überschritten wurde und muss dann neues Wasser zugeknetet werden, weil zu stark entwässertes Blanc fixe an Deckkraft und Feinheit einbüsst und sich schwierig mit Wasser mischt. Gewöhnliches Blanc fixe ist an und für sich nur als Wasserfarbe, nicht als Oelfarbe verwendbar, da es mit Leinöl gemengt eine klumpende Masse bildet. Wird jedoch Blanc fixe völlig entwässert, dann schnell zur hellen Rothglut in einer Muffel erhitzt, die glühende Masse in kaltem Wasser abgeschreckt und der erhaltene Schlamm gemahlen, getrocknet und gepulvert, so hat es jene unangenehme Eigenschaft verloren und kann dann als Oelfarbe verwendet werden.

Zur Prüfung der Güte des Permanentweisses bereitet man sich nach Mierzinski¹⁾ eine Leimlösung aus 20 g Leim in 1 l Wasser, macht einen kleinen Theil des zu prüfenden Blanc fixe mit diesem Leimwasser zu einer der Oelfarbe ähnlichen Consistenz an und bestreicht damit Papierstreifen. Nach dem Trocknen muss dasselbe, wenn es gut ist, fest auf dem Papier haften und darf sich durch mässiges Knittern nicht abreiben lassen. Hält es diese Probe nicht aus, so ist es nicht mit der gehörigen Vorsicht bereitet (zu sauer oder grobkörnig abgeschieden oder beides zugleich). Ein gutes Permanentweiss bildet bei der Leimprobe eine schöne, weisse, gleichförmige Decke, die verhältnissmässig fest auf dem Papier haftet.

Anhang: Bronzefarben.

Ihre Fabrikation ist Specialität von Fürth und Nürnberg. Man stellt sie her aus den Abfällen der Metallschlägerei oder Schaumgoldfabrikation (der sogen. Schawine) durch feines Zerreiben und passend geleitete Erwärmung mit etwas Oel, Paraffin, Wachs, Talg, wodurch die verschiedensten schönen Anlauffarben erzielt werden. Oft werden diese Farben, deren grob-

¹⁾ „Die Erd-, Mineral- u. Lackfarben“ 1881, 375.

körnigere Sorten Brocate heissen, nicht aus der Schawine, sondern aus besonders hierzu ausgewaltem und geschlagenem, dann durch Metallsiebe mittelst Bürsten unter Zusatz von heissem Fett getriebenem Metallblech hergestellt. Bayrische Bronzefarben zeigten folgende Kupfergehalte: Kupferroth 98,92 Proc; Violett 98,82, Orange 95,30, Speisegelb 82,34 und Hochgelb 81,55 Proc. Ihre Untersuchung wird wie die einer zinkhaltigen Kupferlegirung ausgeführt.

Als Surrogate der Bronzefarben hat man Wolframbronze (wolframsaures Wolframoxyd-Natron) vorgeschlagen. Dieselbe besitzt eine prachtvoll goldgelbe Farbe, das entsprechende Kalisalz ist violett, im Sonnenlichte kupferglänzend und das Lithionsalz zeigt die Farbe des blau angelaufenen Stahles. Diese Surrogate decken jedoch nicht so gut als die Bronzefarben, weil sie deren charakteristische, zum intensiven Reflectiren der farbigen Lichtstrahlen nöthige Spaltbarkeit in den Lamellen nicht besitzen¹⁾.

Ein weiteres Surrogat ist die Zinnbronze oder Musivgold (Zinnsulfid), welche durch die Bronzefarben allerdings sehr zurückgedrängt ist und jetzt noch namentlich zum Bronziren der Lampenfüsse verwendet wird. Zinnbronze ist dauerhafter, aber weit weniger schön als Bronzefarbe.

¹⁾ A. W. Hofmann in seinem „Reports of the Juries“, London 1863, 83.

Einiges über die Prüfung der Gespinnstfasern.

Von

Dr. Böckmann.

Es soll hier auch nicht im Entferntesten daran gedacht werden, eine eingehende Anleitung zur chemischen und mikroskopischen Prüfung der Gespinnstfasern zu geben. Wer als analytischer Chemiker häufiger in die Lage kommt, derartige Untersuchungen zu machen, wird ausführliche Monographien über diesen Gegenstand¹⁾ ohnehin zu Rathe ziehen müssen. Wir denken vielmehr lediglich an die grosse Zahl technischer und analytischer Chemiker, welchen sporadische Prüfungen von Gespinnstfasern unterlaufen und welche wegen einer einzigen solchen Untersuchung nicht gleich ganze Werke durchstudiren wollen.

1. Die bei der Prüfung der Gespinnstfasern angewendeten wichtigeren Reagentien und Operationen.

Bei allen chemischen Reactionen ist auf's Genaueste die angegebene Concentration etc. der Reagentien innezuhalten, da man sonst durchaus unsichere Resultate erhalten wird.

1. Jodlösung und Schwefelsäure-Mischung. *a)* Die Jodlösung wird bereitet durch Auflösen von 1 g Jodkalium in 100 g destillirtem Wasser und Zusatz von Jod bis zur Sättigung, d. h. bis Jod ungelöst am Boden des Gefässes sich abscheidet. Man belässt diesen ungelösten Ueberschuss an Jod in der Flüssigkeit, um dieselbe stets gesättigt zu erhalten. Indessen muss die Jodlösung nach einiger Zeit trotzdem erneuert werden. *β)* Die Schwefelsäure-Mischung. Zu einer Mischung von 2 Vol. reinstem Glycerin und 1 Vol. destillirtem Wasser setzt man

¹⁾ Vergl. H. Schacht „Die Prüfung der im Handel vorkommenden Gewebe durch das Mikroskop und durch chemische Reagentien“, Wiesner's mikroskopische Untersuchungen, Hager's „Mikroskop“ und von Höhnel's Publicationen, namentlich seine „Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe“ (1887).

langsam und vorsichtig unter steter Abkühlung 3 Vol. conc. Schwefelsäure. Um diese Mischung stets in der richtigen Concentration zu erhalten, setzt man ihr zeitweise etwas concentrirte Schwefelsäure zu.

Beide genannte Reagentien werden stets zusammen angewendet und zwar zur Prüfung auf Cellulose (Pflanzenfasern) und verholzte Fasern. Die zu prüfende Faser oder ihr Querschnitt (siehe No. 6) wird auf dem Objectträger mit einigen Tropfen der Jodlösung versetzt. Nachdem man letztere einige Zeit einwirken liess, wird der von der Faser nicht aufgenommene Ueberschuss derselben mit etwas Fliesspapier sorgfältig weggenommen, worauf man 1—2 Tropfen der Schwefelsäuremischung hinzusetzt. Bei Vorhandensein reiner Cellulose tritt (ohne Quellung) eine rein blaue Färbung ein, während verholzte Fasern gelb gefärbt werden.

Diese beiden Reagentien werden nach von Höhnel¹⁾ sehr leicht auf ihre Wirksamkeit geprüft, indem man einige Flachsfasern auf die eben angegebene Art mit ihnen behandelt. Dieselben dürfen nach Zusatz der Schwefelsäure nicht quellen (also keine Formveränderung erleiden) und müssen rein blau erscheinen. Wenn die Flachsfaser anquillt, so ist die Schwefelsäure zu concentrirt; wenn die blaue Farbe nicht sofort auftritt (oder mehr violett oder rosa erscheint), so ist die Schwefelsäure zu sehr verdünnt. Im ersteren Falle muss man etwas Glycerin, im letzteren etwas concentrirte Schwefelsäure zusetzen.

2. Chlorzinkjod kann statt der Jodlösung und Schwefelsäuremischung zu demselben Zwecke gebraucht werden. Es färbt Cellulose röthlich bis blau violett und wird hergestellt, indem man zu einer Lösung von Jod in Jodkalium eine concentrirte Lösung von Chlorzink setzt. Die Flüssigkeit muss nach von Höhnel¹⁾ 1 Th. Jod, 5 Th. Jodkalium, 30 Th. Chlorzink und 14 Th. Wasser enthalten, wenn sie sicher wirksam sein soll.

3. Réagentien auf verholzte Fasern sind die allbekanntesten, wie wässrige Lösung von Indol und hierauf Salzsäure (Rothfärbung), schwefelsaures oder salzsaures Anilin und (zwar nicht nothwendiger, aber sehr zweckmässiger) nachträglicher Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure (goldgelbe Färbung), Phloroglucin und Salzsäure (rothe Färbung), salzsaures Naphtylamin (Orange-Färbung). Beachtenswerth ist, dass Querschnitte von Jute (mit den meisten dieser sub 3 genannten Reagentien) die zu erwartende Farbenreaction nicht geben, während sie durch die sub 1 erwähnte Behandlung mit Jod und Schwefelsäure schön gelb werden.

4. Kupferoxydammoniak. Soll dasselbe die bekannten chemischen Reactionen geben, so muss es genau nach bestimmten Vorschriften bereitet sein (vgl. von Höhnel, l. c. S. 23 und 27). Eine Lösung von Kupfervitriol wird mit Ammoniak versetzt. Der entstehende bläuliche

¹⁾ „Die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe“ S. 22.

Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und dann durch Pressen zwischen Fliesspapier von der überschüssigen Flüssigkeit möglichst befreit. Hierauf wird derselbe noch feucht in möglichst wenig concentrirtem Ammoniak aufgelöst. Die entstehende, heftig nach Ammoniak riechende dunkelblaue Flüssigkeit wird in einem besonders gut schliessenden Fläschchen im Dunkeln aufbewahrt. Kupferoxydammoniak zersetzt sich im Lichte und durch Entweichen des Ammoniaks. Wenn es richtig dargestellt ist, so löst es trockene Baumwolle sofort auf. Fasern, die aus reiner Cellulose bestehen, oder welche vorher durch Behandlung mit Salpetersäure von dem Holzstoffe befreit sind, sowie schwach verholzte Fasern (z. B. Hanf) quellen in gutem Kupferoxydammoniak stark auf oder lösen sich darin. Stark verholzte Fasern quellen wenig oder gar nicht.

5. Die Trennung von Faserbündeln in ihre Elemente ist nöthig, wenn man die Einzelbast- oder Sklerenchymfaser untersuchen will und geschieht durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure, dem Schulze'schen Gemische (mit chloresurem Kali versetzte Salpetersäure), mit Kalilauge oder endlich auf dem Objectträger selbst mit kalter Chromsäurelösung, welche man einige Minuten einwirken lässt, dann durch Wasser ersetzt, worauf man die Faserelemente von einander vollends durch Quetschen mit dem Deckglase trennt. Diese Methoden leiden an dem Uebelstande, dass sie den Holzstoff herauslösen und (mit Ausnahme der letztgenannten) auch eine Quellung der Fasern bewirken, wodurch ihre mikrochemischen Eigenschaften geändert werden.

Die Methode von Vétillard vermeidet diesen Uebelstand. Die betreffende Faser wird eine halbe Stunde in einer 10proc. Sodalösung gekocht, nach dem Kochen gut mit Wasser ausgewaschen und zwischen den Fingern zerrieben, wodurch die Trennung vervollständigt wird.

6. Die Herstellung von dünnen Querschnitten geschieht nach von Höhnel¹⁾ in der Weise, dass man ein aus möglichst parallel gelegten Fasern bestehendes kleines Bündel mit einer dicken, etwas Glycerin enthaltenden Gummilösung durchtränkt und bestreicht und dann gut trocknen lässt. Es darf die Gummilösung weder zu viel noch zu wenig Glycerin enthalten. Im ersteren Falle wird das durchtränkte Faserbündel nicht hart, im letzteren wird es spröde beim Trocknen und zerbricht beim Versuche, Querschnitte daraus zu erzeugen. Das getrocknete Bündel wird zwischen zwei Korke gelegt, fest eingeklebt und gebunden. Nun kann man mit einem scharfen Rasirmesser beliebig dünne Querschnitte erzeugen, welche möglichst senkrecht zur Axe der Faser herausgeschnitten sein sollen.

¹⁾ l. c. S. 23.

II. Chemische Prüfung der Gespinnstfasern.

A. Unterscheidung der thierischen von der vegetabilischen Faser. 1. Die Methode von Molisch¹⁾. Ungefähr 0,01 g der vorher (zur Entfernung von Appreturmasse etc.) gut ausgekochten und mit viel Wasser abgespülten Faserprobe wird in einem Probirglas mit etwa 1 ccm Wasser, sodann 2 Tropfen einer alkoholischen, 15—20 proc. α -Naphthol-lösung versetzt und schliesslich concentrirte Schwefelsäure (beiläufig so viel, als Flüssigkeit vorhanden ist) hinzugefügt. Liegt eine Pflanzenfaser vor, so nimmt die ganze Flüssigkeit beim Schütteln sofort eine tiefviolette Färbung an, wobei sich die Faser auflöst. Ist hingegen die Faser thierischer Abkunft, so wird die Flüssigkeit nur mehr oder minder gelblich-bis röthlichbraun.

Bei Anwendung von Thymol tritt anstatt der Violettfärbung eine schöne zinnober- oder carminrothe Farbe auf, die letztere besonders dann, wenn man mit Wasser verdünnt.

Bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Löslichkeit oder Unlöslichkeit der Faserprobe kann man auch entscheiden, ob ein Gewebe nur aus pflanzlichen oder nur aus thierischen Gespinnstfasern oder aus einem Gemenge der beiden oder aus Seide besteht:

Das Gewebe giebt die α -Naphthol-Probe nicht oder nur schwach und vorübergehend (letzteres zuweilen bei Seide) No. 1.

Das Gewebe giebt die Reaction prachtvoll No. 2.

- | | |
|-----------------------------------------------------------|------------------------------|
| 1. Das Gewebe löst sich hierbei sogleich vollständig auf: | Seide. |
| - - - - - | nicht auf: Thierische Wolle. |
| - - - - - | theilweise: - - |
| | und Seide. |

- | | |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 2. Das Gewebe löst sich hierbei sogleich auf: | Reine Pflanzenfaser oder mit Seide gemengt; |
| - - - - - | theilweise auf: Pflanzenfaser und Wolle, möglicherweise auch noch Seide. |

Es ist für die Reaction gleichgültig, ob die zu prüfenden Fasern gefärbt sind oder nicht. Die Farbstoffe verdecken weder noch verhindern sie die Reaction.

2. Das Verhalten gegen eine ca. 8 proc. Lösung von Aetznatron oder Aetzkali (entsprechend 6—7° B. oder einem spec. Gewicht von 1,04 bis 1,05) ist ebenfalls eine recht zuverlässige Probe. Beim Kochen in einer solchen Lösung werden die Thierfasern gelöst, während die Pflanzenfasern nicht stark angegriffen werden.

¹⁾ Dingl. 261, 135.

3. Die Rosanilin-Probe¹⁾. Dieselbe dient hauptsächlich zur Unterscheidung von Wolle und Baumwolle. Man stellt sich zunächst eine farblose Rosanilinlösung her, indem man Fuchsin in kochendem Wasser löst und während des Kochens tropfenweise Natronhydrat oder Ammoniak bis zur Entfärbung zusetzt. Die filtrirte Lösung, aus welcher sich beim Erkalten Krystallfitter von Rosanilin absetzen, hält sich in einem verschlossenen Fläschchen beliebig lange. Taucht man in diese Flüssigkeit, am besten in der Wärme und selbst bei Siedehitze, bei Anwendung von Ammoniak, einige Secunden lang ein Gewebe von Wolle und Baumwolle, so bleibt es oft ganz farblos. Spült man nun die Probe in kaltem Wasser gut aus, so färbt sich die Wolle roth, sobald das Alkali ausgewaschen ist, während die Baumwolle nicht die mindeste Färbung annimmt. (Seide verhält sich wie Wolle; Leinwand und andere vegetabilische Fasern verhalten sich der Baumwolle gleich.)

4. Verhalten gegen kochende Salpetersäure. Vegetabilische Faser (insbesondere Baumwolle, Flachs und Hanf) bleiben hierbei weiss, während die Wolle und in etwas schwächerem Grade die Seide sich gelb färbt.

5. Verhalten gegen ein Nitrirungsgemisch. Man taucht nach Peltier die zu prüfenden Stoffe etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang in ein Gemisch gleicher Volumina conc. Salpetersäure und englischer Schwefelsäure und wäscht sie dann mit viel Wasser. Hierbei wird Seide (und ebenso Ziegenhaar) ganz gelöst, Wolle gelb oder gelbbraun gefärbt, während weder Farbe noch Structur der Pflanzenfasern sich äusserlich ändert. Getrocknet besitzen sie die Leichtentzündlichkeit der Schiesswolle.

6. Verhalten beim Verbrennen. Seide und Wolle verbrennen unter Verbreitung eines eigenthümlichen Horngeruches und viel langsamer als vegetabilische Fasern. Feuchtes, über die aufsteigenden Dämpfe thierischer Fasern gehaltenes Curcumapapier wird geröthet, während brennende Pflanzenfasern brenzlich säuerliche, feuchtes neutrales Lackmuspapier röthende Dämpfe entwickeln. Pflanzenfasern geben hierbei eine Kohle von der Form des Fadens, nach völliger Verbrennung wenig Asche, Thierfasern eine aufgeblähte, glänzende, schwerer verbrennbare Kohle und nach vollständiger Verbrennung relativ viel Asche.

B. Unterscheidung einzelner Fasern von einander. 1. Wolle von Seide. a) Man behandelt mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch Seide ziemlich rasch gelöst wird, während die Wolle ungelöst bleibt. Diese Trennung kann zu einer quantitativen gemacht werden, indem man nach genügend langer Einwirkung der Schwefelsäure mit Wasser stark verdünnt,

¹⁾ Bolley-Stahlschmidt's Handb. d. techn.-chem. Untersuchungen, 5. Aufl., II, S. 857.

durch ein Tuchfilter (dessen Fäden ziemlich grosse Intervalle haben) filtrirt, auswäscht und die getrocknete Wolle wägt. b) Man verwendet nach Lassaigne eine Lösung von Bleioxyd in Aetznatron (Bleizuckerlösung mit so viel Natron versetzt, dass der anfänglich gebildete weisse Niederschlag sich wieder löst). In diese Lösung getauchte Seide- und Pflanzenfasern bleiben ungefärbt, während Wolle (und Haare) sich braun färbt. c) Man wendet die Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak an, welche Seide löst, Wolle aber ganz unverändert lässt. d) Man löst in Kalilauge und setzt zur Lösung Nitroprussidnatrium, wobei eine violette Färbung entsteht, falls Wolle zugegen war.

2. Baumwolle von Leinenfaser. a) Man wendet die sog. Kindt'sche Probe¹⁾ an. Weisse Stoffe sollen so vollkommen als möglich von allem Appret befreit werden, was durch Kochen mit destillirtem Wasser und Ausreiben geschieht. Die wiedergetrockneten Stücke werden, je nach der Stärke des Gewebes, $\frac{1}{2}$ —2 Minuten lang in englische Schwefelsäure getaucht, mit Wasser abgespült und zwischen den Fingern etwas gerieben, dann in eine verdünnte Lösung von Salmiakgeist gelegt (zur vollständigen Entfernung etwa noch anhaftender Schwefelsäure) und getrocknet. Die Baumwollfäden werden durch die Säure gallertartig gelöst und durch das Abspülen und Reiben entfernt. Die Leinenfäden zeigen sich unverändert oder nur wenig angegriffen. — Bei diesem Versuche ist auf möglichst vollständiges Entfernen der Appretur grosses Gewicht zu legen, da ohne diese Vorsicht die Probe nicht gelingt, auch hängt das Resultat sehr von der Dauer des Eintauchens in die Säure ab. b) Die Baumöl-Probe von Frankenheim und Leykauf. Das gebleichte und vom Appret befreite Zeugstück wird in Baumöl getaucht und das überschüssige Oel durch sanftes Pressen zwischen Fliesspapier entfernt. Hierbei nehmen die Leinenfasern ein durchschimmerndes, geöltem Papier ähnliches Ansehen an, während die Baumwollfaser unverändert bleibt; das Gewebe erscheint gestreift. Wird dasselbe auf eine dunkle Unterlage gelegt, so erscheint nunmehr die Leinenfaser dunkel und die Baumwollfaser hell. c) Die Rosolsäure-Probe²⁾. Leinen mit alkoholischer Rosolsäurelösung und hierauf mit concentrirter Sodalauge behandelt, wird rosa gefärbt, während Baumwolle auf diese Weise nicht echt zu färben ist.

3. Jutefaser von Leinen- und Hanffaser. In der analytischen Praxis wird zuweilen die Frage zu entscheiden sein, ob die Fasern eines leinenen Gewebes aus reinem Hanf, beziehungsweise Flachs bestehen oder ob sie eine Beimischung von Jute enthalten. Die Entdeckung der Jute-

¹⁾ Bolley-Stahlschmidt's Handb. d. techn.-chem. Untersuchungen, 5. Aufl. S. 858.

²⁾ Elsner „Die Praxis des Nahrungsmittel-Chemikers“ 3. Aufl. S. 267.

faser mit Hülfe ihrer bekannten anatomischen Merkmale (insbesondere der ungleichen Verdickung der einzelnen Bastfasern) ist zwar nicht schwierig, erfordert aber Uebung und gespannte Aufmerksamkeit. Dagegen bietet nach W. Lenz¹⁾ das verschiedene Verhalten der in Rede stehenden Fasern zum polarisirten Lichte leichter wahrnehmbare Unterschiede. Die Fäden des zu untersuchenden Gewebes werden nach dem F. Schultze'schen Macerationsverfahren mit officineller Salpetersäure unter Zugabe einer Spur von chlorsaurem Kali erwärmt. Hierauf wäscht man mit Wasser, erwärmt mit kalihaltigem Wasser zur Uebersättigung der in den Fasern zurückgebliebenen Säure, giesst die alkalische Lösung ab und schüttelt die rückständigen Fasern kräftig mit reinem Wasser. Die Fasern zertheilen sich nunmehr ganz gleichmässig in dem Wasser und werden so vertheilt auf einen Objectträger gebracht. Man lässt die auf dem Objectträger gleichmässig vertheilte Flüssigkeit bei wagerechter Stellung des ersteren verdunsten, fügt einen Tropfen Glycerin zu, legt ein Deckglas auf und untersucht, nachdem das Glycerin die Faser vollständig durchdrungen hat. Die so vorbereitete Faser zeigt nun nicht allein die kennzeichnenden Verdickungs-Verhältnisse der Wandungen sehr schön, sondern eignet sich besonders zur Prüfung im polarisirten Lichte.

Stellt man die Fasern bei gekreuzten Nicols (dunklem Sehfelde) unter dem Mikroskop²⁾ scharf ein, so bemerkt man, dass bei Flachs- sowohl wie Hanffaser fast jede Faser ein überaus prächtiges Farbenspiel zeigt. Die Jutefasern dagegen erscheinen mehr einfarbig bläulich oder gelblich, nur wenige Fasern zeigen den Leinenfasern ähnliche, wenn auch weit weniger prächtige Farben. Wesentlich ist jedoch, dass die einzelnen Fasern wirklich völlig getrennt von einander sind. Liegen dieselben über oder neben einander, so entstehen an den Berührungsstellen natürlich auch bei Jute lebhaftere Färbungen. Die zur Zellwand der Bastzellen mehr oder minder senkrecht stehenden Bruchlinien derselben, sowie die diesen Bruchlinien bisweilen nicht unähnlichen Reste von anhaftendem Parenchymgewebe treten bei der Untersuchung der Fasern im polarisirten Lichte³⁾ weit deutlicher hervor, als bei der gewöhnlichen Beleuchtung, und bieten dem Kundigen weitere Unterscheidungsmerkmale.

4. Quantitative Trennung von Seide, Wolle und Baumwolle. Hierfür gab Rémont⁴⁾ ein Verfahren an, welches überhaupt zur quantitativen Bestimmung der vier wichtigsten Gespinnstfasern dienen kann, jedoch für stark beschwerte, schwarzseidene Stoffe sich nicht verwenden

¹⁾ Z. anal. Ch. 1890, 133.

²⁾ Seibert, Objectiv 3, ungefähre Vergrößerung 200.

³⁾ Insbesondere mit Seibert's System No. 5, Vergrößerung etwa 600.

⁴⁾ Aus Journ. Pharm. Chim. in Chem. Z. 1881, 972.

lässt. — Man nimmt 4 Proben zu je 2 g und untersucht davon zunächst 3 Theile, den vierten legt man zurück.

Bestimmung der Appretur und Farbe. Man taucht die Proben in ungefähr 200 ccm einer 3 proc. Salzsäure und kocht 15 Minuten. Wenn die Flüssigkeit dann sehr gefärbt ist, decantirt man und kocht nochmals 15 Minuten mit verdünnter Salzsäure, dann wäscht man mit Wasser aus und trocknet, indem man zur Beschleunigung in Wasser ausdrückt. Die Baumwolle entfärbt sich schnell, weniger leicht Wolle, sehr unvollständig Seide. Helle Anilinfarben kann man bei Seide vernachlässigen, da das Gewicht geringfügig ist, anders bei dunkeln, besonders schwarzen Farben. Anilinschwarz wird für Seide weniger verwendet, dagegen Eisenschwarz (Schwerschwarz — Eisennitrosulfat), womit die Faser bis zu zwei Drittel ihres Gewichtes versetzt werden kann. Dieses Eisenschwarz kann noch vollständig entfernt werden, wenn es nicht ein Viertel vom Gewichte des Fadens übersteigt, aber darüber hinaus ist die Entfärbung nur eine partielle, wovon man sich durch Verbrennung einer ausgewaschenen Probe überzeugen kann.

Trennung der Seide. Einer der ausgekochten Theile wird bei Seite gestellt und die beiden anderen in eine kochende Lösung basischen Zinkchlorürs vom specifischen Gewicht 1,690 getaucht. Man stellt dieses Reagens dar, indem man ein Gemenge von 1000 Th. gegossenem Zinkchlorür, 850 Th. destillirtem Wasser und 40 Th. Zinkoxyd bis zur Lösung erhitzt. Die beiden Gewebeproben werden ausgewaschen, bis Schwefelammonium im Waschwasser keinen Niederschlag mehr giebt. Man beschleunigt dies sehr, indem man das Gewebe in einem Stückchen Leinwand ausdrückt.

Trennung der Wolle. Einer der beiden von Seide befreiten Theile wird bei Seite gesetzt, der andere in 60 bis 80 ccm Natronlauge (1,5 Proc.) getaucht; man bringt nun zum schwachen Kochen und unterhält dieses 15 Minuten, wäscht aus wie vordem unter achtsamer Vermeidung von Substanzverlusten.

Trocknen und Wägen. Die vier Proben werden eine Stunde bei 100° getrocknet, bis zum nächsten Tage der Zimmerluft ausgesetzt und gewogen. Der bisher keiner weiteren Behandlung ausgesetzte Theil soll nun 2 g wiegen, die Differenz zwischen diesem und dem nur mit Säure behandelten Stücke giebt die Appretur und Farbe. Wird vom Gewichte dieses zweiten Stückes dasjenige des mit Zinkchlorür behandelten dritten abgezogen, so ergiebt sich die Seide; das vierte besteht aus Pflanzenfaser, wozu indess noch 5 Proc. hinzuzurechnen sind, welche beim Kochen der Faser mit der Natronlauge zerstört wurden.

Nun werden die Einzelgewichte durch Multiplikation mit 50 auf Procente berechnet und die Differenz ihrer Summe mit der Gesamtmenge 100 ergiebt die Wolle.

C. Zur Prüfung beschwerter Seide theilt Persoz¹⁾ folgende Methoden mit. Zum Nachweise von Zinnsalzen (besonders Zinnchlorür), womit gegenwärtig Seide vielfach beschwert wird, verascht man die Fasern und untersucht die Asche vor dem Löthrohr. Oder man erhitzt die Seide in einem Reagenzglase einige Augenblicke mit der gerade zur völligen Auflösung genügenden Menge concentrirter Salzsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt, wenn die Flüssigkeit merklich getrübt ist und leitet Schwefelwasserstoff ein.

Zur quantitativen Schätzung der Beschwerung setzt Persoz die Seide einige Augenblicke der Einwirkung von mit dem 2—3fachen Volumen Wasser verdünnter conc. Salzsäure und dann der Luft aus und trocknet sie bei 120°, worauf sich die Seide leicht zu einem sehr feinen Pulver verreiben lässt, in welchem man den Stickstoff bestimmt. Reine Seidenfaser enthält rund 17,5 Proc. Stickstoff.

Derselbe Verfasser kocht zur Unterscheidung der echten Maulbeerbaumseide von der wilden oder Tussahseide die Faser eine Minute lang mit einer Chlorzinklösung von 45° B., welche die Maulbeerbaumseide löst, die Tussahseide aber kaum angreift.

D. Die Prüfung der Kunstwolle (Shoddywolle²⁾). Dieselbe besteht aus einem Gemische von ungebrauchten Wollfasern mit mehr oder weniger bereits verarbeiteten Fasern. Obgleich nicht nur Abfälle von wollenen Geweben zur Herstellung dieses Fabrikates Verwendung finden, sondern auch gebrauchte Seiden-, Leinen- und Baumwollfasern in äusserst wechselnden Mengen benutzt werden, so ist die Shoddy ihrem äusseren Ansehen nach von neuer Wolle doch nur schwer zu unterscheiden.

Durch alkalische Laugen wird sie viel rascher angegriffen, quillt daher schneller auf als das noch unverletzte neue Wollhaar³⁾. Zur quantitativen Untersuchung von Shoddywolle kocht man mit concentrirter Natronlauge: Seide und Wolle lösen sich, Baumwoll- und Leinenfasern bleiben ungelöst, können somit gewaschen, getrocknet und gewogen werden. Um nun Wolle neben Seide zu bestimmen, behandelt man mit concentrirter Schwefelsäure. Seide löst sich ziemlich rasch, die Wolle bleibt ungelöst. Man verdünnt stark mit Wasser, filtrirt durch ein Tuchfiltrum (dessen Fäden ziemlich grosse Intervalle haben), wäscht aus und wägt die Wolle.

Eine quantitative Prüfung durch das Mikroskop kann ungefähr in folgender Weise ausgeführt werden. Man macht mit grösstmöglicher Sorgfalt einige Präparate des zu untersuchenden Objects und achtet namentlich

¹⁾ Monit. scient. 1887, 597.

²⁾ Nach Bolley-Stahlschmidt's Handb. d. techn.-chem. Untersuchungen, 5. Aufl. S. 873.

³⁾ Nach v. Höhnel (Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe) ist dieser chemische Unterschied nicht deutlich.

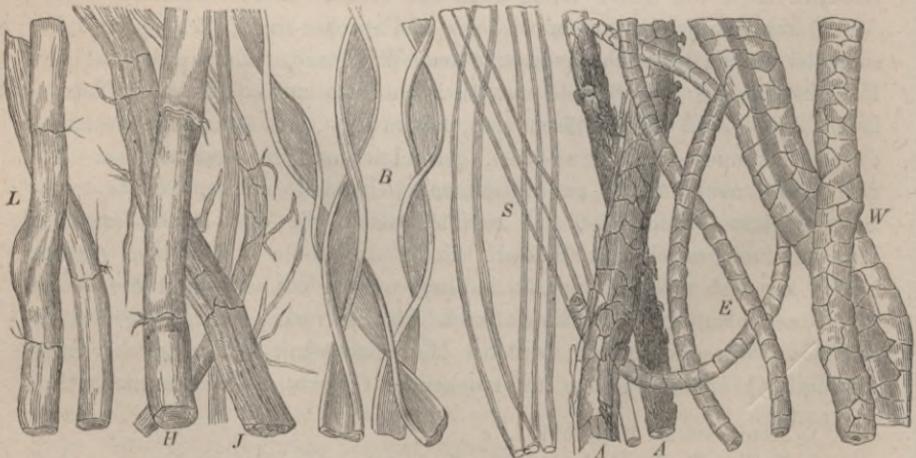
darauf, dass die einzelnen Gewebefasern möglichst parallel liegen. Man beobachtet bei 20—25facher Vergrößerung und notirt nun, wie viel von jeder Faserart auf allen Präparaten enthalten sind. In dieser Weise erhält man das ungefähre Mischungsverhältniss.

Unter dem Mikroskope zeigen die meisten Shoddysorten verschiedenfarbige Wollfäden, was beweist, dass die Haare keiner gemeinschaftlichen Färbeprocédur unterworfen waren. Der Durchmesser giebt ebenfalls Anhaltspunkte zur Unterscheidung von Wolle und Kunstwolle. Das Shoddyhaar ist nie so gleichförmig regelrecht gebaut, hat nie einen so constanten Durchmesser als die frische Wolle; es verengt sich in seinem Verlauf allmählich oder plötzlich, erweitert sich dann mit einer unförmigen Ausbuchtung, um sich wieder zu verdünnen. An manchen Stellen sind die Schuppen verloren gegangen, an andern ist das Haar gezerzt, wodurch an diesen Stellen der Durchmesser des Wollhaares häufig unter sein gewöhnliches Maass herabsinkt, eine Breite von 0,01 mm und darunter gehört nicht zu den Seltenheiten. Auch die Länge der Wolle bietet einen weiteren Anhaltspunkt zur Erkennung der Shoddy.

III. Mikroskopische Prüfung der Gespinnstfasern.

Wir gehen auf diese — getreu dem zu Anfang des Abschnittes ausgesprochenen Princip — hier nicht näher ein, sondern begnügen uns mit der Reproduction der mikroskopischen Bilder der technisch wichtigeren Gespinnstfasern.

Fig. 8.



L Leinenfaser
 H Hanffaser
 J Jute (Dschute)faser
 B Baumwollenfaser

S Seide
 A Alpakawolle
 E Elektoralwolle
 W Schafwolle

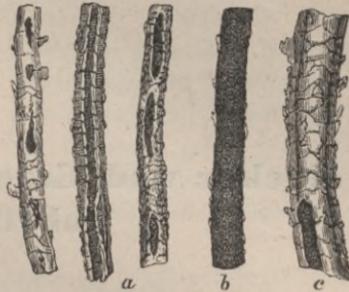
Fig. 9.



Vicunawolle,
200 mal vergr.



Mohairwolle
200 mal vergr.



Alpakawolle
a und *b* 100 mal vergr., *c* 200 mal
vergr.; *a* und *c* weisse, *b* schwarze.

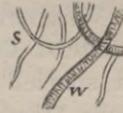
Fig. 10.



Seide (*S*) und Wolle
(*W*), 300 mal vergr.



Wolle (*W*) mit
Baumwolle (*b*),
30mal vergr.



Seide (*S*) und
Wolle (*W*)
30 mal vergr.

Zucker und Erzeugnisse der Zuckerfabrikation¹⁾.

Von

Dr. K. Stammer

in Braunschweig.

I. Allgemeine Bestimmungsmethoden.

A. Rohrzucker.

In reinen Lösungen wird die Menge des darin enthaltenen Rohrzuckers aus deren specifischem Gewichte gefunden, welches in nachstehender Weise ermittelt werden kann.

a) **Mittelst der Senkwage oder des Aräometers, bei Zuckerlösungen speciell des Saccharometers.** Leider ist noch immer das Beaumé'sche Aräometer noch nicht ganz ausser Gebrauch, um die Dichtigkeiten von Syrupen u. s. w. anzugeben. Ein Schluss aus dessen Anzeigen auf den Zuckergehalt ist aus Gründen, deren Erörterung hier zu weit führen würde, unmittelbar nicht zu ziehen. In der folgenden Vergleichstafel sind die Beaumégrade nur bei denjenigen Dichten angegeben, welche im Melassenhandel vorkommen, weil derselbe noch häufig die betreffenden Angaben verlangt. Man unterscheidet ältere und die neueren berichtigten Grade.

Die Densimeter geben die Dichtigkeit der Lösungen in absoluten Decimalzahlen an, welche nach Tafeln, wie die folgenden, in Procente Balling oder Brix übersetzt werden können.

Das für die Praxis der Zuckerfabrikation und für die dahin gehörigen Untersuchungen geeignetste Aräometer ist das Balling'sche, oder das in technischer Beziehung als gleichbedeutend zu betrachtende Brix'sche. Dasselbe ist so eingerichtet, dass es an den Punkten, bis zu welchen es in verschiedene dichte Zuckerlösungen einsinkt, anstatt der entsprechenden Dichtigkeiten den Gehalt an Zucker in 100 Gewichtstheilen der Flüssigkeit trägt.

¹⁾ Man sehe Stammer, Lehrbuch der Zuckerfabrikation, 2. Aufl. 1887; Frühling u. Schulz, Anleitung zur Untersuchung u. s. w., 4. Aufl. 1891; die Tafeln auch in Stammer's jährlichem Taschenkalender für Zuckerfabrikanten.

Enthält diese nur Zucker gelöst, so liest man also von diesem „Saccharometer“ unmittelbar Zuckerprocente ab; enthält die Lösung ausserdem andere Bestandtheile, so wirken diese je nach ihrer Natur verschieden auf das specifische Gewicht der Lösung ein und die Angabe der Spindel ist nur eine annähernde oder scheinbare. In diesem Fall betrachtet man die abgelesenen Procente als Procente gelöster Substanz überhaupt, oder als scheinbaren Trockensubstanzgehalt, von welcher der Zucker einen je nach den verschiedenen gelösten Stoffen verschiedenen Theil ausmacht.

Die Spindel gestattet um so genauere Ablesung, je grösser ihr Schwimmkörper, und je feiner der Stiel mit der Scala ist. Im Fabrikbetriebe genügen meist solche Spindeln, welche die ganzen und halben Procente abzulesen gestatten (nur beim Absüssen sind besondere Spindeln mit kurzer Scala und mit Zehntelprocenten nöthig); im Laboratorium sollten nur solche Spindeln angewandt werden, welche bei Vertheilung der Scala auf eine Folge mehrerer Spindeln Zehntelprocente richtig ablesen lassen, bei welchen also die ganzen Ballinggrade (Brixgrade) oder Procente eine Ausdehnung von 1 bis 2 cm besitzen, so dass man Zehntelprocente bei einer Länge von 1—2 mm deutlich unterscheiden und sogar noch halbe Zehntel schätzen kann. Es ist zweckmässig, die Eintheilung so zu treffen, dass jede Theilscala um 1—2 Grade in die anschliessende übergreift. Man benöthigt danach Spindeln von

0—12	Procent
10—22	„
20—30	„

ferner (für Melasse) solche von

74—84	„
-------	---

in deutlich abzulesende Zehntel getheilt, alle mit eingeschmolzenem Thermometer.

Natürlich ist auch eine genaue Ablesung des specifischen Gewichtes (ein Densimeter) anwendbar, allein es pflegen diese Aräometer nicht in so vielen und namentlich nicht in, auf die anschliessenden übergreifenden Theilscalas vorhanden zu sein, dass die Längenausdehnung für die geringen in Betracht kommenden Unterschiede zur genauen Ablesung der mindestens vierten Decimale ausreichen. Man erhält daher genauere Ablesungen mit solchen Aräometern, welche auf langer Scala nur verhältnissmässig wenige Procente enthalten. Für die häufiger vorkommenden Dichtigkeiten von Zuckerlösungen, Säften u. dgl. einerseits und von Melassen andererseits enthält die nachfolgende Tafel die nöthigen Vergleichsangaben. Aus dem oben angegebenen Grunde ist bei der Melassendichtigkeit die Angabe für ältere und neuere Beaumégrade hinzugefügt.

Gewichts- Procente Zucker	Specificsches Gewicht								
0·0	1·00000	5·0	1·01970	10·0	1·04014	15·0	1·06133	20·0	1·08329
0·1	1·00038	5·1	1·02010	10·1	1·04055	15·1	1·06176	20·1	1·08374
0·2	1·00077	5·2	1·02051	10·2	1·04097	15·2	1·06219	20·2	1·08419
0·3	1·00116	5·3	1·02091	10·3	1·04139	15·3	1·06262	20·3	1·08464
0·4	1·00155	5·4	1·02131	10·4	1·04180	15·4	1·06306	20·4	1·08509
0·5	1·00193	5·5	1·02171	10·5	1·04222	15·5	1·06349	20·5	1·08553
0·6	1·00232	5·6	1·02211	10·6	1·04264	15·6	1·06392	20·6	1·08599
0·7	1·00271	5·7	1·02252	10·7	1·04306	15·7	1·06436	20·7	1·08643
0·8	1·00310	5·8	1·02292	10·8	1·04348	15·8	1·06479	20·8	1·08688
0·9	1·00349	5·9	1·02333	10·9	1·04390	15·9	1·06522	20·9	1·08733
1·0	1·00388	6·0	1·02373	11·0	1·04431	16·0	1·06566	21·0	1·08778
1·1	1·00427	6·1	1·02413	11·1	1·04473	16·1	1·06609	21·1	1·08824
1·2	1·00466	6·2	1·02454	11·2	1·04515	16·2	1·06653	21·2	1·08869
1·3	1·00505	6·3	1·02494	11·3	1·04557	16·3	1·06696	21·3	1·08914
1·4	1·00544	6·4	1·02535	11·4	1·04599	16·4	1·06740	21·4	1·08959
1·5	1·00583	6·5	1·02575	11·5	1·04641	16·5	1·06783	21·5	1·09004
1·6	1·00622	6·6	1·02616	11·6	1·04683	16·6	1·06827	21·6	1·09049
1·7	1·00662	6·7	1·02657	11·7	1·04726	16·7	1·06871	21·7	1·09095
1·8	1·00701	6·8	1·02697	11·8	1·04768	16·8	1·06914	21·8	1·09140
1·9	1·00740	6·9	1·02738	11·9	1·04810	16·9	1·06958	21·9	1·09185
2·0	1·00779	7·0	1·02779	12·0	1·04852	17·0	1·07002	22·0	1·09231
2·1	1·00818	7·1	1·02819	12·1	1·04894	17·1	1·07046	22·1	1·09276
2·2	1·00858	7·2	1·02860	12·2	1·04937	17·2	1·07090	22·2	1·09321
2·3	1·00897	7·3	1·02901	12·3	1·04979	17·3	1·07133	22·3	1·09367
2·4	1·00936	7·4	1·02942	12·4	1·05021	17·4	1·07177	22·4	1·09412
2·5	1·00976	7·5	1·02983	12·5	1·05064	17·5	1·07221	22·5	1·09458
2·6	1·01015	7·6	1·03024	12·6	1·05106	17·6	1·07265	22·6	1·09503
2·7	1·01055	7·7	1·03064	12·7	1·05149	17·7	1·07309	22·7	1·09549
2·8	1·01094	7·8	1·03105	12·8	1·05191	17·8	1·07353	22·8	1·09595
2·9	1·01134	7·9	1·03146	12·9	1·05233	17·9	1·07397	22·9	1·09640
3·0	1·01173	8·0	1·03187	13·0	1·05276	18·0	1·07441	23·0	1·09686
3·1	1·01213	8·1	1·03228	13·1	1·05318	18·1	1·07485	23·1	1·09732
3·2	1·01252	8·2	1·03270	13·2	1·05361	18·2	1·07530	23·2	1·09777
3·3	1·01292	8·3	1·03311	13·3	1·05404	18·3	1·07574	23·3	1·09823
3·4	1·01332	8·4	1·03352	13·4	1·05446	18·4	1·07618	23·4	1·09869
3·5	1·01371	8·5	1·03393	13·5	1·05489	18·5	1·07662	23·5	1·09915
3·6	1·01411	8·6	1·03434	13·6	1·05532	18·6	1·07706	23·6	1·09961
3·7	1·01451	8·7	1·03475	13·7	1·05574	18·7	1·07751	23·7	1·10007
3·8	1·01491	8·8	1·03517	13·8	1·05617	18·8	1·07795	23·8	1·10053
3·9	1·01531	8·9	1·03558	13·9	1·05660	18·9	1·07839	23·9	1·10099
4·0	1·01570	9·0	1·03599	14·0	1·05703	19·0	1·07884	24·0	1·10145
4·1	1·01610	9·1	1·03640	14·1	1·05746	19·1	1·07928	24·1	1·10191
4·2	1·01650	9·2	1·03682	14·2	1·05789	19·2	1·07973	24·2	1·10237
4·3	1·01690	9·3	1·03723	14·3	1·05831	19·3	1·08017	24·3	1·10283
4·4	1·01730	9·4	1·03765	14·4	1·05874	19·4	1·08062	24·4	1·10329
4·5	1·01770	9·5	1·03806	14·5	1·05917	19·5	1·08106	24·5	1·10375
4·6	1·01810	9·6	1·03848	14·6	1·05960	19·6	1·08151	24·6	1·10421
4·7	1·01850	9·7	1·03889	14·7	1·06003	19·7	1·08196	24·7	1·10468
4·8	1·01890	9·8	1·03931	14·8	1·06047	19·8	1·08240	24·8	1·10514
4·9	1·01930	9·9	1·03972	14·9	1·06090	19·9	1·08285	24·9	1·10560

Gewichts- Procente Zucker	Specificsches Gewicht	Grade Beaumé		Gewichts- Procente Zucker	Specificsches Gewicht	Grade Beaumé		Gewichts- Procente Zucker	Specificsches Gewicht	Grade Beaumé	
		neue, ver- besserte	ältere			neue, ver- besserte	ältere			neue, ver- besserte	ältere
74.0	1.376	40.1	39.4	77.4	1.399	41.8	41.0	80.8	1.421	43.5	42.7
74.1	1.377	40.2	39.4	77.5	1.399	41.9	41.1	80.9	1.422	43.55	42.7
74.2	1.378	40.2	39.5	77.6	1.400	41.9	41.1	81.0	1.422	43.6	42.8
74.3	1.378	40.3	39.5	77.7	1.400	42.0	41.2	81.1	1.423	43.66	42.8
74.4	1.379	40.3	39.6	77.8	1.401	42.0	41.2	81.2	1.424	43.7	42.9
74.5	1.380	40.4	39.6	77.9	1.402	42.1	41.3	81.3	1.425	43.7	42.9
74.6	1.380	40.4	39.7	78.0	1.402	42.1	41.3	81.4	1.425	43.8	43.0
74.7	1.381	40.5	39.7	78.1	1.403	42.2	41.4	81.5	1.426	43.8	43.0
74.8	1.381	40.5	39.8	78.2	1.404	42.2	41.4	81.6	1.427	43.9	43.1
74.9	1.382	40.6	39.8	78.3	1.404	42.3	41.5	81.7	1.427	43.9	43.1
75.0	1.383	40.6	39.9	78.4	1.405	42.3	41.5	81.8	1.428	44.0	43.2
75.1	1.383	40.7	39.9	78.5	1.406	42.4	41.6	81.9	1.429	44.0	43.2
75.2	1.384	40.7	40.0	78.6	1.406	42.4	41.6	82.0	1.429	44.1	43.2
75.3	1.385	40.8	40.0	78.7	1.407	42.5	41.7	82.1	1.430	44.1	43.3
75.4	1.385	40.8	40.1	78.8	1.408	42.5	41.7	82.2	1.431	44.2	43.3
75.5	1.386	40.9	40.1	78.9	1.408	42.6	41.8	82.3	1.431	44.2	43.4
75.6	1.387	40.9	40.2	79.0	1.409	42.6	41.8	82.4	1.432	44.3	43.4
75.7	1.387	41.0	40.2	79.1	1.410	42.7	41.9	82.5	1.433	44.3	43.5
75.8	1.388	41.0	40.3	79.2	1.410	42.7	41.9	82.6	1.433	44.4	43.5
75.9	1.389	41.1	40.3	79.3	1.411	42.8	42.0	82.7	1.434	44.4	43.6
76.0	1.389	41.1	40.4	79.4	1.412	42.8	42.0	82.8	1.435	44.5	43.6
76.1	1.390	41.2	40.4	79.5	1.412	42.9	42.1	82.9	1.435	44.5	43.7
76.2	1.391	41.2	40.5	79.6	1.413	42.9	42.1	83.0	1.436	44.6	43.7
76.3	1.391	41.3	40.5	79.7	1.414	43.0	42.1	83.1	1.437	44.6	43.8
76.4	1.392	41.3	40.6	79.8	1.414	43.0	42.2	83.2	1.438	44.7	43.8
76.5	1.393	41.4	40.6	79.9	1.415	43.1	42.2	83.3	1.438	44.7	43.9
76.6	1.393	41.4	40.7	80.0	1.416	43.1	42.3	83.4	1.439	44.8	43.9
76.7	1.394	41.5	40.7	80.1	1.416	43.2	42.3	83.5	1.440	44.8	44.0
76.8	1.395	41.5	40.8	80.2	1.417	43.2	42.4	83.6	1.440	44.9	44.0
76.9	1.395	41.6	40.8	80.3	1.418	43.2	42.4	83.7	1.441	44.9	44.1
77.0	1.396	41.6	40.8	80.4	1.418	43.3	42.5	83.8	1.442	45.0	44.1
77.1	1.397	41.7	40.9	80.5	1.419	43.3	42.5	83.9	1.442	45.0	44.2
77.2	1.397	41.7	40.9	80.6	1.420	43.4	42.6	84.0	1.443	45.1	44.2
77.3	1.398	41.8	41.0	80.7	1.420	43.45	42.6				

Von den Gewichtsprocenten sind die Volumprocente verschieden; dieselben geben an, wie viel Gramm Zucker (Trockensubstanz) in 100 ccm Flüssigkeit enthalten sind, was mit dem Gehalte des Hektoliters an Kilogramm übereinstimmt. Zu solchen Berechnungen, welche von bekannten Raumtheilen ausgehen, sind die Volumprocente leicht anwendbar; handelt es sich um Gewichtstheile, so müssen die Raumtheile unter Berücksichtigung der jedesmaligen Dichtigkeit erst in Gewicht umgesetzt werden.

Diese Angaben der Saccharometer¹⁾ gelten, da sich das Volumgewicht mit der Temperatur ändert, nur für die Normaltemperatur der Spindel, also für 17,5^o C. bei den meisten Instrumenten deutschen Ursprungs.

¹⁾ Vollständige Vergleichstafeln enthält Stammer's Lehrbuch der Zuckerfabrikation, 2. Aufl. S. 26 ff.

Diese Temperatur ist leicht herzustellen und es empfiehlt sich daher, genaue Bestimmungen und solche, auf welche Berechnungen gegründet werden sollen, bei derselben vorzunehmen. Für technische Beobachtungen kann man auch bei anderen Temperaturen ablesen und dann nachstehende Berichtigungstafel in Anwendung bringen, was für grössere Temperaturabweichungen immer geschehen sollte.

Berichtigung der Procente Balling nach der Temperatur
auf 17,5° C.

Temperatur nach Celsius	Procente Balling der Lösung												
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60	70	75
	Von der Aräometeranzeige abzuziehen												
0°	0.27	0.30	0.41	0.52	0.62	0.72	0.82	0.92	0.98	1.11	1.22	1.25	1.29
5	0.23	0.30	0.37	0.44	0.52	0.59	0.65	0.72	0.75	0.80	0.88	0.91	0.94
10	0.20	0.26	0.29	0.33	0.36	0.39	0.42	0.45	0.48	0.50	0.54	0.58	0.61
11	0.18	0.23	0.26	0.28	0.31	0.34	0.36	0.39	0.41	0.43	0.47	0.50	0.53
12	0.16	0.20	0.22	0.24	0.26	0.29	0.31	0.33	0.34	0.36	0.40	0.42	0.46
13	0.14	0.18	0.19	0.21	0.22	0.24	0.26	0.27	0.28	0.29	0.33	0.35	0.39
14	0.12	0.15	0.16	0.17	0.18	0.19	0.21	0.22	0.22	0.23	0.26	0.28	0.32
15	0.09	0.11	0.12	0.14	0.14	0.15	0.16	0.17	0.16	0.17	0.19	0.21	0.25
16	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10	0.10	0.11	0.12	0.12	0.12	0.14	0.16	0.18
17	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.06
	zur Aräometeranzeige hinzuzufügen												
18	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02
19	0.06	0.08	0.08	0.09	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.08	0.06
20	0.11	0.14	0.15	0.17	0.17	0.18	0.18	0.18	0.19	0.19	0.18	0.15	0.11
21	0.16	0.20	0.22	0.24	0.24	0.25	0.25	0.25	0.26	0.26	0.25	0.22	0.18
22	0.21	0.26	0.29	0.31	0.31	0.32	0.32	0.32	0.33	0.34	0.32	0.29	0.25
23	0.27	0.32	0.35	0.37	0.38	0.39	0.39	0.39	0.40	0.42	0.39	0.36	0.33
24	0.32	0.38	0.41	0.43	0.44	0.46	0.46	0.47	0.47	0.50	0.46	0.43	0.40
25	0.37	0.44	0.47	0.49	0.51	0.53	0.54	0.55	0.55	0.58	0.54	0.51	0.48
26	0.43	0.50	0.54	0.56	0.58	0.60	0.61	0.62	0.62	0.66	0.62	0.58	0.55
27	0.49	0.57	0.61	0.63	0.65	0.68	0.68	0.69	0.70	0.74	0.70	0.65	0.62
28	0.56	0.64	0.68	0.70	0.72	0.76	0.76	0.78	0.78	0.82	0.78	0.72	0.70
29	0.63	0.71	0.75	0.78	0.79	0.84	0.84	0.86	0.86	0.90	0.86	0.80	0.78
30	0.70	0.78	0.82	0.87	0.87	0.92	0.92	0.94	0.94	0.98	0.94	0.88	0.86
35	1.10	1.17	1.22	1.24	1.30	1.32	1.33	1.35	1.36	1.39	1.34	1.27	1.25
40	1.50	1.61	1.67	1.71	1.73	1.79	1.79	1.80	1.82	1.83	1.78	1.69	1.65
50	—	2.65	2.71	2.74	2.78	2.80	2.80	2.80	2.80	2.79	2.70	2.56	2.51
60	—	3.87	3.88	3.88	3.88	3.88	3.88	3.88	3.90	3.82	3.70	3.43	3.41
70	—	—	5.18	5.20	5.14	5.13	5.10	5.08	5.06	4.90	4.72	4.47	4.35
80	—	—	6.62	6.59	6.54	6.46	6.38	6.30	6.26	6.06	5.82	5.50	5.33

Die neuerdings angeregte Einführung einer Normaltemperatur von 15° ist nicht hinreichend gerechtfertigt, um die dadurch hervorgerufenen Uebelstände erträglich erscheinen zu lassen.

b) **Mittelst anderer Art der Bestimmung des spec. Gewichtes.**
Statt der Spindeln oder Saccharometer kann man sich auch verschiedener

Einrichtungen bedienen, welche das specifische Gewicht in absoluten Zahlen ergeben, woraus sich dann nach den Tafeln (s. o.), ebenso wie aus den Angaben des Densimeters der Zuckergehalt ergibt.

Solche sind das Piknometer und die Wagen für specifisches Gewicht von Mohr, Westphäl, Reimann, Riemann u. A. Ihre Anwendung ist vorzüglich dann angezeigt, wenn nur so geringe Menge Flüssigkeit zur Verfügung stehen, dass eine Spindelung nicht möglich ist. In allen anderen Fällen ist dem Aräometer der Vorzug zu geben, namentlich bei der Fabrikpraxis, wobei meist hinreichende Mengen zur Untersuchung verfügbar sind. Bei Beobachtungen mit der Wage tritt der oben beim Densimeter angeführte Fall ein, nur wenn die Zehntel-Milligramme genau zu ermitteln sind, kann der Procentgehalt genau gefunden werden, und es ist nicht abzusehen, wesshalb man nicht genaue Spindeln mit genau abzulesenden Zehnteln vorziehen sollte, deren Handhabung viel einfacher, dabei ungleich weniger Zeit erfordernd ist. Der Gebrauch des Piknometers ist auf die Fälle zu beschränken, wo nur so geringe Mengen Flüssigkeit zur Verfügung stehen, dass diese für das Erforderniss des genauen, grossen Saccharometers (etwa 200—300 ccm) nicht hinreichen. Andernfalls sollte man von den gewöhnlichen kleinen Piknometern ganz absehen und höchstens solche von mehreren hundert Cubikcentimetern Inhalt benutzen. Welche von den oben angegebenen Vorrichtungen zur Bestimmung des specifischen Gewichtes genauere Resultate giebt, erscheint hiernach weniger wichtig, als die Frage nach den möglichst genauen Saccharometern. Man bediene sich nur solcher, welche man bei der Normaltemperatur, nach Abtrocknen des Stieles und bei regelmässiger Bildung des Meniscus sorgfältigst geprüft und auf mindestens $\frac{1}{2}$ -Zentelprocent genau gefunden hat.

In der Praxis kommt man selten in die Lage, die Dichtigkeit und demnach den Gehalt vollkommen reiner Zuckerlösungen zu bestimmen; dennoch benutzt man die angegebenen Methoden zur Prüfung auch solcher Flüssigkeiten, welche mehr oder weniger fremde Stoffe neben Zucker gelöst enthalten.

Wenn diese Stoffe die Dichtigkeit ihrer Lösungen in demselben Grade beeinflussten wie der Zucker, so würde das Saccharometer bei Gemischen den Gehalt der Lösung an allen gelösten Stoffen zusammen oder an Trockensubstanz überhaupt ergeben. Da aber die fremden Stoffe (der „Nichtzucker“) sich von dem Zucker verschieden verhalten, so sind die Aräometer als Dichtigkeitsmesser zwar richtig, nicht aber die Uebersetzung der gefundenen Dichtigkeit in Procente gelöster Substanz, noch weniger in Procente gelösten Zuckers allein. Man findet daher durch die aräometrische oder Dichtigkeitsbestimmung nur die scheinbare Trockensubstanz. Dieselbe ist von der wirklichen um so mehr verschieden, je mehr Nichtzucker vorhanden ist, und der scheinbare Zuckergehalt nähert sich dem wirk-

lichen Zuckergehalt um so mehr, je geringer die vorhandene Menge gelöster Nicht-Zuckerstoffe ist.

c) **Nach der Polarisation.** Die Bestimmung des Rohrzuckers geschieht in genauerer Weise mittelst des Polarisationsinstrumentes, welches auf der Eigenschaft des Zuckers beruht, eine Drehung der Polarisationsebene zu bewirken, deren grösserer oder geringerer Betrag mittelst des genannten Instrumentes genau gemessen wird. Es werden dazu genau bemessene Längenausdehnungen der im bestimmten Verhältniss dargestellten zuckerhaltigen Lösungen dem Durchgange eines polarisirten Lichtstrahles, und die auf demselben hervorgebrachte Ablenkung der Beobachtung unterworfen. Der Betrag der Ablenkung oder Drehung wächst bei gleicher Länge der Flüssigkeitsschicht mit der Menge des in der Lösung enthaltenen Zuckers und es wird daher letztere aus der ersteren abgeleitet.

Man benutzt, nachdem der Apparat von Mitscherlich aufgehört hat, für die Technik von Bedeutung zu sein, hauptsächlich die nachstehend verzeichneten Polarisationsinstrumente:

1. den Apparat von Soleil-Ventzke-Scheibler,
- 2) den Halbschatten-Apparat mit Keilcompensation und Ventzke'scher Scala von Schmidt-Haensch,
- 3) den Apparat von Soleil-Dubosq,
- 4) den Apparat von Laurent,
- 5) das Polaristrobometer von Wild.

Von diesen Apparaten sind die beiden ersten diejenigen, welche in Deutschland und Oesterreich fast ausschliesslich benutzt werden, die Apparate von Soleil-Dubosq und Laurent sind in Frankreich, Belgien und Holland üblich. Dagegen hat das Polaristrobometer von Wild vorläufig in der grossen Praxis eine ausgebreitete Verwendung noch nicht gefunden.

1) Der Apparat von Soleil-Ventzke-Scheibler.

Der Apparat von Soleil-Ventzke-Scheibler wurde zuerst im Jahre 1848 von Soleil in Paris construirt und später von ihm und Dubosq weiter verbessert. Ventzke gab ihm für Deutschland eine andere Scala, von Scheibler endlich rühren einige mechanische Abänderungen her.

Man ermittelt bei diesem Apparate nicht direct die Drehung der Polarisationsebene, wie es z. B. bei dem älteren Apparat von Mitscherlich der Fall war, sondern zunächst die Dicke einer Quarzplatte, deren Drehungsvermögen demjenigen gleich ist, welches die zu prüfende Zuckerlösung besitzt.

Es stützt sich diese Construction im Wesentlichen auf den Umstand, dass mit der Dicke der Quarzplatte ihr Drehungsvermögen wächst, und dass es Quarzkrystalle giebt, welche die Polarisationsebene nach rechts,

andere, welche dieselbe nach links drehen, sowie auf die daraus folgende Thatsache, dass beim Durchgang eines polarisirten Lichtstrahles durch mehrere Schichten von entgegengesetztem Drehungsvermögen die Wirkungen derselben je nach der Länge (oder Dicke) der Schichten sich ganz oder theilweise aufheben.

Die optische Einrichtung des Instrumentes ist derart, dass die von der Lichtquelle — einer Gas- oder Petroleumlampe — in den Apparat eintretenden Strahlen zunächst durch ein Kalkspathprisma polarisirt werden. Der aus dem Polarisator austretende Lichtstrahl trifft eine sogenannte Doppelplatte, eine Quarzplatte von ganz genau bemessener Dicke (3,75 mm), aus zwei gleichen Hälften bestehend, deren eine, *l*, Fig. 11, aus einem linksdrehenden, deren andere Hälfte, *r*, aus einem rechtsdrehenden Krystall geschnitten ist. Beim Hineinsehen in den Apparat erscheint durch diesen Umstand das runde Gesichtsfeld durch einen senkrechten Strich — die Stossfuge jener beiden Hälften — getheilt. Beim Durchgehen durch diesen Doppelquarz wird das gewöhnliche — weisse — Tages- oder Lampenlicht in seine verschiedenfarbenen Strahlen zerlegt. Ein Theil derselben wird vermöge der Stellung ihrer Polarisations-ebenen durch das analysirende Nicol für das Auge unwirksam gemacht. Die übrigen ertheilen dem Doppelquarz eine bestimmte Mischfarbe, eine blassblauviolette Färbung, welche bei der geringsten Veränderung der Polarisations-ebene in Blau oder Roth übergeht. Dieser bestimmte Farbenton heisst die Uebergangsfarbe. Beide Hälften der Quarzdoppelplatte erscheinen genau gleich gefärbt, da sie, beide gleich dick, somit die Polarisations-ebene gleich stark drehen. Die aus dieser Doppelplatte austretenden Lichtstrahlen treffen im vorderen Theile des Apparates eine Quarzplatte *Q*, Fig. 12, von beliebig gewählter Dicke und Drehung — einerlei, ob rechts- oder linksdrehend — und hinter derselben ein zusammengehöriges Plattenpaar, *NN'*, von unter sich gleicher, aber der Platte *Q* entgegengesetzter Drehung. Dieses Plattenpaar ist derartig construirt, dass eine Verminderung oder Vergrösserung der Gesamtdicke ermöglicht werden kann, und zwar erreicht man dies durch die in der Fig. 12 angegebene, keilförmige Gestalt der beiden Platten und durch eine mechanische Verschiebung des einen beweglichen Keiles vor dem anderen feststehenden. Bei einer bestimmten Stellung ist die Gesamtdicke von *NN'* genau gleich der Dicke von *Q* und in diesem Falle heben sich natürlich die beiderseitigen, sich entgegenstehenden Wirkungen bezüglich der Drehung der Polarisations-ebene vollständig auf.

Fig. 11.

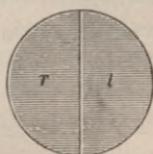
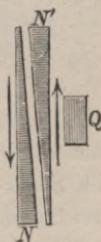


Fig. 12.



Dem Auge des Beobachters zugekehrt, befindet sich vor den Quarzkeilen das zweite — analysirende — Nicol'sche Prisma (der Analysator) und

ein kleines, verstellbares Fernrohr, um bei verschiedenartigem Sehvermögen der Beobachter stets ein scharfes Bild einstellen zu können. Ist die Gesamtdicke der Keile NN' gleich der Dicke der Platte Q , so erscheint das Gesichtsfeld des beleuchteten Apparates gleichfarbig.

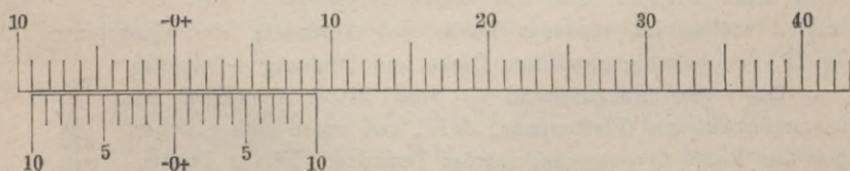
Bei dieser Stellung der einzelnen Theile steht das Instrument, wie man sich ausdrückt, „auf dem Nullpunkte“.

Bringt man eine, die Polarisationssebene drehende Substanz — für den vorliegenden Fall also eine Zuckerlösung — in den Apparat, so addirt sich nun deren eigenes Drehungsvermögen dem der einen, mit ihr in gleicher Richtung drehenden Hälfte der Doppelplatte hinzu, die Ablenkung der Strahlen nach der einen Seite wird überwiegend, die Farbgleichheit wird dadurch aufgehoben und die beiden Hälften des Gesichtsfeldes erscheinen verschieden gefärbt. Um diese Wirkung wieder aufzuheben und die Farbgleichheit wieder herzustellen, bedarf es nur einer entsprechenden Verschiebung des einen der oben erwähnten Quarztheile NN' , einer Vermehrung der Gesamtdicke beider und damit des gemeinschaftlichen Drehungsvermögens.

Der Betrag dieser Vermehrung, welcher der Länge und dem Zuckergehalt der eingeschalteten Flüssigkeitsschicht genau entspricht, wird an einer mit den Quarzkeilen in directer Verbindung stehenden Theilung abgelesen.

Zu diesem Zwecke befindet sich auf der Messingfassung der beweglichen keilförmigen Platte eine Theilung oder Scala aufgeschraubt, auf der Fassung oder dem Rahmen des feststehenden Keiles und eng an die Scala

Fig. 13.

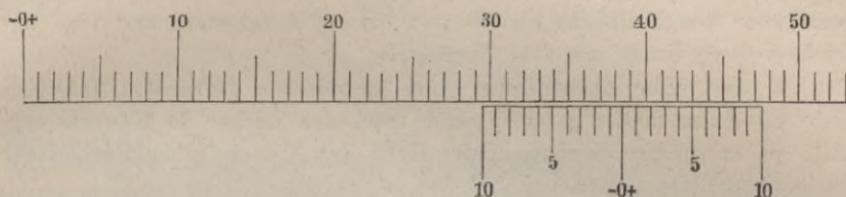


sich anlegend, ein Index oder ein sogenannter Nonius, ein verjüngter Maassstab, dessen Einrichtung es ermöglicht, Zehntel der Grade, welche die Scala zeigt, direct abzulesen. Auf einem solchen Nonius ist der Raum von neun Theilen der Scala in zehn gleiche Theile getheilt, jeder Grad des Nonius daher um ein Zehntel kleiner als ein Grad der Scala. Man liest mittelst desselben derartig ab, dass der Nullpunkt des Nonius die ganzen Grade, und derjenige Theilstrich des Nonius, welcher mit einem Theilstrich der Scala zusammenfällt oder eine gerade Linie bildet, die Zehntel eines Grades angebt. Die Fig. 13 zeigt diejenige Stellung der Scala und des darunter befindlichen Nonius, wie sie dem Nullpunkte

des Apparates entspricht. Die beiderseitigen Nullpunkte müssen genau zusammenfallen, die dazu gehörigen Theilstriche genau eine einzige gerade Linie bilden.

Würde aber z. B. nach einer Verschiebung des Keiles der Nullpunkt des Nonius beim Ablesen, wie Fig. 14 zeigt, zwischen 38° und 39° der Scala gefunden werden und der fünfte Theilstrich des Nonius (nach rechts gezählt) mit einem Theilstrich der Scala eine gerade Linie bilden, so würde in diesem Falle $38,5^{\circ}$ als Betrag der Drehung abzulesen sein. (Bei Links-

Fig. 14.



drehung werden die links vom Nullpunkte befindlichen Theilstriche des Nonius gezählt.)

Die Verschiebung selbst geschieht vermittelt eines gezahnten Triebes, welcher in eine an dem Rahmen des beweglichen Keiles befindliche Zahnstange eingreift.

Es gestattet diese Einrichtung also zunächst die Ermittlung, um wie viel die Gesamtdicke der beiden Quarzkeile vermehrt werden musste, um den Drehungsbetrag oder die Rotation einer eingeschalteten Zuckerlösung wieder auszugleichen oder zu compensiren.

Die Quarzplatte *Q* mit den dazu gehörigen Quarzkeilen *NN'* wird aus diesem Grunde der Rotationscompensator genannt.

Durch genaue Versuche ist festgestellt, dass die Vermehrung der Gesamtdicke der Quarzkeile um ein Millimeter die drehende Wirkung einer Zuckerlösung aufhebt, welche, bei 200 mm Länge 16,35 g reinen und trockenen Zucker¹⁾, zu 100,0 ccm Flüssigkeit aufgelöst, enthält.

Die Scala, welche der Apparat ursprünglich in Frankreich erhielt, war auf Grund der vorstehenden Thatsache construiert worden. Der Raum zwischen dem mit 0° bezeichneten Punkte und demjenigen, bei welchem nach Einschaltung jener Zuckerlösung und stattgehabter Verschiebung der Keile Farbgleichheit wieder eintrat, wurde in 100 gleiche Theile oder Grade getheilt. Jeder Grad dieser französischen Scala entspricht also einem Gehalt von 0,1635 g chemisch reinem Zucker in 100 ccm Flüssigkeit.

¹⁾ Nach neueren Bestimmungen 16,197 oder 16,20.

Wie schon bemerkt, ersetzte Ventzke diese Scala durch eine andere, indem er eine wässrige Lösung von reinem Zucker, welche bei $17,5^{\circ}$ C. ein spezifisches Gewicht von 1,1000 zeigte, in einem Rohr von 200 mm Länge in den Apparat einlegte und den Punkt der beobachteten Ablenkung, also denjenigen, bei welchem bei dieser Lösung nach dem Verschieben der Quarzkeile wieder völlige Farbgleichheit eintrat, mit 100 bezeichnete. Auch hier wurde der Abstand zwischen beiden Punkten in 100 gleiche Theile getheilt.

Den Graden für rechtsdrehende Flüssigkeiten giebt man das Zeichen +, für Untersuchungen linksdrehender Substanzen ist die Eintheilung der Scala über den Nullpunkt hinaus etwa bis 40° fortgesetzt, und man bezeichnet diese Grade mit dem Zeichen —.

Da eine reine Zuckerlösung vom spezifischen Gewicht 1,1000 (bei $17,5^{\circ}$ C.) genau 26,048 g reinen und trockenen Zucker in 100 ccm enthält, so entspricht demnach jeder Grad der Ventzke'schen Scala einer Zuckermenge von 0,26048 in 100 ccm Lösung.

Diese Gewichtsmenge, 26,048 g, nennt man das Normalgewicht des Apparates. Wägt man dieses Quantum von einem beliebigen Zucker oder zuckerhaltigen Stoffe ab, löst oder verdünnt zu 100 ccm Flüssigkeit und bestimmt mittelst eines Rohres von 200 mm Länge deren Drehung, so stellt die gefundene Zahl, wie sie auf der Scala mit Zuhülfenahme des Nonius abgelesen wird, sofort und ohne weitere Rechnung den Gehalt der verwendeten Zuckerprobe an reinem, trockenem Zucker in Gewichtsprocenten dar. Es ergibt sich dies aus folgender, einfacher Betrachtung:

Hätte man im Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparat nach diesem Verfahren z. B. bei einem Rohrzucker $+ 90,5^{\circ}$ abgelesen, so würden, da $1^{\circ} = 0,26048$ g Zucker, mithin $90,5^{\circ} = 90,5 \times 0,26048 = 23,5734$ g Zucker entsprechen.

Enthalten aber die verwendeten 26,048 g Rohrzucker nur 23,5734 g reinen Zucker, so enthalten

$$100 \text{ g} = \frac{100 \times 23,5734}{26,048} = 90,5 \text{ Procent,}$$

eine Zahl, welche also mit der directen Ablesung genau übereinstimmt.

Sie lässt sich auch durch folgende Rechnung ableiten:

26,048 g polarisirten $90,5^{\circ}$, enthalten also $90,5 \times 0,26048$ g Zucker;

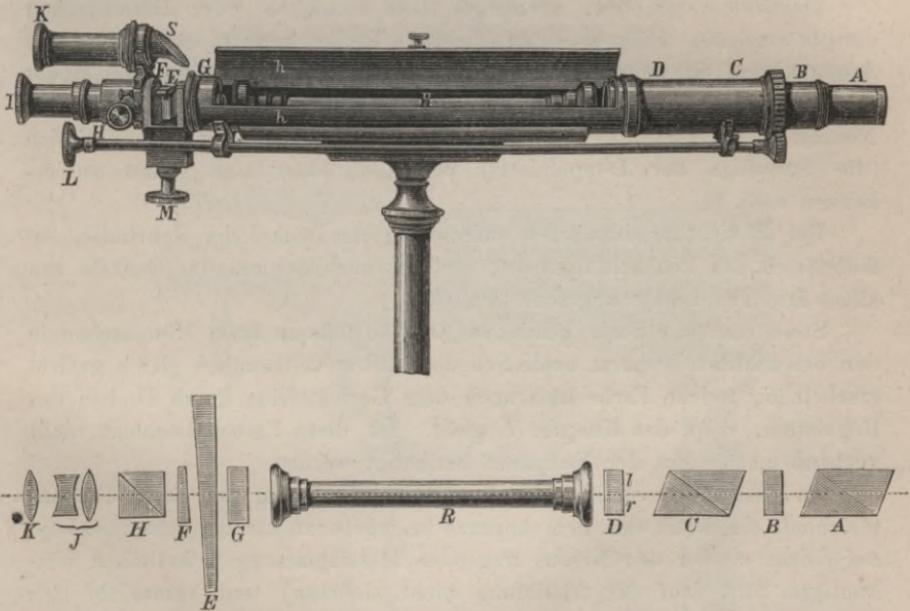
$$1 \text{ g demnach } \frac{90,5 \times 0,26048}{26,048}$$

$$100 \text{ g also } \frac{100 \times 90,5 \times 0,26048}{26,048} \text{ oder } 90,5 \text{ Procent.}$$

Fig. 15 (S. 237) zeigt die Einrichtung, welche dem Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparate jetzt gegeben wird und bietet zugleich Gelegenheit, einige andere Punkte kurz noch anzudeuten.

Ausser den wesentlichen, oben schon aufgeführten optischen Theilen befindet sich zunächst an dem der Beleuchtungslampe zugekehrten Ende des Apparates eine, Regulator genannte, Vorrichtung, welche aus einem Nicol'schen Prisma *A* und einer rechts- oder linksdrehenden Quarzplatte *B* besteht. Sie hat den Zweck, dem Gesichtsfelde resp. der Doppelplatte *D* auch bei Lampenlicht, welches die verschiedenfarbigen Strahlen in einem etwas anderen Verhältnisse enthält, wie das weisse Tageslicht, oder auch bei Verwendung schwach gefärbter Flüssigkeiten jene oben erwähnte empfindliche Uebergangsfarbe zu geben, bei welcher selbst der geringste Farbenunterschied der beiden Hälften noch wahrgenommen werden kann.

Fig. 15.



Die drehende Wirkung der Quarzplatte *B* kann auf die Farbengleichheit der Doppelplatte *D* aus dem Grunde nicht störend einwirken, weil das dazwischen liegende polarisirende Nicol *C* die durchgehenden Strahlen wieder in ein und derselben Ebene vereinigt. Es ist aber durch eine Drehung dieses Regulators um seine Längenaxe jede dem Beobachter zusagende Farbe hervorzurufen, und der Bequemlichkeit halber ist die Bewegung desselben mittelst Zahnrad und Triebstange nach vorn, nach *L*, verlegt.

Bei *C* befindet sich das polarisirende Nicol'sche Prisma, bei *D* die Doppelplatte (Fig. 15). *G* und *EF* sind der Rotationscompensator, dessen einer Theil *E* und mit demselben die Scala durch die Schraube *M*

bewegt wird, während F den Nonius trägt und unverschiebbar ist. Dieser feststehende, den Nonius tragende Keil F war bei dem älteren Instrumente beweglich und mit E gleich lang, er wird jetzt aus technischen Gründen wesentlich kürzer gestaltet. Die Neigung seiner Längsflächen gegen einander ist natürlich unverändert geblieben.

H ist das vordere analysirende Prisma, regulirbar durch eine Schraube, für den Fall, dass beim Arbeiten durch irgend welchen Zufall seine Stellung verändert worden ist. Man überlässt diese Regulirung am besten durchaus sachgeübten Händen.

K stellt ein kleines, hinten mit einem Spiegel s versehenes Vergrößerungsglas zum bequemen Beobachten der Scala vor, I das schon oben erwähnte Fernrohr für die Beobachtung des Gesichtsfeldes.

Durch ein gelindes, drehendes Hineinschieben oder Herausziehen der beweglichen Hülsen dieser beiden Theile gelingt es leicht, den Apparat der Sehweite jedes Beobachters anzupassen. Man verschiebt sie so lange, bis einerseits die Graduirung der Scala und des Nonius, andererseits der das Gesichtsfeld theilende senkrechte Strich (die Stossfuge der Doppelplatte) vollständig klar und scharf zu erkennen sind.

Bei R , sichtbar durch den aufgeschlagenen Deckel der Rohrhülse, befindet sich das Beobachtungsrohr, welches nach Schluss des Deckels von allem äusseren Lichte abgeschlossen ist.

Stellt man die Scala genau auf 0° , so müssen beim Hineinsehen in den beleuchteten Apparat beide Scheibenhälften vollkommen gleich gefärbt erscheinen, welche Farbe man auch dem Gesichtsfelde durch Drehen des Regulators, resp. des Knopfes L giebt. Ist diese Farbgleichheit nicht vorhanden, so muss der Nullpunkt berichtigt werden.

Zu dem Ende stellt man ohne Berücksichtigung der Scala Farbgleichheit ein, setzt den dem Apparat beigegebenen kleinen Schraubenkopf auf einen, an der den Nonius tragenden Messingfassung befindlichen vierkantigen Stift (auf der Abbildung nicht sichtbar) und verschiebt den Nonius durch leises Drehen, bei gleichzeitiger Beobachtung der Scala um so viel, dass nunmehr der Nullpunkt genau einsteht.

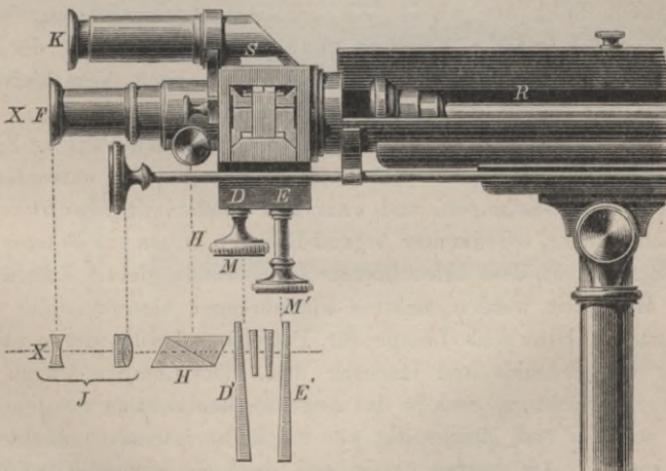
Anstatt des Nullpunktes kann man auch den Drehungsbetrag berichtigen. Hätte man z. B. gefunden, dass der Apparat bei Farbgleichheit nicht 0° , sondern $+0,2^{\circ}$ zeigt, so würden demgemäss alle Ablesungen um $0,2$ zu hoch ausfallen. Man müsste deshalb in solchem Falle bei den folgenden Zucker-Untersuchungen den gefundenen Drehungsbetrag um $0,2$ vermindern; hätte man dagegen eine Abweichung nach links, also vielleicht $-0,2^{\circ}$ anstatt 0° gefunden, so würden die später ermittelten Drehungsbeträge um zwei Zehntel zu niedrig ausfallen und dementsprechend um ebensoviel vergrössert werden müssen.

Man thut gut, die Einstellung auf den Nullpunkt recht häufig zu prüfen, entweder bei geschlossenem Apparat, ganz ohne Beobachtungsröhre, oder besser, indem man eine solche mit destillirtem Wasser gefüllt einlegt.

Eine weitere Prüfung der Richtigkeit des Apparates ist die Einstellung des 100-Punktes. Am richtigsten bereitet man sich zu diesem Zwecke eine Lösung von 26,048 g reinem trockenem Zucker zu 100 ccm Flüssigkeit (oder 13,024 g zu 50 ccm) und prüft dieselbe mit dem 200 mm-Rohr. Sie muss genau $+ 100,0^{\circ}$ drehen.

Kann man sich nun zwar auf diese Weise über die Richtigkeit der Quarzkeile und der Scala bezüglich der Lage des Null- und des 100-Punktes leicht vergewissern, so ist es doch nicht ausgeschlossen, dass in dem dazwischen liegenden Theile der Scala sich Fehler vorfinden. Um auch hier, also über die ganze Ausdehnung der Scala, eine Controle ausüben zu können, haben die Mechaniker Schmidt und Haensch dem Apparat eine äusserst sinnreiche Einrichtung, nämlich eine zweite Keilcompensation hinzugefügt. Sie setzen nämlich bei den damit versehenen Instru-

Fig. 16.



menten, welche sie Apparate mit doppelter Keilcompensation nennen, an die Stelle der Quarzplatte *G* des Rotationscompensators (Fig. 15, S. 237) ein zweites Paar von Quarzkeilen, von genau gleichen Verhältnissen, aber entgegengesetztem Drehungsvermögen, wie das erste. Auch von diesem zweiten Keilpaare ist der eine Keil unveränderlich festgestellt und kurz gehalten, der andere länger und beweglich, vor jenem verschiebbar. Jeder Keil trägt Scala und Nonius in der eben beschriebenen Weise, und zwei Stellschrauben vermitteln unabhängig von einander die Verschiebung der beweglichen Keile.

Alle übrigen Verhältnisse sind ungeändert geblieben. Die Fig. 16 zeigt die Anordnung dieser doppelten Keilcompensation; *J* sind die optischen Theile

des verschiebbaren Fernrohres, *H* ist das analysirende Nicol, *D'* das erste Keilpaar und *E'* das an die Stelle der einfachen Quarzplatte *G* (Fig. 15) eingeführte zweite Keilpaar; *MM'* bezeichnen die Stellschrauben für je eine Scala. Die übrigen Theile der Figur bedürfen einer abermaligen Erwähnung nicht.

Die Scala des vorderen Keilpaares (Arbeitskeil) besitzt eine schwarze, die des hinteren Keilpaares (Controlkeil) eine rothe Theilung, durch das Fernrohr betrachtet erscheinen beide Scalen übereinanderstehend. Natürlich wird Farbgleichheit eintreten, sobald die Gesamtdicke des einen Keilpaares der des anderen genau gleich ist, und es müssen, falls dieselben auf allen Punkten richtig hergestellt sind, auch bei gleich grossen Verschiebungen die beiderseitigen Scalenangaben überall gleichwerthig sein. Man prüft die Richtigkeit des Instrumentes, indem man den Arbeitskeil auf 10, 20, 30, 40° der schwarzen Scala stellt und dann beobachtet, ob beim Verschieben des Controlkeils die Farbgleichheit an genau den nämlichen Theilstrichen der zweiten, rothen Scala eintritt.

Stehen beide Scalen auf 0° und ist nach Einlegung einer Zuckерlösung eine Verschiebung des Arbeitskeiles (der schwarzen Scala) auf + 90° erforderlich, um wieder Farbgleichheit zu erhalten, so muss, falls der Apparat und die Ablesung richtig, nach Entfernung der Zuckерlösung Farbgleichheit wieder eintreten, wenn nach Verschiebung des Controlkeils der Nonius der rothen Scala ebenfalls + 90° zeigt.

Was die Lichtquelle für die Apparate nach Soleil-Ventzke-Scheibler, — die Beobachtungslampen — anbetrifft, so benutzt man entweder Petroleumbrenner oder Gaslampen, und zwar nur solche mit Flachbrennern, da das Licht runder, sogenannter Argand-Brenner Anlass zur Entstehung von dunklen Streifen in dem erleuchteten Gesichtsfelde giebt. Zur Erzielung grösserer Helligkeit werden mehrere Flachbrenner hintereinander gestellt. Die sogenannte Hink'sche Lampe für Petroleum besitzt deren zwei, die Gaslampe von Schmidt und Haensch drei. Die Lampen tragen zweckmässig eine Vorrichtung, welche das Auge des Beobachters vor den directen Strahlen schützt und gleichzeitig ein möglichst intensives Licht in den Apparat sendet. Am besten eignet sich dazu ein inwendig weisser, mit seitlichem Ansatz versehener Thoncylinder. Auch ein passend angebrachter Schirm von Pappe leistet für den erstgenannten Zweck gute Dienste. Man hüte sich, die Lampe dem Apparat allzu nahe zu stellen. Auch hüte man sich vor jedem etwa seitlich das beobachtende Auge treffenden Licht.

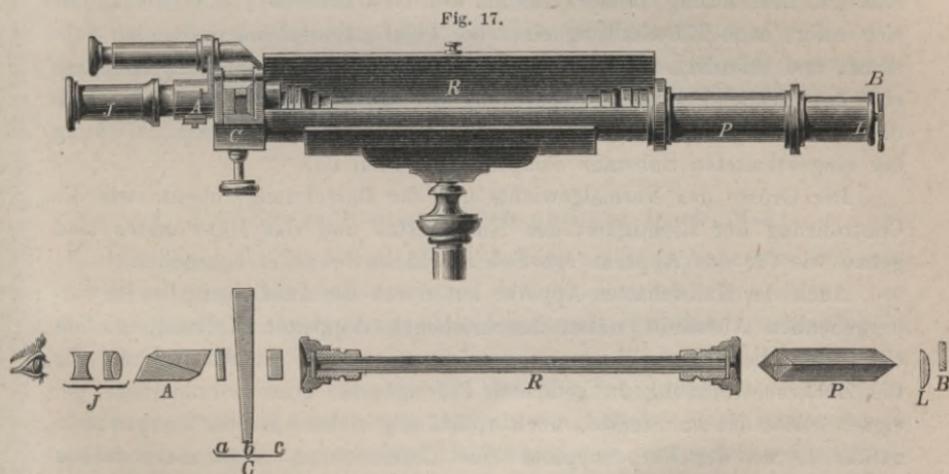
2. Der Halbschatten-Apparat mit Keilcompensation und Ventzke'scher Scala von F. Schmidt und Haensch.

Die Construction der sogenannten Halbschatten-Apparate schliesst die Farbenercheinungen vollständig aus, der Beobachter erblickt in dem beleuchteten Apparate ein rundes, durch einen feinen senkrechten Strich in

zwei gleiche Hälften getheiltes Gesichtsfeld, welches durchaus keine eigentlichen Farbenunterschiede zeigt, sondern bei gewissen Stellungen des analysirenden Nicols die eine Hälfte dunkel (beschattet), die andere Hälfte hell beleuchtet erscheinen lässt. Steht der Apparat auf 0° , resp. auf dem Einstellungspunkte, so bilden unter gleichzeitigem, fast gänzlichem Unsichtbarwerden des Trennungs-Striches beide Hälften eine graugelbe, ganz gleichmässig schwach beschattete Fläche.

Man stellt bei diesen Apparaten auf „gleichmässige Beschattung“ ein, doch richtet man sich besser nach dem Augenblick des Durchganges des Schattens durch die Mitte des Sehfeldes.

In der äusseren Anordnung der einzelnen Theile dem Farbenapparat sehr ähnlich, fehlt dem Halbschatten-Apparat die Regulator-Vorrichtung, das polarisirende Nicol und die Quarz-Doppelplatte jenes Instrumentes. An die Stelle dieser Theile ist, wie Fig. 17 zeigt, der Lichtquelle zu-



nächst eine gewöhnliche, convexe Linse *L* angebracht, durch welche die Strahlen zu dem besonderen und Hauptbestandtheile des Apparats¹⁾, dem Halbschatten-Prisma *P*, gelangen. Dieses, ein Zwilling-Nicol, dient als Polarisator und bringt gleichzeitig vermöge seiner eigenthümlichen Construction, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann, die gleichmässige Beschattung des Gesichtsfeldes hervor.

Eine an dem Prisma befindliche, senkrecht stehende Fuge, welche durch Zusammenkitten zweier Schnittflächen in der oberen Hälfte des Prismas entsteht, theilt als der schon erwähnte feine Strich das Gesichtsfeld in zwei gleiche Halbscheiben.

¹⁾ Construiert nach dem Vorgange von Jellet und Cornu, deren Apparate aber, für gewöhnliches Lampenlicht nicht brauchbar, beide Natriumlicht erfordern.

R ist das Beobachtungsrohr. Der vordere, dem Auge des Beobachters zugekehrte Theil, der Oculartheil, enthält genau wie bei dem Apparat von Soleil-Ventzke-Scheibler zunächst den Rotationscompensator *C*, von dessen beiden, gleichdrehenden Quarzkeilen: *a*, feststehend, den Nonius, *b*, verschiebbar, die Scala trägt, sodann das analysirende Nicol *A* und schliesslich das Fernrohr *J*. Das letztere wird so eingestellt, dass der das Gesichtsfeld theilende senkrechte Strich dem Auge klar und deutlich erscheint.

Die Bewegung der Scala, die Eintheilung derselben und die Art und Weise ihrer Ablesung sind ebenfalls unverändert von dem Farbenapparat herübergenommen. Es empfiehlt sich, die Einstellung vorzunehmen nicht auf gleiche Beschattung beider Hälften des Sehfeldes, sondern auf den Augenblick, wo ein schattenartiger Streifen durch die Mittellinie des Feldes geht.

Bei der Nullpunktstellung zeigt der Apparat die obenerwähnte gleichmässige Beschattung beider Hälften des Gesichtsfeldes; dieselbe ändert sich sofort nach Einschaltung einer die Polarisationssebene drehenden Substanz, und erfordert zur Wiederherstellung der erstgenannten Erscheinung eine entsprechend grosse Verschiebung des Quarzkeiles *b*, bis dass durch die so herbeigeführte Verstärkung des Keilpaares die optische Wirkung der eingeschalteten Substanz compensirt worden ist.

Die Grösse des Normalgewichts und die Berechnung, ebenso wie die Controlirung der Richtigkeit des Nullpunktes und des 100-Punktes sind genau wie für den Apparat von Soleil-Ventzke-Scheibler angegeben.

Auch der Halbschatten-Apparat hat durch die Anbringung der im vorhergehenden Abschnitt näher beschriebenen doppelten Keilcompensation eine wesentliche Vervollkommnung erfahren, und es ist der Apparat für die Zuckerbestimmung in gefärbten Flüssigkeiten ganz vorzugsweise geeignet. Man ist im Stande, noch vollständig sichere Beobachtungen auszuführen, wo der Farbenapparat eine Untersuchung nicht mehr zulässt oder vorher eine umständliche Entfärbung verlangt. Von besonderem Werth endlich ist der Halbschatten-Apparat für Personen mit mangelhaftem Farbensinn.

3. Der Apparat von Soleil-Dubosq.

Der nur noch selten verwendete Apparat von Soleil-Dubosq unterscheidet sich von dem oben beschriebenen Instrumente Soleil-Ventzke-Scheibler im Wesentlichen darin, dass die Scalen-Eintheilung eine andere ist und dass bei der Quarzkeilcompensation beide Keile gleich lang, beide beweglich und verschiebbar sind. Gewöhnlich findet sich auch der Regulator zur Einstellung der Uebergangsfarbe in dem vorderen Theile zwischen dem Fernrohr und dem analysirenden Nicol eingeschaltet und ist hier mittelst eines vortretenden Messingringes drehbar.

Der Nullpunkt des Apparates ist, wie bei dem Instrument von Soleil-Ventzke-Scheibler, die Stellung, bei welcher die beiden Keile des Compensators einerseits, und die Quarzplatte desselben andererseits genau dieselbe Dicke besitzen. Der mit „100“ zu bezeichnende Punkt wird gefunden, wenn durch die Verschiebung der Quarzkeile eine Verstärkung ihrer Gesamtdicke um 1 mm stattgefunden hat. Es entspricht also die Entfernung von 0° bis 100° der Scala dem Drehungsvermögen einer Quarzplatte von 1 mm Dicke.

Genau denselben Drehungsbetrag ruft in 200 mm langer Schicht eine Rohrzuckerlösung hervor, welche 16,350 g reinen Zucker, zu 100 ccm Flüssigkeit aufgelöst, enthält. Jeder Grad der Theilung entspricht daher 0,1635 g Zucker in 100 ccm Lösung.

Das Normalgewicht für diesen Apparat ist dementsprechend 16,35 g, welche Menge bei Untersuchungen auf Zucker abzuwägen, auf 100 ccm zu lösen resp. zu verdünnen und in einer 200 mm langen Röhre zur Beobachtung zu bringen ist. Als Lichtquelle dient auch bei diesem Instrument das gewöhnliche weisse Licht einer Gas- oder Petroleumflamme mit Flachbrenner. Nach neueren Bestimmungen wird meist 16,19 g oder 16,20 g als Normalzahl genommen.

4. Die Beobachtungsröhren und die Deckgläser.

Die Länge für die Normal-Röhre beträgt bei allen Apparaten 200 mm (2 dm). Ausserdem kommen auch Röhren von 100 und solche von 400 mm Länge in Anwendung. Die Ablesungen sind dann zu verdoppeln oder zu halbiren.

Die Röhren werden entweder von Glas mit aufgekitteten Messingköpfen oder ganz aus Messing hergestellt. Für die gewöhnlichen Beobachtungen sind die letzteren schon ihrer grösseren Haltbarkeit wegen vorzuziehen, bei Polarisationen invertirter, saurer Lösungen indessen nur Glasröhren anwendbar.

Man prüft die richtige Länge der Beobachtungsröhren mittelst Messing- oder Stahlstäbchen, welche genau 200 bez. 100 oder 400 mm lang sind. Ein solcher Metallstab, dessen Endflächen genau senkrecht zur Längsaxe stehen müssen, darf in einer mit Deckplättchen geschlossenen Röhre sich weder bewegen, noch den genauen Anschluss der Deckplättchen hindern.

Beim Reinigen der Röhren sind stets beide Verschlussköpfe abzunehmen und nach gründlichem Abspülen mit reinem Wasser alle einzelnen Theile sorgfältig zu trocknen. Mittelst eines passenden (hölzernen) Stäbchens schiebt man zu diesem Zwecke einige Pfropfen von zusammengerolltem Filtrirpapier durch die Röhre, bis sie beim Hindurchblicken spiegelblank erscheint. Die Endflächen der Röhren bedürfen ganz besonderer Schonung und müssen vor jeder Verletzung sorglich gehütet werden. Die

Gummiringe sind häufig zu erneuern; harte und verschobene Ringe bewirken bisweilen eine schiefe Stellung der Deckgläser, wodurch sofort eine störende Ablenkung der Lichtstrahlen hervorgerufen wird. Verbogene Messingröhren oder Röhren, deren Endflächen nicht genau senkrecht zur Längsaxe stehen, veranlassen eine schräge Lage der Deckgläser und somit fehlerhafte Beobachtungen. Man entdeckt einen solchen Fehler an den Röhren leicht durch ein scheinbares Auf- und Absteigen des Gesichtsfeldes, wenn man während der Beobachtung die in der Rohrhülse liegende Röhre um sich selbst rollt.

Die Deckgläser werden aus mässig dickem, planparallelem, weissem Glase geschliffen, sie müssen ganz leicht in die Verschlussköpfe passen frei von Schrammen und Rissen und beim Gebrauch stets völlig rein und trocken sein. Beim Aufschrauben der Verschlussköpfe ist stets auf das Vorhandensein eines darin befindlichen, nicht zu dünnen, elastischen und weichen Gummiringes zu achten; der Verschluss selbst darf niemals ein scharfes Anpressen der Glasplättchen zur Folge haben. Bei starkem Druck werden die Deckgläser leicht circularpolarisirend und vermögen dann den Drehungsbetrag der eingeschlossenen Flüssigkeit zu beeinflussen. Die Gläser dürfen deshalb nur eben aufliegen, und es müssen die Schraubengewinde mit Rücksicht hierauf leicht und willig aufeinander gehen.

Bisweilen finden sich Deckgläser, welche auch schon ohne Anwendung von Druck eine geringe Drehung der Polarisationsebene bewirken, also polarisirend sind. Man muss deshalb, bevor neue Deckgläser in Gebrauch genommen werden, in dieser Beziehung prüfen, indem man, nach sorgfältiger Controle des Nullpunktes, eine leere Beobachtungsröhre nur auf einer Seite mit einem Deckglas in vorschriftsmässiger Weise versieht und bei verschiedenen Lagen der Röhre eine Anzahl Beobachtungen vornimmt. Es dürfen sich dabei, je nach dem benutzten Apparat, weder Farbenunterschiede, noch ungleiche Beschattungen in dem Gesichtsfelde zeigen.

Für die Prüfungen der Zuckerlösungen mittelst des Polarisationsinstrumentes ist vollkommene Klarheit und möglichste Farbenhelligkeit, sowie nicht-alkalische Reaction durchaus nothwendig. Als Entfärbungs- und Klärungsmittel wendet man eine Lösung von basisch essigsauerm Blei (Bleiessig) an. Wird diese Lösung zu der bereits abgemessenen Flüssigkeit hinzugefügt, so ist die Ablesung durch eine entsprechende Vermehrung zu berichtigen. Wenn z. B. $\frac{1}{10}$ des vorhandenen Volumens zugefügt worden, so sind die abgelesenen Grade um $\frac{1}{10}$ zu erhöhen. Beobachtet man z. B. eine Drehung von 65° , so muss $6,5^{\circ}$ zugezählt werden; die wirkliche Drehung ist also $71,5$.

Alle Zuckerbestimmungen, für irgend welche Form der Producte, werden in der gleichen Weise ausgeführt und beruhen darauf, dass die Lösung des Normalgewichtes (bei dem Soleil-Scheibler'schen und dem

deutschen Halbschatten-Apparate 26,048 g) zu 100 ccm für reinen Zucker eine Ablesung von 100° ergibt. Nimmt man eine halbnormale Lösung (13,024 g in 100 ccm), so sind die abgelesenen Grade zu verdoppeln.

Ueber den Einfluss der Veränderlichkeit der specifischen Drehung siehe die Tabelle S. 276.

B. Veränderter Zucker oder Invertzucker.

Die Bestimmung des veränderten oder Invertzuckers geschieht mittelst der Kupferprobe, d. h. durch Ermittlung der aus Fehling'scher Lösung reducirten Kupfermenge. Diese Lösung wird aus zwei getrennt bereiteten und aufbewahrten Lösungen dargestellt. Dieselben bestehen

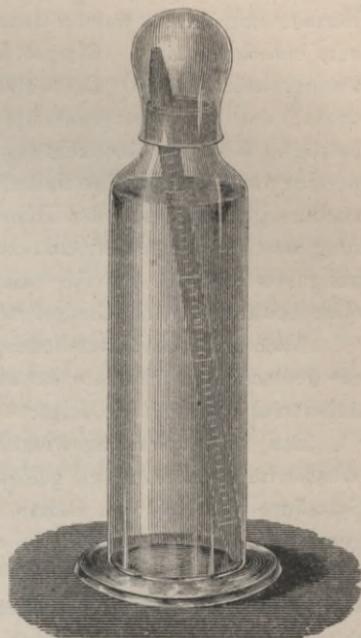
1. aus 34,639 g reinem, krystallisirtem Kupfervitriol, in 500 ccm Wasser gelöst;

2. aus 173 g krystallirtem Seignettesalz, in 400 ccm Wasser gelöst; dazu werden 100 ccm solcher Natronlauge gesetzt, welche 500 g Natronhydrat im Liter enthält.

Beide Lösungen werden am besten in Kappenflaschen (Fig. 18) aufbewahrt und zum Zwecke jeder Untersuchung zu gleichen Raumtheilen gemischt.

Da die Bestimmung des Invertzuckers je nach den zu untersuchenden Stoffen verschieden ausgeführt werden muss, so wird dieselbe erst später, unter II. (Bestimmungen im Besonderen, S. 278 ff.) beschrieben werden.

Fig. 18.



C. Bestimmung des Rohrzuckers nach der Inversionsmethode.

a) Die Inversionsmethode mit Bestimmung des Rohrzuckers auf optischem Wege dient zur Bestimmung des Rohrzuckers bei der Untersuchung von Lösungen, welche neben diesem noch erhebliche Mengen anderer optisch wirksamer Körper enthalten. Die Drehung der Polarisationssebene wird durch dieselben ebenfalls beeinflusst; sie erscheint in Bezug auf den vorhandenen Rohrzucker zu hoch, wenn jene Körper rechtsdrehend sind, sie wird vermindert oder zum Theil compensirt, wenn dieselben die entgegen-

gesetzte, also eine Linksdrehung besitzen. Als solche Untersuchungs-objecte finden sich Gemische von Rohrzucker mit Dextrin, mit Stärkezucker, mit erheblichen Mengen Invertzucker, namentlich aber auch Melassen, sowie gewisse Producte der Melasse-Entzuckerungs-Verfahren, zumeist Nachproducte, deren Gehalt an rechtsdrehenden Nichtzuckerstoffen oft die analytischen Resultate solcher Producte bisweilen verwirrt.

Man ermittelt nach dieser Methode zunächst in gewöhnlicher Weise die Polarisation der betreffenden Lösung, invertirt sodann in einem Theile derselben den Rohrzucker durch Behandlung mit Säuren und polarisirt diese Lösung ebenfalls. Die so erhaltenen Zahlenwerthe werden in eine Formel eingeführt, welche den wahren Gehalt an Rohrzucker mit Sicherheit berechnen lässt. Clerget fand nämlich, dass eine reine Rohrzuckerlösung, welche bei $0^{\circ} \text{C.} + 100^{\circ}$ polarisirt, nach völliger Inversion $- 44^{\circ}$ dreht, so dass die gesammte Drehungsverminderung (bei 0°C.) $= 144^{\circ}$ beträgt. Wird die Beobachtung nicht bei 0°C. , sondern bei höherer Temperatur vorgenommen, so findet, der diesbezüglichen Eigenschaft des Invertzuckers gemäss, eine der Höhe der Temperatur entsprechende Verminderung der Drehung statt, und zwar wird dieselbe für eine Temperaturerhöhung von je 1°C. um $0,5^{\circ}$ kleiner. Auf diesen Beobachtungen beruht die oben erwähnte, nach Clerget benannte Formel.

Nach neueren Untersuchungen sind die Clerget'schen Verhältnisse für die deutschen Instrumente etwas abgeändert worden und es lautet die neue Arbeitsvorschrift¹⁾, wie folgt:

Das halbe Normalgewicht (13,024 g) wird unter Zusatz von 75 ccm Wasser im Hundertkolben gelöst. Darauf werden unter Umschütteln 5 ccm Salzsäure von 38 Proc. Gehalt an Chlorwasserstoff (1,188 spec. Gew.) zugesetzt, möglichst schnell in einem etwas über 70° warmen Wasserbad auf 67 bis 70°C. angewärmt, wozu etwa 2—3 Minuten erforderlich sind, und darauf unter Umschwenken des Kolbens 5 Minuten lang die Temperatur auf 67 bis 76° , möglichst 69° gehalten. Dann wird rasch abgekühlt, zur Marke mit destillirtem Wasser aufgefüllt und in Glasröhren mit Wassermantel bei möglichst genau 20°C. die Beobachtung der Linksdrehung ausgeführt (Bleiessigklärung ist nicht zulässig).

Zur Berechnung des Ergebnisses dient die Formel:

$$R = \frac{100 S}{142,66 - \frac{1}{2} t}$$

worin R den Zuckergehalt, S die Summe der Ablenkung vor und nach der Inversion mit Hinweglassung des linken Vorzeichens und t die Ablesungstemperatur in Graden Celsius bedeutet.

¹⁾ Herzfeld, Vereinszeitschrift 1888, 709; Jahresbericht für Zuckerfabrikation 28, 145.

Es empfiehlt sich nicht, mit der Temperatur sich weiter als unumgänglich von der Normaltemperatur 20° zu entfernen, da die Fundamentalversuche zur Aufstellung der Formel bei 20° angestellt worden sind.

b) Die Bestimmung des Zuckers mittelst der Inversionsmethode auf chemischem Wege erfolgt in verschiedener Weise, je nach der wahrscheinlichen Zusammensetzung der zu untersuchenden Stoffe. Es kann in dieser Beziehung nur auf die betreffenden Stellen der Ausführungsbestimmungen zum Gesetze über die Besteuerung des Zuckers verwiesen werden (Vereinszeitschrift 1888 S. 861 ff.; Jahresbericht für Zuckerfabrikation 28 S. 171 ff.). Die dort mitgetheilte Tafel (S. 864 bez. 174) ist durch die a. f. S. von Baumann mitgetheilte¹⁾ bequemere zu ersetzen, welche nach ganzen Milligramm Kupfer fortschreitet.

Was die Anwendung der in dem vorstehenden Abschnitte beschriebenen Methoden zur quantitativen Zuckerbestimmung anbetrifft, so wird die Natur des zu untersuchenden Stoffes, die grössere oder geringere Anforderung an Genauigkeit, Schnelligkeit etc. die Wahl des einen oder des anderen Verfahrens bestimmen.

Für die weitaus meisten Fälle wird der Polarisationsapparat gewählt werden; bei zuckerhaltigen Flüssigkeiten, namentlich, wenn sie frei von fremdartigen Stoffen, kann man die aräometrische Bestimmung vorziehen; bei sehr zuckerarmen Substanzen endlich, bei denen die Polarisation, sowie auch die Bestimmung durch das specifische Gewicht leicht unsicher wird, die Methode mit Fehling'scher Lösung zur Anwendung bringen. Das letztgenannte Verfahren dient auch zur Bestimmung geringer Mengen Invertzucker. Die optische Inversionsmethode wird nur bei aussergewöhnlichen Gelegenheiten heranzuziehen sein.

D. Raffinose.

a) Die Bestimmung der Raffinose erfolgt nur bei Producten der Melasse-Entzuckerung. Zu verfahren ist nach der später anzuführenden Inversionsvorschrift bez. nach Anlage B der Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze²⁾. Das Ergebniss ist jedoch nicht nach der dort angegebenen Formel zu berechnen, sondern³⁾ nach der Formel:

$$Z = \frac{0,5124 P - J}{0,8390} \text{ und } R = \frac{P - Z}{1,852}$$

b) Bei Producten mit mehr als 2 Proc. Invertzucker ist von einer Bestimmung der Raffinose mittelst der Inversionsmethode Abstand zu nehmen.

¹⁾ Vereinszeitschrift 1890, 786.

²⁾ Vereinszeitschrift 1888, 861 ff.; Jahresbericht für Zuckerfabrikation 28, 171 ff. (siehe auch 29, 144 ff., 316).

³⁾ S. Herzfeld, Vereinszeitschrift 1890, 195—199; Jahresbericht für Zuckerfabrikation 30.

Tabelle zur Berechnung des dem vorhandenen Invertzucker entsprechenden Rohrzuckergehaltes aus der gefundenen Kupfermenge bei 3 Minuten Kochdauer.

Kupfer	Rohr- zucker								
mg	mg								
79	40.0	116	58.3	153	77.0	190	96.2	227	115.9
80	40.5	117	58.8	154	77.5	191	96.7	228	116.4
81	41.0	118	59.3	155	78.0	192	97.2	229	117.0
82	41.5	119	59.8	156	78.5	193	97.7	230	117.5
83	42.0	120	60.2	157	79.0	194	98.3	231	118.1
84	42.5	121	60.7	158	79.6	195	98.8	232	118.6
85	42.9	122	61.2	159	80.1	196	99.3	233	119.2
86	43.4	123	61.7	160	80.6	197	99.8	234	119.7
87	43.9	124	62.2	161	81.1	198	100.4	235	120.3
88	44.4	125	62.8	162	81.6	199	100.9	236	120.8
89	44.9	126	63.3	163	82.1	200	101.4	237	121.3
90	45.4	127	63.8	164	82.6	201	101.9	238	121.8
91	45.9	128	64.3	165	83.2	202	102.5	239	122.4
92	46.4	129	64.8	166	83.7	203	103.1	240	122.9
93	46.8	130	65.3	167	84.2	204	103.6	241	123.5
94	47.3	131	65.8	168	84.7	205	104.1	242	124.0
95	47.8	132	66.3	169	85.2	206	104.6	243	124.6
96	48.3	133	66.8	170	85.7	207	105.2	244	125.1
97	48.8	134	67.3	171	86.3	208	105.7	245	125.7
98	49.3	135	67.8	172	86.8	209	106.2	246	126.2
99	49.8	136	68.3	173	87.3	210	106.7	247	126.8
100	50.3	137	68.8	174	87.8	211	107.3	248	127.3
101	50.8	138	69.4	175	88.3	212	107.8	249	127.9
102	51.3	139	69.9	176	88.9	213	108.4	250	128.4
103	51.8	140	70.4	177	89.4	214	108.9	251	128.9
104	52.3	141	70.9	178	89.9	215	109.4	252	129.4
105	52.8	142	71.4	179	90.4	216	109.9	253	130.0
106	53.3	143	71.9	180	91.0	217	110.5	254	130.6
107	53.8	144	72.4	181	91.5	218	111.1	255	131.1
108	54.3	145	72.9	182	92.0	219	111.6	256	131.7
109	54.8	146	73.4	183	92.5	220	112.2	257	132.2
110	55.3	147	73.9	184	93.1	221	112.7	258	132.8
111	55.8	148	74.5	185	93.6	222	113.2	259	133.3
112	56.3	149	75.0	186	94.1	223	113.7	260	133.9
113	56.8	150	75.5	187	94.6	224	114.3		
114	57.3	151	76.0	188	95.1	225	114.8		
115	57.8	152	76.5	189	95.7	226	115.4		

E. Wasser (Trockengehalt).

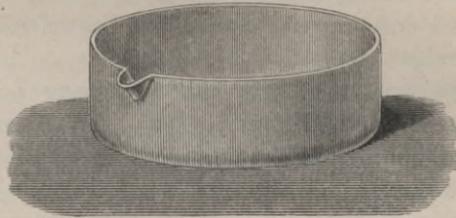
Zum Austrocknen flüssiger oder halbflüssiger Zuckerproducte wendet man zweckmässig nur allein solche Schalen an, deren Boden nicht gewölbt, sondern flach ist.

Eine Porzellanschale dieser Art zeigt Fig. 19, eine mit Platina überzogene Kupferschale Fig. 20. Aehnlich der ersteren sind die neuerdings käuflichen aus emallirtem Eisenblech.

Das Austrocknen von 5 bis 10 g Saft, Syrup oder Füllmasse geschieht nach gleichmässiger Ausbreitung auf dem ebenen Boden bis zum unveränderlichen Gewicht.

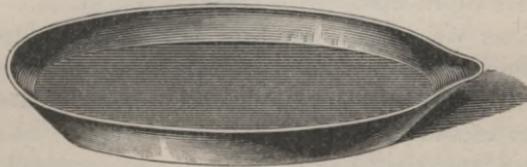
Das Trocknen im gewöhnlichen Wasser- oder Luftbade ist für Säfte und viele Fabrikproducte selbst bei Anwendung flacher Schalen nicht hinreichend, sondern es ist nothwendig, um die letzten Antheile Wasser zu verjagen, eine höhere Temperatur und einen trockenen Luftstrom einwirken zu lassen. Von den vielen hierzu empfohlenen Apparaten dürfte keiner an bequemer Handhabung für fortgesetzten Gebrauch und bei Untersuchung verschiedener Proben zugleich, sowie an Sicherheit der Wirkung

Fig. 19.



und bei nur geringem Wasserverbrauch denjenigen übertreffen, welchen ich¹⁾ ausführlich beschrieben und empfohlen habe und den ich bei jahrelanger Benutzung als vollkommen praktisch bezeichnen kann. Bei demselben wird der Luftstrom durch einen mehrfachen Tropfensauger hervorgebracht und die Trocknung in einem kupfernen, durch Gummi- und Schraubenverschluss gedichteten Cylinder, der mit Thermometer und Regu-

Fig. 20.



lator versehen ist, bewirkt. Indem ich betreffs Beschreibung der einzelnen Theile des Apparates auf die angeführte Abhandlung verweise, will ich dieselbe nur insoweit nach den seitherigen Erfahrungen ergänzen, als ich empfehle, die drei Röhren, von welchen die Leitungen zu den einzelnen Saugern abgehen, aus Blei anzufertigen, um störende Verunreinigung des Wassers zu verhindern, und es möglich zu machen, durch Einführung von Salzsäure von unten bis an die Hähne (mittelst eines an die unterste Röhre anzusetzenden langen Trichterrohres) die sich in den Röhren an-

¹⁾ Dingl. polyt. Journ. 190, 474; Jahresber. 8, 243.

setzenden Unreinigkeiten des Wassers vorkommenden Falles, ohne den Apparat auseinander zu nehmen, zu entfernen. Ausserdem kann die Kühlung des Rohres, welches die warme Luft aus dem Trockencylinder abführt, dadurch umgangen und das Ganze also vereinfacht werden, dass man dieses Rohr ziemlich lang nimmt, so dass die früher durch Wasserkühlung zu verhindernde Zerstörung des Gummirohres überhaupt nicht mehr stattfindet.

Statt mit dem Tropfensauger kann der Apparat auch mit einer Wasserluftpumpe oder mit dem luftverdünnten Raume des Fertigmachers oder des Vacuums in Verbindung gesetzt werden, was in vielen Fabriklaboratorien leicht auszuführen ist und besondere Vortheile der Benutzung bietet. Die Luftverdünnung muss in allen Fällen eine derartige sein, dass die eintretende Luft durch zwei Flaschen mit Schwefelsäure durchgesaugt und getrocknet werden kann.

Beim Trocknen selbst hat man anfangs längere Zeit nicht über 80 bis 90° C. hinauszugehen, und zwar so lange, bis der grössere Theil des Wassers entfernt ist. Man kann daher in diesem ersten Theil der Trocknung zweckmässig ein Wasser- oder Dampfbad benutzen, wobei aber Rückdampf anzuwenden ist, damit keinesfalls 100° erreicht werden. Erst wenn der Zucker, die Füllmasse oder der Syrup fast trocken geworden, darf man auf 100° und dann später auf 105 bis höchstens 110° steigen. Wenn man gleich anfangs bei 100° oder höher trocknet, so findet, in Folge einer eintretenden Zersetzung, eine langsame aber ununterbrochene Gewichtsabnahme statt, welche keine bestimmte Grenze erreichen lässt; die angegebene Vorsicht ist daher unbedingt geboten, und zwar gelangt man durch Erfahrung bald dahin, den richtigen Punkt zu treffen, von dem aus man die Temperatur steigern darf.

Statt in dieser Weise kann man auch ohne Luftstrom trocknen, indem man den halbfüssigen Stoff mit Sand mischt. Ich gebe indess dem ersteren Verfahren den Vorzug, weil bei dem letzteren eine bedeutende Menge eines fremden Körpers und dadurch immerhin eine Fehlerquelle hinzukommt, auch der getrocknete Körper nicht für sich gesehen, also beurtheilt werden kann. Man verfährt wie folgt.

In ein trocknes, flaches Porzellanschälchen — sehr geeignet sind dazu die mit eingebrannten, laufenden Nummern versehenen Meissener Schälchen — bringt man etwa 20,0 g gewaschenen Quarzsand, welcher durch Erhitzen in einer eisernen Schale von aller Feuchtigkeit und durch Sieben von Staub und allerlei Unreinigkeiten befreit worden. Man hält denselben in einem gut verschlossenen Glase vorrätzig. Das sandgefüllte Schälchen erhält einen dünnen, 5 cm langen Glasstab, an beiden Enden rund geschmolzen, worauf man das gemeinschaftliche Gewicht genau ermittelt. Von der zu untersuchenden Substanz fñgt man alsdann von Füllmassen

und Melassen 4 bis 5 g, von dünnen Syrupen und Dicksäften 8 bis 10 g hinzu, bestimmt die Gewichtszunahme genau und bringt das so beschickte Schälchen eine Viertelstunde lang in den auf 100° C. erwärmten Trockenschrank. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich die Zuckermasse verflüssigt, zum Theil in den heissen Sand hineingezogen; man nimmt das Schälchen heraus, setzt es auf einen Bogen Glanzpapier und arbeitet mittelst des Glasstäbchens den Sand und die zu trocknende Substanz so lange durcheinander, bis ein thunlichst gleichartiges, lockeres, unzusammenhängendes Gemisch entstanden. Der Glasstab verbleibt in der Masse, welche so viel Sand enthalten muss, dass sie niemals breiartig erscheint, etwa verstreute Sandkörnchen werden von dem Glanzpapier in das Schälchen zurückgebracht, und dieses wird nunmehr im Trockenschrank der Trockentemperatur ausgesetzt.

Man bedarf 6 bis 8 Stunden und länger, ehe man das im Exsiccator erkaltete Schälchen wägt, setzt nach dieser ersten Wägung das Trocknen noch eine halbe Stunde fort und wägt abermals. Hat eine fernere Gewichtsabnahme stattgefunden, so muss man noch länger trocknen, bis endlich eine neue Wägung mit der vorhergegangenen übereinstimmt oder doch nur wenig — höchstens um 0,005 g — von ihr abweicht.

F. Alkalität.

Unter Alkalität versteht man in der Zuckerfabrikation die alkalische Reaction zuckerhaltiger Substanzen, meist ohne weitere Berücksichtigung, welche alkalischen Stoffe diese Eigenschaft verursachen.

Man misst den Grad der Alkalität, indem man auf dem Wege der Titrimethode diejenige Menge Säure bestimmt, welche zur Neutralisation der alkalischen Reaction erforderlich ist.

Die Alkalität der verschiedenen Fabrikationsproducte wird durch freies Kali, durch Aetzkalk und durch freies Ammoniak, welches durch längeres Kochen allmählich ausgetrieben wird, bedingt und hervorgerufen, doch hat es sich in der Praxis eingeführt, die verwendete Menge der Normalsäure oder Probesäure auf Aetzkalk allein zu beziehen und die Grösse oder Stärke der Alkalität in Procenten desselben auszudrücken.

Als Probesäure verwendet man die Normal-Salpetersäure, von welcher 1000 ccm einer Menge von 28 g Aetzkalk oder 47 g Kali entsprechen.

Zur Ausführung der Untersuchung füllt man eine in Zehntel-Cubikcentimeter getheilte Bürette mit der Probesäure bis zum Nullpunkt, wägt von Füllmassen 20 bis 25 g oder misst mittelst einer Pipette 10 bis 20 oder 25 ccm der zu prüfenden Säfte in eine Porzellanschale, löst oder verdünnt reichlich mit Wasser und setzt einige Tropfen blauviolette (neutrale)

Lackmustinctur hinzu. Sobald nun durch ein allmähliches Zutropfen der Probesäure unter gleichzeitigem Umrühren die alkalische Reaction der Flüssigkeit neutralisirt worden ist, färbt sich bei einem sehr geringen Ueberschuss von Säure die ganze Flüssigkeit zwiebelroth. Damit ist der Versuch beendet, man liest den Verbrauch der Säure an der Bürette ab und berechnet die ihm entsprechende Menge Aetzkalk, da die Alkalität gewöhnlich als Kalk angegeben wird.

Die Melassen sind fast immer so dunkel gefärbt, dass selbst bei sehr erheblicher Verdünnung eine Aenderung der zugesetzten Lackmusfarbe nicht zu unterscheiden wäre. Man fügt in solchen Fällen keine Lackmustinctur hinzu, sondern prüft die Flüssigkeit nach jedem Zusatz von Säure mittelst schmaler Streifen von blaviolettem, empfindlichem Lackmuspapier.

Anstatt der Lackmusfarbe werden neuerdings als Indicator bei wenig gefärbten Flüssigkeiten verschiedene künstlich dargestellte (Theer-) Farbstoffe benutzt, und zwar Phenolphthaleïn, Rosolsäure und Corallin. Die Präparate müssen chemisch rein sein und werden in alkoholischer Lösung angewendet. Sie werden von alkalischen Flüssigkeiten intensiv roth gefärbt; nach Zusatz von Säuren und bei dem geringsten Ueberschuss derselben wird die mit Phenolphthaleïn versetzte Flüssigkeit farblos, die mit Rosolsäure oder Corallin vermischte gelb gefärbt.

Bei Alkalitätsbestimmungen titrirt man also mit diesen drei Indicatoren auf das Verschwinden der rothen Färbung.

Die damit erhaltenen Resultate weichen von den mit Anwendung von Lackmus erhaltenen um ein Geringes ab, man darf desshalb bei vergleichenden Untersuchungen nicht mit dem Indicator wechseln. Rosolsäure ist für die meisten Fälle dem Lackmus und zwar besonders desshalb vorzuziehen, weil die Beobachtung mit derselben auch bei Lampenlicht gemacht werden kann. Für die Salpetersäure, wie für die Rosolsäure benutzt man zweckmässig Kappenflaschen (Fig. 18, S. 245) in passenden Grössen (grosse für jene, kleine für diese).

Die Anwendung der gewöhnlichen Messröhren mit Quetschhahn, oder auch die Entnahme der Säure aus einer gewöhnlichen Flasche mittelst einer Pipette, um die Alkalität zu bestimmen, bietet mancherlei Unbequemlichkeiten, welche Jedem bekannt sind, der viele derartige Bestimmungen zu machen hat.

Dagegen ist die Benutzung der Kappenflaschen von allen Uebelständen frei und in jeder Weise für alle Arten Flüssigkeiten anzurathen.

In einer solchen Flasche steht eine in ihrer Länge dazu passende Pipette, welche von 0 bis 4 oder 5 ccm in Zehntel getheilt ist. Man öffnet die Kappe, verschliesst die Pipette mit dem Finger, nimmt sie aus der Flüssigkeit, lässt das aussen Anhaftende abfließen und titrirt, nachdem man den Stand der Säure in der Pipette abgelesen hat, wie gewöhnlich.

Der Verschluss der Büretten ist vermieden, ebenso wie der gewöhnliche Stöpselverschluss der Flasche und das sonst bei Pipetten nöthige Ausspülen u. s. w. Die Säure bleibt unverändert und die Bestimmungen sind ausserordentlich erleichtert. Zur Aufnahme der zu untersuchenden, mit Lackmus versetzten Säfte u. s. w. eignen sich gewöhnliche tiefe Porzellanteller ganz vortrefflich.

G. Asche.

Die im Zucker enthaltenen Salze sind hauptsächlich lösliche Alkalisalze organischer Säuren, Sulfate und Chloralkalien. Beim vollständigen Verbrennen des Zuckers bleiben dieselben zurück, und zwar entstehen an Stelle der organisch-sauren Verbindungen entsprechende Mengen von Alkali-Carbonaten. Bisweilen finden sich auch lösliche, organisch-saure Kalksalze, welche bei der Verbrennung sich in gleicher Weise umsetzen.

Den Verbrennungsrückstand eines Zuckers einschliesslich der etwa vorhandenen mechanischen Verunreinigungen nennt man seine „Asche“, den Verbrennungsrückstand eines von solchen Verunreinigungen freien oder durch vorgängige Behandlung befreiten Zuckers bezeichnet man mit dem Worte „Salze“.

Was die Veraschung von Zucker selbst anbetrifft, so ist sie durch einfache Verbrennung des organischen Antheils schwer zu ermöglichen; die leicht schmelzbaren Alkalisalze hüllen kleine Theilchen der anfangs reichlichen, sehr voluminösen und schwer verbrennlichen Kohle ein und eine reine, kohlenfreie Asche ist auf diese Weise nicht leicht zu erzielen. Ein fernerer Umstand, welcher einem solchen Verfahren entgegensteht, ist ausserdem der Verlust, welchen man durch die bei starkem Glühen eintretende Verflüchtigung von Chloralkalien erleidet.

Um bei dieser Methode die erwähnten Uebelstände zu vermeiden, verkohlt man den Zucker (etwa 20,0 g) in einer geräumigen Schale bei gelinder Hitze, bis keine Gase mehr entweichen, befeuchtet die kalt gewordene Kohle mit Wasser und zerdrückt sie mit einem Mörserpistill zu feinem Brei. Nach Zugabe von wenig heissem Wasser, Erwärmen und Abfiltriren wäscht man den auf dem kleinen Filter zurückgebliebenen Rückstand wiederholt mit heissem Wasser, breitet das vorsichtig aus dem Trichter genommene Filter auf einer Glasplatte aus, spritzt den Rückstand mittelst der Spritzflasche in eine gewogene Platinschale, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockniss und verbrennt die nunmehr zum grössten Theile ausgelaugte, von Alkalisalzen fast freie Kohle bei starker Hitze vollständig und ohne besondere Schwierigkeit. Man kann auch ohne Weiteres das ausgelaugte Filter mit Inhalt direct in der Platinschale verbrennen und die geringe Aschemenge des Filters, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, vernachlässigen. Es bleibt ein weisser, geringer Rück-

stand, zu welchem nunmehr das die Hauptmenge der löslichen Salze enthaltende Filtrat vorsichtig hinzugefügt und auf dem Wasserbade verdampft wird. Der bei 100° C. getrocknete Rückstand wird ganz gelinde geglüht, ist bei richtiger Ausführung rein weiss und wird nach dem Erkalten gewogen.

Man erhält auf diese Weise bei trüblöslichen Zuckern den Gehalt an „Asche“; zur Feststellung des Gehaltes an „Salzen“ löst man das abgewogene Quantum Zucker in einer bestimmten Menge destillirten Wassers (etwa 25,0 g zu 250 ccm), filtrirt die trübe Lösung und dampft einen Theil des klaren Filtrates (etwa 200 ccm = 20,0 g Zucker) in derselben Platinschale, in welcher die Veraschung erfolgen soll, auf dem Wasserbade, so weit wie möglich, ein. Erst dann erfolgt die Verkohlung und weitere Behandlung in der oben beschriebenen Weise.

Das Verfahren ist etwas umständlich und erfordert verhältnissmässig viel Zeit. Man bewirkt die Veraschung deshalb auf eine andere, schnellere und für gewisse Zwecke als hinreichend genau betrachtete Weise, indem man die zersetzenden Eigenschaften der concentrirten Schwefelsäure zu Hülfe nimmt.

Man verwendet zu dieser für die Zwecke des Zuckerhandels behufs Angabe des „Salzgehaltes“ jetzt ausschliesslich benutzten, von Scheibler weiter ausgebildeten Methode kleine, flache Platinschälchen, Fig. 21, glüht dieselben vor dem Gebrauche über einer Flamme aus, lässt sie im Exsiccator erkalten und bestimmt auf einer empfindlichen Wage ihr Gewicht.

Fig. 21.



Man wägt auf dem Tarirblech genau 3,0 g Zucker ab, bringt denselben verlustlos in das Platinschälchen und durchfeuchtet ihn vollständig mit reiner, concentrirter Schwefelsäure. Nach wenigen Minuten beginnt dieselbe den Zucker zu schwärzen und zu zerstören und beim Erhitzen, am besten über einer möglichst grossen Flamme, erfolgt schnell eine vollständige Verkohlung unter bedeutendem Aufblähen, Zischen und lebhafter Gasentbindung.

Zur vollständigen Verbrennung der verbliebenen Kohle überträgt man sodann das Schälchen in eine (z. B. aus Platinblech gebogene) Muffel.

Durch vielfache Versuche stellte Scheibler fest, dass das Gewicht der neugebildeten, schwefelsauren Salze in dem so erhaltenen Verbrennungs-Rückstande, wegen des höheren Moleculargewichts der Schwefelsäure, unter gewöhnlichen Umständen fast genau um 10 Proc. gegen das Gewicht der bei Veraschung ohne Schwefelsäure erhaltenen kohlen-sauren und Chlorverbindungen zu hoch ausfällt. Man zieht deshalb, um diesen

Fehler auszugleichen, von der gefundenen Gewichtsmenge den zehnten Theil derselben (10 Proc.) ab und giebt den Rest als den Salzgehalt des Zuckers an.

Diese Methode hat mehrere Mängel und Fehlerquellen, ist aber allgemein gebräuchlich und vorläufig durch andere, von Verschiedenen vorgeschlagene, nicht verdrängt.

H. Farbe.

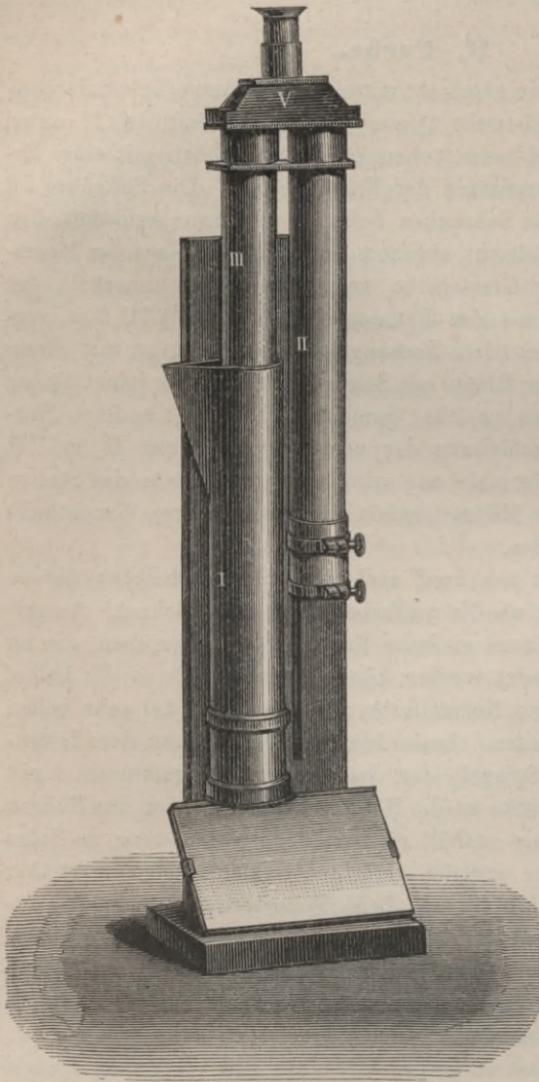
Die Bestimmung derselben geschieht mittelst des Stammer'schen Farbenmaasses, Fig. 22. Dasselbe besteht 1) aus einer weiten Safröhre I, unten durch eine Glasscheibe geschlossen, oben offen und seitlich mit einer Erweiterung zum Ein- und Ausgiessen der Flüssigkeiten. Die Safröhre ist an dem Stativ mittelst zweier Schrauben befestigt und kann erforderlichen Falls (behufs Reinigung etc.) leicht abgenommen werden; 2) aus der Maassröhre III, unten mit einer Glasscheibe verschlossen und innerhalb der Safröhre I beweglich; 3) aus der Farbenglasröhre II, mit III fest verbunden, unten offen, oben mit dem Farbenglas bedeckt; sie ist mit ihrem unteren Ende mittelst zweier Ringe mit Schrauben fest, aber leicht lösbar mit der Gleitplatte verbunden, welche, gemeinschaftlich mit anderen Führungen, die senkrechte Verschiebung der verbundenen Röhren II und III sichern. Der Grad dieser Verschiebung wird an der Rückseite des Stativs mittelst Indicator an einer Millimeterscala abgelesen, deren Bruchtheile noch geschätzt werden können.

Das Farbenglas besteht aus zwei verbundenen Glasscheiben; die so hervorgebrachte Färbung ist als Normalfarbe mit 100 bezeichnet. Ausserdem sind dem Instrumente zwei einfache Farbengläser beigegeben, die an Stelle des Normalglases benutzt werden können; man erhält so die halbe, anderthalbfache oder doppelte Normalfarbe zur Benutzung bei sehr hellen oder sehr dunkeln Flüssigkeiten. Ausserdem befindet sich an dem Instrumente ein matter, weisser Spiegel, der das gleichmässig zerstreute Licht in passendem Winkel von unten in die Röhren wirft und über den Röhren eine Augenkapsel V. Letztere enthält eine optische Vorrichtung, in Folge deren die beiden gleich oder ungleich gefärbten Sehfelder als unmittelbar an einander stossende Halbkreise (wie beim Polarisationsinstrumente) erscheinen; die Einstellung wird dadurch wesentlich erleichtert und genauer gemacht. Bei der einfacheren Form des Instrumentes ist nur eine Kapsel ohne optischen Apparat vorhanden; die zu vergleichenden Farben stellen sich dann als zwei neben einander liegende Kreise dar.

Man stellt das Instrument so gegen das Licht und giebt dem Spiegel eine solche Neigung, dass beim Hineinsehen durch die Augenkapsel und nach Entfernung des Farbenglases die Sehfelder beider Röhren hell erscheinen. Nun legt man das Farbenglas mit seiner Fassung auf die

Röhre II und füllt die Flüssigkeit, deren Farbe gemessen werden soll und die vollkommen klar (also bei wahrnehmbarer Trübung durch doppeltes Filtrirpapier filtrirt) sein muss, in die Safröhre I, welche ebenso wie die Maassröhre III mit ihrer Glasscheibe und Schraubenkapsel vollkommen dicht

Fig. 22.



verschlossen wird (die Verschlusschraube bestreicht man zweckmässig mit etwas Talg). Nun verschiebt man die verbundenen Maass- und Farberöhren II und III so weit, bis die Farbe der zwischen den Deckgläschen der beiden Röhren I und II befindlichen Flüssigkeitsschicht derjenigen des Farbgläschens entspricht, indem beide von oben bei dem Lichte betrachtet werden, welches von dem Spiegel aufwärts durch die Röhre reflectirt wird. Der Nullpunkt der Scala entspricht der unmittelbaren Berührung der Deckgläschen der Saft- und der Maassröhre; eine solche kann aber in Folge des Vorhandenseins einer Verschlusskapsel bei III nicht stattfinden; aus diesem Grunde lässt sich das Maassrohr nicht gänzlich bis zum Nullpunkte der Scala herabschieben. Auch ist bei Verschluss der Röhren ein etwa einzulegender Gummiring nur zwischen Glas und Kapsel, nicht zwischen Glas und Rohr einzulegen, oder so

dünn zu nehmen, dass seine Dicke vernachlässigt werden kann. Der Stand der Maassröhre oder die Höhe der Flüssigkeitsschicht wird dann

an der Scala der Rückseite des Instrumentes abgelesen. Man thut wohl, einige Mal einzustellen und aus den Beobachtungen das Mittel zu nehmen.

Da die Farbe der Flüssigkeit im umgekehrten Verhältniss zu der Dicke der Schicht steht, welche erforderlich ist, um eine bestimmte Farbe hervorzubringen und diese letztere hier durch 100 ausgedrückt wird, so erhält man die Farbe der Flüssigkeit, indem man die abgelesene Millimeterzahl in 100 dividirt. Um diese Rechnung entbehrlich zu machen, hat Stammer nachstehende Tabelle berechnet, welche die den Ablesungen entsprechenden Farbenzahlen direct angiebt.

mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe
1	100·00	15	6·67	29	3·54	43	2·33	57	1·75	71	1·41	85	1·18	98	1·02
2	50·00	16	6·25	30	3·33	44	2·27	58	1·72	72	1·39	86	1·16	99	1·01
3	33·33	17	5·88	31	3·23	45	2·22	59	1·69	73	1·37	87	1·15	100	1·00
4	25·00	18	5·55	32	3·13	46	2·17	60	1·67	74	1·35	88	1·14	110	0·90
5	20·00	19	5·26	33	3·03	47	2·13	61	1·64	75	1·33	89	1·12	120	0·83
6	16·67	20	5·00	34	2·94	48	2·08	62	1·61	76	1·32	90	1·11	130	0·77
7	14·29	21	4·76	35	2·86	49	2·04	63	1·59	77	1·30	91	1·10	140	0·71
8	12·50	22	4·55	36	2·78	50	2·00	64	1·56	78	1·28	92	1·09	150	0·67
9	11·11	23	4·35	37	2·70	51	1·96	65	1·54	79	1·27	93	1·08	160	0·63
10	10·00	24	4·17	38	2·63	52	1·92	66	1·52	80	1·25	94	1·06	170	0·59
11	9·09	25	4·00	39	2·56	53	1·89	67	1·49	81	1·24	95	1·05	180	0·56
12	8·33	26	3·85	40	2·50	54	1·85	68	1·47	82	1·22	96	1·04	190	0·53
13	7·69	27	3·70	41	2·44	55	1·82	69	1·45	83	1·20	97	1·03	200	0·50
14	7·14	28	3·57	42	2·38	56	1·79	70	1·43	84	1·19				

Die Reinigung des Instrumentes ist leicht zu bewerkstelligen. Sollen mehrere Beobachtungen nach einander ausgeführt werden, so genügt nach dem Ausgiessen der untersuchten Lösung das Ausspülen der Röhre mit der zu beobachtenden Flüssigkeit. Im anderen Falle löst man die Schraube der Ringe, welche die Farbenröhre mit der Schiebevorrithung verbinden, nimmt die Röhren II und III heraus und reinigt die Saft- und Maassröhre in gewöhnlicher Weise.

II. Ausführung der Bestimmungen im Besondern; Untersuchung der Rohstoffe und Fabrikproducte.

1. Rüben.

Während man früher den Zuckergehalt der Rüben aus demjenigen des Saftes derselben durch Multiplikation mit dem Saftverhältniss, meist 0,95 oder 0,96, fand, und hierbei mancherlei Unrichtigkeiten nicht vermeiden konnte, haben die Untersuchungen der letzten Jahre auf's Be-

stimmteste erwiesen, dass diese Methode ungenau ist und verlassen werden muss, und zwar vorzugsweise deshalb, weil

der Zuckergehalt des aus den Rüben erhaltenen Saftes je nach der Zertheilung und dem Grade des Auspressens verschieden ausfällt und weil durch keine Auspressung der ganze Saft, sondern immer nur ein Theil und zwar ein viel zu geringer (ausserdem sehr verschiedener) Antheil erhalten wird, der zur Erkennung der Beschaffenheit des Gesamtsaftes nicht hinreicht.

Es ist durchaus unzulässig, aus den zwischen 30 und 70 Procent wechselnden Bruchtheilen des 95—96 Proc. des Rübengewichtes betragenden Saftes zu schliessen, dass der nicht hergestellte Antheil dieselbe Beschaffenheit hätte; noch weniger ist aus dem Zuckergehalt der jedesmaligen, je nach den Umständen verschiedenen Saftprobe auf denjenigen der Rüben zu schliessen.

Alle Bemühungen, einen Weg zu finden, um aus dem Zuckergehalt des Saftes denjenigen der Rübe zu finden, welche allein den Berechnungen der Fabrikausbeute und der Bewerthung der Rüben dienen kann, sind wegen dieser schwankenden Unterlage zwecklos und müssen um so mehr aufgegeben werden, als die Bestimmung des Rübenzuckergehaltes keine Schwierigkeit mehr bietet. Es sind hierfür mehrere Methoden in Anwendung; die Anwendung irgend einer derselben macht selbstredend die Ermittlung des Saftgehaltes oder auch des Saftverhältnisses überflüssig, alle dahin zielenden Bemühungen, Berechnungen u. s. w. hinfällig.

a) **Extractionsverfahren.** Die zum Zwecke der Analyse nothwendige Zerkleinerung geschieht durch Zerreiben der ganzen oder getheilten Rüben. Ist eine grössere Anzahl gemeinschaftlich zu verarbeiten, so nimmt man von jeder Rübe nur die Hälfte oder ein Viertel, indem man sie durch einen Längsschnitt — vom Schwanz- bis zum Kopfende — theilt; ist die Anzahl klein, so verwendet man die Rüben ungetheilt.

Man stellt entweder auf gewöhnlichen, grossen Handreiben oder mittelst einer besonderen Reibemaschine einen möglichst feinen Brei her, frei von sogenannten Schwarten und gröberen Stücken, mischt denselben sorgfältig durcheinander und trägt Sorge, durch Bedeckung der Gefässe ein Abdunsten von Wasser thunlichst zu verhüten.

Die frischen Rübenschnitzel, wie man sie in der Fabrik direct an der Schnitzelmaschine entnimmt, bedürfen ebenfalls noch einer weiteren Zerkleinerung, welche am zweckmässigsten mittelst einer sogenannten Fleischhackmaschine vorgenommen wird. Nach wiederholtem Durchgange sind die Schnitzel in eine gleichmässig und fein zertheilte Masse verwandelt.

Der nach der einen oder anderen Methode gewonnene Brei dient zu den nachstehenden Bestimmungen. Bei der geringen Haltbarkeit und der

durch den starken Wassergehalt bedingten leichten Veränderlichkeit des Rübenbreis ist es erforderlich, die zu den verschiedenen Einzelbestimmungen benötigten Mengen sämmtlich sofort abzuwägen.

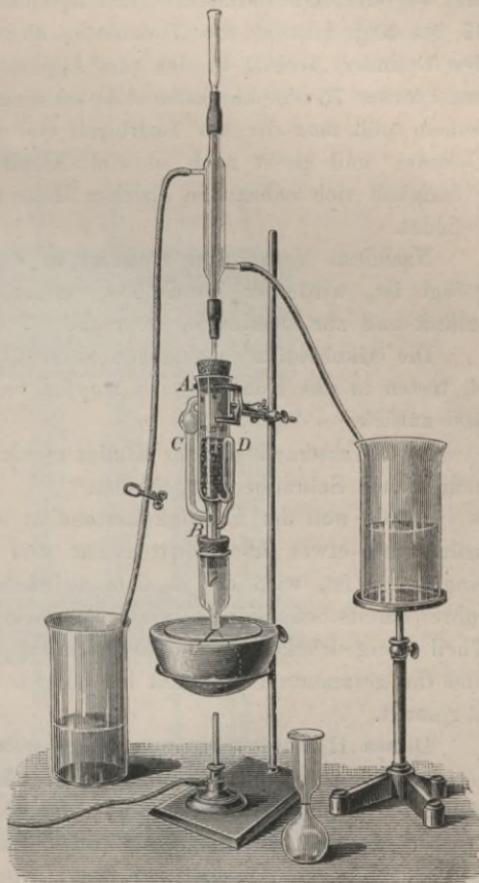
Nach dem ursprünglich von Scheibler¹⁾ angegebenen, von Sichel²⁾ in wesentlicher Weise abgeänderten Extractions-Verfahren laugt man mittelst eines geeigneten Apparates ein gewisses Quantum Rübenbrei mit Alkohol aus und bestimmt in dem Extract den Zucker durch Polarisation.

Sichel benutzt den zu diesem Behufe in seinen Dimensionen etwas veränderten Extractions-Apparat von Szombathy oder Soxhlet³⁾, welcher, auch von Stammer⁴⁾ hierzu vorgeschlagen, vermöge seiner Einrichtung eine sehr rationelle Auslaugung ermöglicht und ausserdem die Anwendung einer reichlichen Menge Substanz gestattet.

Diesen Extractions-Apparat und seine Aufstellung zeigt Fig. 23.

A ist ein unten geschlossener, mit dem weiteren Ansatzrohr *B* versehener Glascylinder, welcher den auszulaugenden Rübenbrei aufnimmt. An seiner tiefsten Stelle ist ein dünnes Heberrohr *D* angesetzt, welches, nicht anliegend, etwa bis zur halben Höhe von *A* aufsteigt, dann abwärts führt und in *B* einmündet. Andererseits ist durch das weitere Rohr *C* eine Verbindung zwischen *B* und dem oberen Theile von *A* hergestellt. Der Cylinder *A* trägt mittelst eines gut schliessenden Korkes

Fig. 23.



¹⁾ N. Z. Rübenz. III, 242.

²⁾ Vereinszeitschrift 1879, 692.

³⁾ Dingl. 232, 461.

⁴⁾ Jahresber. für Zuckerfabrikation 1879, 226.

einen Liebig'schen Rückflusskühler, das Rohr *B* ein mit trichterförmig erweitertem Halse versehenes 100 ccm-Kölbchen, welches in ein oben geschlossenes Wasserbad eintaucht.

Beim Gebrauch des Apparates bedeckt man zunächst die auf dem Boden von *A* befindliche Oeffnung des kleinen Heberrohres mit einer Scheibe von dünnem, losem Filz, wägt von dem zu untersuchenden Rübenbrei — oder den durch die Hackmaschine fein zertheilten Schnitzeln — 35 bis 40 g mittelst des Tarirblechs ab und trägt dieselben verlustlos in den Cylinder *A* ein. In das zum Apparat gehörige Maasskölbchen hatte man vorher 75 ccm absoluten Alkohol eingemessen; mit einem Theile desselben spült man die am Tarirblech etc. verbliebenen Rübenreste in den Cylinder und giesst noch so viel Alkohol nach, bis der Spiegel der Flüssigkeit sich nahezu in gleicher Höhe mit der oberen Heberkrümmung befindet.

Nachdem hierauf der Apparat in vorgezeichneter Weise zusammengefügt ist, wird der im Kolben verbliebene Alkoholrest im Wasserbade erhitzt und zur Destillation gebracht.

Die Alkoholdämpfe gelangen durch *B* und *C* in den oberen Theil von *A*, treten in das Kühlrohr und tropfen von da, verdichtet, auf den Rübenbrei zurück.

Den Wasserzufluss zum Kühler regelt man durch den am Abflussrohr befindlichen Schraubenquetschhahn.

Sobald nun der Flüssigkeitsstand in *A* die höchste Stelle der Heberkrümmung etwas überschritten hat und somit ein gewisser Ueberdruck eingetreten ist, wird die in dem aufwärts gerichteten Theile des Heberrohres bereits befindliche alkoholische Zuckerlösung in den abwärts gehenden Theil übergedrückt, die Hebervorrichtung dadurch in Wirksamkeit gesetzt und die gesammte Flüssigkeit in wenigen Secunden in das Maasskölbchen abgesaugt.

Dieses Hinaufdestilliren und das selbstthätige Abheben der alkoholischen Lösung wiederholt sich nun beständig im Verlaufe von wenigen Minuten, so dass nach etwa einer Stunde der Rübenbrei vollständig an Zucker erschöpft ist. Man entfernt dann das Wasserbad und lässt den Kolbeninhalt am Apparat erkalten. Nach Zusatz der nöthigen Menge Bleiessig füllt man mit absolutem Alkohol bis zur Marke und bringt die gut gemischte Flüssigkeit in üblicher Weise zur Polarisation. Der erhaltene Drehungsbetrag mit 0,26048 (Apparat von Soleil-Ventzke-Scheibler) multiplicirt, ergiebt den in der abgewogenen Menge Rübenbrei enthaltenen Zucker.

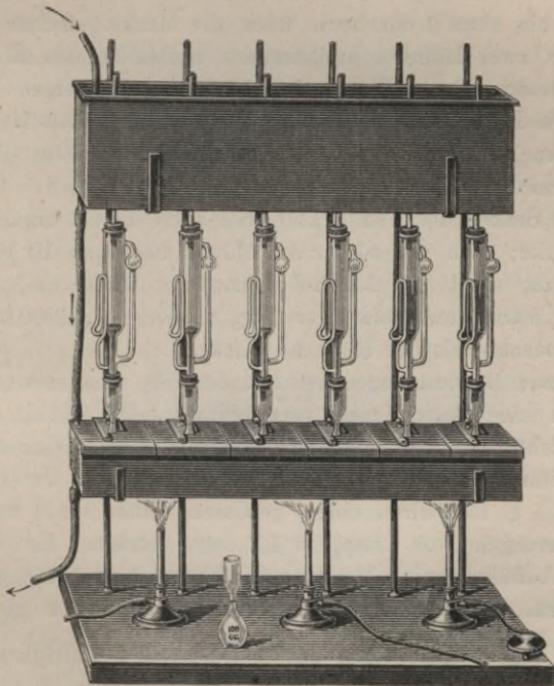
Einen Apparat zur gleichzeitigen Ausführung von sechs Zuckerbestimmungen in Rüben mittelst des eben beschriebenen Extractions-Verfahrens zeigt Fig. 24. Wasserbad und Kühlgefäss sind gemeinsam, im Uebrigen

gestattet die Anordnung eine Ausschaltung jedes einzelnen Extractions-Gefässes, ohne die Arbeit der übrigen zu unterbrechen¹⁾.

b) Ein ähnliches Verfahren mit einem viel einfacheren Apparat, aber gleich gutem Erfolge arbeitend, ist das sogenannte **Digestions-Verfahren** nach Rapp-Degener²⁾, bei welchem der Rübenbrei direct mit Alkohol „digerirt“ oder gekocht wird.

Man benutzt bei dieser Methode Messkolben von genau 200 ccm Inhalt, mit tiefligender Marke und einem trichterförmigen Halsansatz, in welchen ein etwa 50 cm langes Kühlrohr *B* von 10 mm lichter Weite sorgfältig eingeschliffen oder durch einen gut schliessenden Kork befestigt ist.

Fig. 24.



Behufs des leichteren Zurücktropfens des beim Kochen in dem Rohre sich verdichtenden Alkohols giebt man dem Apparate eine schräge Lage; bei gerader Stellung findet bisweilen ein stossweises Hinausschleudern von Alkohol statt.

Auf einem grösseren Tarirblech wägt man von dem zu untersuchenden Rübenbrei oder den zerkleinerten Schnitzeln die doppelte Normalgewichts-

¹⁾ Eine neuerdings von Baumann vor allen anderen empfohlene Form der Extractionsröhre siehe Vereinszeitschrift 1890, 689; Jahresbericht 30.

²⁾ Vereinszeitschrift 1882, 786.

Menge: $26,048 \times 2 = 52,096$ oder hinreichend genau 52,1 g ab und bringt dieselbe mittelst eines Glasstabes so vollständig wie möglich in den Kolben. Die am Tarirblech, am Glasstabe und in dem Kolbenhalse anhaftenden Theile werden mit Alkohol von 90 Proc. — am besten mit Hülfe einer besonderen Spritzflasche — verlustlos in den Kolben nachgespült, worauf noch so viel Alkohol hinzugefügt wird, um denselben zu etwa $\frac{4}{5}$ seines Inhalts zu füllen. Nach dem Aufsetzen des Kühlrohres bringt man den Kolben in das vorher bereits zum Kochen gebrachte Wasserbad, lässt den Kolben-Inhalt ebenfalls zum Kochen kommen und hält 15 bis 20 Minuten im ruhigen Sieden, wobei nun der im Rübenbrei enthaltene Zucker vollständig in die Flüssigkeit übergeht. Man nimmt dann den Kolben heraus, spült Kork und Kühlröhre mit Alkohol ab und füllt, ohne abzukühlen, mit Alkohol bis etwa 1 cm hoch über die Marke. Durch abermaliges, nur höchstens zwei Minuten andauerndes Einstellen des Kolbens in das heisse Wasserbad — bis Blasen im Alkohol aufzusteigen beginnen —, lässt man den Inhalt sich mischen, sodann an der Luft langsam ($\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden lang) erkalten und kühlt schliesslich durch Einstellen in Wasser auf Zimmertemperatur ab.

Mit dem Sinken der Temperatur tritt auch die Flüssigkeit wieder tief unter die Marke; nach vollendeter Abkühlung fügt man 10 bis 15 Tropfen Bleiessig hinzu, stellt mit Alkohol genau zur Marke ein, mischt durch Umschütteln, filtrirt und polarisirt. Die Ablesung (im 200 mm-Rohr) ergiebt den Procentgehalt der Rübe an Zucker.

Für genaue Bestimmungen ist mit dem so erhaltenen Polarisations-Betrage noch eine Berichtigung vorzunehmen. Der Inhalt des 200 ccm-Kolbens besteht nämlich nicht aus 200 ccm zuckerhaltiger Flüssigkeit, sondern es nimmt auch das ausgekochte Mark der zur Untersuchung verwendeten 52,1 g Rübenbrei einen gewissen Raum ein, welcher, nach den Bestimmungen von Rapp = 1,2 ccm beträgt. Es sind mithin nach dem Auffüllen zur Marke nur $200 - 1,2 = 198,8$ ccm Flüssigkeit vorhanden. Diese Zahl ist in Rechnung zu ziehen und man muss deshalb den abgelesenen Betrag mit $\frac{198,8}{200} = 0,994$ multipliciren, um den wahren Procentgehalt zu erfahren.

Beide Methoden haben Mängel, von denen der hauptsächlichste in der auf diese Bestimmung zu verwendenden Zeit und Aufmerksamkeit besteht, welche besonders bei der mehrere Stunden in Anspruch nehmenden und oft nicht normal erfolgenden Extraction sehr hinderlich werden kann.

Diesen und anderen Unvollkommenheiten entgeht:

c) **Die Stammer'sche kalte Alkoholbreimethode.** Die Mängel der vorher beschriebenen Methoden werden sämmtlich durch die Alkoholbreipolarisation vermieden, welche als das bisher beste aller Verfahren zu

empfehlen ist, um den Zuckergehalt der Rüben zu ermitteln, und dem gegenüber alle anderen nur unsichere und schwankende Zahlen liefern.

Das Wesen dieser Methode¹⁾ besteht in Folgendem: Ein beliebiges Vielfaches des Normalgewichtes oder überhaupt irgend ein Gewicht Rübenbrei wird mit starkem Alkohol zu einem solchen Volumen gebracht, dass nach vollkommen gleichmässiger Vertheilung des Zuckers in der Gesamtmflüssigkeit die Beobachtung dieser letzteren im Polarisationsinstrumente unmittelbar die Procente Zucker in der Rübe ergibt.

Als wesentlichste Vorzüge dieser Arbeitsweise im Allgemeinen sind zu bezeichnen: Anwendung einer beliebig grossen Menge feinen Rübenbreies, daher Zuverlässigkeit des gewonnenen Durchschnittes, Freiheit von allen Fehlern, welche eine Folge der Anwendung von beispielsweise nur 26 g bilden. (In der Regel sind 100 g zu nehmen.) Ferner grosse Einfachheit der Arbeit, da die Digestion (namentlich gegenüber der Destillation) nur die einfachsten Geräthe und nur geringe Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt. Endlich leicht anzustellende Probe auf den erreichten Grad der Genauigkeit.

Ausführung. Die Ausführung im Einzelnen lässt sich je nach dem Belieben des betreffenden Chemikers abändern; folgende Art zur Arbeit ist besonders zu empfehlen.

100 g oder mehr des geschliffenen (s. u.) Rübenbreies werden nach vorherigem Durchmischen der grösseren Probe auf einer Neusilberkapsel abgewogen und unter einem feinen Strahle 92grädigen Alkohols in den mit einem weithalsigen Neusilbertrichter versehenen und mit Glasstöpsel verschliessbaren Kolben von 386 ccm (oder entsprechend der grösseren Abwägung mehr) eingespült; nach Abspülung der Geräthe ist die allmähliche Mischung so weit geschehen, dass man nur noch kräftig umzuschütteln und mit 8 ccm Bleiessig (bei anderen Mengen in entsprechendem Verhältniss) und nach einigem Mischen mit dem nöthigen Alkohol zur Marke aufzufüllen braucht. Man schliesst nun den Kolben, schüttelt kräftig einige Male um und filtrirt eine grössere Menge durch einen mit Deckel versehenen Trichter in einen mit Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder oder dergleichen. Ist alle Flüssigkeit abgelaufen, so schüttelt man gut um und polarisirt in der vorher mit Alkohol und mit der betreffenden Lösung wohl ausgespülten Röhre.

Man kann auch ohne Bleiessigzusatz das Volumen herstellen, dann durch ein Metallsieb rasch 100 ccm Flüssigkeit in ein zu 100 ccm gemessenes verschliessbares Gefäss bringen und nun 1 ccm Alkohol zusetzen, welcher 6—10 Tropfen Bleiessig enthält. Die 100 ccm werden in ein

¹⁾ Ausführliche Abhandlung und Begründung siehe namentlich Vereinszeitschrift 1883, 206 und 1884, 73; Jahresber. f. Zuckerfabrikation 23, 147; 24, 205.

ebenfalls verschliessbares Gefäss (bei bedecktem Trichter) vollends abfiltrirt, die klare Lösung umgeschüttelt, wie oben polarisirt und der Ablesung 1 Proc. zugefügt.

Vollkommene Klarheit und vollständige Gleichmässigkeit der Dichte und der Temperatur ist Bedingung für die Polarisation, die sonst unzuverlässig ist. Man bedient sich am besten messingner Beobachtungsröhren, bei grossen Ansprüchen an Genauigkeit solcher von 400 mm; das gefüllte Rohr soll vor der Beobachtung einige Minuten ruhig liegen bleiben, damit vollständiger Ausgleich der Temperatur und Dichtigkeit geschieht. Beim Umdrehen des im Instrumente liegenden Rohres um seine lange Axe nach der Einstellung dürfen sich keine Veränderungen am Sehfelde zeigen.

Für diese Untersuchungen, wie überhaupt für Zuckerbestimmungen, mit directer Ablesung der Procente zwischen 0 und 30 Proc. ist die Benutzung des Polarisationsinstrumentes mit beschränkter Scala sehr empfehlenswerth¹⁾.

Man erhält, allenfalls unter Berichtigung nach der Schmitz'schen Tafel (siehe unten S. 276), den Zuckergehalt der Rübe.

Wenn in dieser Weise, ohne stehen zu lassen und ohne zu erwärmen, der Alkoholbrei sofort zur Polarisation gebracht werden soll, so muss der Rübenbrei auf's Allerfeinste zerrieben oder zermahlen sein; dies geschieht je nach dem Zwecke in verschiedener Weise.

a) Untersuchung für den Fabrikbetrieb, Berechnung des in Arbeit genommenen Rohmaterials.

Man bedient sich der Stammer'schen Schnitzelmühle²⁾, welche die Zerkleinerung der Schnitzel (oder des Rübenbreies oder kleiner Rübenstücke) zu geschliffenem Brei ausführt; die Zerkleinerung der Schnitzel zu feinstem Brei, wie sie diese Bestimmungsmethode erfordert, ist mit keinem anderen Geräthe möglich; die Schnitzelmühle allein ist zur Herstellung des geschliffenen Breies aus Schnitzeln, wie sie für die Betriebsüberwachung erforderlich ist, unentbehrlich. Der obere Theil dieses Geräthes bewirkt eine erste Zerkleinerung zu einem Brei, den die eigentliche Mühle unmittelbar aufnimmt, so dass man dann in kürzester Zeit den gewünschten unfühlbaren, zur kalten Alkoholpolarisation geeigneten Brei erhält.

Die Schnitzelmühle ist in Fig. 25 in Ansicht mit durchschnittenem Füllrohre dargestellt.

¹⁾ Bei Schmidt u. Haensch, Berlin; Preis 130 Mk. S. Vereinszeitschrift 1887, 474. Stammer's Jahresbericht für Zuckerfabrikation 27, 141.

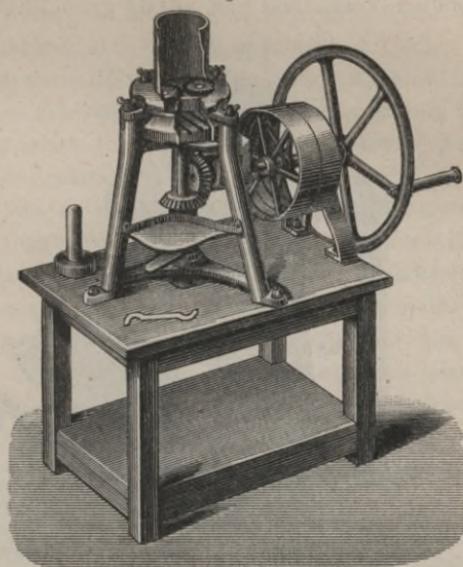
²⁾ Zu beziehen von Suckow u. Cie., Breslau.

Die von der Schneidemaschine entnommenen (oder sonst irgendwie hergestellten) Schnitzel werden in den cylindrischen Aufsatz gebracht und dann die Welle durch Riemen- oder Handbetrieb in Umdrehung versetzt. Durch Drehen einer unten angebrachten Spindel kann man die Mahlfuge weiter und enger stellen.

Der cylindrische Aufsatz überdeckt den Zahnkranz des Gehäuses und verhindert dadurch ein Herausdrücken der Masse nach oben.

Es ist oben das für 100 g Brei herzustellende Volumen zu 386 ccm angegeben worden; dasselbe berechnet sich aus 100 ccm für 26,084 g mit der Berichtigung nach dem Volumen des festen Markes.

Fig. 25.



Es empfiehlt sich, den grossen Vorzug, welchen diese Methode darbietet, dahin zu benutzen, dass man das doppelte oder besser noch das vierfache Normalgewicht, oder 100 g oder 150 g Rübenbrei in Anwendung bringt.

Gegenüber der Leichtigkeit, Sicherheit und Zuverlässigkeit dieser Bestimmungsweise erscheint es überflüssig, noch andere Methoden zu beschreiben.

β) Untersuchung unzerkleinerter Rüben für den Ankauf,
Bewerthung derselben nach Zuckergehalt.

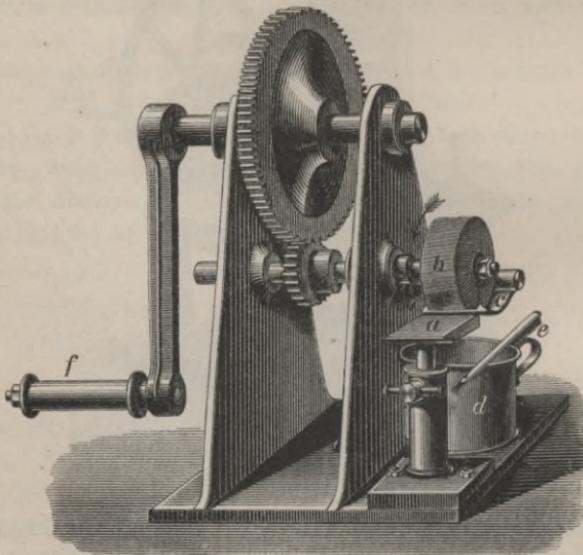
Eine gewisse Anzahl Rüben wird in Viertel zerschnitten und von je einem Viertel jeder Rübe eine solche Menge herausgeschliffen, dass man ein möglichst richtiges Durchschnittsmuster erhält. Man bedient sich dazu der Rübenmühle Fig. 26.

b ist der zur Herstellung des geschliffenen Breies dienende Fräser, *a* eine Vorlage zum Auflegen der Rüben, *c* eine Abstrichfeder, *d* das Gefäß für den geschliffenen Brei, *e* eine Bürste zum Reinigen des Fräasers, *f* die Kurbel für den Handbetrieb.

7. Untersuchung einzelner Rüben zum Zweck der Samenzucht oder dgl.

Mittelst der oben beschriebenen Rübenmühle schleift man an einer bestimmten Stelle der zu untersuchenden Rüben eine geringe Menge (10—20 g) Brei heraus und verdünnt dieselbe in geeignet abgemessenem Kolben mit Alkohol im Verhältniss von 26,048 g zu 100,6 ccm.

Fig. 26.



2. Untersuchung der Rückstände des Diffusionsverfahrens (der ausgelaugten Schnitzel) zur Bestimmung des dadurch stattfindenden Zuckerverlustes.

Keine Methode ist in ähnlicher Weise geeignet, den Zuckergehalt der ausgelaugten Schnitzel zu finden, wie die folgende, auf der Untersuchung des geschliffenen Breies aus diesen Schnitzeln beruhende, und es soll daher auch hier keine andere erwähnt werden. Die Nothwendigkeit, die betreffenden Bestimmungen im Fabrikbetriebe sehr häufig vorzunehmen, der damit verbundene starke Alkoholverbrauch, sowie die von dieser Methode unzer-

trennliche Verdünnung der zu polarisirenden Lösungen hat Stammer¹⁾ zu folgender einfachen Methode geführt, welche den Gebrauch des Alkohols vermeidet und den Zuckergehalt unmittelbar in der kürzesten Zeit ergibt, während die bisher benutzten Methoden entweder keine Sicherheit für die Richtigkeit des Ergebnisses bieten, oder umständlich und zeitraubend sind.

Man versetzt eine beliebige grosse Probe des geschliffenen Breies mit wenig Bleiessig, mischt gut um und bringt den Brei auf ein Filter. Es läuft rasch eine reichlich genügende Menge geklärten oder sehr leicht klar zu erhaltenden und leicht zu polarisirenden Saftes ab. Die unter Anwendung des 400 mm-Rohres abgelesenen Grade ergeben nach der Multiplikation mit 0,13 den Zuckergehalt des Schnitzelsaftes in Procenten.

Bei dieser Vermischung mit Bleiessig nimmt der Brei eine ganz veränderte Beschaffenheit an, er wird anscheinend trockener, körniger, etwa in ähnlicher Weise wie Rübenbrei, den man mit Kalkhydrat oder Kalk vermischt. In diesem Zustande entlässt er seinen Saft mit grosser Leichtigkeit und so hell, dass meist direct polarisirt werden kann. Anderenfalls genügen einige Tropfen Essigsäure u. s. w.

Die Menge des nothwendigen Bleiessigs ist eine so geringe, dass sie bei der Ausrechnung vernachlässigt werden kann, doch hindert auch nichts, $\frac{1}{10}$ des Grammgewichts Brei als Cubikcentimeter Bleiessiglösung zu nehmen und die abgelesene Gradzahl vor der Multiplikation durch 0,13 um $\frac{1}{10}$ zu erhöhen. Die Procentzahl bezieht sich natürlich auf den Saft der Schnitzel; sie ist frei von dem Fehler, den bei der Alkohol- oder Wasserbreipolarisation das vielleicht wechselnde, jedenfalls in verschiedenen Fällen etwas verschieden hohe Volumen des Wassergehaltes der ausgelaugten Schnitzel ausüben würde. Man kann in der Praxis entweder mit 0,90 multipliciren oder auch diesen Unterschied ganz vernachlässigen. Die Verlustberechnung auf Rüben verlangt Berücksichtigung des Verhältnisses von ausgelaugten Schnitzeln zu Rüben und des Saft- oder Wassergehaltes der Schnitzel. Beides ist für jede Fabrik leicht festzustellen und daraus ein Factor, meist wohl ungefähr 0,75, zu finden, mit welchem man den Gehalt des Schnitzelsaftes multipliciren muss, um den Verlust auf Rüben zu finden. Zur Beurtheilung der Arbeit und zu den gewöhnlichen Vergleichen ist eine solche Berechnung überflüssig, man kann sich stets mit dem Saftzuckergehalte begnügen.

3. Rübensaft, Dünnsaft und ähnliche Flüssigkeiten.

a) Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Zur Ermittlung des specifischen Gewichtes sind die S. 226 u. ff. angegebenen Methoden sämmtlich anwendbar; je nach der geforderten Schnelligkeit und Genauigkeit und nach der Quantität des vorhandenen

¹⁾ Vereinszeitschrift 1884, 70; Lehrbuch, 2 Aufl. S. 460.

Materials wählt man die eine oder die andere Methode. Bei genauer Einhaltung der gegebenen Vorschriften sind die Resultate bei allen gleichmässig und genau.

b) Bestimmung des Zuckergehaltes.

Man kann auch hier die zuckerhaltigen Flüssigkeiten in den Normalgewichts-Mengen zur Untersuchung bringen, da jedoch derartige Wägungen umständlich und zeitraubend sind, so verfährt man in den meisten Fällen besser und schneller, wenn man unter Berücksichtigung des specifischen Gewichtes die zur Untersuchung benöthigten Quantitäten abmisst. Jene ist die sogenannte Gewichtsmethode, diese die Maassmethode.

Bei der Gewichtsmethode wägt man (z. B. bei einer Untersuchung von Dünnsaft) in einem vorher tarirten 100 ccm-Kölbchen 26,048 g bei dem Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparate (oder die betreffende Normalgewichtsmenge bei der Anwendung der anderen Apparate) genau ab, setzt Bleiessig zu, bis auf neuen Zusatz eine weitere Fällung nicht erfolgt, und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Die durchgemischte und filtrirte Flüssigkeit lässt an der Scala des Apparates direct ihren Zuckergehalt in Gewichtsprocenten ablesen.

Sind die zu untersuchenden Substanzen zuckerarm, so kann man $2 \times 26,048$ g oder $3 \times 26,048$ g abwägen und muss dann natürlich den erhaltenen Procentgehalt mit 2 oder 3 dividiren.

Beim Gebrauch der Maassmethode, welche bequemer ist, bestimmt man zunächst das specifische Gewicht der Flüssigkeit und füllt sodann ein 50 ccm- oder ein 100 ccm-Kölbchen genau bis zur Marke mit derselben an.

Ist zum Strich, unter Beihülfe von Aether behufs Beseitigung etwa vorhandener Luftblasen, genau eingestellt, die innere Wandung des Halses oberhalb der Marke mittelst zusammengerollten Filtrirpapiers von anhängender Flüssigkeit befreit, so giebt man nunmehr $\frac{1}{10}$ des abgemessenen Volumens an Bleiessig hinzu, welcher die nöthige Klärung bewirkt. Für diesen Bleiessig-Zusatz befindet sich an den hierzu bestimmten Kölbchen ein zweiter Strich am Halse.

Da durch diesen Zusatz das ursprüngliche Volumen um ein Zehntel vermehrt, die Zuckerlösung also um diesen Betrag verdünnt wird, so muss man demnächst den am Polarimeter gefundenen Zahlenwerth um ein Zehntel seines Betrages vergrößern. Glaubt man bei reineren Flüssigkeiten nicht ein ganzes Zehntel des Volumens an Bleiessig zur Fällung nöthig zu haben, so setzt man nur den Bedarf hinzu und ergänzt durch destillirtes Wasser.

Bei sehr unreinen Flüssigkeiten, sowie bei Säften sehr gehaltreicher, unreifer oder theilweise verdorbener Rüben genügt bisweilen der ange-

gebene Zusatz von Bleiessig nicht zur gänzlichen Fällung. Man misst in solchem Falle 50 ccm Saft mittelst einer Pipette in einen trocknen, kleinen Glaskolben, setzt 20 ccm (= $\frac{1}{5}$ Volumen) Bleiessig hinzu, mischt und filtrirt. Der abgelesene Drehungsbetrag ist sodann um ein Fünftel zu vergrößern.

Alle Ablesungen bei mit Bleiessig geklärten Flüssigkeiten werden ebenso, wie das vorherige Abfiltriren, sehr erleichtert, wenn man nicht sofort nach dem Mischen, sondern erst nach einigen Minuten Stehenlassen abfiltrirt. Entfärbung und Klärung sind, besonders wenn man einige Male umschüttelt, wirksamer.

Rohsäfte, welche fein zertheilte Luftbläschen enthalten und schaumig erscheinen, muss man vor der Untersuchung absitzen lassen. Man benutzt dazu zweckmässig ein mit Deckel und unterem Rohransatz versehenes Kupfergefäss, aus welchem nach erfolgter Klärung, durch Oeffnen des das Rohr mit Gummischlauch verschliessenden Quetschhahnes, die Flüssigkeit unter der Schaumdecke fort direct in die Messkölbchen abgelassen werden kann.

Der abgelesene Drehungsbetrag, mit 0,26048 (genau genug mit 0,26) multiplicirt, giebt die Volumprocente, d. h. Gramm Zucker in 100 ccm Flüssigkeit. Zur Umrechnung in Gewichtsprocente ist diese Zahl durch das abgelesene oder aus der Saccharometeranzeige abgeleitete spec. Gewicht zu dividiren.

Um bei den im Fabrikbetriebe sich täglich wiederholenden Untersuchungen von Rübensäften und ähnlichen Fabrikationsproducten die Umrechnung der am Polarisationsinstrumente abgelesenen Grade zu vereinfachen und zu beschleunigen, sind Hülftabellen berechnet worden, aus denen unter gleichzeitiger Hinzuziehung der bezüglichlichen specifischen Gewichte der Zuckergehalt derartiger Flüssigkeiten ohne Weiteres in Gewichtsprocenten ersehen werden kann.

Der Gebrauch dieser Tabellen bedingt die Anwendung der Maassmethode, man nimmt stets 50 oder 100 ccm Flüssigkeit zur Untersuchung und klärt dieselben durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ Volumen Bleiessig.

Für den Apparat von Soleil-Ventzke-Scheibler dient die von Schmitz berechnete Tabelle S. 272—275, welche in ihren Angaben neben den beobachteten specifischen Gewichten (Dichtigkeiten) der zu untersuchenden Zuckerlösungen auch die Veränderlichkeit des Drehungsvermögens des Zuckers in Berücksichtigung zieht.

Diese Tafel gilt für Ablesungen ohne Zusatz. Ist ein solcher von Bleiessig oder bei hellen aber alkalischen Flüssigkeiten von Essigsäure erforderlich, so wird derselbe in einem bestimmten abgemessenen Verhältniss gegeben. Dazu benutzt man für $\frac{1}{10}$ des Volums Messkölbchen mit zwei entsprechenden Messstrichen, für andere Verhältnisse ($\frac{1}{5}$, $\frac{1}{40}$, $\frac{1}{100}$, je nach Erforderniss) genau eingetheilte Glasylinder und berichtigt die in der Ta-

belle abgelesenen Grade durch Vermehrung um dasselbe Verhältniss ($\frac{1}{10}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{40}$, $\frac{1}{100}$. Auf diese Weise reicht man für alle vorkommenden Fälle mit der Tafel für Beobachtungen „ohne Bleiessig“ aus.

Die Schmitz'schen Tafeln erschienen nebst andern, namentlich auch solchen ohne Berücksichtigung der veränderlich specifischen Drehung, für den praktischen Gebrauch nützlichen Tafeln in der Vereinszeitschrift 1880 S. 885 ff. (daraus Jahresbericht für Zuckerfabrikation 20, 207 ff., Stammer's Lehrbuch der Zuckerfabrikation 2. Aufl., S. 120 ff.). Für den Gebrauch der französischen Instrumente mit 16,19 g Normalgewicht sind ähnliche Tafeln von Sidersky und Dupont gegeben worden. (Journal des fabr. de sucre 9. Sept. 1885, Jahresbericht für Zuckerfabrikation 25, 226; Sidersky, Traité d'analyse, 1890.)

3. Zucker, Füllmassen, Syrupe, Melasse.

a) **Zucker.** Im Allgemeinen geschieht die Bestimmung des Zuckers in 100 Gewichtstheilen der untersuchten Substanz durch Lösen des Normalgewichtes zu 100 ccm, unter Klärung mit der möglichst geringen Menge Bleiessig (nämlich mit nur so viel, als eben zum hinreichenden Aufhellen nothwendig ist!), Polarisation der mit Essigsäure angesäuerten Lösung und Beobachtung im Polarisationsinstrument. Die abgelesenen Grade sind Gewichtsprocente Zucker, die für sehr genaue Bestimmung mittelst nachstehender Tafel (S. 276) in Bezug auf die Veränderlichkeit der specifischen Drehung zu berichtigen sind.

Im Einzelnen ist Folgendes zu bemerken:

Zum Abwägen bedient man sich einer guten chemischen Wage, welche bei den gewöhnlichen Bestimmungen nur ein Centigramm Mehrbelastung deutlich ergibt. (Für besonders genaue Ermittlungen ist natürlich diese Anforderung zu steigern.)

Die für die Polarisation abzuwägenden Normalmengen betragen für die Apparate nach Soleil-Scheibler, sowie für die Schattenapparate

26,048 g,

für die in Frankreich üblichen nach Dubosq

16,35 (16,20 s. o.)

Bei besonders dunklen Stoffen nimmt man nur das halbe Normalgewicht und verdoppelt die (nach der Tafel S. 276 berichtigte) Ablesung.

Das Abwägen geschieht bei Zucker auf einem passend gebogenen Blech, bei Füllmassen, Syrupen u. dgl. in einer flachen Schale oder Bechergläschen, von welchen diese Stoffe in die sehr genau auf 100 ccm abgemessenen Kölbchen mit wenig Wasser gespült werden, um in diesen völlig gelöst zu werden und dann den nothwendigen Bleiessigzusatz innerhalb der 100 ccm zu erhalten, worauf man zu diesem Volumen genau auffüllt.

Bleiessiglösung von einer für die meisten Fälle passenden Beschaffenheit erhält man durch Uebergiessen (in einer grossen Porzellanschale) von $1\frac{1}{2}$ kg Bleizucker und $\frac{1}{2}$ kg feingepulvertem Bleioxyd mit 5 l destillirtem (oder reinem Condensations-) Wasser und Stehenlassen in der Wärme unter Umrühren während eines halben Tages; man kann dann die Flüssigkeit (spez. Gew. 1,235 bis 1,240) von dem Bodensatze abgiessen und die zum Gebrauche dienenden Antheile in den S. 245 dargestellten Kappenflaschen aufbewahren, aus welchen die Entnahme mit Pipetten in der leichtesten, saubersten Weise geschieht. Die übergreifenden Glaskappen und weiten, aber doch sehr gut verschlossenen Mündungen dieser Flaschen sind Bequemlichkeiten, die den Chemiker sehr bald zum vielfachen Gebrauch dieser Flaschen veranlassen werden.

Zum Klären und theilweisen Entfärben der reineren Zucker braucht man keinen Bleiessig; man bedient sich statt dessen der Thonerde, welche man als dünnen Hydratbrei anwendet und welche in den meisten Fällen zur Sicherung der Klarheit der filtrirten Lösung für sich oder auch mit Bleiessig zusammen anzuwenden ist. Die nöthige Menge Bleiessig ist je nach der Beschaffenheit der zu klärenden Stoffe verschieden und muss durch Uebung kennen gelernt werden; man soll nicht mehr als die unbedingt nöthige Menge nehmen, da durch einen Ueberschuss nicht allein Unklarheit der Lösung, sondern auch Polarisationsfehler bewirkt werden. Da die neueren Halbschatteninstrumente auch bei dunkleren Lösungen (wenn dieselben nur unbedingt klar sind) gute Ablesungen gestatten, so ist die Entfärbung jetzt gegen die früheren Erfordernisse der Farbinstrumente sehr erleichtert.

Den filtrirten Lösungen setzt man zweckmässig einen oder zwei Tropfen concentrirte Essigsäure zu, um die alkalische Reaction aufzuheben und um ganz geringe (aber nur solche) Trübungen zu zerstören. Umrühren mit einem mit der Säure befeuchteten Glasstab genügt und die Volumvermehrung braucht dann nicht in Rechnung gestellt zu werden, was aber bei Anwendung messbarer Mengen jedenfalls nicht umgangen werden darf.

Gewisse Zucker, namentlich Nachproducte, geben durch Essigsäure eine bleibende und durch mehr Säurezusatz sogar zunehmende Trübung¹⁾. In solchen Fällen nützt wiederholtes Filtriren nichts, der Säurezusatz ist ganz zu vermeiden und Bleiessig nur in ganz geringer Menge anzuwenden. Hier kann man kaum anders als mit halbnormalen Lösungen zum Ziele kommen. Zuweilen leistet ein (abzumessender und in Rechnung zu stellender) Zusatz von gelöstem kohlen-sauren Ammoniak zu dem Filtrat vom Bleiessigniederschlag gute Dienste.

¹⁾ Die Erklärung dieser Erscheinung siehe Stammer's Lehrbuch der Zuckerfabrikation, 2. Aufl., S. 1115.

Tafel von
für das Soleil-Scheibler'sche Polarisations-Instrument für beobachtete Dichtigkeiten

Ohne Bleiessig-Zusatz.

Abgelesene Grade	Procente Brix und entsprechendes specif. Gewicht																			
	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0	3·5	4·0	4·5	5·0	5·5	6·0	6·5	7·0	7·5	8·0	8·5	9·0	9·5	10·0
	1-0019	1-0089	1-0058	1-0078	1-0098	1-0117	1-0137	1-0157	1-0177	1-0197	1-0217	1-0237	1-0258	1-0278	1-0298	1-0319	1-0339	1-0360	1-0381	1-0401
10	0·26	0·26	0·26	0·26	0·26	0·26	0·26	0·26	0·26	0·25	0·25	0·25	0·25	0·25	0·25	0·25	0·25	0·25	0·25	0·25
11		0·52	0·52	0·52	0·51	0·51	0·51	0·51	0·51	0·51	0·51	0·51	0·50	0·50	0·50	0·50	0·50	0·50	0·50	0·50
12		0·78	0·78	0·77	0·77	0·77	0·77	0·77	0·77	0·76	0·76	0·76	0·76	0·76	0·76	0·75	0·75	0·75	0·75	0·75
13			1·03	1·03	1·03	1·03	1·03	1·02	1·02	1·02	1·02	1·01	1·01	1·01	1·01	1·00	1·00	1·00	1·00	1·00
14			1·29	1·29	1·29	1·28	1·28	1·28	1·27	1·27	1·27	1·26	1·26	1·26	1·26	1·25	1·25	1·25	1·25	1·25
15			1·55	1·54	1·54	1·54	1·53	1·53	1·53	1·52	1·52	1·52	1·51	1·51	1·51	1·50	1·50	1·50	1·50	1·50
16			1·80	1·80	1·79	1·79	1·79	1·78	1·78	1·78	1·77	1·77	1·76	1·76	1·76	1·75	1·75	1·75	1·75	1·75
17			2·06	2·05	2·05	2·05	2·05	2·04	2·04	2·03	2·03	2·03	2·02	2·02	2·01	2·01	2·01	2·00	2·00	2·00
18			2·31	2·31	2·31	2·30	2·30	2·29	2·29	2·28	2·28	2·27	2·27	2·27	2·26	2·26	2·25	2·25	2·25	2·25
19																				
20						2·57	2·56	2·56	2·55	2·55	2·54	2·54	2·53	2·53	2·52	2·52	2·51	2·51	2·50	2·50
21						2·82	2·82	2·81	2·81	2·80	2·80	2·79	2·79	2·78	2·78	2·77	2·76	2·76	2·75	2·75
22								3·07	3·07	3·06	3·06	3·05	3·04	3·04	3·03	3·03	3·02	3·01	3·00	3·00
23								3·33	3·32	3·32	3·31	3·31	3·30	3·29	3·28	3·27	3·26	3·25	3·25	3·25
24								3·58	3·57	3·57	3·56	3·55	3·55	3·54	3·53	3·52	3·52	3·51	3·50	3·50
25								3·84	3·83	3·82	3·81	3·81	3·80	3·79	3·78	3·78	3·77	3·76	3·75	3·75
26								4·08	4·08	4·07	4·06	4·05	4·04	4·04	4·03	4·02	4·01	4·00	4·00	4·00
27								4·34	4·33	4·32	4·31	4·31	4·30	4·29	4·28	4·27	4·26	4·25	4·25	4·25
28								4·59	4·58	4·57	4·56	4·55	4·54	4·53	4·52	4·51	4·50	4·50	4·50	4·50
29								4·84	4·83	4·82	4·81	4·80	4·79	4·78	4·77	4·77	4·76	4·76	4·75	4·75
30										5·09	5·08	5·07	5·06	5·05	5·04	5·03	5·02	5·01	5·00	5·00
31										5·34	5·33	5·32	5·31	5·30	5·29	5·28	5·27	5·26	5·25	5·25
32											5·58	5·57	5·56	5·55	5·54	5·53	5·52	5·51	5·50	5·50
33											5·84	5·83	5·81	5·80	5·79	5·78	5·77	5·76	5·75	5·75
34											6·08	6·07	6·06	6·04	6·03	6·02	6·01	6·00	6·00	6·00
35											6·33	6·32	6·31	6·30	6·28	6·27	6·26	6·25	6·25	6·25
36												6·57	6·56	6·55	6·54	6·52	6·51	6·50	6·50	6·50
37													7·07	7·05	7·04	7·02	7·01	7·00	7·00	7·00
38														7·30	7·29	7·27	7·26	7·25	7·25	7·25
39															7·56	7·54	7·53	7·51	7·50	7·50
																7·79	7·78	7·76	7·75	7·75
																8·04	8·03	8·01	8·00	8·00
																	8·28	8·26	8·25	8·25
																	8·53	8·51	8·50	8·50
																		8·78	8·76	8·75
																		9·01	9·00	9·00
																			9·25	9·25
																			9·50	9·50

M. Schmitz
und mit Berücksichtigung des veränderlichen specif. Drehungsvermögens des Zuckers.

Ohne Bleiessig-Zusatz.

Abgelesene Grade	Procente Brix und entsprechendes specif. Gewicht																			
	10·5	11·0	11·5	12·0	12·5	13·0	13·5	14·0	14·5	15·0	15·5	16·0	16·5	17·0	17·5	18·0	18·5	19·0	19·5	20·0
	1-0422	1-0443	1-0464	1-0485	1-0506	1-0528	1-0549	1-0570	1-0592	1-0613	1-0635	1-0657	1-0678	1-0700	1-0722	1-0744	1-0766	1-0788	1-0811	1-0833
10	0·25	0·25	0·25	0·25	0·25	0·25	0·25	0·25	0·25	0·25	0·24	0·24	0·24	0·24	0·24	0·24	0·24	0·24	0·24	0·24
11	0·50	0·50	0·50	0·50	0·50	0·49	0·49	0·49	0·49	0·49	0·49	0·49	0·49	0·49	0·48	0·48	0·48	0·48	0·48	0·48
12	0·75	0·75	0·74	0·74	0·74	0·74	0·74	0·74	0·74	0·74	0·73	0·73	0·73	0·73	0·73	0·72	0·72	0·72	0·72	0·72
13	1·00	1·00	0·99	0·99	0·99	0·99	0·99	0·99	0·98	0·98	0·98	0·98	0·98	0·97	0·97	0·97	0·97	0·96	0·96	0·96
14	1·25	1·24	1·24	1·24	1·24	1·23	1·23	1·23	1·23	1·22	1·22	1·22	1·22	1·21	1·21	1·21	1·21	1·20	1·20	1·20
15	1·50	1·49	1·49	1·49	1·48	1·48	1·48	1·47	1·47	1·47	1·46	1·46	1·46	1·46	1·45	1·45	1·45	1·44	1·44	1·44
16	1·74	1·74	1·74	1·73	1·73	1·73	1·72	1·72	1·72	1·71	1·71	1·71	1·70	1·70	1·70	1·69	1·69	1·68	1·68	1·68
17	1·99	1·99	1·99	1·98	1·98	1·97	1·97	1·97	1·96	1·96	1·95	1·95	1·95	1·94	1·94	1·93	1·93	1·92	1·92	1·92
18	2·24	2·24	2·23	2·23	2·22	2·22	2·22	2·21	2·21	2·20	2·20	2·19	2·19	2·18	2·18	2·17	2·17	2·16	2·16	2·16
19	2·49	2·49	2·48	2·48	2·47	2·47	2·46	2·46	2·45	2·45	2·44	2·44	2·43	2·43	2·42	2·42	2·41	2·41	2·40	2·40
20	2·74	2·74	2·73	2·73	2·72	2·71	2·71	2·70	2·70	2·69	2·69	2·68	2·68	2·67	2·67	2·66	2·65	2·64	2·64	2·64
21	2·99	2·98	2·98	2·97	2·97	2·96	2·95	2·95	2·94	2·94	2·93	2·92	2·92	2·91	2·91	2·90	2·89	2·88	2·88	2·88
22	3·24	3·23	3·23	3·22	3·21	3·21	3·20	3·19	3·19	3·18	3·18	3·17	3·16	3·16	3·15	3·14	3·14	3·13	3·12	3·12
23	3·49	3·48	3·48	3·47	3·46	3·45	3·45	3·44	3·43	3·43	3·42	3·41	3·41	3·40	3·39	3·38	3·38	3·37	3·36	3·36
24	3·74	3·73	3·72	3·72	3·71	3·70	3·69	3·69	3·68	3·67	3·66	3·66	3·65	3·64	3·63	3·63	3·62	3·61	3·60	3·60
25	3·99	3·98	3·97	3·96	3·96	3·95	3·94	3·93	3·92	3·92	3·91	3·90	3·89	3·88	3·88	3·87	3·86	3·85	3·85	3·84
26	4·24	4·23	4·22	4·21	4·20	4·20	4·19	4·18	4·17	4·16	4·15	4·14	4·14	4·13	4·12	4·11	4·10	4·09	4·09	4·08
27	4·49	4·48	4·47	4·46	4·45	4·44	4·43	4·42	4·42	4·41	4·40	4·39	4·38	4·37	4·36	4·35	4·34	4·33	4·33	4·32
28	4·74	4·73	4·72	4·71	4·70	4·69	4·68	4·67	4·66	4·65	4·64	4·63	4·62	4·61	4·60	4·59	4·59	4·58	4·57	4·56
29	4·99	4·98	4·97	4·96	4·95	4·94	4·93	4·92	4·91	4·90	4·89	4·88	4·87	4·86	4·85	4·84	4·83	4·82	4·81	4·80
30	5·24	5·23	5·22	5·20	5·19	5·18	5·17	5·16	5·15	5·14	5·13	5·12	5·11	5·10	5·09	5·08	5·07	5·06	5·05	5·04
31	5·49	5·47	5·46	5·45	5·44	5·43	5·42	5·41	5·40	5·39	5·38	5·36	5·35	5·34	5·33	5·32	5·31	5·30	5·29	5·28
32	5·73	5·72	5·71	5·70	5·69	5·68	5·67	5·65	5·64	5·63	5·62	5·61	5·60	5·59	5·57	5·56	5·55	5·54	5·53	5·52
33	5·98	5·97	5·96	5·95	5·94	5·92	5·91	5·90	5·89	5·88	5·86	5·85	5·84	5·83	5·82	5·80	5·79	5·78	5·77	5·76
34	6·23	6·22	6·21	6·20	6·18	6·17	6·16	6·15	6·13	6·12	6·11	6·10	6·08	6·07	6·06	6·05	6·03	6·02	6·01	6·00
35	6·48	6·47	6·46	6·44	6·43	6·42	6·40	6·39	6·38	6·37	6·35	6·34	6·33	6·31	6·30	6·29	6·28	6·26	6·25	6·24
36	6·73	6·72	6·71	6·69	6·68	6·66	6·65	6·64	6·62	6·61	6·60	6·58	6·57	6·56	6·54	6·53	6·52	6·50	6·49	6·48
37	6·98	6·97	6·95	6·94	6·93	6·91	6·90	6·88	6·87	6·86	6·84	6·83	6·82	6·80	6·79	6·77	6·76	6·75	6·73	6·72
38																				

Tafel von
für das Soleil-Scheibler'sche Polarisations-Instrument für beobachtete Dichtigkeiten

Ohne Bleiessig-Zusatz.

Abgelesene Grade	Procente Brix und entsprechendes specif. Gewicht													
	10·5	11·0	11·5	12·0	12·5	13·0	13·5	14·0	14·5	15·0	15·5	16·0	16·5	17·0
	1·0422	1·0443	1·0464	1·0485	1·0506	1·0528	1·0549	1·0570	1·0592	1·0613	1·0635	1·0657	1·0678	1·0700
40 ⁰	9·98	9·96	9·94	9·92	9·90	9·88	9·86	9·84	9·82	9·80	9·78	9·76	9·74	9·72
41		10·21	10·19	10·17	10·15	10·12	10·10	10·08	10·06	10·04	10·02	10·00	9·98	9·96
42		10·46	10·44	10·41	10·39	10·37	10·35	10·33	10·31	10·29	10·27	10·25	10·23	10·21
43			10·68	10·66	10·64	10·62	10·60	10·58	10·56	10·53	10·51	10·49	10·47	10·45
44			10·93	10·91	10·89	10·87	10·85	10·82	10·80	10·78	10·76	10·74	10·71	10·69
45				11·16	11·14	11·11	11·09	11·07	11·05	11·03	11·00	10·98	10·96	10·94
46				11·41	11·39	11·36	11·34	11·32	11·29	11·27	11·25	11·22	11·20	11·18
47					11·63	11·61	11·59	11·56	11·54	11·52	11·49	11·47	11·45	11·42
48					11·88	11·86	11·83	11·81	11·79	11·76	11·74	11·71	11·69	11·67
49					12·13	12·10	12·08	12·06	12·03	12·01	11·98	11·96	11·93	11·91
50						12·35	12·33	12·30	12·28	12·25	12·23	12·20	12·18	12·15
51							12·57	12·55	12·52	12·50	12·47	12·45	12·42	12·40
52							12·82	12·80	12·77	12·74	12·72	12·69	12·67	12·64
53								13·04	13·01	12·99	12·96	12·93	12·91	12·88
54								13·29	13·26	13·23	13·21	13·18	13·15	13·13
55									13·51	13·48	13·45	13·42	13·40	13·37
56									13·73	13·70	13·67	13·64	13·61	13·58
57									13·97	13·94	13·91	13·89	13·86	13·83
58									14·22	14·19	14·16	14·13	14·10	14·07
59										14·43	14·40	14·37	14·34	14·31
60										14·68	14·65	14·62	14·59	14·56
61											14·89	14·86	14·83	14·80
62											15·14	15·11	15·08	15·04
63											15·38	15·35	15·32	15·29
64												15·59	15·56	15·53
65													15·84	15·81
66														16·05
67														16·29
68														
69														
70					0·5	0·12	0·5	0·12						
71					0·6	0·15	0·6	0·14						
72					0·7	0·17	0·7	0·17						
73					0·8	0·19	0·8	0·19						
74					0·9	0·22	0·9	0·21						
75														
76														
77														
78														
79														
80														

M. Schmitz

und mit Berücksichtigung des veränderlichen specif. Drehungsvermögens des Zuckers.

Ohne Bleiessig-Zusatz.

Abgelesene Grade	Procente Brix und entsprechendes specif. Gewicht													
	17·5	18·0	18·5	19·0	19·5	20·0	20·5	21·0	21·5	22·0	22·5	23·0	23·5	24·0
	1·0722	1·0744	1·0766	1·0788	1·0811	1·0833	1·0855	1·0878	1·0900	1·0923	1·0946	1·0969	1·0992	1·1015
40 ⁰	9·70	9·68	9·66	9·64	9·62	9·60	9·58	9·56	9·54	9·52	9·50	9·48	9·46	9·44
41	9·94	9·92	9·90	9·88	9·86	9·84	9·82	9·80	9·78	9·76	9·74	9·72	9·70	9·68
42	10·18	10·16	10·14	10·12	10·10	10·08	10·06	10·04	10·02	10·00	9·98	9·96	9·94	9·92
43	10·43	10·41	10·39	10·36	10·34	10·32	10·30	10·28	10·26	10·24	10·21	10·19	10·17	10·15
44	10·67	10·65	10·63	10·60	10·58	10·56	10·54	10·52	10·50	10·47	10·45	10·43	10·41	10·39
45	10·91	10·89	10·87	10·85	10·82	10·80	10·78	10·76	10·74	10·71	10·69	10·67	10·65	10·62
46	11·16	11·13	11·11	11·09	11·06	11·04	11·02	11·00	10·97	10·95	10·93	10·90	10·88	10·86
47	11·40	11·38	11·35	11·33	11·31	11·28	11·26	11·24	11·21	11·19	11·17	11·14	11·12	11·10
48	11·64	11·62	11·60	11·57	11·54	11·52	11·50	11·48	11·45	11·43	11·40	11·38	11·36	11·33
49	11·89	11·86	11·84	11·81	11·79	11·76	11·74	11·72	11·69	11·67	11·64	11·62	11·59	11·57
50	12·13	12·10	12·08	12·05	12·03	12·00	11·98	11·95	11·93	11·90	11·88	11·85	11·83	11·80
51	12·37	12·35	12·32	12·30	12·27	12·24	12·22	12·19	12·17	12·14	12·12	12·09	12·07	12·04
52	12·61	12·59	12·56	12·54	12·51	12·48	12·46	12·43	12·41	12·38	12·36	12·33	12·30	12·28
53	12·86	12·83	12·80	12·78	12·75	12·72	12·70	12·67	12·65	12·62	12·59	12·57	12·54	12·51
54	13·10	13·07	13·05	13·02	12·99	12·96	12·94	12·91	12·88	12·86	12·83	12·80	12·78	12·75
55	13·34	13·32	13·29	13·26	13·23	13·21	13·18	13·15	13·12	13·10	13·07	13·04	13·01	12·99
56	13·59	13·56	13·53	13·50	13·47	13·45	13·42	13·39	13·36	13·34	13·31	13·28	13·25	13·22
57	13·83	13·80	13·77	13·74	13·71	13·69	13·66	13·63	13·60	13·57	13·55	13·52	13·49	13·46
58	14·07	14·04	14·01	13·98	13·96	13·93	13·90	13·87	13·84	13·81	13·78	13·75	13·73	13·70
59	14·31	14·29	14·26	14·23	14·20	14·17	14·14	14·11	14·08	14·05	14·02	13·99	13·96	13·93
60	14·56	14·53	14·50	14·47	14·44	14·41	14·38	14·35	14·32	14·29	14·26	14·23	14·20	14·17
61	14·80	14·77	14·74	14·71	14·68	14·65	14·62	14·59	14·56	14·53	14·50	14·47	14·44	14·41
62	15·04	15·01	14·98	14·95	14·92	14·89	14·86	14·83	14·80	14·77	14·74	14·71	14·67	14·64
63	15·29	15·26	15·22	15·19	15·16	15·13	15·10	15·07	15·04	15·01	14·97	14·94	14·91	14·88
64	15·53	15·50	15·47	15·43	15·40	15·37	15·34	15·31	15·28	15·24	15·21	15·18	15·15	15·12
65	15·77	15·74	15·71	15·68	15·64	15·61	15·58	15·55	15·52	15·48	15·45	15·42	15·39	15·35
66	16·02	15·98	15·95	15·92	15·89	15·85	15·82	15·79	15·76	15·72	15·69	15·66	15·62	15·59
67	16·26	16·23	16·19	16·16	16·13	16·09	16·06	16·03	15·99	15·96	15·93	15·89	15·86	15·83
68	16·50	16·47	16·44	16·40	16·37	16·33	16·30	16·27	16·23	16·20	16·17	16·13	16·10	16·06
69	16·75	16·71	16·68	16·64	16·61	16·57	16·54	16·51	16·47	16·44	16·40	16·37	16·33	16·30
70		16·96	16·92	16·89	16·85	16·82	16·78	16·75	16·71	16·68	16·64	16·61	16·57	16·54
71			17·20	17·16	17·13	17·09	17·06	17·02	16·98	16·95	16·91	16·88	16·84	16·77
72				17·41	17·37	17·33	17·30	17·26	17·23	17·19	17·15	17·12	17·08	17·05
73					17·65	17·61	17·57	17·54	17·50	17·46	17·43	17·39	17·36	17·32
74						17·85	17·81	17·78	17·74	17·70	17·67	17·63	17·59	17·55
75							18·09	18·05	18·02	17·98	17·94	17·91	17·87	17·83
76								18·30	18·26	18·22	18·18	18·15	18·11	18·07
77									18·54	18·50	18·46	18·43	18·39	18·35
78										18·74	18·70	18·66	18·63	18·59
79											18·94	18·90	18·87	18·83
80												19·18	19·14	19·10

Tafel von M. Schmitz

zum Soleil-Scheibler'schen Instrumente für Polarisationen nach der Gewichtsmethode unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit der specifischen Drehung des Zuckers.

26,048 g zuckerhaltende Substanz zu 100 ccm gelöst.

Abgelesene Grade	Procente Zucker in der polarisirten Substanz	Abgelesene Grade	Procente Zucker in der polarisirten Substanz	Abgelesene Grade	Procente Zucker in der polarisirten Substanz	Abgelesene Grade	Procente Zucker in der polarisirten Substanz
1 ⁰	1.00	26 ⁰	25.94	51 ⁰	50.92	76 ⁰	75.94
2	1.99	27	26.94	52	51.92	77	76.94
3	2.99	28	27.93	53	52.92	78	77.94
4	3.99	29	28.93	54	53.92	79	78.94
5	4.98	30	29.93	55	54.92	80	79.95
6	5.98	31	30.93	56	55.92	81	80.95
7	6.98	32	31.93	57	56.92	82	81.95
8	7.98	33	32.93	58	57.92	83	82.95
9	8.97	34	33.93	59	58.92	84	83.95
10	9.97	35	34.92	60	59.92	85	84.96
11	10.97	36	35.92	61	60.92	86	85.96
12	11.97	37	36.92	62	61.92	87	86.96
13	12.96	38	37.92	63	62.92	88	87.96
14	13.96	39	38.92	64	63.92	89	88.97
15	14.96	40	39.92	65	64.92	90	89.97
16	15.96	41	40.92	66	65.93	91	90.97
17	16.95	42	41.92	67	66.93	92	91.98
18	17.95	43	42.92	68	67.93	93	92.98
19	18.95	44	43.92	69	68.93	94	93.98
20	19.95	45	44.92	70	69.93	95	94.98
21	20.95	46	45.92	71	70.93	96	95.98
22	21.94	47	46.92	72	71.93	97	96.99
23	22.94	48	47.92	73	72.93	98	97.99
24	23.94	49	48.92	74	73.94	99	98.99
25	24.94	50	49.92	75	74.94	100	100.00

(Die abgelesenen Zehntel-Grade werden zu den, den zugehörigen ganzen Graden entsprechenden Procenten Zucker addirt.)

Alle Flüssigkeiten filtriren sich leichter und klarer, wenn man nach dem Bleiessigzusatz nicht sofort, sondern erst nach einigen Minuten Stehenlassens filtrirt.

Luftbläschen oder leichter Schaum an der Oberfläche der nahezu bis zum Striche aufgefüllten Flüssigkeit hindern die genaue Einstellung; man entfernt sie leicht durch einen Tropfen Alkohol, Aether oder besser nur durch den Dampf, welcher sich von einem mit Aether befeuchteten Glasstab, den man in den Hals des Kölbchens einsenkt, löslöst.

Der vom Bleiessigniederschlage eingenommene Raum stellt eine Fehlerquelle dar; es ist aber bisher nicht üblich, derselben durch eine Berichtigung Rechnung zu tragen.

Ist die Flüssigkeit so tief gefärbt, dass alle angegebenen Mittel nicht zum Ziele führen, so muss der Beobachtung eine Entfärbung des Filtrats durch Knochenkohle vorhergehen.

Man hält für solche Fälle eine feingepulverte und längere Zeit bei 130° bis 140° C. getrocknete Knochenkohle (neue Kohle von bester Beschaffenheit) in Bereitschaft, deren Wirkungswerth in Bezug auf Absorption von Zucker durch vorhergegangene Versuche genau bestimmt worden ist. Auf etwa 30 ccm des gefärbten Filtrats nimmt man eine den Vorversuchen entsprechende Menge — etwa 3 bis 4 g — dieser Kohle, bringt sie in einem trocknen Kölbchen zusammen, schüttelt tüchtig und anhaltend durch und filtrirt über ein kleines, trocknes Filter. Die Flüssigkeit wird in den meisten Fällen bedeutend heller und wesentlich entfärbt ablaufen; zu dem nun ermittelten Drehungsbetrage fügt man den Betrag hinzu, welcher nach den Vorversuchen, als von der Kohleabsorbirt, angenommen werden muss.

Fand man z. B. bei der Untersuchung einer Lösung von Krystallzucker, welche vor dem Zusammenbringen mit Knochenkohle $98,5^{\circ}$ Drehung anzeigte, dass durch die Behandlung von etwa 30 ccm derselben mit 4 g Kohle der Drehungsbetrag auf $98,2^{\circ}$ herabgemindert war, so müsste man bei Benutzung dieser Kohle zum Entfärben unter Anwendung derselben Mengen dem ermittelten Zuckergehalt 0,3 hinzuzählen, um den wirklichen Gehalt zu bekommen. „Blutkohle“ (von H. Flemming in Kalk bei Köln) wird zu diesem Zweck besonders empfohlen (Striegler, Vereinszeitschrift 1890 S. 968).

Die gepulverte und getrocknete Knochenkohle ist in Gläsern mit sehr gut schliessenden Glasstopfen aufzubewahren. Benutzung eines Halbschatten-Apparates enthebt von dieser verstärkten Entfärbung.

Bei genauer Bestimmung empfiehlt sich die Anwendung der Polarisationsbestimmung mit doppelten Keilen, welche auch dann anzuwenden ist, wenn man sich von der Richtigkeit der Keilscalen und der Keile selbst überzeugen will. Bei hoch polarisirenden Stoffen erzielt man eine grosse Genauigkeit durch Anwendung des Zucker-Polarisationsinstrumentes mit beschränkter Scala, von $80-100^{\circ}$ 1).

Die im Vorstehenden beschriebene Methode findet ihre Anwendung überall da, wo in den zur Untersuchung vorliegenden Zuckern, den ganzen Verhältnissen nach, eine Abwesenheit anderer optisch wirksamer Substanzen mit Sicherheit angenommen werden darf. Andernfalls können Abänderungen des einfachen Verfahrens erforderlich werden, wie dieselben bereits im allgemeinen Theile dieses Abschnittes angedeutet worden sind.

1) Bei Schmidt u. Haensch, Berlin; Preis 180 Mk. Vereinszeitschrift 1887, 474; Jahresbericht für Zuckerfabrikation 27, 141.

In dieser Beziehung ist Rücksicht zu nehmen erstens auf die Gegenwart rechtsdrehender Stoffe, und zweitens auf die Gegenwart von linksdrehendem Invertzucker.

Die Bestimmung des Zuckergehalts (Rohrzucker) in Gegenwart rechtsdrehender Stoffe findet in der Praxis hauptsächlich Anwendung bei der Untersuchung gewisser Nachproducte der Melasse-Entzuckerungs-Verfahren.

Polarisirt man solche Zucker in gewöhnlicher Weise und bestimmt gleichzeitig Feuchtigkeit und Salze, so bleibt bei Summirung der gefundenen Zahlen auf Procente häufig für organische Nichtzucker-Stoffe nichts übrig; es findet sich sogar bisweilen eine Ueberschreitung der Zahl 100. Aeusserlich kennzeichnen sich solche Zucker meist, aber nicht immer durch die nadelförmige oder spiessige Krystallisation. In solchen Fällen muss zur Bestimmung des wirklichen Rohrzuckergehalts die optische Inversionsmethode angewendet werden.

b) **Invertzucker.** Die Invertzuckerbestimmung wird (nach der neuesten Herzfeld'schen Vorschrift¹⁾), deren genaue Befolgung sich zur Erlangung übereinstimmender Ergebnisse empfiehlt), wie folgt ausgeführt:

a) **Qualitativ.** Behufs Ausführung der qualitativen Invertzuckerbestimmung wird bezüglich der Menge der Substanz und der Fehling'schen Lösung sowie der Dauer des Kochens genau so verfahren, wie bei quantitativen Bestimmungen. Ergiebt sich dabei keine oder eine nicht wägbare Ausscheidung von Kupferoxydul, so ist die Untersuchung nicht weiter zu verfolgen; andernfalls wird sie quantitativ zu Ende geführt.

b) **Quantitativ.** Wird für Rohrzucker oder Melasse die Bestimmung der reducirenden Substanz gefordert, so kann, falls die Beschaffenheit des Musters dazu nöthigt, dieselbe in einer vorher mit Bleiessig geklärten Lösung vorgenommen werden.

Die Bestimmung soll auch ferner erfolgen nach dem Verfahren, welches die im Jahre 1885 eingesetzte Invertzucker-Commission angenommen hat und welches in der Vereins-Zeitschrift, Jahrgang 1886 Seite 6 und 7 veröffentlicht ist. Bei Anwendung dieses Verfahrens ist jedoch ganz besondere Aufmerksamkeit auf die Reinheit der zur Herstellung der Fehling'schen Lösung benutzten Reagentien zu richten. Gute Fehling'sche Lösung soll gegen chemisch reinen Zucker bei Innehalten der Arbeitsvorschrift ein Oxydationsvermögen von mindestens 16 und höchstens 22 mg Kupfer zeigen²⁾. Die Verwendung der Soldaini'schen Lösung ist für Handelsanalysen zu vermeiden.

¹⁾ Vereinszeitschrift 1890, S. 439 ff.

²⁾ Nach neueren Ermittlungen (Vereinszeitschrift 1890, S. 781) 30,4 bis 35,2 mg.

Wird bei der quantitativen Analyse weniger als 50 mg Kupfer gewogen, so gilt Invertzucker als „quantitativ nicht bestimmbar“.

Melasse mit nicht mehr als 1 Proc. Invertzucker ist wie fester Zucker zu untersuchen und das Ergebniss nach der Herzfeld'schen Tabelle (s. S. 282) zu berechnen.

Melasse mit mehr als 1 Proc. Invertzucker wird zwar in gleicher Weise untersucht, jedoch unter Anwendung von weniger Substanz von der zur Analyse genommenen Melasse, entsprechend dem steigenden Gehalte an Invertzucker, nach der in den Ausführungsvorschriften zum Zuckersteuergesetze Anlage B unter I gegebenen Anleitung. Bei Berechnung des Ergebnisses sind die Tabellen von Meissl bez. von Hiller (s. S. 283) zu benutzen: siehe den Herzfeld'schen Bericht in der Vereins-Zeitschrift 1890 Märzheft Seite 191, bez. die folgende Vorschrift zur Ausführung der Analyse.

Zuckerbestimmung in der Melasse nach Clerget.

Eine Klärung durch Bleiessig findet nicht statt. Das halbe Normalgewicht an Melasse wird direct im 100 ccm-Kolben nach der Vorschrift in Anlage B der Ausführungs-Bestimmungen zum Zuckersteuergesetze (vergl. die folgende Arbeitsvorschrift) invertirt; nach Auffüllen bis zur Marke wird, falls nöthig, mit extrahirter Kohle geklärt. Das Ergebniss wird nach der Formel $\frac{100 S}{132,66}$ für 20° C. Temperatur berechnet; bei abweichender Temperatur erfolgt die Correctur entweder nach der Tuschmidt'schen Formel $\frac{100 S}{132,66 - \frac{1}{2} t}$ oder nach der Formel $J 20 = J t + 0,0038 S (20 - t)$.

Beispiel. Ein Nachproduct der erwähnten Art, in vorstehender Weise untersucht, gab vor der Inversion eine Drehung von + 93,4°, nach derselben eine solche von - 15,0°, welche Zahl unter Berücksichtigung der stattgehabten Verdünnung zu verdoppeln und = - 30,0° zu notiren ist. Die gesammte Drehungsverminderung (S) betrug demnach: 93,4 + 30,0 = 123,4; die Temperatur (t) der ursprünglichen und der invertirten Flüssigkeit bei der Polarisation war 17° C. Daraus berechnet sich der wirkliche Gehalt (R) an Rohrzucker:

$$R = \frac{100 \times 123,4}{142,66 - 17 \times 0,5} = \frac{12340}{134,16} = 91,8 \text{ Proc.}$$

Arbeitsvorschrift für die Invertzuckerbestimmung.

Zur Invertzuckerbestimmung wird man im Allgemeinen die mit Bleiessig (spez. Gew. 1,235—1,240) und Thonerde oder mit letzterer allein geklärte Flüssigkeit benutzen können, ohne dass das Blei entfernt zu werden braucht, nur bei Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses von

Blei oder im Falle die Flüssigkeit viel alkalische Erden enthält, ist es nothwendig, dieselbe noch nachträglich mit Soda zu behandeln. Im ersteren Fall verwendet man zur Analyse 38,4 ccm der Polarisationsflüssigkeit (26,048 g : 100), welche man durch Wasserzusatz auf 50 ccm bringt, im zweiten z. B. 18 g Substanz, welche mit Bleiessig zu 75 aufgefüllt werden, davon werden 50 mit kohlenurem Natron zu 60 ccm verdünnt, davon werden 50 zur Analyse verwandt. Oder man nimmt 46,07 ccm der Polarisationsflüssigkeit, füllt mit kohlenurem Natron zu 60 ccm auf und verwendet 50 ccm davon zur Analyse.

Stets muss die Zuckerlösung behufs der Invertzuckerbestimmung filtrirt werden. Enthält ein Zucker keine mit Bleiessig fällbaren Substanzen, so löst man beispielsweise 20 g zu 100, filtrirt und verwendet vom Filtrat 50 ccm. Die Filtration darf nie unterlassen werden, da Holtheile und andere mechanische Verunreinigungen das Resultat beeinflussen können. — Es müssen stets 10 g Substanz zu 50 ccm gelöst zur Analyse verwendet werden, falls die Herzfeld'sche Tabelle benutzt werden soll.

50 ccm der wie eben angegeben bereiteten Zuckerlösung werden mit 50 ccm Fehling'scher Lösung (25 ccm Seignettesalz-Natronlauge mit 25 ccm Kupferlösung) in eine Erlenmeyer'sche Kochflasche gebracht, gut umgeschwenkt und möglichst rasch über einem Drahtnetz, welches eine Asbestpappe mit kreisförmigem Ausschnitt von 6,5 ccm im Lichten bedeckt, unter Benutzung eines Dreibrenners zum Sieden erhitzt. Sobald in 3—4 Minuten der Kochpunkt eingetreten ist, den man von dem Moment an rechnet, wo Blasen nicht nur aus der Mitte, sondern auch am Rande des Gefäßes aufsteigen, wird genau 2 Minuten mit der kleineren Flamme eines Einbrenners im Kochen erhalten. Zur Zeitbestimmung bedient man sich zweckmässig, wenn man viele Bestimmungen ausführen muss, statt einer gewöhnlichen Secundenuhr einer kleinen Sanduhr, welche nach 2 Minuten eine Glocke ertönen lässt. Alsdann wird die Kochflasche sofort von der Flamme entfernt und 100 ccm kaltes, luftfreies, destillirtes Wasser in dieselbe gebracht, um den Inhalt rasch abzukühlen und so nachträgliche Abscheidung von Kupferoxydul zu verhindern, und von einer guten Luftpumpe sofort durch das gewogene Asbestrohr abfiltrirt. Man befeuchtet den Asbest vorher mit etwas Wasser. Nachdem die Flüssigkeit abgelaufen ist, bringt man den Niederschlag zweckmässig mit kaltem Wasser unter Zuhilfenahme einer Federfahne auf das Filter, weil bei solcher Behandlung das lästige Anhaften des Kupferoxyduls an den Gefäßwänden nicht in dem Maasse eintritt, als bei der Anwendung von heissem Wasser, und wäscht erst, nachdem der Niederschlag vollständig in das Asbeströhrchen gespült worden ist, mit 300—400 ccm siedend heissen Wassers aus. Während des Abfiltrirens thut man gut, einen kurzhalbsigen Trichter lose auf das Asbeströhrchen zu setzen, den man beim Auswaschen durch einen grösseren er-

setzt, welcher durch einen dicht schliessenden Kautschukstopfen auf dem Rohr befestigt wird. Während des ganzen Filtrirens hat man Acht, dass die Flüssigkeit im Asbeströhrchen niemals ganz abläuft. Ist das Auswaschen vollendet, so deckt man noch mit ca. 20 ccm absoluten Alkohols, nach Belieben darauf auch noch mit Aether ab und bringt das Röhrchen in einen auf 130—200° erhitzten Trockenschrank.

Sobald dasselbe genügend getrocknet ist, erhitzt man denjenigen Theil, wo das abfiltrirte Kupfer über dem Asbest liegt, über einem Brenner bis zum schwachen Glühen, um die Oxydation des Kupferoxyduls zu Kupferoxyd zu bewirken und dabei vorhandene organische Substanz zu verbrennen. Dieses Verfahren darf nicht unterlassen werden, da bei Bestimmung geringer Invertzuckermengen im Zucker augenscheinlich stets eine organische Kupferverbindung neben Kupferoxydul ausfällt, deren Natur noch nicht bekannt ist.

Das auf diese Weise zugerichtete Rohr wird sodann mittelst eines Kautschukstopfens vor einen Wasserstoff-Apparat gespannt, welcher möglichst arsenfreies Gas entwickelt. Zweckmässig verlängert man die verengerte Stelle des Rohrs durch Ansetzen eines Kautschukschlauches und Glasröhrchens, um den Luftzutritt zu verhindern, und reducirt das Kupferoxyd durch langsames Erwärmen im Wasserstoffstrome. Sobald die Reduction vollendet ist, was in wenigen Minuten der Fall ist, lässt man im Wasserstoffstrome erkalten, wobei das gebildete Wasser, welches sich zum Theil im Halse des Rohres angesetzt hat, völlig verflüchtigt wird, ohne dass besonderes Erwärmen der betreffenden Stellen nöthig wäre. Das erkaltete Rohr wird in den Exsiccator gebracht und nach einer Viertelstunde gewogen. Als Exsiccator benutzt man ein hohes Standgefäss, zum Wägen befestigt man das Rohr in einer Drahtschlinge.

Statt über Asbestfilter kann man den Niederschlag auch über ein mit Flusssäure ausgewaschenes Papierfilter filtriren. Man wäscht denselben zunächst mit kaltem, darauf mit 300—400 ccm heissem Wasser aus, verascht im Platintiegel und reducirt das Kupferoxyd in demselben im Wasserstoffstrome, welchen man in der bekannten Weise in den mit einem durchlöcherten Thondeckel bedeckten Tiegel leitet.

Wenn man in dieser Weise verfährt, wird von dem Papier nur sehr wenig Kupfer aus der Lösung zurückgehalten. Um über diesen Punkt Klarheit zu gewinnen, eventuell auch eine Correctur anzubringen, führt man bei Verwendung neuer Papiersorten jedesmal zunächst eine blinde Bestimmung aus, wäscht das Filter wie vorgeschrieben aus und bestimmt die Menge des in der Asche verbleibenden Kupferoxyds. Von den bekannten Schleicher & Schüll'schen aschenfreien Filtern von 9 cm Durchmesser wird in der Regel nicht mehr als 1 mg Kupferoxyd zurückgehalten.

Beträgt die Menge des reducirten Kupferoxyduls nicht mehr, als 0,1 g Kupferoxyd entspricht, so kann man bei Handelsanalysen die Reduction zu metallischem Kupfer unterlassen und sich damit begnügen, das Oxydul durch Glühen im Platintiegel behufs Wägung in Oxyd überzuführen. Zur Benutzung der nachfolgenden Tabelle muss die gefundene Menge des letzteren selbstverständlich zunächst auf Kupfer umgerechnet werden.

Tabelle von Herzfeld zur Berechnung des Procentgehalts an Invertzucker aus dem gefundenen Kupfer bei Anwendung von 10 g Substanz zur Analyse.

Cu Milligramm	Invert- zucker %	Cu Milligramm	Invert- zucker %	Cu Milligramm	Invert- zucker %	Cu Milligramm	Invert- zucker %
50	0·05	120	0·40	190	0·79	255	1·16
55	0·07	125	0·43	195	0·82	260	1·19
60	0·09	130	0·45	200	0·85	265	1·21
65	0·11	135	0·48	205	0·88	270	1·24
70	0·14	140	0·51	210	0·90	275	1·27
75	0·16	145	0·53	215	0·93	280	1·30
80	0·19	150	0·56	220	0·96	285	1·33
85	0·21	155	0·59	225	0·99	290	1·36
90	0·24	160	0·62	230	1·02	295	1·38
95	0·27	165	0·65	235	1·05	300	1·41
100	0·30	170	0·68	240	1·07	305	1·44
105	0·32	175	0·71	245	1·10	310	1·47
110	0·35	180	0·74	250	1·13	315	1·50
115	0·38	185	0·76				

Die Untersuchung von Melassen wird genau so ausgeführt wie die fester Zucker, d. h. es werden 10 g Substanz, zu 50 ccm gelöst, mit 50 ccm Fehling'scher Lösung behandelt. Das Entbleien, welches hier selten wird unterbleiben können, hat mit Rücksicht auf einen Kalkgehalt stets mit kohlen-saurem, nicht mit schwefelsaurem Natron zu erfolgen.

Gewisse Melassen geben auf diese Weise untersucht Abscheidungen von grünen Kupferverbindungen, wodurch die Bestimmung des Invertzuckers nach der üblichen Methode darin unmöglich gemacht wird. In der Regel lässt sich in solchen Producten die Invertzuckerbestimmung ausführen, wenn man verdünntere Lösungen der Substanz anwendet, also z. B. nur 5 g statt 10 g Melasse, zu 50 ccm gelöst, mit 50 ccm Fehling'scher Lösung behandelt. Man multiplicirt das erhaltene Kupfer alsdann mit 2 und benutzt erst darauf die Tabelle, um den Invertzuckergehalt zu berechnen. In Ermangelung eines besseren und genaueren empfiehlt es sich, dieses Verfahren für die Untersuchung derjenigen Melassen, welche bei der Untersuchung von 10 g zu 50 ccm den erwähnten Uebelstand zeigen, allgemein anzuwenden.

Untersuchung von Zucker und Melasse, die mehr als 1 Proc.¹⁾ Invertzucker enthalten.

Für die Untersuchung solcher Producte hat Meissl früher eine Tabelle aufgestellt, welche jedoch nicht auf den Fall der Anwesenheit sehr grosser Mengen Invertzucker ausgedehnt ist, sondern mit dem Verhältniss 90 Zucker zu 10 Invertzucker abschliesst. Im Vereinslaboratorium ist seine Tabelle von Dr. Hiller auch für die Bestimmung grösserer Invertzuckermengen wie folgt erweitert worden.

Tabelle von Hiller zur Bestimmung von mehr als 1% Invertzucker im Zucker.

R : J	J = 200 mg	175 mg.	150 mg	125 mg	100 mg	75 mg	50 mg
0 : 100	56.4	55.4	54.5	53.8	53.2	53.0	53.0
10 : 90	56.3	55.3	54.4	53.8	53.2	52.9	52.9
20 : 80	56.2	55.2	54.3	53.7	53.2	52.7	52.7
30 : 70	56.1	55.1	54.2	53.7	53.2	52.6	52.6
40 : 60	55.9	55.0	54.1	53.6	53.1	52.5	52.4
50 : 50	55.7	54.9	54.0	53.5	53.1	52.3	52.2
60 : 40	55.6	54.7	53.8	53.2	52.8	52.1	51.9
70 : 30	55.5	54.5	53.5	52.9	52.5	51.9	51.6
80 : 20	55.4	54.3	53.3	52.7	52.2	51.7	51.3
90 : 10	54.6	53.6	53.1	52.6	52.1	51.6	51.2
91 : 9	54.1	53.6	52.6	52.1	51.6	51.2	50.7
92 : 8	53.6	53.1	52.1	51.6	51.2	50.7	50.3
93 : 7	53.6	53.1	52.1	51.2	50.7	50.3	49.8
94 : 6	53.1	52.6	51.6	50.7	50.3	49.8	48.9
95 : 5	52.6	52.1	51.2	50.3	49.4	48.9	48.5
96 : 4	52.1	51.2	50.7	49.8	48.9	47.7	46.9
97 : 3	50.7	50.3	49.8	48.9	47.7	46.2	45.1
98 : 2	49.9	48.9	48.5	47.3	45.8	43.3	40.0
99 : 1	47.7	47.3	46.5	45.1	43.3	41.2	38.1

Zum Gebrauch der Tabelle werden genau 50 ccm Lösung der Substanz verwendet, deren anzuwendende Menge man nach der Vorschrift der Anlage B der Ausführungsbestimmungen leicht ermitteln kann, welche also lautet: „Man muss, da für 10 g Substanz hier die Fehling'sche Lösung nicht ausreichen würde, erst ausprobiren, welche Substanzmenge genommen werden darf. Es geschieht dies am bequemsten, indem man 10 g Syrup zu 100 ccm löst, in mehrere Reagensgläser je 5 ccm Fehling'sche Lösung bringt und nach einander je 8, 6, 4, 2 ccm der Syruplösung in die einzelnen Reagensgläser mit Fehling'scher Lösung aus einer graduirten Pipette

¹⁾ Die Herzfeld'sche Tabelle reicht bis 1,5% Invertzucker herauf, man könnte dieselbe also bis dahin auch benutzen, Meissl reicht bis 1% herunter.

laufen lässt, bis schliesslich derjenige Punkt erreicht ist, wo die Fehling'sche Lösung nicht mehr entfärbt wird. Ist dies beispielsweise bei 6 ccm der Fall, so verwendet man 6 g Substanz zur Analyse; bei 4 ccm 4 g Substanz u. s. w.

Zur Lösung der Substanz werden 50 ccm Fehling'sche Lösung gesetzt und nach der Herzfeld'schen Vorschrift 2 Minuten (s. o.) im Sieden erhalten. Die Art der Berechnung des Resultats ergibt sich aus folgender Betrachtung.

Die Menge des Invertzuckers kann angenähert $= \frac{\text{Cu}}{2}$ angenommen werden, es ist also in p Gramm Substanz $\frac{\text{Cu}}{2}$ Gramm Invertzucker vorhanden, in 100 g

$$J = \frac{100 \frac{\text{Cu}}{2}}{p}$$

Die Substanz enthält ausserdem nach Massgabe der Polarisation P Gramm Rohrzucker, also Gesamtzucker

$$R + J = P + \frac{100 \frac{\text{Cu}}{2}}{p}$$

Es ist demnach auf P + $\frac{100 \frac{\text{Cu}}{2}}{p}$ Gesamtzucker $\frac{100 \frac{\text{Cu}}{2}}{p}$ Invertzucker vorhanden,

$$\text{auf 1 g Gesamtzucker } \frac{100 \frac{\text{Cu}}{2}}{p \cdot P + 100 \frac{\text{Cu}}{2}} \text{ Invertzucker}$$

$$\text{" 100 " " } \frac{100 \frac{\text{Cu}}{2} \cdot 100}{p \cdot P + 100 \frac{\text{Cu}}{2}} \text{ "}$$

Der Gehalt an Rohrzucker ist die Differenz zwischen 100 und dem Invertzuckergehalt, es ist demnach das Verhältniss von Rohrzucker zu Invertzucker bekannt und man hat nur in der Tabelle den für dieses Verhältniss und die betreffende annähernde Menge Invertzucker bestimmten Factor nachzusehen. Diesen Factor F setzt man dann in die Gleichung $J = \frac{\text{Cu}}{p} \cdot F$ ein, und man hat den genauen Procentgehalt an Invertzucker in der zu untersuchenden Substanz.

Die Bestimmung des Zuckergehaltes (Rohrzucker) in Gegenwart von Invertzucker wird ebenfalls nach der optischen Inversionsmethode ausge-

führt, wenn der Gehalt an Invertzucker ein sehr bedeutender ist. Es gelten für solche Fälle die oben gegebenen Vorschriften. Bei geringerem Invertzuckergehalt polarisirt man den zu untersuchenden Zucker wie gewöhnlich und vermeidet nur einen Zusatz von Bleiessig bei der Klärung. In einem besonderen Quantum bestimmt man alsdann den vorhandenen Invertzucker gewichtsanalytisch mittelst Fehling'scher Kupferlösung. Ein Theil Invertzucker hebt (bei $17,5^{\circ}$ C.) die optische Wirkung von 0,34 Thln. Rohrzucker auf¹⁾; zur Correction der durch die Polarisation gefundenen Zahl hat man desshalb nur nöthig, den ermittelten Procentgehalt an Invertzucker mit 0,34 zu multipliciren und den so erhaltenen Betrag dem Polarisationsergebnisse hinzuzufügen. Die Summe beider Zahlen stellt sodann den wirklichen Gehalt an Rohrzucker dar.

In der Praxis und bei den üblichen Handels-Analysen trägt man bislang den im Vorstehenden berücksichtigten Umständen insofern gewöhnlich keine Rechnung, als man die durch das Polarisationsinstrument gewonnene Zahl — unbeirrt von einer durch Invertzucker hervorgerufenen Verminderung des Drehungsbetrages — als „Polarisation“ anzugeben pflegt. Ist Invertzucker in wägbaren Mengen vorhanden und bestimmt worden, so fügt man in solchen Fällen die ermittelte Menge desselben getrennt der Zusammenstellung der anderen Zahlen hinzu.

c) **Wasser.** Die Bestimmung des Wassergehaltes, bezw. des Trockensubstanzgehaltes erfolgt in der früher beschriebenen Weise. Besondere für den Zweck geeignete Einrichtungen sind in Frühling u. Schultz' Anleitung beschrieben.

d) **Asche.** Siehe oben S. 253.

e) Die **Reinheit** oder der **Quotient** wird gefunden, indem man den Zuckergehalt auf 100 Theile (wirkliche) Trockensubstanz berechnet.

f) Addirt man Zucker, Wasser und Asche und zieht die Summe von 100 ab, so erhält man eine Zahl, die als **organischer Nichtzucker** bezeichnet wird.

g) **Farbe.** Man löst eine bestimmte Menge des Zuckers, Syrups u. s. w., beispielsweise 20 g, bei dunklen Stoffen mehr, bei hellen weniger, zu 100 cc auf, bestimmt nach S. 255 die Farbe der vollkommen klar filtrirten Lösung und berechnet die Farbe entweder auf 100 Th. des untersuchten Productes, oder, nach Maassgabe ihres Trockengehaltes, auf 100 Th. der darin vorhandenen Trockensubstanz, oder der vorher bewirkten Polarisation auf 100 Th. reinen Zuckers. Letztere zu allen Vergleichen dienliche Berechnung ist vorzuziehen.

h) Die Berechnung der **Ausbeute** bezw. des sog. Rendements.

Unter Ausbeute, Rendement oder Raffinationswerth versteht man die

¹⁾ v. Lippmann, „Die Zuckerarten“, S. 164.

Zahl, welche angiebt, wie viel an krystallisirtem Zucker bei dem Raffinationsprocesse aus einem Rohzucker zu gewinnen oder „auszubringen“ ist.

Der im Handel üblichen Rendements-Berechnung liegt die Annahme zu Grunde, dass bei der Raffinationsarbeit durch je 1 Gewichtstheil der in den Rohzuckern enthaltenen löslichen Salze 5 Gewichtstheile Zucker am Krystallisiren verhindert und der Melasse zugeführt werden. Das sogenannte Rendement als Handelswerth des Zuckers wird in Deutschland und England durch Abziehen der fünffachen Aschenprocente vom Zucker berechnet, in Frankreich durch Abziehen der vierfachen Aschen- und der zweifachen Invertzuckerprocente.

Man würde z. B. bei einem Rohzucker von 95,0 Proc. Zucker und 1,26 Proc. Salzgehalt den Betrag von $1,26 \times 5 = 6,30$ von 95,0 abziehen und somit die Zahl 88,7 als „das Rendement“ des betreffenden Zuckers bezeichnen. Die Bestimmung des Salzgehaltes der Handelszucker wird lediglich zum Zwecke dieser Berechnung ausgeführt und es ist nach dem Vorstehenden nunmehr ersichtlich, wesshalb dabei zwischen „Aschegehalt“ und „Salzgehalt“ unterschieden werden muss (s. S. 253). Die etwa vorhandenen „mechanischen Verunreinigungen“ eines Zuckers bilden Antheile der „Asche“, welche bei jener Berechnung nicht berücksichtigt werden dürfen, da sie, in Wasser unlöslich, bei der Raffinationsarbeit ohne Schwierigkeiten ausgeschieden werden und niemals, wie die „Salze“, melassebildend wirken können.

Auch der Invertzucker gilt für melassebildend und für eine Ursache zu einer Verminderung der Ausbeute; man multiplicirt desshalb wohl auch den durch die Analyse gefundenen Betrag an Invertzucker mit 2 oder einer andern nicht minder willkürlichen Zahl und bringt das Product ebenfalls von dem Polarisationsbetrage in Abzug.

Dieses Verfahren besitzt jedoch keine Berechtigung für die Ermittlung der Fabrikausbeuten. Diese findet man vielmehr auf folgende Weise.

Man zieht Zucker und Wasser von 100 ab und findet so den Nichtzucker; die Zahl für denselben multiplicirt man mit dem Melassenverhältniss, wie es die Analysen der Melassen der betreffenden Fabrik ergeben haben¹⁾ und zieht das Ergebniss von 100 ab. Man findet so die theoretische Ausbeute. Vermehrt man vor der Multiplication das Melassenverhältniss um 1, so findet man annähernd die wirkliche Ausbeute.

Beispiel. Ein Rohzucker habe ergeben in 100 Theilen

95,0 Zucker,

2,0 Wasser, so folgt daraus

3,0 Nichtzucker.

¹⁾ Vergl. Stammer's Lehrbuch der Zuckerfabrikation, 2. Aufl., S. 591 ff.

Theoretische Ausbeute, bei einem Melassenverhältniss der betreffenden Fabrik von 1,6

$$95 - 1,6 \times 3,0 = 90,2 \text{ Proc.}$$

Annähernd praktische Ausbeute

$$95 - 2,6 \times 3,0 = 87,2 \text{ Proc.}$$

Jedenfalls stimmt diese Ausbeute genauer mit der Wirklichkeit überein, als die nach dem Aschengehalt berechnete oder das Rendement.

5. Nebenproducte. Hilfsstoffe.

a) **Scheideschlamm, Pressschlamm.** Schlamm von der einfachen Scheidung ohne Saturation kommt wohl kaum noch zur Untersuchung. Sollte es der Fall sein, so wird man damit ähnlich zu verfahren haben wie beim Zuckerkalk (s. u.).

Bei dem jetzt in der Regel sehr weit saturirten Schlamme kann man ohne bemerklichen Fehler die einfachste Methode, die Verdünnung mit Wasser, anwenden und verfährt dabei wie folgt:

Von verschiedenen Stellen der zur Untersuchung bestimmten Schlammkuchen nimmt man Proben, zerdrückt, verreibt und mischt dieselben im Porzellanmörser sorgfältig und wägt dann von dem erhaltenen gleichmässig steifen Teige das Normalgewicht (26,048 g) ab, rührt diese Menge mit Wasser an und bringt sie in einen 200 ccm-Kolben, füllt mit wenig Bleiessig und dem Spülwasser bis zum Striche auf und polarisirt in der 400 mm-Röhre die filtrirte Lösung. Durch die Verdünnung auf das doppelte normale Volumen wird der Fehler durch die Vernachlässigung des von der festen Substanz eingenommenen Raumes auf einen sehr geringen Betrag vermindert, durch die Benutzung der 400 mm-Röhre der andere Fehler durch die Verdünnung aufgehoben, so dass die Ablesung unmittelbar den Zuckergehalt in 100 Theilen Schlamm und zwar mit einer für praktische Zwecke und Vergleiche und für die Betriebsüberwachung ausreichenden Genauigkeit ergibt.

Genauer ist allerdings die Methode, den Schlamm mit Eisessig vollkommen zu zersetzen, ehe man polarisirt. Allein das starke Schäumen macht die Anwendung von viel Alkohol oder Aether unumgänglich. Setzt man dabei den Säurezusatz bis zur vollkommenen Neutralität fort, so gelingt es selten, das angegebene Raumverhältniss innezuhalten. Ausserdem ist die Arbeit sehr umständlich und lange dauernd.

Man kann daher auch folgendermaassen verfahren. Das Normalgewicht Schlamm wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und dann concentrirte Essigsäure in geringen Antheilen nur so lange zugesetzt, bis das Schäumen unter Kohlensäureentwicklung beginnt. Man kann dann annehmen, dass der etwa vorhandene Zuckerkalk zersetzt ist, während

die Zersetzung des kohlensauren Kalkes unterbleiben kann. Man verfährt weiter wie oben angegeben.

Zu empfehlen sind häufige Bestimmungen nach der einfachsten (Wasser-) Methode, die für den Betrieb genau genug ist, und eine zeitweise Bestätigung durch die Untersuchung mit Essigsäure, um sicher zu sein, dass die Verhältnisse sich nicht wesentlich geändert haben. Sollten sich dann grössere Verschiedenheiten zeigen, so wird die Anwendung der Essigsäure nicht zu vermeiden sein.

Dagegen ist die Zersetzung mit einem Ammoniaksalze, z. B. mit salpetersaurem Ammon, nicht zu empfehlen.

b) **Knochenkohle.** Die Untersuchung der Knochenkohle im Fabrikbetriebe erstreckt sich auf den Gehalt an kohlensaurem und schwefelsaurem Calcium, an Kohlenstoff, Schwefelcalcium, organischen Stoffen, Entfärbungsvermögen und absorbirtem Zucker; beim Ankauf neuer Kohle treten die Bestimmungen der Feuchtigkeit und der Verunreinigungen (Sand und Thon) hinzu, beim Verkauf von Knochenkohlen-Abfall ist die der Phosphorsäure von Wichtigkeit.

Ist die Kohle sehr feucht oder gar nass, so wird, neben der Wasserbestimmung, ein grösserer Antheil im Trockenschranke getrocknet und die trockene Substanz sodann im Mörser, oder besser mittelst einer kleinen eisernen Mühle¹⁾ in ein feines Pulver verwandelt. Von diesem lufttrockenen Pulver wägt man die zu den Einzelbestimmungen erforderlichen Mengen ab, ein vorheriges völliges Austrocknen der gesammten Probe und ein Abwägen wasserfreier Substanz ist nicht zu empfehlen. Die erhaltenen Resultate rechnet man jedoch stets bei Zusammenstellung der Analyse auf wasserfreie Substanz um und fügt den ursprünglichen Wassergehalt gesondert den übrigen Angaben hinzu.

Wasser. Liegen grobkörnige Proben vor, so zerstösst man sie vorher im Mörser zu einem groben Pulver und wägt in einem luftdicht schliessenden Glase, wie solche bei Wägungen von Filtern benutzt werden, 10 bis 20 g ab.

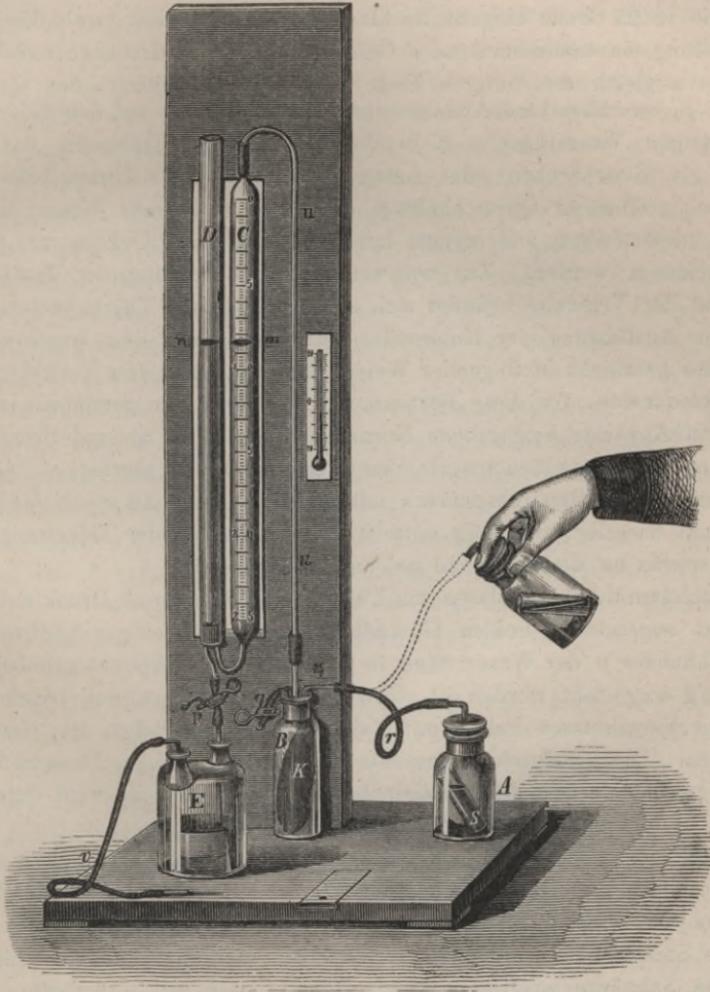
Man lässt vier bis fünf Stunden bei 140° bis 150° austrocknen, im Exsiccator erkalten, wägt, trocknet abermals eine halbe Stunde und wägt wieder. Stimmen beide Wägungen ganz oder nahezu überein, so ist der gesammte Gewichtsverlust gleich dem Wassergehalt in der abgewogenen Menge zu setzen und auf 100 Theile zu berechnen.

Kohlensaurer Kalk. Von den zahlreichen Methoden, welche hierzu in Vorschlag und zur Anwendung gebracht sind, ist das Scheibler'sche

¹⁾ Für diese und andere Zerkleinerungen eignen sich am besten gute Kaffeemühlen mit Zahnrad und Kurbel, welche auf den Tisch geschraubt und durch Drehung der Kurbel um ihre horizontale Axe bewegt werden.

Verfahren dasjenige, welches fast ausschliesslich in den Laboratorien der Zuckerfabriken angewendet wird. Es erfordert dasselbe den Scheibler'schen Apparat zur Bestimmung des kohlensauren Calciums in der Knochenkohle, welcher nach Fig. 27 aus folgenden Theilen besteht.

Fig. 27.



Flasche *A* ist das Kohlensäure-Entwickelungsgefäss, in welchem die fein gepulverte Knochenkohle mit der im Guttapercha-Cylinder *s* befindlichen Salzsäure zusammengebracht wird. Die sich entwickelnde Kohlensäure tritt durch das in den Stöpsel eingekittete Glasrohr und den daran

befestigten Kautschukschlauch *r* in eine dünne Gummiblase, welche, dicht mit dem Ende des Schlauches verbunden, sich in Flasche *B* befindet.

Diese Flasche *B* ist dreifach tubulirt, der eine Tubulus trägt die Verbindung *r* mit dem Entwicklungsgefässe, der zweite führt mittelst des Rohres *uu* zu dem graduirten Rohre *C*, der dritte, durch ein kurzes mit dem Quetschhahn *q* versehenes Gummirohr verschlossen, vermittelt die Verbindung mit der äusseren Luft.

Die in 25 Grade eingetheilte Gasmessröhre *C* bildet durch die untere Verbindung ein communicirendes Gefäss mit dem Gasdruckcontrolrohre *D*, welches zugleich am unteren Ende noch eine mittelst des Quetschhahnes *p* verschliessbare Abflussröhre enthält, die bis auf den Boden der zweihalsigen Wasserflasche *E* hinabreicht. Durch Einblasen von Luft durch ein Glasröhrchen oder besser mittelst eines Gummiballs kann man bei geöffnetem Quetschhahn *p* das in *E* enthaltene Wasser nach *C* und *D* emportreiben, andererseits kann dasselbe durch Oeffnen von *p* nach *E* abgelassen werden. Zur nothwendigen Beobachtung der Temperatur während der Versuche befindet sich am Apparate ein Thermometer.

Die Ausführung der Kohlensäurebestimmung mit dem beschriebenen Apparate geschieht in folgender Weise: Man wägt auf dem Tarirblech von der getrockneten, für diese Bestimmung besonders fein zerriebenen Kohle das dem Apparate beigegebene Normalgewicht (1,7 g) ab und bringt dasselbe in das vollkommen ausgetrocknete Gasentwicklungsgefäss *A*. Hierauf füllt man das Guttaperchagefäss *s* mit Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht¹⁾ und stellt dasselbe vorsichtig mittelst einer Pincette oder Tiegelzange aufrecht, schräg an die Glaswand gelehnt, in *A* hinein.

Nachdem durch Einblasen von Luft durch *v* oder durch Druck auf einen daselbst angesetzten hohlen Gummiball und gleichzeitiges Oeffnen des Quetschhahnes *p* der Wasserstand in *C* bis auf den Nullpunkt gehoben und sorgfältig eingestellt worden ist, wird *A* mit dem Glasstöpsel, welcher des sicheren Verschlusses halber mit Talg reichlich bestrichen ist, fest verschlossen. Die hierdurch verursachte Pressung der eingeschlossenen Luft und die Verschiebung des Flüssigkeitsstandes in *C* und *D* wird durch ein einmaliges Oeffnen des Quetschhahnes *q* aufgehoben.

Nachdem in dieser Weise der Apparat eingestellt ist, fasst man das Gefäss *A* mit dem Daumen und Mittelfinger der rechten Hand am Halse, während der Zeigefinger den Glasstöpsel hält, und giebt der Flasche eine schräge Stellung (s. die Figur), so dass die in dem Kautschukgefäss befindliche Salzsäure ausfliessen kann. Das in der Kohle enthaltene Calciumcarbonat wird hierdurch unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure

¹⁾ Es genügt zu dem Zwecke, 2 Raumtheile concentrirte Salzsäure mit 1 Raumtheil Wasser zu verdünnen.

sofort zersetzt, was man durch fortwährendes, vorsichtiges Schütteln der Flasche *A* unterstützt und beschleunigt. Gleichzeitig, während man mit der rechten Hand in vorstehender Weise verfährt, öffnet man mit der linken den Quetschhahn *p* und lässt allmählich so viel Wasser nach *E* ab, als nothwendig ist, um den Flüssigkeitsstand in den Röhren *C* und *D* auf etwa gleicher Höhe (in *D* stets etwas höher) zu halten.

Nachdem die Gasentwicklung vollendet, d. h. wenn durch längeres Schütteln des Gefäßes *A* ein Sinken der Flüssigkeit in *C* nicht mehr bewirkt wird, so ist die Zersetzung als beendet zu betrachten. Dieselbe hat, wie jede derartige Reaction, eine geringe Wärmeentwicklung zur Folge gehabt, durch welche der Inhalt des Gefäßes eine entsprechende Ausdehnung erhielt. Man lässt deshalb, behufs Ausgleichung der entstandenen Temperatur- und Druckunterschiede, fünf bis zehn Minuten verstreichen, stellt dann erst den Flüssigkeitsstand in *C* und *D* durch vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes *p* genau in gleiche Höhe *mn* und liest nunmehr den Stand des Wassers an der Scala der Röhre *C*, sowie die Temperatur ab. Mittelst dieser beiden Zahlen kann man den gesuchten Procentgehalt an kohlensaurem Calcium direct aus der umstehenden, von Scheibler berechneten Tabelle ablesen.

Man findet die gesuchte Zahl auf dem Kreuzungspunkte zweier gerader Linien; die eine, aus der ersten Spalte, bezeichnet „Abgelesenes Volumen“, von links nach rechts gezogen in der Höhe der abgelesenen Zahl; die andere, von oben nach unten gezogen, in der Spalte, welche als Kopf den beim Versuch abgelesenen Temperaturgrad trägt. Die abgelesenen Zehntel sind gleich den um das Zehnfache verkleinerten Beträgen für die ganzen Zahlen¹⁾.

c) Die Bestimmung des Gehaltes an **Gyps, Kohlenstoff, Sand, Thon, Schwefelcalcium und an organischen Stoffen** erfolgt in der auch bei anderen Analysen üblichen Weise.

d) **Entfärbungskraft.** Die Bestimmung der entfärbenden Kraft der Knochenkohle kann entweder im Grossen durch den Fabrikbetrieb oder durch einen Versuch mit einer kleinen Probe der zu prüfenden Kohle geschehen. Zu beiden Untersuchungen dient das S. 256 u. f. beschriebene Farbenmaass von Stammer.

Bestimmung durch den Fabrikbetrieb. Man stellt zunächst den Zuckergehalt der Durchschnittsmuster des unfiltrirten und des filtrirten Saftes mittelst Polarisation fest, bestimmt die Farbe beider Säfte auf 100 Theile Zucker bezogen und findet in dem Unterschied dieser beiden Zahlen die durch die Kohle entfernte Farbenmenge. Es wird dieselbe in Procenten der ursprünglichen Farbe angegeben.

¹⁾ Man findet hierdurch nicht den Kalk, welcher an organische Stoffe gebunden ist (Stammer, Lehrbuch, 2. Aufl. S. 674 und 740).

Man kann auch mit Umgehung der Zuckerbestimmung die erhaltenen Farbenzahlen direct mit einander vergleichen, wenn man beide Säfte auf gleiches Saccharometergewicht bringt.

Beispiel. Die Polarisation eines unfiltrirten Dünnsaftes ergab 10,2 Proc. Zucker und die Bestimmung der Farbe bei einer Ablesung von 15 Graden der Scala: $\frac{100}{15} = 6,7$. Auf 100 Theile berechnet, enthält mithin der Saft, nach dem Ansatz $10,2 : 100 = 6,7 : x$

$$x = \frac{100 \times 6,7}{10,2} = 65,7 \text{ Farbe.}$$

Der filtrirte Dünnsaft ergab 10,4 Proc. Zucker, abgelesene Grade am Farbenmaass = 45,0, mithin: $\frac{100}{45,0} = 2,2$ und auf 100 Zucker bezogen ($10,4 : 100 = 2,2 : x$)

$$x = \frac{100 \times 2,2}{10,4} = 21,2 \text{ Farbe.}$$

Der Unterschied zwischen diesen beiden, die Stärke (Intensität) der Farben bezeichnenden Zahlen $65,7 - 21,2 = 44,5$ entspricht der durch die Knochenkohle weggenommenen (absorbirten) Farbenmenge; mithin sind

$$65,7 : 44,5 = 100 : x$$

$$x = \frac{44,5 \times 100}{65,7} = 67,7 \text{ Proc.}$$

des im unfiltrirten Dünnsafte enthaltenen Farbstoffs mittelst der Filtration durch die Knochenkohle entfernt.

Ausführung eines Versuchs im Laboratorium. Man löst zunächst eine beliebige Menge einer Melasse, etwa 200 bis 250 g, zu 1000 ccm und bestimmt die Farbe der Lösung. Die zu prüfende Kohle wird, wenn thunlich, in frisch ausgeglühtem Zustande, anderenfalls bei 140° C. getrocknet, zu der Bestimmung verwendet; es muss die Körnung derselben bei den verschiedenen Kohlen, deren Entfärbungskraft bestimmt und verglichen werden soll, möglichst eine gleiche sein.

Man übergiesst in einer Porzellanschale 100 g der zu prüfenden Kohle mit 400 ccm obiger Melasselösung und bestimmt durch Wägung das Gesamtgewicht der gefüllten Schale. Der Inhalt wird hierauf zum Sieden erhitzt und fünf Minuten lang im Kochen erhalten. Nach vollständigem Erkalten wird, um die Concentration der Lösung wieder auf die vorherige Stärke zu bringen, die Schale abermals auf die Wage gebracht und das beim Kochen verdampfte Wasser genau ersetzt. Nachdem der Inhalt gut gemischt und filtrirt ist, bestimmt man die Farbe abermals. Der Unterschied beider Farbenzahlen entspricht der durch die Kohle bewirkten Entfärbung und wird auf 100 der ursprünglichen Farbe berechnet.

Beispiel: 200 g Melasse, auf 1 Liter verdünnt, gab eine Lösung von 24,2 Farbe.

Nach der Behandlung der Lösung mit Knochenkohle in vorstehend beschriebener Weise wurde die Farbe zu 3,5 bestimmt. Die Entfärbung betrug mithin: $24,2 - 3,5 = 20,7$, und auf 100 der ursprünglichen Farbe berechnet:

$$24,2 : 20,7 = 100 : x$$

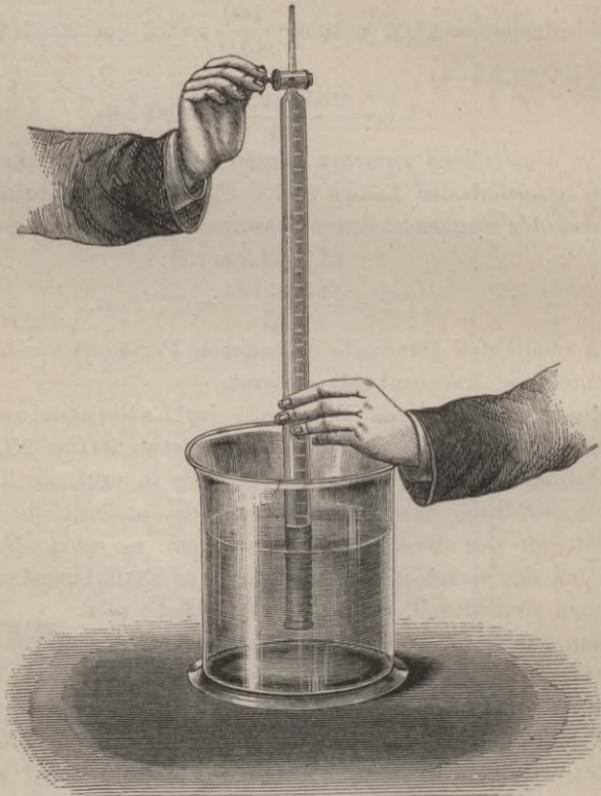
$$x = \frac{20,7 \times 100}{24,2} = 85,5 \text{ Proc.}$$

c) **Kohlensäure im Saturationsgas.** Zur Entnahme der Kohlensäureprobe bringt man an irgend einer passenden Stelle der Leitung zwischen

Fig. 28.



Fig. 29.



der Pumpe und den Saturationsgefäßen einen kleinen Probehahn an, an welchen man einen Gummischlauch ansetzen kann, und prüft das hier ausströmende Gas auf seinen Gehalt an reiner Kohlensäure mittelst Absorption durch kaustisches Kali oder Kalilauge.

Die einfachste und praktischste Ausführung dieser Prüfung besteht in der Anwendung der Fig. 28 dargestellten Messröhre, welche die Be-

stimmung in äusserst kurzer Zeit, ohne Mühe und unter Vermeidung der einflussreichen Fehlerquellen, gestattet, so dass ich dieselbe mit Ausschluss jeder anderen Einrichtung empfehle. Dieselbe ist in Cubikcentimeter mit Unterabtheilungen von Fünfteln getheilt, oben zu einer offenen Spitze verlängert und hier durch einen mit etwas Talg gedichteten Glashahn geschlossen, der Inhalt von diesem bis zu dem etwas vom unteren offenen Ende entfernten Nullpunkte beträgt 50 ccm und der Punkt 50 liegt unmittelbar an dem Hahnverschluss. Natürlich ist jede andere Grösse der Raumeile anwendbar, nur darf die Röhre nicht zu lang und nicht zu weit sein, damit sie mit dem Finger verschlossen und leicht gehandhabt werden kann.

Die Messröhre wird in ein ziemlich weites cylindrisches Gefäss mit Wasser gestellt, der Gummischlauch des Probehähnchens über die Spitze gezogen, der Glashahn geöffnet und das Gas einige Minuten durch die Röhre und ihr Sperrwasser strömen gelassen. Hierauf schliesst man erst den Glashahn und nimmt dann den Schlauch ab. Durch diese bequeme Art der Füllung wird die Luft aus der Messröhre verdrängt und zugleich das Sperrwasser insoweit mit dem Gase gesättigt, dass durch dasselbe weiterhin kein Irrthum bewirkt werden kann. Die Röhre ist nun bis zur Mündung mit Gas erfüllt; um dieses auf das genaue Volumen oder den Nullpunkt einzustellen, bringt man die Röhre in die Fig. 29 dargestellte Lage und öffnet den Glashahn einen Augenblick, um ihn sogleich wieder zu verschliessen, wodurch das Wasser in's Innere steigt und bei richtiger Haltung der Röhre gerade 50 ccm Gas in dieser lässt. Man steckt nun ein Stückchen kaustisches Kali von unten in die Röhre und verschliesst dieselbe mit dem Finger. Ist das Glasgefäss hierzu nicht weit genug, so bringt man die mit einem Finger verschlossene Röhre in eine Schale mit Wasser, in welcher sie sich leichter bewegen lässt. Durch Umschütteln löst man das Kali in dem in der Röhre verbleibenden Wasser und bewirkt die Absorption durch mehrmaliges Umkehren derselben, worauf man sie unter dem Wasser öffnet; dieses steigt augenblicklich empor und erfüllt den Raum der absorbirten Kohlensäure. Man senkt die Röhre, welche man im Falle der Benutzung einer Schale wieder in den Glas-cylinder zurückgehoben hat, nun so weit in das Wasser, bis die Oberfläche desselben innen und aussen gleich steht. Die an der Theilung abgelesene Zahl ergiebt nach der Verdoppelung den raumprocentigen Gehalt des Gases an reiner Kohlensäure. Hat man vor dem Beginne der Messungen die Röhre die Zimmertemperatur annehmen lassen, so ist die Beobachtung von dem Einflusse der Temperatur unabhängig; ebenso hat der Luftdruck und die Löslichkeit des Gases im Sperrwasser keinen Einfluss auf das Resultat, welches demnach nur durch eigentliche Beobachtungsfehler gestört werden kann, und als in den Grenzen der Genauigkeit, welche für den rein praktischen Zweck des Vergleiches genügen, verbleibend anzunehmen ist.

Für diejenigen Chemiker, welche die Berührung des Fingers mit Kalihydrat als unangenehm tadeln, will ich bemerken, dass es sehr leicht ist, beim Neigen der Röhre das Stückchen Kali oben hängen bleiben zu lassen; auch Gummifingerlinge können von solchen Chemikern gebraucht werden.

Sogenannte „Verbesserungen“ dieser Messröhren, welche von Verschiedenen angebracht worden sind, kann ich ebensowenig, wie eine Anzahl anderer, in der Handhabung weniger einfacher Apparate empfehlen, wesshalb ihre Beschreibung hier nicht Platz findet.

6. Zwischenproducte der Melassenverarbeitung.

A. Zuckerkalk. Zur Betriebsüberwachung sind erforderlich: Bestimmung des Zuckergehaltes, des Kalkes und der Reinheit.

a) Zucker. In einem kleinen Porzellanmörser mit einem Stempel wägt man das halbe Normalgewicht Zuckerkalk ab, zerreibt diesen mit wenig Wasser zu einem gleichförmigen Brei, fügt als Indicator Rosolsäure¹⁾ zu und lässt unter fleissigem Bewegen und Zertheilen mit dem Stempel langsam Essigsäure²⁾ zufließen, bis die rothe Farbe sich in braune verändert, alles gelöst und die Lösung schwach sauer ist. Vorsichtiges Zusetzen der Säure und rasches Anrühren verhindert die Erhitzung, die ohnehin, so lange Zuckerkalk vorhanden, nicht nachtheilig ist. Die bezeichneten Erscheinungen müssen auch nach gutem Verreiben und Verrühren wahrnehmbar sein, und es darf weder ungelöster Zuckerkalk noch freie Säure verbleiben; im ersten Falle wird die Bestimmung falsch, im zweiten bleibt der zugesetzte Bleiessig wirkungslos. Ist die Zersetzung erreicht, so giesst man die nun klare Lösung in den 100 ccm-Kolben, fügt Bleiessig in geringer Menge zu, füllt zum Strich auf, filtrirt und polarisirt.

Ist mit Sorgfalt neutralisirt worden, so sind die Lösungen hierfür farblos genug, besonders bei Anwendung des Halbschatteninstrumentes, welches ich ganz besonders für diese Untersuchungen empfehle. Die Lösung muss vollkommen klar sein, und man fügt derselben daher wohl einige Tropfen Essigsäure, auch zum Ansäuern, hinzu. Dabei kommt es zuweilen vor, dass statt Klärung eine weitere Trübung entsteht, welche jede Ablesung vereitelt, da die Lösung auf keine Weise klar zu erhalten ist. Es ist dies einer der Fälle, die oben (S. 271) erwähnt worden sind und zwar ein sehr störender. Es bleibt nichts übrig, als von neuem anzufangen und

¹⁾ Man bereitet eine passende Lösung, indem man die käufliche Säure erst mit Alkohol vermischt, dann in Wasser zur tiefrothen Flüssigkeit löst und diese so weit wie thunlich mit Alkali abstumpft.

²⁾ Die „reine concentrirte Essigsäure“ des Handels (spec. Gew. etwa 1,06) reicht für die Fabrikproducte aus. Enthält der Zuckerkalk einen Ueberschuss von Kalk, so muss man die stärkste Essigsäure, den Eisessig, nehmen.

sehr wenig oder gar keinen Bleiessig anzuwenden, auf die Gefahr hin, eine dunkle Lösung zu erhalten und ein kürzeres Rohr anwenden zu müssen. Zusatz von Essigsäure muss dann, wenn Bleiessig genommen war, ganz wegbleiben.

Diese Zuckerbestimmung wird zwar im Einzelnen vielfach etwas anders gehandhabt, doch kann ich nach meiner Erfahrung die beschriebene Art der Ausführung empfehlen, und enthalte ich mich daher anderer Angaben.

b) Kalkgehalt. Man wägt 2 g ab, zerreibt in einem kleinen Mörser, fügt Rosolsäure und unter Umrühren und Zerreiben Normalsalpetersäure bis zur Neutralität zu; die verbrauchten Cubikcentimeter Säure mit $50 \times 0,028 = 1,40$ multiplicirt, ergeben den Kalkgehalt in 100 Theilen.

c) Reinheit. Unter Reinheit des Zuckerkalkes ist der Zuckergehalt auf 100 Theile der nach Abscheidung des Kalkes verbleibenden Trockensubstanz zu verstehen. Früher nahm man an, dass die Bestimmung der scheinbaren Reinheit, wenn dieselbe mit allen durch die Umstände, und namentlich durch die unvermeidliche Verdünnung der zu erhaltenden Lösungen gebotenen Vorsichtsmaassregeln auf das genaueste vorgenommen würde, ausreichenden Anhalt für die Beschaffenheit des Zuckerkalkes und somit für dessen weiteres Verhalten bei dem Verarbeiten darbiete. Vielerlei Beobachtungen aber haben mich seither belehrt, dass dies nicht zutrifft und dass man sich ganz besonders in diesem Falle nur mit der wirklichen Reinheit zu befassen habe, indem dieselbe mit dem weiteren Verlaufe der Arbeit übereinstimmende Zahlen ergiebt. Es lässt sich hierfür auch un schwer eine Erklärung geben, doch hat nicht eine solche, sondern längere Erfahrung und vergleichende Beobachtung mich zu diesem Schlusse, sowie zu der Anwendung von Phosphorsäure statt der Kohlensäure bei der Abscheidung des Kalkes geführt; die Phosphorsäure ist überhaupt in der Anwendung bequemer, erfordert weniger Zeit und liefert concentrirtere Lösungen. Das Verfahren soll hier kurz beschrieben werden, während ich mich der Begründung der Einzelheiten und der Widerlegung etwaiger Einwände als hier zu weit führend enthalte.

Man verdünnt eine gewisse Menge Zuckerkalk mit so viel Wasser, dass eine gleichmässige, weiterhin leicht zu behandelnde Flüssigkeit entsteht. Als Maassstab mag genügen, dass 100 g mit 150 ccm Wasser eine ausreichende Menge und geeignete Verdünnung liefern. Das Gemisch wird unter Umrühren in einer geräumigen Schale (sehr zweckmässig sind die emaillirten Eisenschalen) erhitzt, jedoch nicht bis zum Sieden, und dann nach und nach in immer kleiner werdenden Antheilen und unter starkem Umrühren reine Phosphorsäure¹⁾ zugefügt. Beim jedesmaligen Zusatze

¹⁾ Die „reine Phosphorsäure“ der Pharmakopöe (spec. Gew. 1,120) ist hierzu zu verwenden.

verdickt sich das Gemisch sehr beträchtlich, um dann beim Umrühren sich wieder zu verflüssigen. Allmählich tritt Neutralisation des Kalkes ein, was man mit Phenolphthaleinpapier verfolgt. Ist die Röthung desselben abnehmend, so fügt man die Phosphorsäure nur noch verdünnt und mit grösserer Vorsicht zu; die Erwärmung ist zu unterhalten, aber nicht zum Kochen zu treiben, das Umrühren nicht zu unterbrechen. Ist endlich der Punkt erreicht, wo das Probepapier eben nicht mehr geröthet wird, so erhitzt man etwas weiter, bis zum anfangenden Sieden und prüft noch einmal; meist ist dann wieder eine etwas alkalische Reaction bemerkbar und noch ein geringer Säurezusatz erforderlich. Die erreichte Neutralität ist auch daran zu erkennen, dass die früher gelbe Farbe der Flüssigkeit in eine schmutziggraue übergegangen ist. Man giesst diese nun auf ein geräumiges Faltenfilter in einem Trichter über einem in kaltem Wasser stehenden Cylinderglase und lässt ruhig ablaufen, hilft auch wohl mit einem Spatel nach, ohne jedoch einen Druck auf den Rückstand auszuüben oder gar denselben auszuwaschen. Die aus der oben bezeichneten Menge Zuckerkalk ablaufende klare und farblose Lösung reicht zur Erkennung der Reinheit aus, da man zur Trocken- wie zur Zuckerbestimmung nur 10, bzw. 20 ccm benöthigt.

Nachdem die Lösung abgekühlt, wird sie umgerührt und einerseits davon etwa 10 ccm abgewogen und in einer flachen Schale mit Sand gemischt, sehr rasch, erst unter 100° , dann im Wasserbade bis zur Gewichtsunveränderlichkeit getrocknet und eine andere Probe nach Zusatz von einem Tropfen Essigsäure polarisirt. Da die Lösung meist etwa 10 Proc. Zucker enthält, so liefert die entsprechende Rechnung genaue Resultate. Die abgelesenen Polarisationsgrade sind dazu mit Hülfe des aus der Trockensubstanzbestimmung abgeleiteten specifischen Gewichtes nach der grossen Schmitz'schen Tafel in Gewichtsprocente umzuwandeln.

Für den Fall, dass die Zersetzung mittelst Kohlensäure vorgezogen werden sollte, verfährt man wie folgt. Von dem gut gemischten Saccharat werden 100 bis 200 g (ohne Wägung) in einer Porzellanreischale mit Wasser zu einem gleichmässigen Brei angerieben resp. verdünnt und in einen 1 bis 2 l fassenden Kochkolben gespült. Man verwendet im Ganzen 300 bis 400 ccm Wasser.

Die dünne Flüssigkeit wird mit Kohlensäure behandelt, welche den Zuckerkalk zerlegt und den Zucker in Lösung führt. Man entwickelt die Kohlensäure am besten in einem sogenannten Kipp'schen Apparat. Das entweichende Gas tritt zuerst in eine mit wenig Wasser versehene Waschflasche. Den Saturationskolben ¹⁾ schliesst ein doppelt durchbohrter Gummi-

¹⁾ S. Frühling u. Schulz, Anleitung.

pfropfen, von dessen beiden Glasröhren die eine kurz, oben mit Gummischlauch und Quetschhahn geschlossen ist, die andere aber bis in die innere Ausbauchung des Kolbens hineinragt.

Zur Ausführung der Saturation öffnet man den Glashahn am Entwicklungsapparat, gleichzeitig den Quetschhahn am Kolben und treibt zunächst durch die heftig einströmende Kohlensäure die im Kolben enthaltene atmosphärische Luft aus.

Man schliesst hierauf den Quetschhahn und lässt unter kräftigem, fortwährendem Umschütteln des Kolbens so lange Kohlensäure eintreten, bis keine Absorption mehr stattfindet. Die Saturation vollzieht sich auf diese Weise unter dem schwachen Druck einer reinen Kohlensäure-Atmosphäre; sie ist beendet, sobald keine Gasblasen mehr in der Waschflasche erscheinen. Man schliesst dann den Glashahn, bringt den Kolben mit der saturirten Flüssigkeit auf ein Wasserbad mit kochendem Wasser, erhitzt eine Zeit lang und filtrirt sodann heiss ab.

Im Filtrat bestimmt man die (scheinbare oder) wirkliche Reinheit wie im Dünnsafte, doch sind aus der scheinbaren keine für den Betrieb brauchbaren Folgerungen zu ziehen.

B. Abfallaugen und ähnliche Flüssigkeiten. Zucker. In einem engen Messcylinder, welcher die genaue Abmessung von halben Cubikcentimetern gestattet, misst man 25 ccm der Flüssigkeit ab, giesst sie, ohne nachzuspülen, in ein flaches Porzellanschälchen, fügt etwas Rosolsäure zu und neutralisirt mit verdünnter Essigsäure vorsichtig unter tropfenweisem Zusatz. Ist die rothe Farbe verschwunden, so giesst man den Inhalt des Schälchens in den Messcylinder zurück, spült mit Wasser nach und füllt mit wenig Bleiessig und mit Wasser bis zum 50 ccm-Strich auf, filtrirt und polarisirt im 400 mm-Rohr. Bei der Uebertragung der Ablesung ist das specifische Gewicht nicht zu berücksichtigen.

Die Reinheit solcher Flüssigkeiten wird meist nur annähernd als scheinbare in bekannter Weise bestimmt. Soll dabei der Kalk berücksichtigt werden, so ist er durch Kohlensäure abzuscheiden, doch ist dies für die Bedürfnisse des Betriebes kaum erforderlich.

C. Strontiansaccharat. Die Untersuchung des Strontiansaccharates schliesst sich in allen Punkten den für die Analyse des Kalksaccharates gegebenen Vorschriften an. Man bestimmt auch hier im Saccharat den Zuckergehalt, den Gehalt an Strontiumoxyd (oder Strontiumhydroxyd). 1,0 ccm Normalsäure entspricht 0,0516 g Strontiumoxyd. Fast alle Berechnungen bei der Titration strontianhaltiger Fabrikationsproducte beziehen sich indessen gewöhnlich nicht auf Strontiumoxyd, sondern auf das krystallisirte Strontiumoxydhydrat oder -hydroxyd, welches acht Molecüle Krystallwasser einschliesst [$\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$]. 1,0 ccm Normalsäure würde 0,13245 g desselben entsprechen.

Das Moleculargewicht dieser Verbindung, des krystallisirten Strontiumhydroxydes, ist nun zufällig ein Betrag, welcher eine für die Fabrikpraxis sehr erwünschte und angenehme Vereinfachung der Berechnungen zulässt. Man titirt nämlich zweckmässiger Weise nicht mit Normalsäure, sondern mit einer dreiviertel-normalen Säure, wie sie leicht erhalten wird, wenn man dreiviertel Liter Normalsäure (750 ccm) zu einem Liter (1000 ccm) Flüssigkeit mit Wasser verdünnt.

Nach dem oben angegebenen Gehalt der Normalsäure (1,0 ccm = 0,13245 g krystallisirtes Hydroxyd) berechnet sich für 750 ccm derselben:

$$1000 : 132,45 = 750 : x$$

$$x = \frac{132,45 \times 750}{1000} = 99,34 \text{ g Strontiumhydroxyd.}$$

Werden also diese 750 ccm Normalsäure zu 1000 ccm mit Wasser verdünnt, so entspricht 1,0 ccm dieser dreiviertel-normalen Säure = 0,09934 g Hydroxyd, eine Zahl, für welche ohne Weiteres 0,1 g gesetzt werden darf.

Bei Anwendung von 10,0 g oder ccm der zu titirenden Substanz geben somit die verbrauchten Cubikcentimeter der dreiviertel-normalen Säure direct Procente krystallisirten Strontiumhydroxydes an. (1,0 ccm dieser dreiviertel-normalen Säure würde 0,0387 g Strontiumoxyd entsprechen.)

Andere Bestimmungen, sowie die schliessliche Zusammenstellung und Berechnung der Resultate werden genau so ausgeführt, wie oben bei dem Kalksaccharat angegeben worden ist.

Bier.

A. Rohmaterialien.

Von

Dr. Böckmann.

I. Wasser.

Die Beschaffenheit des Wassers übt zwar sicher, namentlich beim Weichen der Gerste und beim Sudprocesse, einen Einfluss aus, dagegen ist derselbe von jeher stark übertrieben worden und die noch vielfach vertretene Ansicht, dass zur Erzeugung gewisser Biere ein Wasser von ganz bestimmter chemischer Zusammensetzung nothwendig sei — wie etwa bei der Türkischrothfärberei ein solcher Einfluss des Wassers und gewisser Bestandtheile desselben auf die Schönheit der Farbe und wohl mit mehr Recht angenommen wird — geht entschieden zu weit. Nicht dem „eigentlichen Münchener Wasser“, sondern der grossen Sorgfalt, welche man dort auf das vorsichtige Darren des Malzes, auf die Gährung und auf alle anderen wesentlichen Theile des Brauprocesses verwendet, verdankt das Münchener Bier seinen wohlverdienten Weltruf.

Im Allgemeinen hat man für Brauereizwecke Quell- und Brunnenwasser dem weniger kühlen und mehr mit organischen Verunreinigungen beladenen Fluss-, Bach- oder Teichwasser vorzuziehen. Insbesondere kommt die grössere Frische, die gleichmässige niederere Temperatur des erstgenannten Wassers bei seiner Verwendung zum Kühlen der Würze, zur Fabrikation von künstlichem Eis und beim Weichen der Gerste vortheilhaft zur Geltung.

Man kann im Allgemeinen sagen, dass jedes als Trinkwasser noch taugliche Wasser ohne Weiteres auch für Zwecke der Bierbrauerei verwendet werden kann. Demnach könnte man in der Regel jedes Wasser benutzen, das bei gutem Geschmack und — was besonders wichtig! — bei Abwesenheit von leicht oxydirbaren und leicht in Fäulniss übergehenden organischen Substanzen (namentlich thierischer Abkunft) pro Liter nicht mehr als etwa 0,5 g Trockensubstanz, 0,05 g Chlor und (nach Fischer's Chem. Technologie des Wassers) nicht mehr als 0,020 Salpetersäure und 0,050 durch Kaliumpermanganat zerstörbare organische Substanz,

dabei kein Ammoniak (keine sofortige Reaction mit Nessler's Reagens!), keine salpetrige Säure und wenig niedere Organismen (jedenfalls nicht mehr als 1000 pro Cubikcentimeter bei der Cultur auf Nährgelatine) enthält. Ja man kann bei Brauwasser wohl bis zu 0,040 Salpetersäure und bis zu 0,10 Chlor gehen.

Mässig hartes Wasser (8—12 deutsche Härtegrade) dürfte am besten sich eignen. Dass man übrigens sowohl mit sehr weichem, als sehr hartem Wasser unter Umständen ein ganz gutes Bier brauen kann, zeigen folgende von Thausing¹⁾ mitgetheilte Analysen zweier Wasser, welche beide mit vollkommen befriedigendem Erfolge in Bierbrauereien gebraucht wurden.

	Pro 1 Liter	
	I.	II.
Summe der fixen Bestandtheile	0,123	1,114
Kalk	0,040	0,283
Magnesia	0,004	0,075
Schwefelsäure	0,007	0,117
Chlor	nicht bestimmt	0,106
Salpetersäure	unbedeutend	starke Reaction
Salpetrige Säure	—	—
Ammoniak	—	—
Oxydirbare Substanz	unbedeutend	0,031
Gesamthärte	4,6	39,1 (!)

Ein grosser Gehalt an Eisenoxydulcarbonat und stickstoffhaltigen organischen Stoffen, wenn dabei gleichzeitig Ammoniak oder viel Nitrate oder Chloride vorhanden sind, und das Entstehen vieler Mikroorganismen bei Culturversuchen machen Wasser zur Benutzung für Brauzwecke (insbesondere zum Weichen und Einmaischen) ungeeignet. Organische Substanz pflanzlicher Herkunft ist weit unbedenklicher als solche thierischer Abstammung.

Neuerdings hat W. Schultze²⁾ zur Verbesserung schlechten (fein vertheilten Thon oder Bacterien enthaltenden) Brauwassers die langsame (dies ist sehr wesentlich!) Filtration durch Quarzsandfilter empfohlen.

Was nun die einzelnen Operationen des Brauprocesses betrifft, so spielen bei der Verwendung von Wasser zum Abwässern der Hefe und zum Reinigen der Hefe- und Gährgefässe die anorganischen Bestandtheile desselben gar keine Rolle, die Hauptsache ist hier, dass das Wasser keine übelriechenden, in Fäulniss begriffenen Stoffe enthält und nicht zu viel Mikroorganismen beim Culturversuche (siehe „Bacteriologische Prüfung des Wassers, Bd. I.) entwickelt. Beim Kühlen der Würze

¹⁾ „Die Theorie und Praxis der Malzbereitung und Bierfabrikation“, Leipzig 1888, 103.

²⁾ Allg. Z. f. Bierbr. u. Malzfabr., 1891, 1.

und beim Herstellen von künstlichem Eis ist, wie schon erwähnt, eine gleichmässige, niedrige Temperatur (d. h. Brunnen- oder Quellwasser) von Vortheil.

Beim Einweichen der Gerste verwende man nur ein Wasser, das beim Verhalten zum Lichte in geschlossenen Flaschen¹⁾ gut besteht. Wird ein Wasser bei gleicher Belichtung in gleicher Zeit von einer deutlich sichtbaren Algenvegetation durchzogen, setzt sich am Boden und an den Wänden des Gefässes Algenschleim ab, während ein anderes Wasser diese Erscheinung nicht oder nur in geringem Maasse zeigt, so lässt sich daraus mit Sicherheit schliessen, dass ersteres mehr Verunreinigungen enthält und dass dessen Gebrauch beim Weichen der Gerste Schimmelbildung auf der Tenne begünstigt.

Stark kochsalzhaltiges Weichwasser lässt stickstoffreichere Würzen erzielen, indem wahrscheinlich die Wurzelkeime schwächer entwickelt werden, weniger Stickstoff also dorthin und mehr in Lösung durch das Salz geht²⁾.

Weiches Wasser ist dem harten zum Einweichen der Gerste vorzuziehen, weil ein grösserer Kalkgehalt Phosphorsäure ausfällt und hierdurch auf die Entstehung der Hefe, mithin auf die Gärung hemmend einwirkt. Dagegen kann zum Einmaischen kalkhaltiges Wasser, wenn es nicht schon einen ziemlich beträchtlichen Gehalt an Kalk erreicht, unbedenklich verwendet werden. Es scheint sogar ein gewisser Gehalt an kohlensaurem Kalk nothwendig zur Bindung der im Brauprocess auftretenden schädlichen Säuren.

Viel hat man über die Wirkung des Gypsgehaltes auf den Sudprocess geschrieben und gestritten. Nach den Einen soll ein grösserer Gehalt des Einmaischwassers an schwefelsaurem Kalk hemmend auf die Gärung und geschmackverschlechternd wirken. Andere, wie Liebig, empfehlen gerade gypshaltiges Wasser und ist es auch Thatsache, dass englische und Wiener vortreffliche Biere mit stark gypshaltigem Wasser gebraut werden. Nach Lintner³⁾ wirkt Gyps günstig in Richtung der Haltbarkeit des Bieres (also ähnlich wie beim Weine), indem er phosphorsauren Kalk und mit ihm gewisse, zur Zersetzung neigende Stoffe ausscheidet. Nach Mayer⁴⁾ verzögert Gyps anfangs die Gärung bedeutend, was aber durch eine spätere ausgiebigere Gärung mehr als ausgeglichen wird. Fest scheint zu stehen, dass stark gypshaltiges Brauwasser die Extractausbeute um 5–7 Proc. herabmindert.

¹⁾ Harz, Z. f. Biologie **12**, I. Heft; Bayer. Bierbrauer **1876**, 215.

²⁾ Thausing „Die Theorie und Praxis der Malzbereitung und Bierfabrikation“, Leipzig **1888**, 101.

³⁾ Bayer. Bierbrauer **1876**, 214.

⁴⁾ „Untersuchungen über die alkoholische Gärung, den Stoffbedarf und Stoffwechsel der Hefepflanze.“ Heidelberg **1869**.

Suspendirte, anorganische, das Wasser trübende Stoffe sind nach Thausing¹⁾ nicht so schlimm für den Brauprocess, weil sie durch das Filter, welches die Treber im Läuterbottich bilden, zurückgehalten werden. Der grössere Theil des Kalk- und Magnesia-Gehaltes des Wassers, soweit er als Bicarbonat vorhanden war, findet sich in den Trebern wieder.

II. Gerste.

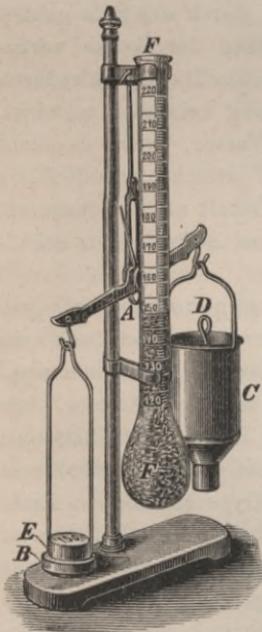
Sehr wesentlich für die Erlangung zuverlässiger Prüfungsergebnisse ist die Entnahme von wirklichen Durchschnittsproben aus der zuvor ordentlich durcheinander und umgeschaukelten Gerste.

1. Volumgewicht. Dasselbe giebt einen ziemlich sicheren, aber keineswegs unfehlbaren Maassstab für die Güte der Gerste. Je höher dasselbe ist, desto mehr Stärkemehl und desto weniger Hülsen und Verunreinigungen wird im Allgemeinen die betreffende Gerste haben. Auf Fruchtbörsen hat man die Normalfruchtwagen mit mechanischer Füllvorrichtung, für kleinere zu prüfende Mengen bedient man sich der Fruchtmusterwagen²⁾, ebenfalls mit mechanischer Füllvorrichtung. Im Laboratorium füllt man am einfachsten ein genau 1 l fassendes Gefäss unter Vermeidung jedes Rüttelns mit der Gerste an und rechnet durch Multiplikation mit 104,9³⁾ auf 1 hl um.

Am einfachsten und genauesten erfolgt die Bestimmung des Volumgewichtes mittelst des Getreideprüfers von Professor E. Brauer⁴⁾ in Darmstadt. Bei dieser Wage, welche in der Praxis sich rasch eingebürgert hat, ermittelt man zunächst die „Sperrigkeit“, d. h. den Raum, welchen 150 g abgewogene Gerste (resp. Malz, Weizen oder Roggen) einnehmen.

Je höher dieser Sperrigkeitsgrad, den man in der Praxis jetzt meistens für sich (ohne Uebertragung auf Volumgewicht) gelten lässt, desto geringer das Hektolitergewicht und desto werthloser das untersuchte Getreide.

Fig. 30.



¹⁾ „Die Theorie u. Praxis der Malzbereitung u. Bierfabrikation“, Leipzig 1888, 101.

²⁾ Bezugsquelle u. A. Schember u. Söhne, Wien. Preis 35 fl. ö. W.

³⁾ Die Multiplikation mit 100 gäbe unrichtige Zahlen, weil je kleiner das Gefäss, desto geringer der Druck ist und desto weniger Körner im gleichen Raume Platz haben.

⁴⁾ Alleiniger Fabrikant (D. R. P. 50887) Fr. Lux in Ludwigshafen a. Rh. Preis 30 Mk.

Auf der Wage (Fig. 30), welche leer einspielt, wenn sie links die Schale *B*, rechts den Trichter *C* nebst Stopfen *D* trägt, wägt man mittelst des Gewichtsstückes *E* 150 g Gerste ab, hängt sodann den Trichter ab und setzt ihn auf das Glasgefäß *F*, so dass beim Herausziehen des Stopfens die Körner aus stets gleichbleibender Höhe in die Kugel fallen und diese vollständig, das Rohr aber bis zu irgend einem Theilstriche füllen. Die Sperrigkeit beträgt für Gerste etwa 133 bis 180°, für Weizen 122 bis 133 und für Roggen ungefähr 133 bis 166°.

Da für die Glasrohr-Theilung des Brauer'schen Getreideprüfers 1,5 ccm die Einheit bilden, so giebt die durch die Füllung erhaltene Zahl an, wie vielmal 1,5 ccm durch 150 g oder also 1 ccm durch 100 g Getreide beansprucht wird und man wird demnach das dem Sperrigkeitsgrad entsprechende Volumgewicht (Hektolitergewicht) erhalten, wenn man mit ersterem in die Zahl 10000 dividirt. Eine dem Prüfer beigegebene Tabelle¹⁾ erspart diese Umrechnung.

Dem so gefundenen Hektolitergewicht hat man für Gerste und Roggen 1, für Weizen $\frac{1}{2}$ Proc. desselben zuzuzählen, da in Wirklichkeit die Lagerung im Hektoliter oder Scheffel (50 l) etwas dichter ist. Hat man also für eine Gerste einen Sperrigkeitsgrad von 151, entsprechend $\frac{10000}{151} = 66,2$ Hektolitergewicht (Volumgewicht) gefunden, so hat man letzterem noch 0,66 hinzuzuzählen, so dass die richtige Zahl $66,2 + 0,7 = 66,9$ ist.

In guten Erntejahren hat die Gerste 65—68 Volumgewicht. 56—62 ist gering, 66—68 gut, 70—72 ist aussergewöhnlich und dann nicht immer auch sehr gut, das gewöhnliche Volumgewicht schwankt zwischen 64—66.

2. Specifisches Gewicht (Dichte). Dasselbe beträgt meistens 1,20 bis 1,32, nimmt ab mit zunehmendem Wassergehalt und steht in keiner Beziehung zum Gehalte an nützlichen Bestandtheilen.

3. Das absolute Körnergewicht variirt etwa zwischen 30 und 46 mg. Auch hier besteht kein Zusammenhang zwischen Gewicht und Gehalt an werthvollen Bestandtheilen.

4. Grösse der Körner. Grosse enthalten meist mehr Stärke, kleine mehr Proteïn und Cellulose.

5. Mehligkeit des Kornes. Man durchbeisst 100 Körner und zählt die mehligten, die glasigen und halbglasigen²⁾. Die glasigen, hornigen,

¹⁾ Mitgetheilt in dem III. Bd. von Böckmann's „Untersuchungs-Methoden“ unter „Special-Tabellen“.

²⁾ Auf der Münchener Versuchsstation für Brauwesen ergaben 73 in 1885/86 untersuchte Gersten als Minimum eine Glasigkeit von 27,1, als Maximum eine solche von 95,6%, das Mittel war 68,3%.

speckigen Körner sind schwerer durchzubeissen oder durchzuschneiden (erstere Prüfungsart ist zuverlässiger!), als die weichen, mehligten Körner. Man hat besondere Schneideapparate für diese Prüfung construirt¹⁾.

6. Farbe und Geruch. Gute mehligte Gerste soll eine gleichmässige lichte Farbe mit einem Stiche in's Gelbliche haben. Keinesfalls darf die Gerste „rothspitzig“ sein. Glasige Gerste ist meist weiss mit einem Stich in's Graue.

Von Wichtigkeit ist die Prüfung des Geruches. Gute Gerste soll beim Anhauchen reinen Strohgeruch zeigen. Feucht eingefahren oder aufbewahrte Gerste zeigt einen eigenthümlichen dumpfigen Geruch und kann man dann mit Sicherheit auf einen hohen Procentsatz (bis 50 Proc. und darüber!) nicht keimfähiger Körner schliessen.

7. Keimfähigkeit. Man wendet zweckmässig den Keimapparat von Nobbe oder einen ähnlichen einfachen Apparat (vgl. auch im Abschnitte „Spiritus“) an, wobei man mindestens 200 Gerstenkörner bei etwa 12 $\frac{1}{2}$ ° C. (ungefähre Temperatur des Malzkellers) keimen lässt, die Entwicklung der Keime beobachtet und die nichtgekeimten Körner zählt. Die Körner sollen beim Keimversuche möglichst zu gleicher Zeit „spitzen“ und ihre Wurzelkeime sollen sich möglichst gleichzeitig entwickeln. Eine Keimfähigkeit der Gerste von unter 90 Proc. ist sehr schlecht, von 96—98 Proc. gut. Während 2 Jahre alte Gerste noch eine mittelmässige Keimfähigkeit zeigt, ist sie bei 3 jähriger auf 40 und 30 Proc. reducirt. Man darf höchstens 2 jährige Gerste noch vermälzen.

Nach Kirchner²⁾ ergeben eingehende Versuche der Professoren Strebel und Behrend in Hohenheim eine Abnahme der Keimkraft (und bei den leichtesten Sorten Gerste auch der Keimfähigkeit) mit abnehmendem Hektolitergewicht.

8. Prüfung auf Schimmelbildung. Hierzu reicht bei Malzgetreide die einfache mikroskopische Prüfung nicht aus, da sehr oft eine bei letzterer rein befundene Gerste während der sachgemäss ausgeführten Mälzung trotzdem stark von Schimmel befallen wird. Man prüft deshalb auf Entwicklung von Mikroorganismen im Brutkasten von Rempel³⁾. Proben der zu prüfenden Gerste werden in sterilisirte Probegläser mit so viel reinem, kurz vorher ausgekochtem Wasser als zur guten Durchfeuchtung derselben nothwendig erscheint, gefüllt, und die Gläser mit Kautschukstopfen, die in einer Durchbohrung dünne, mit reiner Baumwolle gefüllte Glasröhren tragen, verschlossen in die an der vorderen Wand des Deckels

¹⁾ Z. B. das Farinatom (Gerstenabschneider) von E. Printz, Karlsruhe.

²⁾ Wochenschr. f. Brauerei 1889, 82.

³⁾ Chem. Z. 1885, 1222. Der Apparat ist in dem später erscheinenden III. Bande von Böckmann's „Untersuchungs-Methoden“ beschrieben.

des Brutkastens befindlichen Oeffnungen eingeschoben. Die Temperatur im Innern des Brutkastens wird alsdann 20—30 Stunden durch eine untergestellte Flamme — womöglich unter Zuhilfenahme eines Wärmeregulators — auf 30 bis 40° gehalten. Nach Verlauf dieser Zeit besichtigt man die Proben. Ein gutes Malzgetreide und ein gutes Braumalz darf alsdann äusserlich keine Schimmelbildung zeigen, und eine mit der Probe geschüttelte geringe Wassermenge darf bei der mikroskopischen Prüfung nur vereinzelte Spaltpilze aufweisen.

9. Wasser. Man wägt 5 g mittelst einer Kaffeemühle fein geschroteter Gerste zwischen Uhrgläsern ab und trocknet im Luftbade bei 105°. Gute Gerste soll möglichst trocken sein, leicht durch die Finger rinnen und sich nicht kalt anfühlen oder beim Greifen mit der Hand ballen.

10. Die Eiweissstoffe dürfen in guter Braugerste nicht zu reichlich vorhanden sein (nicht über etwa 9,5 Proc.). Man bestimmt sie in ungefähr 2 g gröblich zerkleinerter Gerste nach Kjeldahl, in der Modification von Willfarth-Ulsch, mit dem bekannten Factor 6,25 für den gefundenen Stickstoff.

III. Malz.

1. Die Malzausbeute der Gerste ermittelt man, indem man eine bestimmte Menge Gerste abwägt, den Abfall beim Putzen (wenn geputzt wird) und durch Weichen feststellt und das gedarrte, geputzte Malz wägt.

2. Aeusserere Kennzeichen des Malzes. Gutes Darmmalz muss nach Lintner¹⁾ einen eigenthümlichen, angenehmen Darmmalzgeruch haben, beim Angreifen wie trockene Gerste durch die Finger laufen, voll, bauchig und so leicht sein, dass es im Wasser nicht untersinkt. Beim Zerbeißen soll es wie lockere Weissbrodrinde krachen, im Innern schön weiss sein und süss schmecken.

Die Farbe des Darmmalzes ist um so weniger von der Farbe der Gerste verschieden, mit je grösserer Sorgfalt es bereitet war. Je weniger das Gelb dem Graugelben Platz gemacht hat, desto besser ist das Malz. Gut bereitetes Malz erhärtet nicht beim Aufbewahren, wird vielmehr dadurch mürber, so dass der Mehlkörper dann beim Maischen leichter gelöst wird, als in dem vollkommen ausgetrockneten harten Zustande, unmittelbar nach dem Darren. Es ist desshalb zweckmässig, das Malz nicht sogleich nach dem Darren zu verwenden, sondern es zuvor einige Wochen erst lagern zu lassen.

¹⁾ Lehrbuch der Bierbrauerei 1878, 197.

3. Wasser. Man trocknet 10 g Malz in einer Trockenröhre oder einer sog. Trockenente etwa 60 Stunden im Oelbade bei 108—110° bis zur Gewichtsconstanz. Die Temperatur regulirt man zweckmässig mittelst des Reischauer'schen Thermostaten.

4. Extract-Ausbente¹⁾. Zwei Bechergläser von 600 ccm Inhalt werden abgewogen und in beide je 50 g Malz in ganzen Körnern (frei von Keimen und Staub) eingewogen. Mittelst kleiner, eng gestellter Mahlmühle schrotet man und bringt das Schrot in das Glas zurück. Hierauf wägt man nochmals und ersetzt das (durch Verstauben etc.) sich ergebende Gewichtsmanco durch Zugabe von in einer Reibschale zerquetschten Körnern. Mit 200 ccm Wasser wird unter Umrühren mit einem Glasstabthermometer eingeteigt. Nun wird in einem Wasserbade gemaischt, auf dessen Boden ein Drahtdreieck und darüber ein Drahtnetz liegt. Man setzt die Bechergläser in Wasser von gewöhnlicher Temperatur ein, das aussen bis zum Niveau der Maische hinaufreichen soll. Man maischt nun nach der aufwärts maischenden Infusionsmethode und zwar so, dass man unter fleissigem Umrühren die Temperatur für je 5 Minuten um 6° steigen lässt, bis die Abmischtemperatur von 70° erreicht ist. Dazu sind etwa 50 Minuten erforderlich.

Die Maische verbleibt hierauf so lange bei 70°, bis alle Stärke in Maltose und Dextrin übergeführt ist, was am Ausbleiben der Jodstärkereaction erkennbar ist. Man bringt zu dieser Prüfung in ein weisses Porzellanschälchen mittelst des Glasstabthermometers 25 Tropfen Maische und nach dem Erkalten aus einem kleinen Tropffläschchen 8—10 Tropfen Märcker'sche Jodlösung²⁾. Nach Ablauf von 10 Minuten, vom Abmischen an gerechnet, färbt sich die Maische im Schälchen in der Regel noch blau, worauf man die Probe mit heissem Wasser in das Becherglas zurückspült. Nach weiteren 5 Minuten wird die Probe bei genannter Prüfung röthlich bis braun. Bei rasch verzuckernden Maischen verschwindet die Stärke nach 20 Minuten vom Abmischen an gerechnet, die Probe hat dann eine reingelbe Farbe und beim Hineinspülen in das Becherglas ist nicht die Spur von blauen Pünktchen zu sehen. Eine Verzuckerungszeit von 25—30 Minuten kann als Mittel gelten, mitunter allerdings beträgt dieselbe auch mehr als eine Stunde, ja zuweilen ist sogar völlige Verzuckerung gar nicht möglich.

Während des Maischens achte man auf den Geruch der Maische. Niedrig abgedarrte Malze geben Maischen mit wenig Aroma, hochgedarrte Malze verbreiten hierbei einen angenehm-aromatischen Geruch.

¹⁾ Thausing „Die Theorie und Praxis der Malzbereitung und Bierfabrikation“, Leipzig 1888, 449 u. 451.

²⁾ 0,5 g Jod mit 1 g Jodkalium zusammengerieben und in 200 ccm Wasser gelöst.

Man kühlt nun nach vollendeter Verzuckerung mit Eiswasser auf 15° und füllt mit soviel Wasser auf, dass das Gesamtgewicht von Becherglas und Maische genau 500 g beträgt. Man rührt tüchtig durch und filtrirt bei bedecktem Trichter und Bechergläse durch ein Faltenfilter, wobei man auf Farbe der Würze und Schnelligkeit des Ablaufens der Würze von den Trebern achtet.

Man bestimmt die Saccharometergrade. Angenommen, man habe hierfür 9° und als Wassergehalt des Malzes 6 Proc. gefunden. Das Becherglas habe 80 g gewogen, die Maische also 500—80 = 420 g. In den angewandten 50 g Malz sind 3 g Wasser, die Maische enthält also 420—47 = 373 g Wasser. Da in der Würze ferner auf 91 g Wasser 9 g Extract kommen, so kommen auf 373 g Wasser

$$\frac{9 \times 373}{91} = 36,66 \text{ g Extract,}$$

welche aus 50 g Malz stammen. Folglich ist die Extract-Ausbeute $2 \times 36,66 = 73,32$ Proc.

Mit Hilfe der erhaltenen Zahlen für Malz- und Extract-Ausbeute und des Hektolitergewichtes und Preises der Gerste lässt sich nun berechnen, was 100 kg Extract kosten und ob es z. B. vortheilhafter im gegebenen Falle ist, schwere oder leichte Gerste zu verarbeiten.

Thausing¹⁾ giebt hierfür folgendes Beispiel.

	I.	II.
	Leichte Gerste	Schwere Gerste
Hektolitergewicht	63 kg	70 kg
Preis pro 100 kg Gerste	7,5 fl.	9,5 fl.
Abfall beim Putzen und an Abschwemmgerste	2 kg	0,5 kg
Malz von 100 kg Gerste	75 kg	78 kg
Die Gerste für 100 kg Malz kostet	10 fl.	12,18 fl.
Extract, gewonnen im Sudhaus aus 100 kg Malz	62 kg	68 kg
100 kg Malzextract kosten	16,12 fl.	17,91 fl.
Der Extract pro 1 hl 10grd. Bier (S.-A. 10,5%) kostet	1,53 fl.	1,70 fl.

5. Gehalt an Trebern. 5, höchstens 10 g (eine grössere Menge Malz liesse sich nicht vollständig auswaschen) werden auf ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter, oder auf ein ungewogenes Filter gebracht, das mit einem zweiten, genau gleich schweren Filter vorher tarirt wurde, und mit Wasser von 70° ausgewaschen, bis das Filtrat auf Platinblech ohne Rückstand verdampft. Hierauf trocknet man bei 110° im trockenen Luftstrom. Aus dem Gehalte des Malzes an Wasser und Trebern lässt sich ebenfalls die Extract-Ausbeute berechnen.

¹⁾ l. c. 1888, 222.

IV. Hopfen.

1. **Aeussere Eigenschaften.** Nach Lintner¹⁾ müssen bei gutem Hopfen die Dolden ganz und ungetrennt, die Deckblätter weisslich-grün oder gelb, nicht aber grün, bräunlich oder roth sein. Der rothe Hopfen ist überreif oder verdorben, der grüne unreif. Zu stark getrockneter Hopfen fällt leicht auseinander und verliert an seinem Aroma, zu schwach getrockneter wird leicht schimmelig und dumpfig und ist dann nicht mehr zu gebrauchen. „Bodenrother“ Hopfen, der aussen und innen dunkelrothe Flecken zeigt, ist nach der Ernte beim Trocknen fahrlässig behandelt worden und ist ziemlich werthlos. Guter Hopfen muss sich fett und klebrig anfühlen und stark aromatisch riechen. Am unteren Theile der Deckblätter muss sich viel Hopfenmehl (Lupulin) befinden, die Körnchen desselben müssen gefüllt und kugelförmig sein und eine hell- bis citronengelbe Farbe haben. Macht man mit verschiedenen Hopfendolden Striche auf der Hand, so soll sich ein gelblich-grüner, fettig anzufühlender Streifen bilden; alter Hopfen zieht hierbei einen trockenen, mehligem Streifen. Bei recht reifem Hopfen ist der Strich mehr gelb, bei nicht reifem mehr grün. Ueberreifer Hopfen hat eine dunkelbraune Farbe, bei unreifem sind die Lupulinkörner klein und eingeschrumpft. Kennzeichen alten Hopfens sind die dunkle Farbe der Dolde und des Lupulins, sowie der säuerliche Käse-(Baldrian-)Geruch. Schon nach einem Jahre verliert der Hopfen beträchtlich an Werth; im zweiten Jahre wird das Hopfenmehl goldgelb, im dritten und vierten Jahre wird der aromatische Geruch schwächer und das Hopfenmehl dunkelgelb und röthlich, im fünften und sechsten Jahre ist gar kein feines Aroma mehr wahrzunehmen.

2. **Gehalt an Hopfenmehl.** Zur Bestimmung desselben und anderer Hopfenbestandtheile kann man vorläufig nur einen mechanisch-trennenden Weg einschlagen, da die chemische Bestimmung, ja selbst nur Ermittlung der einzelnen wirksamen Hopfenbestandtheile einstweilen nicht möglich ist. Man entnimmt nach Haberlandt²⁾ der zu untersuchenden Hopfenprobe an verschiedenen Stellen etwa 100 Dolden im Gewichte von 10—20 g und bestimmt deren genaues Gewicht, worauf man dieselben portionsweise zu 10 oder 15 Stück über einem feinen Siebe, das 25—30 Fäden auf 1 cm hat, zerzupft. Diese Arbeit darf nicht mit den Fingern geschehen, da an diesen zu viel Mehl hängen bleiben und verschmiert würde, sondern man bedient sich hierzu zweier feiner Pincetten und beachtet, dass die Deckblätter einzeln auf das Sieb fallen.

Die Fruchtspindel und die Stiele werden in einem Glasschälchen ge-

¹⁾ Lehrbuch der Bierbrauerei 1878, 83.

²⁾ Wiener landw. Ztg. 1875, No. 48; Lintner, l. c. 1878, 518.

sammelt, die abgezapften Deckblätter aber im Siebe mit einem weichen Haarpinsel 5 bis 10 Minuten lang abgescheuert und gebürstet, wobei das Hopfenmehl durch das Sieb auf die Unterlage, ein schwarzes Glanzpapier, herabfällt und hier leicht zusammengekehrt werden kann. Auch die Spindeln befreit man auf diese Weise von dem Mehl. Hat man sämtliche Dolden der Probe derart behandelt, so bestimmt man das Gewicht des gewonnenen Mehles, der Deckblätter, Früchte, Fruchtspindel und Stiele extra, addirt die erhaltenen Zahlen und den gegenüber dem Gewichte der Probe entstandenen kleinen Gewichtsverlust schlägt man zu dem Gewichte der Deckblätter.

Nach Lintner (l. c.) ist bei dieser Werthprüfung sehr die richtige Trockenheit des Hopfens massgebend. Ist derselbe nicht trocken genug, so ist das Hopfenmehl schwer von den Schuppen zu trennen und verschmiert auch die Haare des Pinsels und das Sieb. Ist derselbe zu trocken, so zerreiben sich auch sehr leicht die Deckschuppen beim Absieben zu Pulver.

3. Geschwefelter Hopfen wird im Apparate von Reischauer¹⁾ leicht erkannt. Man bereitet von 10—20 Dolden (jedenfalls nicht unter 10 g Hopfen entsprechend) einen wässerigen Hopfenauszug, zersetzt denselben in genanntem (oder einem anderen zweckdienlichen) Apparate mit Zink und Salzsäure, absorbirt das sich (ganz schwach) entwickelnde Gas (Wasserstoff mit Schwefelwasserstoff, letzterer entstanden aus SO_2) in den Kalilauge enthaltenden vier Kugeln des Absorptionsapparates und prüft hierauf im Probirrohr mit einem Paar Tropfen essigsauerm Blei oder Nitroprussidnatrium.

Oder man zersetzt den wie oben gewonnenen Hopfenauszug in einem kleinen Glaskölbchen mit 0,5 g Natriumamalgam (100 Th. Quecksilber, 4 Th. Natrium) und ganz wenig Salzsäure und prüft mittelst eines in die lose verschlossene Kölbchen-Oeffnung gehängten, mit alkalischer Bleilösung getränkten Papierstreifens. Tritt nach 10—20 Minuten, spätestens einer halben Stunde, die Reaction nicht ein, so ist der Hopfen sicher ungeschwefelt. Uebrigens entwickelt jeder Hopfen nach längerem Stehen des wässerigen Auszuges bei diesen Prüfungen ganz geringe Mengen Schwefelwasserstoff.

Geschwefelter Hopfen kostet bedeutend weniger als nicht geschwefelter und wird gegenwärtig in manchen Ländern und Bierbrauereien fast ausschliesslich verwendet. Häufig kommen auch Mischungen von geschwefeltem und ungeschwefeltem Hopfen im Handel vor. Bekannt ist das dem Schwefeln günstige Gutachten von Liebig²⁾. Immerhin ist aber zweifellos unge-

1) Bayer. Bierbrauer 8, No. 6; Lintner, l. c. S. 519, Fig. 126.

2) Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1859, 260; 1861, 428.

schwefelter Hopfen für die Bierbrauerei vorzuziehen, wenn man auch davon abgekommen ist, das Schwefeln als betrügerische Manipulation zu betrachten und zu verbieten.

4. „Verbesserungen“ des Hopfens¹⁾ werden meist vorgenommen, um sein höheres Alter zu verdecken. Aus diesem Grunde wird mitunter das Schwefeln vorgenommen, es fehlt dann aber am feinen Aroma und den übrigen oben erwähnten Eigenschaften. Oder man besprengt alten Hopfen mit eingesottener Bierwürze oder mengt ihn mit gepulvertem Harze. Beide Manipulationen sollen ihm die Fettigkeit und Klebrigkeit von frischem Hopfen geben. Auch eine Verfälschung mit gelber Ockererde (von der Farbe des Hopfenmehles) kommt zuweilen vor. Eine derartige Verfälschung giebt sich schon beim Zerkauen einer damit bestreuten Hopfendolde an dem Knirschen unter den Zähnen zu erkennen.

V. Brauerpech.

Als solches finden sowohl verschiedene durch Aussieden gewonnene (möglichst terpentinfreie) Harze von Nadelhölzern oder künstliche Mischungen von Colophonium und Fetten oder Harzöle u. dgl. Anwendung.

Reines Brauerpech soll nach Aubry und Lintner²⁾ entweder geschmack- und geruchlos sein oder den angenehmen aromatisch harzigen Geschmack des Coniferenharzes, möglichst frei von Terpentin, wahrnehmen lassen. Gutes Brauerpech darf nicht spröde sein; beim Zerbrechen grösserer Stücke muss es einen muscheligen Bruch zeigen, der nicht matt oder opalsirend, sondern rein und glänzend in der Farbe des Harzes erscheint.

Wichtig für seine Verwendung ist die Bestimmung des Schmelzpunktes (siehe S. 15). Derselbe soll ein mittlerer sein und etwa zwischen 40 bis 55° liegen.

Der Wassergehalt (zu bestimmen bei 100°, wobei man die Substanz in sehr dünner Schicht auf einem grösseren Uhrglase vertheilt) soll nicht bedeutend sein, kann aber in einzelnen Handelssorten bis nahe 15 Proc. steigen.

Zu empfehlen ist auch die Anstellung einer Probe auf Geschmack etc. mit dem wässerigen Auszug des Peches. Man verreibt zur besseren Extraction einige Gramme Pech mit einer vertheilend wirkenden, indifferenten Substanz (z. B. reinem Thon) und einer entsprechenden Menge Wasser, fügt noch mehr Wasser hinzu und filtrirt nach 24stündigem Stehen. Das Filtrat soll nach genannten Verf. höchstens schwachen Harzgeruch und Geschmack besitzen, Lackmus kaum röthen und mit Bleiessig Trübung, aber keinen starken Niederschlag geben.

¹⁾ Vergl. Stohmann in Muspratt's Chemie, 4. Aufl. Bd. I, S. 1359.

²⁾ Post „chem.-techn. Analyse“, 2. Aufl. II, 2. Lief. S. 362.

Gutes Pech wird, wenn man 50 g in Alkohol löst, in der Regel nur einen geringen Rückstand geben. Letzteren zieht man, falls man einen Zusatz von Bleichromat als Färbemittel vermuthet, mit verdünnter Natronlauge aus und setzt zu dem Filtrate Essigsäure im Ueberschuss (gelber Niederschlag!).

Milkowski¹⁾ bestimmt in Brauerpech neutral reagirendes Harz, Harz und fettes Oel, wobei man sich zweckmässig statt eines Scheidetrichters des vom Verf. abgeänderten Schwarz'schen Extractionsapparates (Fig. 31.) bedient.

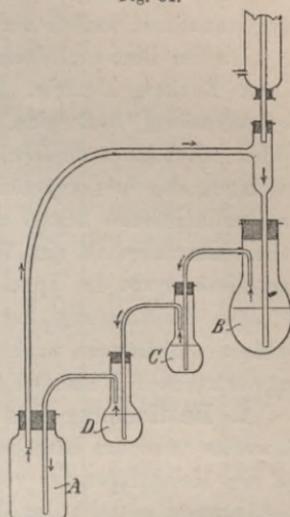
0,5 bis 1 g Pech werden mit alkoholischer Kalilauge verseift, zur Trockene verdampft und in Wasser gelöst. Die aufgelöste Seife schüttelt man entweder im Scheidetrichter mit Aether aus oder man laugt sie mit letzterem, welcher in die Flasche *A* gebracht wird, im Kolben *B* aus. Die Waschflasche *C* enthält verdünnte Salzsäure, *D* Wasser. Die das neutral reagirende Harz enthaltende ätherische Lösung wird im Wägegläschen eingetrocknet und gewogen. Nun zersetzt man (im Scheidetrichter oder Auslaageapparat) die Seifenlösung mit verdünnter Salzsäure, löst den entstandenen flockigen Niederschlag von Fettsäuren und Harz in Aether und wäscht mit Wasser gut aus. Dann verdunstet man den Aether, trocknet bei 100° und wägt Harz + Fettsäuren. Hierauf löst man in 15–20 ccm Alkohol, setzt Kalilauge bis zur alkalischen Reaction hinzu, verdampft auf 5 ccm, nimmt mit Wasser auf und fällt mit Silbersalz.

Das Gemenge der Harz- und fettsauren Silbersalze wird bei 100° getrocknet und mit Aether extrahirt, wodurch Harz mit einer Spur Silber in Lösung geht. Nach der Fällung des letzteren mit Salzsäure wird die in ein Trockengläschen filtrirte ätherische Lösung eingetrocknet und gewogen. Die Fettsilbersalze zersetzt man mit Säure, nimmt das freigewordene Fett mit Aether auf, trocknet ein und wägt. Nöthigenfalls bestimmt man noch die Art des Fettes durch die Verseifungszahl.

Verf. fand auf diese Weise in einem Brauerpech:

Neutral reagirendes Harz	11,52 Proc.
Harz	74,86 -
Fettes Oel	13,42 -
	<hr/>
	99,80

Fig. 31.



¹⁾ Z. anal. Ch. 1890, 573.

B. Untersuchung des Bieres.

Von

Dr. O. Mertens.

Unter „Bier“ versteht man ein gegohrenes und noch in einem gewissen Stadium der Nachgährung befindliches Getränk, das aus Gerstenmalz, Wasser und Hopfen unter Beihülfe von Hefe bereitet ist.

Dasselbe muss klar sein und ist hefen- und bakterientrübes Bier als der Gesundheit nachtheilig zu beanstanden.

Die im Bier enthaltenen Bestandtheile sind Wasser, Alkohol, Kohlensäure, Zucker, Dextrin, Proteinstoffe, Glycerin, Säuren (Milch-, Essig-, Bernsteinsäure) und Salze, welche letzteren sechs den sogenannten Extract bilden. Bei einer ausführlichen Bieruntersuchung hat man ausser der Bestimmung der hier angeführten Bestandtheile noch Rücksicht auf Surrogate und antiseptische Mittel zu nehmen. Ebenso pflegt man den ursprünglichen Extractgehalt der Würze, sowie den Vergährungsgrad zu berechnen und diese sowie das spec. Gew. des Bieres der Analyse beizufügen.

Die Bestimmung der einzelnen Bestandtheile des Bieres wird im Grossen und Ganzen nach den von der Versammlung bayerischer Chemiker angenommenen Methoden (s. Vereinbarungen S. 133) ausgeführt.

1. Bestimmung des spec. Gewichts. Zur Bestimmung des spec. Gewichts wird das Bier durch Schütteln möglichst von Kohlensäure befreit, auf die Messtemperatur von 15° C. gebracht und in dieser Flüssigkeit die Bestimmung mittelst der Mohr-Westphal'schen Wage oder des langhalsigen Pyknometers ausgeführt. Eine genaue Bestimmung des spec. Gew. ist deshalb unerlässlich, da alle Resultate in Gewichtsprocenten gegeben werden und zu vielen Bestimmungen die zu untersuchende Menge abgemessen wird.

2. Bestimmung des Alkohols. Derselbe wird durch Destillation bestimmt. 75 ccm durch Schütteln möglichst von Kohlensäure befreites Bier werden so lange der Destillation unterworfen, bis ungefähr $\frac{2}{3}$ übergegangen sind. Als Vorlage dient das langhalsige, mit einer Scala am Halse versehene Pyknometer für 50 ccm, dessen Rauminhalt für jeden Grad der Scala genau kalibriert ist. Reicht das Destillat ungefähr bis in die Mitte dieser Scala, so wird die Destillation unterbrochen, die Temperatur auf 15° C. gebracht und das Volumen der vorhandenen Flüssigkeit direct abgelesen. Durch Wägung des Pyknometers ermittelt man das spec. Gew. des alkoholischen Destillats und reducirt dieses nach nachstehender Tabelle auf Alkoholgewichtsprocente (A).

Stark saures Bier muss vor der Destillation annähernd neutralisirt werden.

Es ist dann $A = \frac{D \cdot d}{g}$, wobei D das Gewicht des Destillates, d den Procentgehalt des Destillates an Alkohol und g die angewandte Menge des Bieres bezeichnet. Schwächere Biere enthalten 2—2,8 Gewichtsprocente Alkohol, stärkere 3—5 Proc.

Alkohol-Tabelle berechnet für 15° C. von Dr. G. Holzner.

Vereinbarungen S. 148.

Spec. Gewicht	Gewichts- Procente	Spec. Gewicht	Gewichts- Procente	Spec. Gewicht	Gewichts- Procente	Spec. Gewicht	Gewichts- Procente
0-9981	1-01	0-9953	2-57	0-9925	4-19	0-9897	5-95
0-9980	1-06	0-9952	2-62	0-9924	4-25	0-9896	6-02
0-9979	1-12	0-9951	2-68	0-9923	4-31	0-9895	6-09
0-9978	1-17	0-9950	2-74	0-9922	4-37	0-9894	6-16
0-9977	1-22	0-9949	2-80	0-9921	4-44	0-9893	6-22
0-9976	1-28	0-9948	2-85	0-9920	4-50	0-9892	6-29
0-9975	1-33	0-9947	2-91	0-9919	4-56	0-9891	6-36
0-9974	1-38	0-9946	2-97	0-9918	4-62	0-9890	6-43
0-9973	1-44	0-9945	3-03	0-9917	4-68	0-9889	6-50
0-9972	1-49	0-9944	3-08	0-9916	4-75	0-9888	6-56
0-9971	1-54	0-9943	3-14	0-9915	4-81	0-9887	6-63
0-9970	1-60	0-9942	3-20	0-9914	4-87	0-9886	6-70
0-9969	1-65	0-9941	3-26	0-9913	4-93	0-9885	6-77
0-9968	1-71	0-9940	3-31	0-9912	5-00	0-9884	6-84
0-9967	1-77	0-9939	3-37	0-9911	5-06	0-9883	6-90
0-9966	1-82	0-9938	3-43	0-9910	5-12	0-9882	6-97
0-9965	1-88	0-9937	3-49	0-9909	5-18	0-9881	7-04
0-9964	1-94	0-9936	3-54	0-9908	5-25	0-9880	7-11
0-9963	2-00	0-9935	3-60	0-9907	5-31	0-9879	7-17
0-9962	2-05	0-9934	3-66	0-9906	5-37	0-9878	7-24
0-9961	2-11	0-9933	3-72	0-9905	5-44	0-9877	7-31
0-9960	2-17	0-9932	3-77	0-9904	5-50	0-9876	7-38
0-9959	2-22	0-9931	3-83	0-9903	5-56	0-9875	7-45
0-9958	2-28	0-9930	3-89	0-9902	5-62	0-9874	7-52
0-9957	2-34	0-9929	3-95	0-9901	5-69	0-9873	7-58
0-9956	2-40	0-9928	4-01	0-9900	5-75	0-9872	7-65
0-9955	2-45	0-9927	4-07	0-9899	5-82	0-9871	7-72
0-9954	2-51	0-9926	4-13	0-9898	5-89		

3. Bestimmung des Extractes. 75 ccm Bier werden in einem Bechergläschen genau gewogen, auf dem Wasserbade bei 90° nicht überschreitender Temperatur bis ungefähr auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens eingedampft und nach dem Erkalten durch Zusatz von destillirtem Wasser genau auf das ursprüngliche Gewicht gebracht. In der sorgfältig gemischten Flüssigkeit wird das spec. Gewicht (wie unter 1 angegeben) bestimmt und

hieraus nach beifolgender Tabelle von Schultze der Extractgehalt in Procenten ermittelt und als Procent-Extract Schultze (E) bezeichnet.

Die Menge des Extracts schwankt bei Lagerbieren zwischen 4—6 Proc., bei den schweren Exportbieren zwischen 6—8 Proc.

Das Verhältniss zwischen Alkohol und Extract soll bei gut gebrauteu Bieren etwa wie 1:1,75 sein.

Extract-Tabelle nach Dr. Schultze für 15° C.

Spec. Gewicht der Würze	Extract in 1000 g								
1'0001	0'263	1'0041	10'783	1'0081	21'220	1'0121	31'597	1'0161	41'892
1'0002	0'526	1'0042	11'044	1'0082	21'480	1'0122	31'855	1'0162	42'148
1'0003	0'789	1'0043	11'305	1'0083	21'740	1'0123	32'113	1'0163	42'404
1'0004	1'053	1'0044	11'567	1'0084	22'000	1'0124	32'371	1'0164	42'659
1'0005	1'316	1'0045	11'828	1'0085	22'259	1'0125	32'628	1'0165	42'915
1'0006	1'579	1'0046	12'089	1'0086	22'519	1'0126	32'886	1'0166	43'171
1'0007	1'842	1'0047	12'350	1'0087	22'779	1'0127	33'144	1'0167	43'427
1'0008	2'105	1'0048	12'611	1'0088	23'038	1'0128	33'402	1'0168	43'682
1'0009	2'368	1'0049	12'872	1'0089	23'298	1'0129	33'659	1'0169	43'938
1'0010	2'632	1'0050	13'133	1'0090	23'558	1'0130	33'917	1'0170	44'194
1'0011	2'895	1'0051	13'394	1'0091	23'818	1'0131	34'175	1'0171	44'450
1'0012	3'158	1'0052	13'655	1'0092	24'077	1'0132	34'432	1'0172	44'705
1'0013	3'421	1'0053	13'916	1'0093	24'337	1'0133	34'690	1'0173	44'961
1'0014	3'684	1'0054	14'177	1'0094	24'597	1'0134	34'948	1'0174	45'217
1'0015	3'947	1'0055	14'439	1'0095	24'857	1'0135	35'206	1'0175	45'473
1'0016	4'211	1'0056	14'700	1'0096	25'116	1'0136	35'463	1'0176	45'728
1'0017	4'474	1'0057	14'961	1'0097	25'376	1'0137	35'721	1'0177	45'984
1'0018	4'737	1'0058	15'222	1'0098	25'636	1'0138	35'979	1'0178	46'240
1'0019	5'000	1'0059	15'483	1'0099	25'895	1'0139	36'237	1'0179	46'496
1'0020	5'263	1'0060	15'744	1'0100	26'155	1'0140	36'494	1'0180	46'751
1'0021	5'526	1'0061	16'005	1'0101	26'415	1'0141	36'752	1'0181	47'007
1'0022	5'790	1'0062	16'266	1'0102	26'675	1'0142	37'010	1'0182	47'263
1'0023	6'053	1'0063	16'527	1'0103	26'934	1'0143	37'268	1'0183	47'519
1'0024	6'316	1'0064	16'788	1'0104	27'194	1'0144	37'525	1'0184	47'774
1'0025	6'579	1'0065	17'049	1'0105	27'454	1'0145	37'783	1'0185	48'030
1'0026	6'842	1'0066	17'311	1'0106	27'714	1'0146	38'041	1'0186	48'286
1'0027	7'105	1'0067	17'572	1'0107	27'973	1'0147	38'298	1'0187	48'542
1'0028	7'368	1'0068	17'833	1'0108	28'233	1'0148	38'556	1'0188	48'797
1'0029	7'632	1'0069	18'094	1'0109	28'493	1'0149	38'814	1'0189	49'053
1'0030	7'895	1'0070	18'355	1'0110	28'753	1'0150	39'072	1'0190	49'309
1'0031	8'158	1'0071	18'616	1'0111	29'012	1'0151	39'329	1'0191	49'565
1'0032	8'421	1'0072	18'877	1'0112	29'272	1'0152	39'587	1'0192	49'820
1'0033	8'684	1'0073	19'138	1'0113	29'532	1'0153	39'845	1'0193	50'076
1'0034	8'947	1'0074	19'400	1'0114	29'792	1'0154	40'102	1'0194	50'330
1'0035	9'211	1'0075	19'660	1'0115	30'051	1'0155	40'358	1'0195	50'585
1'0036	9'474	1'0076	19'921	1'0116	30'309	1'0156	40'613	1'0196	50'839
1'0037	9'737	1'0077	20'181	1'0117	30'567	1'0157	40'869	1'0197	51'094
1'0038	10'000	1'0078	20'441	1'0118	30'824	1'0158	41'125	1'0198	51'348
1'0039	10'261	1'0079	20'701	1'0119	31'082	1'0159	41'381	1'0199	51'603
1'0040	10'522	1'0080	20'960	1'0120	31'340	1'0160	41'636	1'0200	51'857

Spec. Gewicht der Würze	Extract in 1000 g								
1·0201	52·111	1·0253	65·303	1·0305	78·392	1·0357	91·361	1·0409	104·202
1·0202	52·366	1·0254	65·555	1·0306	78·643	1·0358	91·609	1·0410	104·447
1·0203	52·620	1·0255	65·808	1·0307	78·894	1·0359	91·856	1·0411	104·693
1·0204	52·875	1·0256	66·060	1·0308	79·145	1·0360	92·104	1·0412	104·939
1·0205	53·129	1·0257	66·313	1·0309	79·397	1·0361	92·352	1·0413	105·185
1·0206	53·384	1·0258	66·565	1·0310	79·648	1·0362	92·599	1·0414	105·430
1·0207	53·638	1·0259	66·818	1·0311	79·899	1·0363	92·847	1·0415	105·676
1·0208	53·893	1·0260	67·070	1·0312	80·150	1·0364	93·094	1·0416	105·922
1·0209	54·147	1·0261	67·323	1·0313	80·400	1·0365	93·342	1·0417	106·167
1·0210	54·402	1·0262	67·575	1·0314	80·649	1·0366	93·589	1·0418	106·413
1·0211	54·656	1·0263	67·828	1·0315	80·898	1·0367	93·837	1·0419	106·659
1·0212	54·911	1·0264	68·080	1·0316	81·147	1·0368	94·084	1·0420	106·904
1·0213	55·165	1·0265	68·333	1·0317	81·396	1·0369	94·332	1·0421	107·150
1·0214	55·419	1·0266	68·585	1·0318	81·646	1·0370	94·579	1·0422	107·396
1·0215	55·674	1·0267	68·838	1·0319	81·895	1·0371	94·827	1·0423	107·642
1·0216	55·928	1·0268	69·091	1·0320	82·145	1·0372	95·074	1·0424	107·887
1·0217	56·183	1·0269	69·343	1·0321	82·394	1·0373	95·322	1·0425	108·133
1·0218	56·437	1·0270	69·596	1·0322	82·643	1·0374	95·579	1·0426	108·379
1·0219	56·692	1·0271	69·848	1·0323	82·893	1·0375	95·817	1·0427	108·624
1·0220	56·946	1·0272	70·100	1·0324	83·142	1·0376	96·065	1·0428	108·870
1·0221	57·201	1·0273	70·351	1·0325	83·391	1·0377	96·312	1·0429	109·116
1·0222	57·455	1·0274	70·603	1·0326	83·641	1·0378	96·559	1·0430	109·361
1·0223	57·709	1·0275	70·854	1·0327	83·890	1·0379	96·807	1·0431	109·607
1·0224	57·964	1·0276	71·105	1·0328	84·140	1·0380	97·055	1·0432	109·853
1·0225	58·218	1·0277	71·357	1·0329	84·389	1·0381	97·302	1·0433	110·098
1·0226	58·473	1·0278	71·608	1·0330	84·638	1·0382	97·550	1·0434	110·343
1·0227	58·727	1·0279	71·859	1·0331	84·888	1·0383	97·797	1·0435	110·587
1·0228	58·982	1·0280	72·110	1·0332	85·137	1·0384	98·045	1·0436	110·832
1·0229	59·236	1·0281	72·362	1·0333	85·386	1·0385	98·292	1·0437	111·076
1·0230	59·491	1·0282	72·613	1·0334	85·636	1·0386	98·540	1·0438	111·321
1·0231	59·745	1·0283	72·864	1·0335	85·885	1·0387	98·787	1·0439	111·565
1·0232	60·000	1·0284	73·115	1·0336	86·135	1·0388	99·035	1·0440	111·810
1·0233	60·252	1·0285	73·367	1·0337	86·384	1·0389	99·282	1·0441	112·054
1·0234	60·505	1·0286	73·618	1·0338	86·633	1·0390	99·530	1·0442	112·299
1·0235	60·757	1·0287	73·869	1·0339	86·883	1·0391	99·777	1·0443	112·543
1·0236	61·010	1·0288	74·120	1·0340	87·132	1·0392	100·025	1·0444	112·788
1·0237	61·262	1·0289	74·372	1·0341	87·381	1·0393	100·271	1·0445	113·032
1·0238	61·515	1·0290	74·623	1·0342	87·631	1·0394	100·516	1·0446	113·277
1·0239	61·767	1·0291	74·874	1·0343	87·880	1·0395	100·762	1·0447	113·521
1·0240	62·020	1·0292	75·125	1·0344	88·130	1·0396	101·008	1·0448	113·766
1·0241	62·272	1·0293	75·377	1·0345	88·379	1·0397	101·253	1·0449	114·010
1·0242	62·525	1·0294	75·628	1·0346	88·628	1·0398	101·499	1·0450	114·255
1·0243	62·777	1·0295	75·879	1·0347	88·878	1·0399	101·745	1·0451	114·500
1·0244	63·030	1·0296	76·130	1·0348	89·127	1·0400	101·990	1·0452	114·744
1·0245	63·282	1·0297	76·382	1·0349	89·376	1·0401	102·236	1·0453	114·988
1·0246	63·535	1·0298	76·633	1·0350	89·626	1·0402	102·482	1·0454	115·233
1·0247	63·787	1·0299	76·884	1·0351	89·875	1·0403	102·728	1·0455	115·477
1·0248	64·040	1·0300	77·135	1·0352	90·124	1·0404	102·973	1·0456	115·722
1·0249	64·293	1·0301	77·387	1·0353	90·371	1·0405	103·219	1·0457	115·966
1·0250	64·545	1·0302	77·638	1·0354	90·619	1·0406	103·465	1·0458	116·211
1·0251	64·798	1·0303	77·889	1·0355	90·866	1·0407	103·710	1·0459	116·455
1·0252	65·050	1·0304	78·140	1·0356	91·114	1·0408	103·956	1·0460	116·700

Spec. Gewicht der Würze	Extract in 1000 g								
1·0461	116·944	1·0513	129·588	1·0565	142·106	1·0617	154·514	1·0669	166·817
1·0462	117·189	1·0514	129·831	1·0566	142·345	1·0618	154·752	1·0670	167·053
1·0463	117·434	1·0515	130·073	1·0567	142·585	1·0619	154·989	1·0671	167·289
1·0464	117·678	1·0516	130·314	1·0568	142·824	1·0620	155·227	1·0672	167·525
1·0465	117·922	1·0517	130·555	1·0569	143·063	1·0621	155·464	1·0673	167·761
1·0466	118·167	1·0518	130·796	1·0570	143·302	1·0622	155·702	1·0674	167·997
1·0467	118·411	1·0519	131·037	1·0571	143·542	1·0623	155·939	1·0675	168·232
1·0468	118·656	1·0520	131·278	1·0572	143·781	1·0624	156·177	1·0676	168·468
1·0469	118·900	1·0521	131·519	1·0573	144·020	1·0625	156·414	1·0677	168·704
1·0470	119·145	1·0522	131·760	1·0574	144·260	1·0626	156·652	1·0678	168·940
1·0471	119·389	1·0523	132·001	1·0575	144·499	1·0627	156·889	1·0679	169·176
1·0472	119·634	1·0524	132·242	1·0576	144·738	1·0628	157·127	1·0680	169·412
1·0473	119·878	1·0525	132·483	1·0577	144·977	1·0629	157·365	1·0681	169·648
1·0474	120·122	1·0526	132·724	1·0578	145·216	1·0630	157·602	1·0682	169·883
1·0475	120·365	1·0527	132·965	1·0579	145·455	1·0631	157·840	1·0683	170·119
1·0476	120·607	1·0528	133·206	1·0580	145·695	1·0632	158·077	1·0684	170·353
1·0477	120·850	1·0529	133·447	1·0581	145·934	1·0633	158·315	1·0685	170·588
1·0478	121·093	1·0530	133·687	1·0582	146·173	1·0634	158·552	1·0686	170·823
1·0479	121·336	1·0531	133·928	1·0583	146·412	1·0635	158·790	1·0687	171·058
1·0480	121·578	1·0532	134·169	1·0584	146·652	1·0636	159·027	1·0688	171·292
1·0481	121·821	1·0533	134·410	1·0585	146·891	1·0637	159·265	1·0689	171·527
1·0482	122·064	1·0534	134·651	1·0586	147·130	1·0638	159·502	1·0690	171·762
1·0483	122·306	1·0535	134·892	1·0587	147·369	1·0639	159·740	1·0691	171·997
1·0484	122·549	1·0536	135·133	1·0588	147·609	1·0640	159·977	1·0692	172·231
1·0485	122·792	1·0537	135·374	1·0589	147·848	1·0641	160·213	1·0693	172·466
1·0486	123·035	1·0538	135·615	1·0590	148·087	1·0642	160·449	1·0694	172·701
1·0487	123·277	1·0539	135·856	1·0591	148·326	1·0643	160·685	1·0695	172·936
1·0488	123·520	1·0540	136·097	1·0592	148·566	1·0644	160·921	1·0696	173·170
1·0489	123·763	1·0541	136·338	1·0593	148·805	1·0645	161·157	1·0697	173·405
1·0490	124·005	1·0542	136·579	1·0594	149·044	1·0646	161·393	1·0698	173·640
1·0491	124·248	1·0543	136·820	1·0595	149·283	1·0647	161·629	1·0699	173·875
1·0492	124·491	1·0544	137·061	1·0596	149·522	1·0648	161·864	1·0700	174·109
1·0493	124·734	1·0545	137·302	1·0597	149·762	1·0649	162·100	1·0701	174·344
1·0494	124·976	1·0546	137·543	1·0598	150·001	1·0650	162·336	1·0702	174·579
1·0495	125·219	1·0547	137·784	1·0599	150·239	1·0651	162·572	1·0703	174·813
1·0496	125·462	1·0548	138·025	1·0600	150·476	1·0652	162·808	1·0704	175·048
1·0497	125·704	1·0549	138·266	1·0601	150·714	1·0653	163·044	1·0705	175·283
1·0498	125·947	1·0550	138·507	1·0602	150·951	1·0654	163·280	1·0706	175·518
1·0499	126·190	1·0551	138·748	1·0603	151·189	1·0655	163·515	1·0707	175·752
1·0500	126·433	1·0552	138·989	1·0604	151·426	1·0656	163·751	1·0708	175·987
1·0501	126·675	1·0553	139·230	1·0605	151·664	1·0657	163·987	1·0709	176·222
1·0502	126·918	1·0554	139·471	1·0606	151·901	1·0658	164·223	1·0710	176·457
1·0503	127·161	1·0555	139·712	1·0607	152·139	1·0659	164·459	1·0711	176·691
1·0504	127·403	1·0556	139·953	1·0608	152·376	1·0660	164·695	1·0712	176·926
1·0505	127·646	1·0557	140·192	1·0609	152·614	1·0661	164·931	1·0713	177·161
1·0506	127·889	1·0558	140·432	1·0610	152·851	1·0662	165·166	1·0714	177·396
1·0507	128·132	1·0559	140·671	1·0611	153·089	1·0663	165·402	1·0715	177·630
1·0508	128·374	1·0560	140·910	1·0612	153·327	1·0664	165·638	1·0716	177·865
1·0509	128·617	1·0561	141·149	1·0613	153·564	1·0665	165·874	1·0717	178·100
1·0510	128·860	1·0562	141·388	1·0614	153·802	1·0666	166·110	1·0718	178·335
1·0511	129·103	1·0563	141·628	1·0615	154·039	1·0667	166·346	1·0719	178·569
1·0512	129·345	1·0564	141·867	1·0616	154·277	1·0668	166·581	1·0720	178·804

Spec. Gewicht der Würze	Extract in 1000 g								
1·0721	179·039	1·0741	183·708	1·0761	188·370	1·0781	193·011	1·0801	197·640
1·0722	179·274	1·0742	183·941	1·0762	188·603	1·0782	193·242	1·0802	197·872
1·0723	179·508	1·0743	184·174	1·0763	188·836	1·0783	193·474	1·0803	198·103
1·0724	179·743	1·0744	184·407	1·0764	189·069	1·0784	193·705	1·0804	198·335
1·0725	179·978	1·0745	184·640	1·0765	189·302	1·0785	193·937	1·0805	198·566
1·0726	180·211	1·0746	184·873	1·0766	189·535	1·0786	194·168	1·0806	198·798
1·0727	180·444	1·0747	185·106	1·0767	189·768	1·0787	194·400	1·0807	199·029
1·0728	180·677	1·0748	185·339	1·0768	190·001	1·0788	194·631	1·0808	199·261
1·0729	180·910	1·0749	185·572	1·0769	190·233	1·0789	194·863	1·0809	199·492
1·0730	181·144	1·0750	185·806	1·0770	190·464	1·0790	195·094	1·0810	199·724
1·0731	181·377	1·0751	186·039	1·0771	190·696	1·0791	195·326	1·0811	199·955
1·0732	181·610	1·0752	186·272	1·0772	190·927	1·0792	195·557	1·0812	200·186
1·0733	181·843	1·0753	186·505	1·0773	191·159	1·0793	195·789	1·0813	200·416
1·0734	182·076	1·0754	186·738	1·0774	191·390	1·0794	196·020	1·0814	200·645
1·0735	182·309	1·0755	186·971	1·0775	191·622	1·0795	196·251	1·0815	200·875
1·0736	182·542	1·0756	187·204	1·0776	191·853	1·0796	196·483	1·0816	201·105
1·0737	182·775	1·0757	187·437	1·0777	192·085	1·0797	196·714	1·0817	201·335
1·0738	183·008	1·0758	187·670	1·0778	192·316	1·0798	196·946	1·0818	201·565
1·0739	183·241	1·0759	187·903	1·0779	192·548	1·0799	197·177	1·0819	201·795
1·0740	183·475	1·0760	188·137	1·0780	192·779	1·0800	197·409	1·0820	202·025

4. **Bestimmung der Asche.** 100 ccm Bier werden in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand bei niedriger Temperatur verkohlt. Die auf einem Pistill fein zerdrückte Asche wird durch dreimaliges Ausziehen mit heissem Wasser von den löslichen Salzen befreit und nach dem Trocknen weiss gebrannt. Hierzu wird die wässrige Lösung der Salze gesetzt und nach dem Eindampfen derselben der Rückstand nochmals schwach gegläht. Der Aschengehalt liegt bei guten Bieren zwischen 0,2—0,3 Proc.; ein höherer Aschengehalt spricht für einen Zusatz von Alkalicarbonaten, der sich ausserdem auch dadurch zu erkennen giebt, dass die Asche auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure stark braust, während die Asche unverfälschten Bieres nur Spuren von Kohlensäure enthält.

5. **Bestimmung der Proteinstoffe.** 50 ccm Bier werden in einem Kolben bis zur Extractdicke eingedampft und nach Kjeldahl's Methode mit conc. Schwefelsäure erhitzt. Der hierauf gefundene Stickstoff giebt, mit 6,25 multiplicirt, die Menge der im Bier enthaltenen Proteinstoffe an, die sich im Mittel auf 0,8—1,0 Proc. des Extracts beläuft. Ein geringerer Gehalt als 0,65 Proc. lässt auf Verwendung von Malzsurogaten schliessen.

6. **Bestimmung der Kohlensäure.** 100 ccm Bier werden in einem Glaskolben, der mit einer ammoniakalische Chlorbariumlösung enthaltenen Vorlage luftdicht verbunden ist, längere Zeit bis zum beginnenden

Kochen erhitzt, der sich in der Vorlage abscheidende kohlensaure Baryt schnell abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Durch Multiplikation mit 0,2233 erhält man die in 100 ccm enthalten gewesene Kohlensäure, deren Gehalt im Mittel 0,20—0,25 Proc. beträgt.

7. Bestimmung der freien Säure. Ausser der Kohlensäure kommen im normalen Bier noch Milchsäure, höchst geringe Mengen von Essigsäure und Spuren von Bernsteinsäure vor.

Zur Bestimmung derselben werden 100 ccm durch Schütteln oder Erwärmen bis auf 40—50° von Kohlensäure befreites Bier mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, 10 ccm titrirte Schwefelsäure und einige Tropfen Corallinlösung hinzugefügt und hierauf mit Barytwasser titrirte. Zieht man von der verwendeten Menge Barytwasser die zur Neutralisation der 10 ccm Schwefelsäure nothwendige ab, so ergibt sich aus dem Mehrverbrauch die im Bier enthaltene freie Säure, die für gewöhnlich als Milchsäure berechnet wird. 1 Th. SO_3 entspricht 2,25 Th. Milchsäure. Normale Biere enthalten im Durchschnitt nicht über 0,27 g Milchsäure pro 100 g Bier; beträgt der Gehalt hiervon weniger als 0,11 Proc., so ist das Bier der Neutralisation dringend verdächtig, die sich auch aus der Quantität und Zusammensetzung der Asche ergeben würde. Soll Essigsäure, die in normalen Bieren nur in sehr geringen Quantitäten (höchstens 0,06 Proc.) vorkommt, z. B. in sauer gewordenem Biere bestimmt werden, so geschieht dies nach der von Landmann angegebenen Methode durch Destillation mit Wasserdämpfen (Z. anal. Ch. 22, 516). Das Destillat wird mit Barytwasser titrirte und das Ergebniss auf Essigsäure berechnet. 1 Th. Schwefelsäure (SO_3) entspricht 1,5 Th. Essigsäure ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$).

8. Bestimmung des Zuckers und Dextrins. 25 ccm durch Erwärmen von Kohlensäure befreites Bier werden nach dem Erkalten in einem Becherglase mit 50 ccm Fehling'scher Lösung vermischt, zum Sieden erhitzt und 4 Minuten darin erhalten. Das abgeschiedene Kupferoxydul wird auf einem Soxhlet'schen Asbestfilter gesammelt, mit siedendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und im Wasserstoffstrome durch Glühen reducirt. 1 Th. wasserfreie Maltose entspricht 1,13 Th. Kupfer. Der Gehalt des Bieres an Zucker schwankt bei leichten Bieren zwischen 0,4—0,8 Proc., bei starken geht er bis auf 1,8 Proc. hinauf.

Da eine directe Methode zur Bestimmung des Dextrins bis jetzt nicht existirt, so wird dasselbe durch Kochen mit verdünnten Säuren in Traubenzucker übergeführt.

50 ccm Bier werden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen mit 20 ccm Salzsäure und 130 ccm Wasser vermischt und 3 Stunden auf kochendem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen und Neutralisiren mit Natronlauge füllt man zu 250 ccm auf und bestimmt in 25 ccm

den Gesamtzuckergehalt in der oben beschriebenen Weise. Aus nachstehender, von Allihn angegebener Tabelle berechnet man den Gehalt an Traubenzucker und zieht davon die aus der Maltose entstandene Dextrose ab (19 Gewichtstheile Maltose liefern durch Wasseraufnahme 20 Gewichtstheile Dextrose). Der Rest entspricht dem in Dextrose verwandelten Dextrin, aus dem man durch Multiplikation mit 0,9 den Dextringehalt ermittelt, da 9 Th. Dextrin 10 Th. Traubenzucker entsprechen.

Dextrinreiche dunkle Biere sollen bei länger andauerndem Genusse der Gesundheit nicht zuträglich sein, sondern eine ungünstige Wirkung auf die Magenschleimhaut ausüben und die Absonderung des Magensaftes verhindern. (Ind. Bl. 1884, 105.)

Tabelle zur Ermittlung des Traubenzuckers aus den gewichtsanalytisch bestimmten Kupfermengen.

Kupfer	Traubenzucker												
mg	mg												
10	6.1	44	22.9	78	39.8	112	57.0	146	74.4	180	92.1	214	110.0
11	6.6	45	23.4	79	40.3	113	57.5	147	74.9	181	92.6	215	110.6
12	7.1	46	23.9	80	40.8	114	58.0	148	75.5	182	93.1	216	111.1
13	7.6	47	24.4	81	41.3	115	58.6	149	76.0	183	93.7	217	111.6
14	8.1	48	24.9	82	41.8	116	59.1	150	76.5	184	94.2	218	112.1
15	8.6	49	25.4	83	42.3	117	59.6	151	77.0	185	94.7	219	112.7
16	9.0	50	25.9	84	42.8	118	60.1	152	77.5	186	95.2	220	113.2
17	9.5	51	26.4	85	43.4	119	60.6	153	78.1	187	95.7	221	113.7
18	10.0	52	26.9	86	43.9	120	61.1	154	78.6	188	96.3	222	114.3
19	10.5	53	27.4	87	44.4	121	61.6	155	79.1	189	96.8	223	114.8
20	11.0	54	27.9	88	44.9	122	62.1	156	79.6	190	97.3	224	115.3
21	11.5	55	28.4	89	45.4	123	62.6	157	80.1	191	97.8	225	115.9
22	12.0	56	28.8	90	45.9	124	63.1	158	80.7	192	98.4	226	116.4
23	12.5	57	29.3	91	46.4	125	63.7	159	81.2	193	98.9	227	116.9
24	13.0	58	29.8	92	46.9	126	64.2	160	81.7	194	99.4	228	117.4
25	13.5	59	30.3	93	47.4	127	64.7	161	82.2	195	100.0	229	118.0
26	14.0	60	30.8	94	47.9	128	65.2	162	82.7	196	100.5	230	118.5
27	14.5	61	31.3	95	48.4	129	65.7	163	83.3	197	101.0	231	119.0
28	15.0	62	31.8	96	48.9	130	66.2	164	83.8	198	101.5	232	119.6
29	15.5	63	32.2	97	49.4	131	66.7	165	84.3	199	102.0	233	120.1
30	16.0	64	32.8	98	49.9	132	67.2	166	84.8	200	102.6	234	120.7
31	16.5	65	33.3	99	50.4	133	67.7	167	85.3	201	103.1	235	121.2
32	17.0	66	33.8	100	50.9	134	68.2	168	85.9	202	103.7	236	121.7
33	17.5	67	34.3	101	51.4	135	68.8	169	86.4	203	104.2	237	122.3
34	18.0	68	34.8	102	51.9	136	69.3	170	86.9	204	104.7	238	122.8
35	18.5	69	35.3	103	52.4	137	69.8	171	87.4	205	105.3	239	123.4
36	18.9	70	35.8	104	52.9	138	70.3	172	87.9	206	105.8	240	123.9
37	19.4	71	36.3	105	53.5	139	70.8	173	88.5	207	106.3	241	124.4
38	19.9	72	36.8	106	54.0	140	71.3	174	89.0	208	106.8	242	125.0
39	20.4	73	37.3	107	54.5	141	71.8	175	89.5	209	107.4	243	125.5
40	20.9	74	37.8	108	55.0	142	72.3	176	90.0	210	107.9	244	126.0
41	21.4	75	38.3	109	55.5	143	72.9	177	90.5	211	108.4	245	126.6
42	21.9	76	38.8	110	56.0	144	73.4	178	91.1	212	109.0	246	127.1
43	22.4	77	39.3	111	56.5	145	73.9	179	91.6	213	109.5	247	127.6

Kupfer	Trauben-														
mg	zucker														
248	128.1	279	145.0	310	162.0	341	179.3	372	196.8	403	214.6	434	232.8		
249	128.7	280	145.5	311	162.6	342	179.8	373	197.4	404	215.2	435	233.4		
250	129.2	281	146.1	312	163.1	343	180.4	374	198.0	405	215.8	436	233.9		
251	129.7	282	146.6	313	163.7	344	180.9	375	198.6	406	216.4	437	234.5		
252	130.3	283	147.2	314	164.2	345	181.5	376	199.1	407	217.0	438	235.1		
253	130.8	284	147.7	315	164.8	346	182.1	377	199.7	408	217.5	439	235.7		
254	131.4	285	148.3	316	165.3	347	182.6	378	200.3	409	218.1	440	236.3		
255	131.9	286	148.8	317	165.9	348	183.2	379	200.8	410	218.7	441	236.9		
256	132.4	287	149.4	318	166.4	349	183.7	380	201.4	411	219.3	442	237.5		
257	133.0	288	149.9	319	167.0	350	184.3	381	202.0	412	219.9	443	238.1		
258	133.5	289	150.5	320	167.5	351	184.9	382	202.5	413	220.4	444	238.7		
259	134.1	290	151.0	321	168.1	352	185.4	383	203.1	414	221.0	445	239.3		
260	134.6	291	151.6	322	168.6	353	186.0	384	203.7	415	221.6	446	239.8		
261	135.1	292	152.1	323	169.2	354	186.6	385	204.3	416	222.2	447	240.4		
262	135.7	293	152.7	324	169.7	355	187.2	386	204.8	417	222.8	448	241.0		
263	136.2	294	153.2	325	170.3	356	187.7	387	205.4	418	223.3	449	241.6		
264	136.8	295	153.8	326	170.9	357	188.3	388	206.0	419	223.9	450	242.2		
265	137.3	296	154.3	327	171.4	358	188.9	389	206.5	420	224.5	451	242.8		
266	137.8	297	154.9	328	172.0	359	189.4	390	207.1	421	225.1	452	243.4		
267	138.4	298	155.4	329	172.5	360	190.0	391	207.7	422	225.7	453	244.0		
268	138.9	299	156.0	330	173.1	361	190.6	392	208.3	423	226.3	454	244.6		
269	139.5	300	156.5	331	173.7	362	191.1	393	208.8	424	226.9	455	245.2		
270	140.0	301	157.1	332	174.2	363	191.7	394	209.4	425	227.5	456	245.7		
271	140.6	302	157.6	333	174.8	364	192.3	395	210.0	426	228.0	457	246.3		
272	141.1	303	158.2	334	175.3	365	192.9	396	210.6	427	228.6	458	246.9		
273	141.7	304	158.7	335	175.9	366	193.4	397	211.2	428	229.2	459	247.5		
274	142.2	305	159.3	336	176.5	367	194.0	398	211.7	429	229.8	460	248.1		
275	142.8	306	159.8	337	177.0	368	194.6	399	212.3	430	230.4	461	248.7		
276	143.3	307	160.4	338	177.6	369	195.1	400	212.9	431	231.0	462	249.3		
277	143.9	308	160.9	339	178.1	370	195.7	401	213.5	432	231.6	463	249.9		
278	144.4	309	161.5	340	178.7	371	196.3	402	214.1	433	232.2				

9. Bestimmung der Phosphorsäure, der Schwefelsäure und des Chlor. Die Bestimmung der Phosphorsäure gewährt einen sicheren Anhaltspunkt, ob zur Bereitung des Bieres nur Gerstenmalz oder auch andere Materialien, wie Kartoffelzucker, Glycerin etc., die keine Phosphorsäure enthalten, genommen worden sind. Es sollte daher bei geringeren Bieren der Gehalt an Phosphorsäure bei 0,2 Proc. Asche mindestens 0,06 Proc. betragen, bei gehaltreicheren dagegen 0,07—0,1 Proc.

Die Bestimmung der Phosphorsäure geschieht wie folgt:

100 ccm Bier werden in einer geräumigen Platinschale mit Barytwasser bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt, eingedampft und bis zum Weisswerden der Asche geglüht. Die so erhaltene Asche wird in Salpetersäure gelöst und in dieser Lösung die Phosphorsäure durch Fällen mit molybdänsaurem Ammoniak bestimmt, wobei man besonders darauf zu achten hat, dass der gelbe Niederschlag möglichst vollständig auf das

Filter gebracht wird. Handelt es sich darum, den Phosphorsäuregehalt eines Bieres möglichst schnell, wenn auch nur annähernd zu bestimmen, so bedient man sich der Titirmethode mit essigsäurem Uran (1 ccm = 0,005 Phosphorsäure P_2O_5). 100 ccm Bier werden mit 10 ccm essigsäurem Natron versetzt und hierzu allmählich so viel essigsäures Uran hinzugefügt, bis eine herausgenommene Probe der Mischung mit einem Tropfen einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz eben einen röthlich braunen Ring erzeugt. Bei einer 2. Probe lässt man gleich die ganze vorhin angewandte Menge Uranlösung zufließen, kocht auf, prüft mit Blutlaugensalz und lässt, falls noch keine Reaction sichtbar, so lange Uranlösung (0,1 ccm) hinzuströmen, bis die erste, schwach bräunliche Färbung eintritt. Aus der Zahl der verbrauchten ccm wird der Phosphorsäuregehalt berechnet.

Soll auch der Gehalt an Schwefelsäure ermittelt werden, so löst man die mit Aetzbaryt erhaltene Asche in Salzsäure und bestimmt in dieser zum Sieden erhitzten Lösung die vorhandene Schwefelsäure durch Fällen mit heissem Chlorbarium nach der bekannten Methode.

Das Chlor wird in der unter Zusatz von Soda bereiteten Asche in gewöhnlicher Weise bestimmt.

10. Bestimmung des Glycerins. Die quantitative Bestimmung des Glycerins, das häufig als Verbesserungsmittel sauer und schal schmeckenden Bieren zugesetzt wird, führt man zweckmässig nach der von Clausnitzer angegebenen Methode aus (Z. anal. Ch. 20, 58).

50 ccm Bier werden auf dem Wasserbade in einer mit Glasstab tarirten Schale erwärmt, nach dem Entweichen der Kohlensäure mit 3 g gelöschtem Kalk versetzt, zum Syrup eingedampft und nach Zugabe von 10 g gepulvertem Marmor unter häufigem Umrühren vollständig getrocknet. Der Inhalt der Schale wird zu Pulver zerrieben und ein abgewogener Theil ($\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$) in einem Extractionsapparate mit 20 ccm 90 proc. Alkohol 4 bis 6 Stunden extrahirt. Der alkoholische Auszug wird nach dem Erkalten mit 25 ccm Aether versetzt, der entstandene Niederschlag nach einstündigem Stehen durch ein kleines Filter in ein gewogenes Kölbchen abfiltrirt und Niederschlag und Filter mit Aether-Alkohol (3 : 2) ausgewaschen. Das fast farblose Filtrat wird auf dem Wasserbade im schief liegenden Kölbchen durch schwaches Erwärmen von Alkohol und Aether befreit und der Rückstand in leicht bedecktem Kölbchen bei 100—110° so lange getrocknet, bis die Gewichtsabnahme nach 2 stündigem Trocknen noch höchstens 2 mg beträgt. Unter Umständen kann noch eine Aschenbestimmung des so erhaltenen Glycerins nothwendig werden. Zu diesem Zweck behandelt man dasselbe mit wenig Wasser, spült die Lösung in ein gewogenes Platinschälchen, verdampft zur Trockne, verascht, wägt den Rückstand und zieht die Menge desselben von dem zuerst erhaltenen unreinen Glycerin ab. Da das Bier von Natur 0,07—0,25 Proc. Glycerin enthält,

so dürfte ein höherer Gehalt als 0,40 Proc. als Verfälschung zu betrachten sein.

Dieser bis jetzt gebräuchlichsten Methode wird von Törring (Z. angew. Ch. 1889, 364) der Vorwurf gemacht, in Folge Verdampfung zu niedrige Resultate zu geben. Derselbe beschreibt (l. c.) ein neues Verfahren, das bessere Resultate liefern soll, da Verluste ausgeschlossen seien. Das Wesentliche des Verfahrens ist: Extraction des mit Gyps eingedampften Bieres mit Alkohol, Entfernung desselben durch Verdampfen und Destillation der wässrigen Glycerinlösung im Vacuum bei 190—210°. Endlich Abscheidung des Glycerins als Benzoësäureäther nach Diez (Z. f. physiol. Ch. 11, 972) mittelst Benzoylchlorid und Natronlauge, der schliesslich gewogen wird. 0,385 Benzöat entsprechen 0,1 Glycerin.

Das Verhältniss des Alkohols zum Glycerin ist im normalen Bier nach Borgmann (Z. anal. Ch. 22, 534) ein nahezu constantes. Es verhält sich im Mittel wie 100 : 4,803 (Max. 100 : 5,497, Min. 100 : 4,140).

11. Ermittlung des ursprünglichen Extractgehaltes der Würze und des wirklichen Vergährungsgrades. Der Extractgehalt der Stammwürze wird aus dem Extract- und Alkoholgehalt des Bieres nach nachstehender Formel

$$e = \frac{100 (E + 2,0665 A)}{100 + 1,0665 A}$$

(E Extract des Bieres, A Alkohol, e Extractgehalt der Stammwürze) berechnet.

Der Extractgehalt der Stammwürze beträgt bei leichten Bieren 10 bis 13 Proc., bei schwereren 13—18 Proc.

Den Vergährungsgrad des Bieres, d. h. das Verhältniss der wirklichen Attenuation zum Extractgehalt der Würze wird nach der Formel:

$$V = 100 \left(1 - \frac{E}{e} \right)$$

berechnet, wobei 100 den Vergährungsgrad für den Fall bezeichnet, dass der Extract vollkommen vergohren wäre. E bezeichnet den Extractgehalt des Bieres, e den der Stammwürze. Der wirkliche Vergährungsgrad eines Bieres soll mindestens 48 Proc. des ursprünglichen Extractgehaltes betragen.

12. Bestimmung der schwefligsauren Salze. 200 ccm Bier werden nach Zusatz von etwas Phosphorsäure abdestillirt und das Destillat in vorgelegter Jodlösung (5 g J und 7,5 KJ auf 1000 ccm H₂O) aufgefangen. Ist etwa die Hälfte überdestillirt, so wird das von Jod noch gefärbte Destillat mit Salzsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt und heisse Chlorbariumlösung hinzugesetzt. Liefert ein Bier mehr als 10 mg BaSO₄ pro 200 ccm, so ist der Zusatz von Sulfiten unzweifelhaft. Sind dieselben nicht im Biere vorhanden, so entsteht durch Chlorbarium kein Niederschlag, sondern höchstens eine schwache Trübung.

13. Nachweis von Salicylsäure. 100 ccm Bier werden mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) angesäuert und mit dem annähernd gleichen Volumen eines Gemisches Aether und Petroläther in einem geräumigen Scheidetrichter unter Vermeidung zu starken Schüttelns ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht wird von der wässrigen getrennt, filtrirt und der Aether bis auf einige ccm abdestillirt.

In den noch heissen Kolben bringt man 3—4 ccm Wasser, schwenkt um, fügt unter Umschütteln einige Tropfen stark verdünnte Eisenchloridlösung hinzu und filtrirt durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter. Bei Abwesenheit von Salicylsäure ist das Filtratwasser hell mit einem Stich in's Gelbliche, bei Anwesenheit derselben nimmt das Filtrat die bekannte violette Färbung an (Z. anal. Ch. 25, 591).

14. Nachweis von Saccharin. Zum Nachweis desselben im Bier wird nach Allen (Anal. 1888 S. 105) die Probe auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingedampft, falls noch keine saure Reaction vorhanden sein sollte, mit etwas Phosphorsäure versetzt und darauf durch Schütteln mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen einen mehr oder weniger bitter schmeckenden Rückstand, der mit Alkali unter Zusatz von etwas Nitrat geglüht wird. Enthält die Probe Saccharin, so findet sich in der wässrigen Lösung der Schmelze Alkalisulfat, welches in bekannter Weise mit Chlorbarium bestimmt werden kann. Das Gewicht des Bariumsulfates mit 0,785 multiplicirt, ergiebt das Gewicht des vorhanden gewesenen Saccharins. Fällt man das Bier zunächst mit Bleilösung, filtrirt den entstehenden Niederschlag und behandelt das Filtrat in der angegebenen Weise — ohne den Ueberschuss der Bleilösung zu entfernen — so erhält man nach dem Entfernen des Aethers einen viel weniger verunreinigten Rückstand.

Ausser Saccharin sollen im Bier keine schwefelhaltigen organischen Stoffe vorkommen, welche in Aether löslich sind.

15. Nachweis fremder Bitterstoffe. Zum schnellen Nachweis, ob ein Bier Hopfen oder fremden Bitterstoff enthält, kann man sich nach Dietsch folgenden Verfahrens bedienen: Fügt man zu Bier so lange Bleiessig hinzu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, so hat die über demselben stehende klare Flüssigkeit keinen bitteren Geschmack mehr, wenn nur Hopfen darin war, während bei allen sonstigen Bitterstoffen die Flüssigkeit bitter bleibt. Bleiessig fällt das Hopfenbitter, die anderen Bitterstoffe nicht.

Kocht man ferner Bier auf $\frac{1}{3}$ seines Volumens ein und versetzt es noch heiss mit etwas Kochsalz, so entwickelt sich der Geruch des Hopfens und etwa vorhandener bitterer Pflanzenstoffe sehr deutlich.

Obgleich das Vorkommen fremder giftiger Bitterstoffe im Biere mehr der Phantasie ängstlicher Gemüther als der Wirklichkeit angehört und

meines Wissens in Deutschland noch kein Fall vorgekommen ist, in dem es gelungen wäre, mit Sicherheit fremde Pflanzenstoffe nachzuweisen, so will ich doch der Vollständigkeit halber die Bitterstoffe, die als Surrogate des Hopfens dienen sollen, hier anführen. Als solche werden angesehen: Wermuthkraut (Absynthin), Biberklee (Menyanthin), Enzianwurzel (Gentiopikrin), Quassiaholz (Quassiin), Aloë (Aloin), Herbstzeitlose (Colchicin), Kockelskörner (Picrotoxin), Krähenaugen (Strychnin, Brucin), Coloquinten (Colocynthin), Pikrinsäure. Der Nachweis derselben wird nach der von Dragendorf-Wittstein angegebenen Methode ausgeführt.

Um Pikrinsäure im Bier sicher nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen, hat sich nach Fleck folgendes Verfahren bewährt: Man verdampft 500 ccm des zu untersuchenden Bieres zur Syrupsconsistenz ein, versetzt mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohols, filtrirt den entstehenden Niederschlag ab, wäscht denselben thunlichst aus und verdampft das alkoholische Filtrat zur Trockne. Der Rückstand wird so lange mit Wasser ausgekocht, bis dasselbe nicht mehr gefärbt erscheint, das Wasser wird eingedampft und der Rückstand mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung enthält die Pikrinsäure fast rein. Um dieselbe quantitativ zu bestimmen, wird der Aether abdestillirt, der Rückstand mit wasserfreiem Chloroform oder Benzol behandelt und der Auszug in einer tarirten Schale verdunstet.

Zum schnellen Nachweis des Pikrotoxins kann man sich des Verfahrens von Palm (Pharm. Ztschr. Russl. 1887, 257) bedienen. 500 ccm Bier werden im Wasserbade zur Trockne verdampft, mit etwas Wasser aufgenommen, angesäuert, filtrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung wird der Rückstand in Wasser gelöst, über Thierkohle filtrirt, mit Bleiessig ausgefällt und dann das Filtrat anhaltend mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem, kali- und ammoniakfreiem Bleihydroxyd geschüttelt. Dann wird filtrirt und der Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet. Ist Pikrotoxin zugegen, so tritt eine schön safrangelbe Farbenreaction ein, die durch Alkalien verschwindet, durch starke Säuren aber wieder hervorgerufen wird.

Weinanalyse.

Von

Dr. Max Barth,

Director der Kais. landwirthschaftlichen Versuchsstation für Elsass-Lothringen in Rufach.

Durch die chemische Untersuchung eines Weines soll in den meisten Fällen festgestellt werden, ob derselbe die normale Zusammensetzung eines nur durch Vergährung von Traubenmost entstandenen Naturweins besitzt oder nicht.

Diese Untersuchung wird sich daher zu erstrecken haben:

1. auf diejenigen Bestandtheile, welche, schon im Most vorhanden, nach der Gährung im Wein verblieben sind;
2. auf solche Bestandtheile, welche durch die Gährung unmittelbar oder mittelbar aus dem Zucker des Mostes entstanden sind;
3. auf Substanzen, welche durch fremde Zusätze in den Wein gelangen;
4. auf Zersetzungsproducte, welche aus normalen oder fremdartigen Weinbestandtheilen durch Krankheit oder fehlerhafte Behandlung des Weines entstehen.

Da als Zusätze seltener Substanzen verwendet werden, welche dem reinen Weine ganz fremd sind, häufiger dagegen solche, welche in grösserer oder geringerer Menge bereits in Naturweinen sich vorfinden, so kann man nur durch quantitative Bestimmung der letzteren Anhaltspunkte für die Beurtheilung des Weines gewinnen.

Zu den unter 1. genannten Weinbestandtheilen gehören Zucker, ein Theil der nicht flüchtigen (fixen) Säuren, Weinstein, Pectinkörper, Gerbstoff, Farbstoff, Mineral-(Aschen-)bestandtheile.

Unter 2. angeführte Weinbestandtheile sind:

Weingeist, Glycerin, ein anderer Theil der fixen Säuren (Bernsteinsäure), flüchtige Säuren.

Als Zusätze kommen unter Anderem neben Wasser, welches eine quantitative Verminderung der normalen Weinbestandtheile bewirkt, zur Verwendung: Rohrzucker, Stärkezucker, zuckerreiche Stoffe (Honig), Weingeist (direct oder in Form gespriteter Weine), Glycerin, Weinstein, Weinsteinsäure, Citronensäure und andere Pflanzen-

säuren oder Stoffe, welche solche Pflanzensäuren enthalten (Tamarinden, Feigen, Datteln, Johannisbrot, Dörrobst), Gummi, Gerbsäure und gerbstoffhaltige Materialien (z. B. Kino, Katechu), Obstwein, verschiedene Salze, fremde Farbstoffe, Aetherarten und Aromata u. s. w., endlich Salicylsäure, deren man sich zur Erhöhung der Haltbarkeit des Weines an Stelle der schwefligen Säure (des Einbrennens der Fässer mit Schwefelschnitten) bedient.

Bei den meisten Weinuntersuchungen bestimmt man ferner das specifische Gewicht, welches einerseits als ein wesentliches Characteristicum des Weines betrachtet wird, andererseits als Anhaltspunkt für die Erkennung der etwaigen Identität zweier vorliegenden Weine dient; die Bestimmung des specifischen Gewichts ist schliesslich auch eine Hülfsmanipulation für eine Art der Bestimmung des Weingeistgehalts. — Die nicht flüchtigen Bestandtheile (und zu ihnen im weiteren Sinne rechnet man auch das Glycerin und die Bernsteinsäure) werden endlich in jedem Weine summarisch bestimmt und deren gesammte Gewichtsmenge unter der Bezeichnung „Extract“ zusammengefasst.

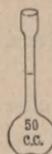
Analytische Methoden.

* Die mit einem * eingeleiteten Methoden entsprechen genau den Beschlüssen der im Jahre 1884 im Reichsgesundheitsamte zusammengetretenen Commission zur Berathung einheitlicher Methoden für die Analyse des Weines. Neben diesen Methoden sind zuweilen andere kurz beschrieben, welche unter gewissen beschränkten Verhältnissen ebenfalls gute Dienste leisten. Bei Untersuchungen für Behörden und zum Zwecke der Abgabe sachverständiger Gutachten im Interesse des Weinhandels sind stets nur die mit * bezeichneten Methoden anzuwenden.

1. Specifisches Gewicht.

* Das specifische Gewicht des Weines bestimmt man, nachdem man denselben auf eine Temperatur von 15° C. gebracht hat, mit Hülfe eines Pyknometers oder einer geprüften Westphal'schen Wage. Als Pyknometer kann man Messkölbchen von 50 ccm Gehalt mit engem Halse und becherförmiger Erweiterung der oberen Oeffnung benutzen. Diese Erweiterung dient zum Aufsetzen eines Stopfens während des Einstellens in ein Gefäss mit Wasser zum Zweck der Normirung der Temperatur auf 15° C. (Fig. 32). Ist der Wein bei 15° C. genau auf die Marke eingestellt und alle über dem Niveau im Halse und Becher haftende Flüssigkeit sorgfältig entfernt, dann kann die Wägung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur erfolgen.

Fig. 32.



Es ist das specifische Gewicht $S = \frac{G - P}{n}$, wo G das Gewicht des Pyknometers mit Wein, P das Gewicht des leeren, trockenen Pyknometers, n der Inhalt desselben in Cubikcentimetern ist.

Die Westphal'sche Wage und ihre Handhabung muss hier als bekannt vorausgesetzt werden.

H. Mollenkopf in Stuttgart hat für die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Weine gläserne Aräometer construirt, von denen das eine für Flüssigkeiten von 0,9880 bis 1,0000, das andere für solche von 1,0000 bis 1,0120 specifischem Gewicht benutzbar ist. Diese Aräometer ermöglichen eine auf 4 Decimalen genaue Ablesung des specifischen Gewichtes, und wenn sie durch Vergleiche mit pyknometrischen Bestimmungen controlirt sind, so geben sie brauchbare Resultate und vereinfachen die Bestimmung ganz ausserordentlich.

Der vom Mechaniker Rumann in Göttingen construirten Vorrichtung, welche, auf demselben Princip wie die Westphal'sche Wage beruhend, sich an jeder feinen chemischen Wage anbringen lässt, sei hier nur Erwähnung gethan.

2. Weingeist.

* a) Bestimmung durch Destillation: 50 ccm Wein werden über dem Drahtnetz und freiem Feuer der Destillation unterworfen und das gekühlte Destillat in einem als Pyknometer dienenden 50 ccm-Kölbchen (wie Fig. 32) aufgefangen; wenn 35—40 ccm Destillat übergegangen sind, wird das letztere bei 15° unter quirlendem Umschwenken auf 50 ccm gebracht und das specifische Gewicht des Destillats bestimmt, woraus sich der Weingeistgehalt des Weines mit Hülfe der folgenden Tabelle¹⁾ ergibt.

Die Weingeistmengen werden gewöhnlich nach den Zahlen für Gewichtsprocente in der Weise angegeben, dass gesagt wird: in 100 ccm Wein bei 15° C. sind n Gramm Weingeist enthalten.

Um mehrere Weingeistbestimmungen durch Destillation gleichzeitig neben einander vornehmen zu können, leistet der nachstehende, von Dr. B. Landmann²⁾ construirte Apparat treffliche Dienste. Fig. 33 veranschaulicht das Profil des ganzen Apparates, Fig. 34 die Perspective des metallenen Gestelles und Kühlgefässes.

Der Apparat besteht aus einem gemeinschaftlichen Kühlgefäss A von Blech, 54 cm lang, 30 cm hoch und 5 cm tief, mit den Oeffnungen a für das Durchführen der Kühlrohre, g und h für das Ein- und Ableiten des Kühlwassers. Das Kühlgefäss steht auf den 23—24 cm langen, eisernen

¹⁾ Nach Otto Hehner's Alkoholtafeln, Wiesbaden bei C. W. Kreidel 1880.

²⁾ Z. anal. Ch. **22**, 394.

Spec. Gewicht bei 15·5°	Weingeist										
	Gewicht o/o	Volum. o/o									
1·0000	0·00	0·00									
0·9999	0·05	0·07	0·9959	2·33	2·93	0·9919	4·69	5·86	0·9879	7·33	9·13
8	0·11	0·13	8	2·39	3·00	8	4·75	5·94	8	7·40	9·21
7	0·16	0·20	7	2·44	3·07	7	4·81	6·02	7	7·47	9·29
6	0·21	0·26	6	2·50	3·14	6	4·87	6·10	6	7·53	9·37
5	0·26	0·33	5	2·56	3·21	5	4·94	6·17	5	7·60	9·45
4	0·32	0·40	4	2·61	3·28	4	5·00	6·24	4	7·67	9·54
3	0·37	0·46	3	2·67	3·35	3	5·06	6·32	3	7·73	9·62
2	0·42	0·53	2	2·72	3·42	2	5·12	6·40	2	7·80	9·70
1	0·47	0·60	1	2·78	3·49	1	5·19	6·48	1	7·87	9·78
0	0·53	0·66	0	2·83	3·55	0	5·25	6·55	0	7·93	9·86
0·9989	0·58	0·73	0·9949	2·89	3·62	0·9909	5·31	6·63	0·9869	8·00	9·95
8	0·63	0·79	8	2·94	3·69	8	5·37	6·71	8	8·07	10·03
7	0·68	0·86	7	3·00	3·76	7	5·44	6·78	7	8·14	10·12
6	0·74	0·93	6	3·06	3·83	6	5·50	6·86	6	8·21	10·21
5	0·79	0·99	5	3·12	3·90	5	5·56	6·94	5	8·29	10·30
4	0·84	1·06	4	3·18	3·98	4	5·62	7·01	4	8·36	10·38
3	0·89	1·13	3	3·24	4·05	3	5·69	7·09	3	8·43	10·47
2	0·95	1·19	2	3·29	4·12	2	5·75	7·17	2	8·50	10·56
1	1·00	1·26	1	3·35	4·20	1	5·81	7·25	1	8·57	10·65
0	1·06	1·34	0	3·41	4·27	0	5·87	7·32	0	8·64	10·73
0·9979	1·12	1·42	0·9939	3·47	4·34	0·9899	5·94	7·40	0·9859	8·71	10·82
8	1·19	1·49	8	3·53	4·42	8	6·00	7·48	8	8·79	10·91
7	1·25	1·57	7	3·59	4·49	7	6·07	7·57	7	8·86	11·00
6	1·31	1·65	6	3·65	4·56	6	6·14	7·66	6	8·93	11·08
5	1·37	1·73	5	3·71	4·63	5	6·21	7·74	5	9·00	11·17
4	1·44	1·81	4	3·76	4·71	4	6·28	7·83	4	9·07	11·26
3	1·50	1·88	3	3·82	4·78	3	6·36	7·92	3	9·14	11·35
2	1·56	1·96	2	3·88	4·85	2	6·43	8·01	2	9·21	11·44
1	1·62	2·04	1	3·94	4·93	1	6·50	8·10	1	9·29	11·52
0	1·69	2·12	0	4·00	5·00	0	6·57	8·18	0	9·36	11·61
0·9969	1·75	2·20	0·9929	4·06	5·08	0·9889	6·64	8·27	0·9849	9·43	11·70
8	1·81	2·27	8	4·12	5·16	8	6·71	8·36	8	9·50	11·79
7	1·87	2·35	7	4·19	5·24	7	6·78	8·45	7	9·57	11·87
6	1·94	2·43	6	4·25	5·32	6	6·86	8·54	6	9·64	11·96
5	2·00	2·51	5	4·31	5·39	5	6·93	8·63	5	9·71	12·05
4	2·06	2·58	4	4·37	5·47	4	7·00	8·72	4	9·79	12·13
3	2·11	2·64	3	4·44	5·55	3	7·07	8·80	3	9·86	12·22
2	2·17	2·72	2	4·50	5·63	2	7·13	8·88	2	9·93	12·31
1	2·22	2·79	1	4·56	5·71	1	7·20	8·96	1	10·00	12·40
0	2·28	2·86	0	4·62	5·78	0	7·27	9·04	0	10·08	12·49

Spec. Gewicht bei 15·5°	Weingeist		Spec. Gewicht bei 15·5°	Weingeist		Spec. Gewicht bei 15·5°	Weingeist		Spec. Gewicht bei 15·5°	Weingeist	
	Gewicht ‰	Volum. ‰									
0·9839	10·15	12·58	0·9819	11·69	14·46	0·9799	13·23	16·33	0·9779	14·91	18·36
8	10·23	12·68	8	11·77	14·56	8	13·31	16·43	8	15·00	18·48
7	10·31	12·77	7	11·85	14·65	7	13·38	16·52	7	15·08	18·58
6	10·38	12·87	6	11·92	14·74	6	13·46	16·61	6	15·17	18·68
5	10·46	12·96	5	12·00	14·84	5	13·54	16·70	5	15·25	18·78
4	10·54	13·05	4	12·08	14·93	4	13·62	16·80	4	15·33	18·88
3	10·62	13·15	3	12·15	15·02	3	13·69	16·89	3	15·42	18·98
2	10·69	13·24	2	12·23	15·12	2	13·77	16·98	2	15·50	19·08
1	10·77	13·34	1	12·31	15·21	1	13·85	17·08	1	15·58	19·18
0	10·85	13·43	0	12·38	15·30	0	13·92	17·17	0	15·67	19·28
0·9829	10·92	13·52	0·9809	12·46	15·40	0·9789	14·00	17·26	0·9769	15·75	19·39
8	11·00	13·62	8	12·54	15·49	8	14·09	17·37	8	15·83	19·49
7	11·08	13·71	7	12·62	15·58	7	14·18	17·48	7	15·92	19·59
6	11·15	13·81	6	12·69	15·68	6	14·27	17·59	6	16·00	19·68
5	11·23	13·90	5	12·77	15·77	5	14·36	17·70	5	16·08	19·78
4	11·31	13·99	4	12·85	15·86	4	14·45	17·81	4	16·15	19·87
3	11·38	14·09	3	12·92	15·96	3	14·55	17·92	3	16·23	19·96
2	11·46	14·18	2	13·00	16·05	2	14·64	18·03	2	16·31	20·06
1	11·54	14·27	1	13·08	16·15	1	14·73	18·14	1	16·38	20·15
0	11·62	14·37	0	13·15	16·24	0	14·82	18·25	0	16·46	20·24

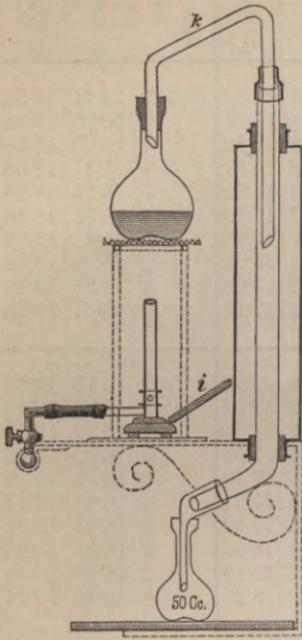
Spec. Gewicht bei 15·5°	Weingeist	
	Gew. ‰	Vol. ‰
0·9755	16·85	20·71
0·9750	17·25	21·19
0·9745	17·67	21·69
0·9740	18·08	22·18
0·9735	18·46	22·64
0·9730	18·85	23·10
0·9725	19·25	23·58
0·9720	19·67	24·08
0·9715	20·08	24·58
0·9710	20·50	25·07

Trägern *b*, an welchen am vorderen Ende das Gasleitungsrohr *f* mit sechs 5 cm langen Hähnen und einer Leuchtflamme angeschraubt ist. Die Träger sind fest verbunden durch die beiden parallelen Stangen *e* und durch das eiserne Gestell *d*, welches 4 cm vom Kühlgefäß angebracht ist, eine Höhe von 20 cm und eine Breite von 7 cm hat.

Zum Tragen der Auffanggefäße dient ein Brett, welches auf die Träger *c* 20 cm von *b* entfernt befestigt wird. Das Schutzbrettchen *i* dient

dazu, die strahlende Wärme der Flammen von den Ausflussmündungen abzuhalten.

Fig. 33.

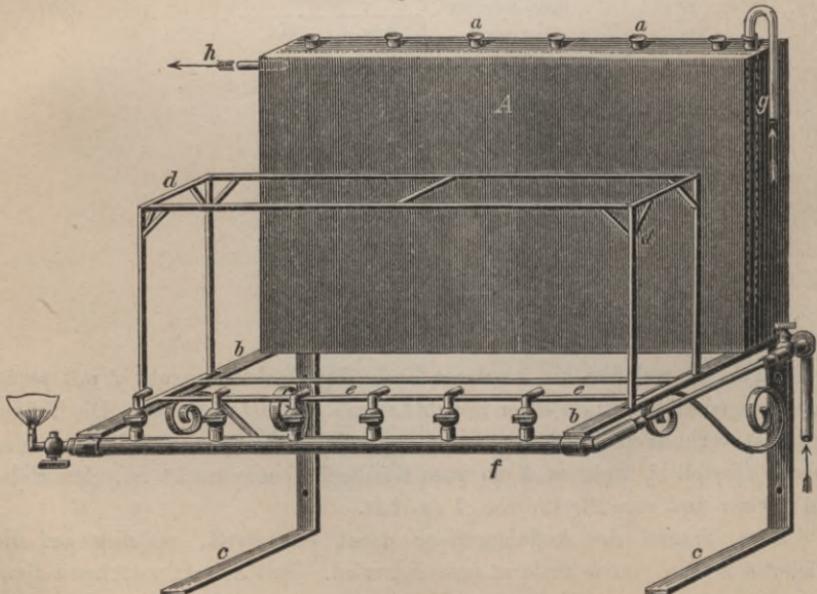


Die Vorlagen sind enghalsige Pyknometerkölbchen von 50 cem Inhalt wie Fig. 33.

Andere sehr einfach auszuführende Methoden von allerdings geringerer Genauigkeit sind folgende:

b) Bestimmung aus der Differenz der specifischen Gewichte des entgeisteten und des ursprünglichen Weines. Weingeistgehalt und Extractgehalt beeinflussen das specifische Gewicht des Weines in entgegengesetztem Sinne, der Weingeist erniedrigt, die Extractbestandtheile erhöhen dasselbe. Bestimmt man das specifische Gewicht des Weines, nachdem man den Weingeist aus demselben entfernt hat, und zieht hiervon das Gewicht des ursprünglichen Weines ab, so erhält man diejenige Zahl, um welche der Weingeistgehalt das specifische Gewicht des Weines erniedrigt; diese Zahl von 1 abgezogen, giebt das specifische Gewicht eines wässerigen Weingeistes von dem gleichen Alkoholgehalt, wie

Fig. 34.

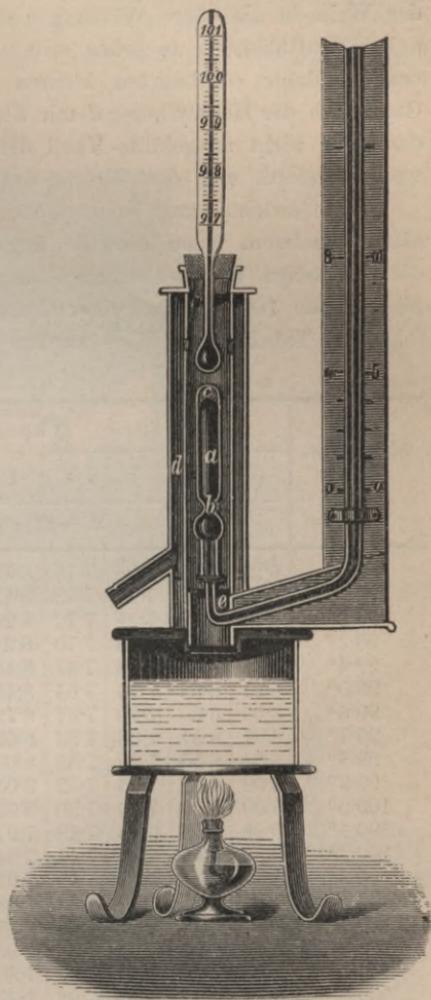


er in dem Wein vorhanden ist; der Alkoholgehalt selbst kann aus dieser Zahl mit Hülfe der Seite 330 enthaltenen Tabelle ermittelt werden.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des entgeisteten Weines dampft man, je nachdem man die Bestimmung mit dem Pyknometer oder der Westphal'schen Wage oder aräometrisch vornehmen will, 50—200 ccm Wein auf dem Wasserbade bis auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens ein, setzt, wenn der Eindampfdruckstand noch warm ist, annähernd die verdampfte Menge Flüssigkeit an Wasser zu, lässt erkalten, füllt bei 15° auf das ursprüngliche Volumen wieder auf und schüttelt gut um. Das specifische Gewicht des entgeisteten bestimmt man wie das des ursprünglichen Weines. Lässt man den concentrirten Wein vor dem Auffüllen erkalten, so scheidet sich in körnigen Krystallen Weinstein aus, der sich in kaltem Wasser nicht mehr oder nur sehr schwer wieder vollständig löst, wodurch natürlich die Bestimmung fehlerhaft wird.

c) Mit Hülfe des Vaporimeters. Eine sehr bequeme und für viele Fälle genügende, daher in der Weinpraxis häufig ausgeführte Bestimmung des Weingeistgehalts geschieht mit Hülfe des Geissler'schen Vaporimeters (Fig. 35); sie beruht auf dem Princip, dass die Spannung eines alkoholhaltigen Wasserdampfes desto grösser ist, je alkoholreicher derselbe ist. Der Wein muss vor der Verwendung von Kohlensäure befreit sein; dies wird am besten erreicht durch Schütteln mit pulverigem gelöschten Kalk, womit er bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt, dann filtrirt wird. Das Glasgefäss *a*, in dessen Hals das conische Ende der zweimal umgebenen Vaporimeterröhre leicht beweglich, aber dicht

Fig. 35.



eingeschliffen ist, wird bis zur Einschnürung *b* mit Quecksilber, dann einige Male bis zum Ueberlaufen mit dem alkalischen Wein gefüllt, mit dem Daumen verschlossen, umgeschwenkt, der Wein mit einer gebogenen Pipette abgesogen und so das Gefäß mit dem betreffenden Wein ausgespült; nach der letzten Füllung wird der Zapfen der Vaporimeterröhre in den Hals des Gefäßes fest eingesteckt und durch Umkehren des Apparats der Wein in die obere Wölbung *c* des Glasgefäßes gebracht; es darf bei *c* kein Luftbläschen zu sehen sein. Nun wird Gefäß und Rohr dem besonders dafür construirten kleinen Wasserbad aufgefugt und über das Glasgefäß der Hohlcyliner *d* mit dem Thermometer aufgesetzt, der durch das Rohr nicht ausgefüllte Theil der Ausschnittsöffnung bei *e* mit Baumwolle verstopft und das Wasser des Bades zum lebhaften Sieden erhitzt.

Die Gewichts- und Volumprocente werden am Ende der Quecksilbersäule abgelesen, wenn dieselbe längere Zeit ihre Höhe constant innehält; die erhaltenen Werthe bedürfen aber, wenn der Siedepunkt des Wassers nicht genau 100° beträgt, einer Correctur, welche für Volumprocente nach folgender Tabelle ausgeführt werden kann:

Abgelesen bei	Vaporimeter-Angabe										
	6	6·5	7	7·5	8	8·5	9	9·5	10	10·5	11
	Wirklicher Weingeistgehalt										
99 0	6·22	6·74	7·26	7·78	8·30	8·82	9·33	9·85	10·37	10·89	11·41
99·1 0	6·20	6·72	7·23	7·75	8·27	8·79	9·29	9·81	10·33	10·85	11·36
99·2 0	6·18	6·69	7·21	7·72	8·24	8·76	9·25	9·77	10·29	10·81	11·32
99·3 0	6·15	6·67	7·18	7·70	8·21	8·72	9·22	9·73	10·25	10·77	11·28
99·4 0	6·13	6·64	7·16	7·67	8·18	8·69	9·19	9·70	10·21	10·73	11·24
99·5 0	6·11	6·62	7·13	7·64	8·15	8·66	9·16	9·67	10·18	10·69	11·20
99·6 0	6·09	6·60	7·10	7·61	8·12	8·62	9·12	9·63	10·14	10·65	11·16
99·7 0	6·07	6·57	7·08	7·58	8·09	8·59	9·09	9·59	10·10	10·61	11·12
99·8 0	6·04	6·55	7·05	7·55	8·06	8·56	9·06	9·56	10·06	10·57	11·08
99·9 0	6·02	6·52	7·03	7·52	8·03	8·53	9·03	9·53	10·03	10·53	11·04
100·0 0	6·00	6·50	7·00	7·50	8·00	8·50	9·00	9·50	10·00	10·50	11·00
100·1 0	5·98	6·48	6·98	7·48	7·97	8·47	8·97	9·47	9·97	10·47	10·96
100·2 0	5·96	6·46	6·96	7·45	7·94	8·44	8·94	9·44	9·93	10·43	10·92
100·3 0	5·94	6·44	6·93	7·42	7·91	8·41	8·91	9·40	9·90	10·39	10·88
100·4 0	5·92	6·41	6·90	7·39	7·88	8·38	8·88	9·37	9·86	10·35	10·84
100·5 0	5·89	6·38	6·87	7·36	7·85	8·34	8·84	9·33	9·82	10·31	10·80
100·6 0	5·87	6·36	6·85	7·34	7·83	8·31	8·81	9·30	9·79	10·27	10·76
100·7 0	5·85	6·34	6·83	7·31	7·80	8·28	8·78	9·26	9·75	10·23	10·72
100·8 0	5·83	6·32	6·80	7·28	7·77	8·25	8·74	9·23	9·71	10·19	10·68
100·9 0	5·81	6·29	6·77	7·25	7·74	8·22	8·71	9·19	9·67	10·15	10·64
101 0	5·78	6·26	6·74	7·22	7·70	8·18	8·67	9·15	9·63	10·11	10·59

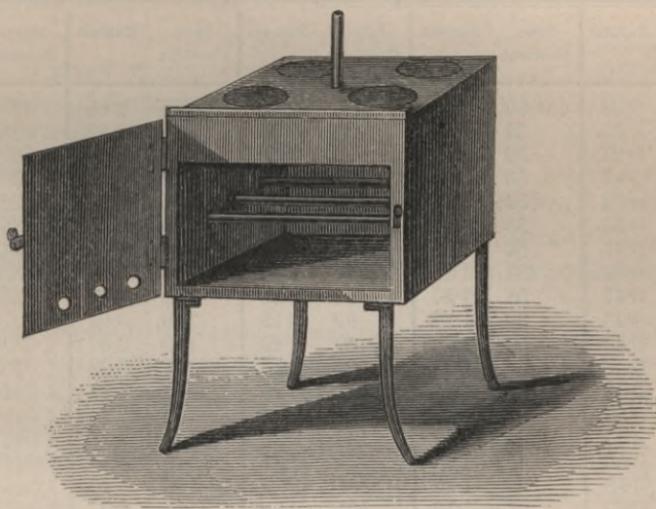
Für die in der Tabelle nicht aufgezeichneten Zwischenwerthe kann man die Correctionsgrößen leicht durch Interpoliren finden.

Für 12 Volumprocente Weingeist beträgt die Differenz zwischen dem abgelesenen und wirklichen Alkoholgehalt 0,04 bzw. 0,05 Proc. pro 0,1^o C., für 13 Volumprocente 0,05 Proc., für 14 Volumprocente 0,06 Proc.

3. Extract.

* a) Directe Gewichtsbestimmung des Extractes. 50 ccm Wein (bei zuckerreichen Weinen soviel, dass etwa 1 bis 1 $\frac{1}{2}$ g Extract

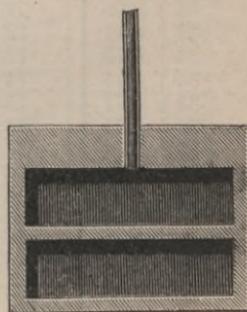
Fig. 36.



schliesslich zur Wägung gelangen) werden in einer flachen Platinschale (von 85 mm Durchmesser, 20 mm Höhe, 75 ccm Inhalt und ca. 20 g Gewicht) auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft, welche in etwa einer Stunde erreicht ist; der Rückstand wird 2 $\frac{1}{2}$ Stunden im Wassertrockenschrank erhitzt, unter dem Exsiccator erkalten gelassen und gewogen.

Spiessige Krystalle im Extract deuten auf das Vorhandensein von Mannit. Der Wassertrockenschrank ist ein kupferner Kasten mit doppelten Wandungen (Fig. 36 und 37). In dem zwischen den Wandungen vorhandenen Raume befindet sich Wasser, welches in lebhaftem Sieden erhalten wird; durch quergezogene, mit Hartloth gut eingelöthete Röhren, deren Hohlräume mit dem Zwischenraum zwischen den Wandungen communiciren, lassen

Fig. 37.



sich in dem Kasten zwei Etagen für die Aufnahme von Platinschalen herstellen. Die Zwischenräume für das Speisewasser müssen, wenn nicht eine Vorrichtung vorhanden ist, durch welche das Niveau des Wassers constant erhalten wird, so bemessen sein, dass das Wasser darin 4 Stunden lebhaft sieden kann, ohne aufgebraucht zu werden. Nach zweieinhalb-stündigem Trocknen bei der Siedetemperatur des Wassers wird der Extract, im Exsiccator erkaltet, gewogen.

Hager'sche Tabelle zur Berechnung des Extractgehalts aus dem specifischen Gewicht der entgeisteten Flüssigkeit bei 15°.

Spec. Gewicht	Extract %								
1'0010	0·23	1'0050	1·09	1'0090	1·98	1'0130	2·85	1'0274	6·00
11	0·25	51	1·11	91	2·00	131	2·87	1'0286	6·25
12	0·27	52	1·14	92	2·02	132	2·90	1'0298	6·50
13	0·30	53	1·16	93	2·04	133	2·92	1'0309	6·75
14	0·32	54	1·18	94	2·07	134	2·94	1'0321	7·00
15	0·34	55	1·20	95	2·09	135	2·96	1'0332	7·25
16	0·36	56	1·23	96	2·11	136	2·98	1'0343	7·50
17	0·39	57	1·25	97	2·14	137	3·00	1'0355	7·75
18	0·41	58	1·27	98	2·16	138	3·02	1'0367	8·00
19	0·43	59	1·29	99	2·18	139	3·04	1'0378	8·25
20	0·45	60	1·32	1'0100	2·20	140	3·07	1'0390	8·50
21	0·48	61	1·34	101	2·23	141	3·09	1'0402	8·75
22	0·50	62	1·36	102	2·25	142	3·11	1'0414	9·00
23	0·52	63	1·39	103	2·27	143	3·14	1'0426	9·25
24	0·54	64	1·41	104	2·29	144	3·16	1'0437	9·50
25	0·56	65	1·43	105	2·31	145	3·18	1'0449	9·75
26	0·58	66	1·45	106	2·33	146	3·20	1'0461	10·00
27	0·60	67	1·48	107	2·35	147	3·23	1'0473	10·25
28	0·62	68	1·50	108	2·37	148	3·25	1'0485	10·50
29	0·64	69	1·52	109	2·40	149	3·27	1'0496	10·75
30	0·67	70	1·54	110	2·42	150	3·29	1'0508	11·00
31	0·69	71	1·57	111	2·44	151	3·31	1'0520	11·25
32	0·71	72	1·59	112	2·46	152	3·33	1'0532	11·50
33	0·73	73	1·61	113	2·48	153	3·36	1'0544	11·75
34	0·75	74	1·63	114	2·50	154	3·38	1'0555	12·00
35	0·77	75	1·66	115	2·52	155	3·40	1'0567	12·25
36	0·79	76	1·68	116	2·54	156	3·42	1'0579	12·50
37	0·81	77	1·70	117	2·57	157	3·44	1'0591	12·75
38	0·83	78	1·72	118	2·59	158	3·46	1'0603	13·00
39	0·85	79	1·75	119	2·61	159	3·48	1'0614	13·25
40	0·87	80	1·77	120	2·64	160	3·50	1'0626	13·50
41	0·89	81	1·79	121	2·66	1'0171	3·75	1'0638	13·75
42	0·92	82	1·81	122	2·68	1'0183	4·00	1'0651	14·00
43	0·94	83	1·83	123	2·70	1'0194	4·25	1'0663	14·25
44	0·96	84	1·85	124	2·73	1'0205	4·50	1'0675	14·50
45	0·98	85	1·87	125	2·75	1'0216	4·75	1'0688	14·75
46	1·00	86	1·89	126	2·77	1'0228	5·00	1'0700	15·00
47	1·02	87	1·92	127	2·79	1'0239	5·25		
48	1·04	88	1·94	128	2·81	1'0251	5·50		
49	1·07	89	1·96	129	2·83	1'0263	5·75		

(Das spec. Gewicht verändert sich mit je 1° C, um 0,00024.)

Bei dieser Extract-Bestimmung verflüchtigt sich ein Theil des vorhandenen Glycerins; ein anderer Theil des Extracts geht geringfügige Zersetzungen ein, welche zwar sein äusseres Aussehen etwas beeinflussen, seine Gewichtsmenge aber kaum merklich verringern¹⁾. Da beide Fehlerquellen nur durch ein weit umständlicheres Verfahren zu vermeiden sind²⁾, so hat man sich veranlasst gefühlt, nach der beschriebenen, äusserst bequem ausführbaren Methode eine grosse Anzahl Untersuchungen von Naturweinen vorzunehmen, deren Resultate, unter allgemeine Gesichtspunkte gebracht, der Beurtheilung der Weine bezüglich ihres Extractgehalts zur Basis dienen³⁾.

b) Indirecte Extractbestimmung. Aus dem specifischen Gewicht des entgeisteten Weines kann man nach einer von Hager⁴⁾ entworfenen Tabelle den Extractgehalt des Weines annähernd berechnen; die so erhaltenen Werthe stimmen in vielen Fällen mit den Resultaten der directen Wägung der Extracte überein, in anderen Fällen zeigen sie jedoch mehr oder weniger grosse Abweichungen von den letzteren. Zuckerreiche Weine ergeben meist eine geringere Extractmenge durch Wägung, als nach der Berechnung, bei glycerinreichen Weinen tritt das umgekehrte Verhältniss ein.

Der berechnete Extractgehalt bietet daher ein ganz interessantes Vergleichsobject mit dem durch Wägung gefundenen, bei Beurtheilung des Weines wird aber stets nur der letztere in Betracht gezogen. (Siehe vorstehende Tabelle.)

Für Süssweine, deren Extract zum weitaus grössten Theil aus Zucker besteht, dient zur Ermittlung des Extractgehaltes die nachstehende Balling'sche Tabelle.

Balling'sche Tabelle für Weine mit sehr hohem Zuckergehalt.

Spec. Gewicht	Gramm Zucker in 100 g Lösung	Spec. Gewicht	Gramm Zucker in 100 g Lösung.	Spec. Gewicht	Gramm Zucker in 100 g Lösung	Spec. Gewicht	Gramm Zucker in 100 g Lösung	Spec. Gewicht	Gramm Zucker in 100 g Lösung
1·0404	10	1·0744	18	1·1106	26	1·1490	34	1·1898	42
1·0446	11	1·0788	19	1·1153	27	1·1540	35	1·1951	43
1·0488	12	1·0832	20	1·1200	28	1·1590	36	1·2004	44
1·0530	13	1·0877	21	1·1247	29	1·1641	37	1·2057	45
1·0572	14	1·0922	22	1·1295	30	1·1692	38	1·2111	46
1·0614	15	1·0967	23	1·1343	31	1·1743	39	1·2165	47
1·0657	16	1·1013	24	1·1391	32	1·1794	40		
1·0700	17	1·1059	25	1·1440	33	1·1846	41		

1) Vergl. hierüber Nessler u. Barth, Extractbestimmung im Wein, in Z. anal. Ch. **21**, 43.

2) a. a. O. **21**, 46.

3) a. a. O. **21**, 192, 198; **22**, 48, 514; **23**, 45, 515; **25**, 360; **27**, 729; **28**, 525.

4) a. a. O. **17**, 503.

Zum Vergleich mit dem gefundenen Extractgehalt, welcher auf 100 ccm Wein bezogen ist, hat man den aus dieser Tabelle abgelesenen Gehalt mit dem specifischen Gewicht des entgeisteten Weines zu multipliciren.

4. Gesamt-Mineralbestandtheile (Asche).

* Zur Aschenbestimmung verwendet man am zweckmässigsten den gewogenen Extract aus 50 ccm Wein. Man verbrennt ihn über freier Flamme, die man theilweise auch von oben her in die Platinschale hineinschlagen lässt. Bei Süssweinen muss man ausserordentlich vorsichtig mit dem Erhitzen und Verbrennen des Extractes sein, weil der schmelzende und bei der Zersetzung sich blähende Zucker leicht über den Rand der Schale kriecht. Sehr glycerinreiche Extracte spritzen beim Erhitzen über der freien Flamme und veranlassen dadurch bedeutende Aschenverluste; dem Uebelstand kann man in den meisten Fällen vorbeugen, wenn man die weichen, schmierigen Extracte zunächst längere Zeit auf dem Drahtnetz bei mässiger Flamme oder sehr vorsichtig von der Seite aus erhitzt. Wenn der Extract verkohlt ist, wird die Masse unter vorsichtigem Durcharbeiten mit einem Platinspatel bei dunkler Rothgluth weiss gebrannt. Speciel bei an Kochsalz reichen Aschen gelingt dies nicht ohne Weiteres. Solche Aschen schmelzen leicht und umschliessen Kohletheilchen, die sich ohne übermässiges Glühen nicht entfernen lassen. Man lauge den kohligen Rückstand mit Wasser aus und verglühe die Kohle für sich, gebe nach dem Erkalten die Auslaugeflüssigkeit wieder in die Platinschale, verdampfe sie auf dem Wasserbade und erhitze dann sehr vorsichtig, um das spritzende Knistern des Kochsalzes zu vermeiden. In vielen Fällen genügt es, die Kohle nur anzunässen, die wässerige Flüssigkeit durch Neigen von den Kohlepartikelchen zu entfernen, ohne sie abzugiesen, und nun zu erhitzen und zu glühen.

Die weissgebrannte Asche wird ohne weitere Behandlung nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen, sodann mit Wasser befeuchtet und ihre Reaction geprüft, welche deutlich bis stark alkalisch sein soll. Wenn Weine häufig umgefüllt worden sind, und zwar stets in stark mit Schwefel eingebrannte Fässer, so werden sie durch Oxydation der schwefeligen Säure im Wein allmählich stark schwefelsäurehaltig; solche und sehr stark geypte Weine, bei denen aller Weinstein zersetzt worden ist, und schwefelsaures, z. Th. doppelschwefelsaures Kali an dessen Stelle getreten ist, liefern neutrale oder nur ausserordentlich schwach alkalische Aschen.

5. Einzelne Mineralbestandtheile.

Die eingehendere Untersuchung der Mineralbestandtheile geschieht nur in seltenen Fällen und kann sich erstrecken auf die Bestimmung der Alkalinität, des Kalis, Natrons, Kalks, der Magnesia, der Phosphor-

säure, des Chlors, der Schwefelsäure. Diese Bestimmungen geschehen mit Ausnahme etwa der Chlorbestimmung nach den gewöhnlichen Methoden der Mineralanalyse; der Kalk muss, der Gegenwart von Phosphorsäure wegen, aus essigsaurer Lösung mit oxalsaurem Ammon gefällt werden.

Für die Phosphorsäurebestimmung muss eine besondere Menge Wein (50 bis 100 ccm) unter Zusatz von etwas Soda (bis zur alkalischen Reaction) und Salpeter eingedampft und verbrannt werden.

* Chlorbestimmung. Zur Chlorbestimmung müssen 50 ccm Wein mit einem Ueberschuss von Natriumcarbonat eingedampft und verascht werden; in der Asche wird das Chlor gewichtsanalytisch oder nach Volhard¹⁾ bestimmt. Demgemäss wird der wässrige Auszug der Asche mit Salpetersäure stark angesäuert, mit $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung im Ueberschuss versetzt, und der Ueberschuss mit $\frac{1}{10}$ Normal-Rhodanammonium oder -Rhodankalium unter Benutzung von schwefelsaurem Eisenoxyd (oder Eisenalaun) als Indicator bis zum Eintreten einer bleibenden Röthung durch Eisenrhodanid zurücktitrirt. Die zugesetzte Salpetersäure und alle verwendeten Substanzen müssen völlig frei von Nitriten sein. 1 ccm wirklich verbrauchter $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung (nach Abzug des zurücktitrirten Ueberschusses) entspricht 3,55 mg Chlor.

* Schwefelsäure.

Um Weine darauf zu prüfen, ob und in welchem Grade sie gegypst sind, nimmt man eine annähernde Schwefelsäurebestimmung im ursprünglichen Wein vor.

Man bereitet sich nach Marty eine Chlorbariumlösung von bestimmtem Gehalt, indem man 14 g reines trockenes krystallisirtes Chlorbarium unter Beigabe von 50 ccm Salzsäure zum Liter löst. Verwendet man zur Prüfung 10 ccm Wein, dann entspricht 1 ccm verbrauchter Chlorbariumlösung einem Gehalt von 1 g schwefelsaurem Kali im Liter Wein. Die Bestimmung der Schwefelsäure geschieht nun in der Weise, dass man je 10 ccm Wein mit 0,7, 1, 1,5, 2 ccm und, wenn nöthig, mehr Chlorbariumlösung versetzt, kocht, absetzen lässt, filtrirt und das Filtrat mit Chlorbariumlösung prüft. Der Schwefelsäuregehalt ist grösser, als dem Chlorbariumzusatz einer Probe entspricht, wenn in deren Filtrat auf weiteren Zusatz noch ein Niederschlag resp. eine Trübung entsteht, — kleiner, wenn das Filtrat klar bleibt.

6. Gesamtsäuren des Weines.

* Bestimmung durch Titration. 20 ccm Wein werden mit etwas Lackmustinctur versetzt (Rothweine bedürfen keines Tincturzusatzes, der

¹⁾ Liebig's Ann. 190, 1.

im Uebrigen nur den Zweck hat, das Nahen des Neutralisationspunktes anzuzeigen) und titrirte Alkaliflüssigkeit oder Barytlauge so lange, zuletzt zehntelcubikcentimeterweise zugegeben, bis ein Tropfen auf empfindlichem rothen Lackmuspapier eine deutliche, beim Verlaufen des Tropfens im Papier verbleibende blaue Zone hervorruft. Bei Verwendung von Barytlauge wird das Erkennen der Endreaction durch das Ausscheiden von Barytsalzen erleichtert, welche, sobald keine freie Säure mehr vorhanden, respective die Flüssigkeit auch nur äusserst schwach alkalisch ist, unlöslich werden. — Die durch Titration ermittelte freie Säure wird als Weinsäure berechnet. 1 ccm $\frac{1}{3}$ Normalalkali entspricht 25 mg freier Säure. Der bequemen beliebigen Titerstellung wegen wird meist Natron- oder Kalilauge, oder endlich Ammoniakflüssigkeit zum Titriren verwendet. Stellt man die Lauge so, dass 37,5 ccm derselben 10 ccm Normalschwefelsäure neutralisiren, dann geben bei Verwendung von 20 ccm Wein die verbrauchten ganzen Cubikcentimeter direct den Säuregehalt in Zehntelprocenten an.

7. Flüchtige Säuren.

* Die Bestimmung der flüchtigen Säuren geschieht durch Destillation im Wasserdampfstrome. Durch dieses Verfahren ist es möglich, die Essigsäure, welche erst bei 119° C. siedet, schon bei der Temperatur des siedenden Weines und Wassers vollständig in das Destillat überzuführen, wenn man etwa 4mal soviel Wasser in Dampfform den Wein durchströmen lässt, als man Wein angewandt hat.

Man wendet gewöhnlich 50 ccm Wein und über $\frac{1}{4}$ Liter Wasser an, lässt 200 ccm Destillat übergehen und leitet das Erhitzen des Wasser- und des Weinkolbens derart, dass während der Operation der Wein nur auf etwa $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ seines ursprünglichen Volumens concentrirt worden ist.

Der in Fig. 38 veranschaulichte, von Dr. B. Landmann¹⁾ construirte Apparat leistet für die Destillation zur Bestimmung der flüchtigen Säure vortreffliche Dienste. *A* und *B* sind zwei durch Glasröhren verbundene Kochkolben, von denen *A* circa 500 ccm fasst und mit 300 ccm Wasser beschickt wird. In *B* (Inhalt circa 300 ccm) giebt man 50 ccm Wein, sowie zur Vermeidung des blasigen Aufschäumens eine Messerspitze voll Tanninpulver.

Die Glasrohrverbindung reicht in dem Kolben *B* bis nahe an den Boden und ist nach unten ziemlich stark verengt.

Von *B* führt ein Destillationsrohr, 6 mm weit, über dem Stopfen mit

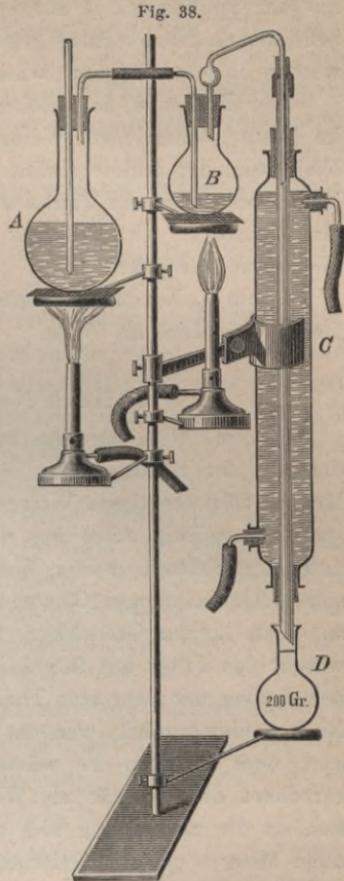
¹⁾ Z. anal. Ch. 22, 516.

einer Kugel versehen und an dem in dem Hals des Kolbens befindlichen Ende schräg abgeschliffen, in den Kühler *C*.

Der Vorlagekolben *D* fasst bis zum Halse 200 ccm. Bei Ausführung der Bestimmung werden die Flüssigkeiten in den Kolben *A* und *B* gleichzeitig zum lebhaften Kochen erhitzt, und sobald dies erreicht ist, wird die Flamme unter *B* kleiner gemacht.

Die Schrägung des Destillationsrohres und die Kugel bezwecken, die möglicherweise bis dorthin mitgerissenen nichtflüchtigen Weintheilchen wieder in den Destillationskolben zurückzuführen.

Die Destillation wird beendet, wenn 200 ccm übergegangen sind, was in längstens $\frac{3}{4}$ Stunden erreicht ist. Das Destillat wird nach Zugabe einiger Tropfen Indicator-Tinctur titirt und der Befund an flüchtiger Säure als Essigsäure $C_2H_4O_2$ berechnet. — Wenn man nun das Resultat der Titration auf Weinsäure berechnet und von der Gesamtsäure des Weines abzieht, so ergibt sich daraus die nicht flüchtige (fixe) Säure des Weines.



8. Weinstein und freie Weinsteinsäure.

*a) Nach Berthelot u. Fleurieu¹⁾ (modificirt von Nessler u. d. Vf.)²⁾.

Von zweimal je 20 ccm Wein wird der einen Probe 0,15 bis 0,2 ccm einer 20 procentigen, mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction angesäuerten Lösung von Kaliumacetat zugefügt, beide Proben sodann mit je 100 ccm Alkohol und 100 ccm Aether versetzt, durchgeschüttelt und in verkorkten Kolben an einem nicht über 10° warmen Orte 18 bis 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird filtrirt, der zum grossen Theil an den Wänden des Kolbens haftende krystallinische Niederschlag mit Alkohol-Aether oder 96 procentigem Weingeist abgspült und das Filter

¹⁾ Z. anal. Ch. **3**, 216.

²⁾ a. a. O. **22**, 160.

mit der Spülflüssigkeit ausgewaschen; das Filter wird zu dem im Kolben befindlichen Niederschlag gegeben, die Weinsteinmengen in beiden Kolben werden in etwa 20 ccm Wassers gelöst und mit $\frac{1}{20}$ Normalalkali titirt.

Der Kolben *b*, in welchem der Kalisalzzusatz erfolgt war, enthält den im Wein vorhandenen Weinstein und die freie Weinsäure in Form von Weinstein, der andere Kolben *a* den Weinstein des Weines ohne die freie Weinsäure. Die zur Titration des letzteren verbrauchte Alkalimenge wird als Weinstein, die Differenz zwischen dem Verbrauch für *b* und *a* als Weinsäure berechnet.

1 ccm $\frac{1}{20}$ Normalalkali entspricht 0,047 Proc. Weinstein und 0,0375 Proc. freier Weinsäure im Wein.

* b) Nach Nessler u. dem Verfasser¹⁾.

50 ccm Wein werden zur Consistenz eines dünnen Syrups eingedampft, der Rückstand in einen Kolben gebracht, mit jeweils geringen Mengen 96procentigem Weingeist und nöthigenfalls mit Hülfe eines Platinspatels sorgfältig Alles aus der Schale in den Kolben nachgespült und unter Umschütteln weiter Weingeist hinzugefügt, bis die gesammte zugesetzte Alkoholmenge 100 ccm beträgt. Man lässt verkorkt etwa 4 Stunden an einem kalten Ort stehen, filtrirt dann, spült den Niederschlag ab und wäscht das Filter mit 96grädigem Weingeist aus; das Filter giebt man in den Kolben mit dem zum Theil flockigklebrigen, zum Theil krystallinischen Niederschlag zurück, versetzt mit etwa 30 ccm warmen Wassers, titirt nach dem Erkalten die wässrige Lösung des Alkoholniederschlags und berechnet die Acidität als Weinstein. Das Resultat fällt etwas zu hoch aus, da die zähklumpig sich ausscheidenden Pectinkörper mechanisch geringe Mengen gelöster freier Säure einschliessen.

Zum Titiren verwende man $\frac{1}{15}$ Normalalkali, von welchem je 1 ccm 0,025 Proc. Weinstein im Wein entspricht.

Im weingeistigen Filtrat wird der Alkohol verdampft, 0,5 ccm der 20procentigen angesäuerten Lösung von essigsauerm Kali zugesetzt und dadurch in wässriger Flüssigkeit die Weinsteinbildung aus der im Weine vorhandenen freien Weinsäure erleichtert. Das Ganze wird nun wie der erste Eindampfrückstand unter Verwendung von 96grädigem Weingeist zum Nachspülen sorgfältig in einen Kolben gebracht, die Weingeistmenge zu 100 ccm ergänzt, gut umgeschüttelt, verkorkt etwa 4 Stunden kalt stehen gelassen, abfiltrirt, ausgewaschen, der Niederschlag in warmem Wasser gelöst und mit $\frac{1}{15}$ Normalalkali titirt.

1 ccm hierzu verbrauchte Alkaliflüssigkeit entspricht 0,02 Proc. ursprünglich vorhandener freier Weinsäure.

¹⁾ a. a. O. 22, 161.

Man erhält die $\frac{1}{15}$ Normalalkaliflüssigkeit bequem, wenn man 1 Th. der zum Titriren der Gesamtsäure empfohlenen Lauge mit 3 Th. destillirten Wassers verdünnt.

Diese Methode zur Bestimmung der freien Weinsäure hat vor der ersteren den Vorzug, dass sie frei von allen Mängeln einer Differenzbestimmung ist.

Die Gegenwart erheblicher Mengen von Sulfaten beeinträchtigt den Werth beider Methoden.

* Eine qualitative, leicht bei jedem Wein vorzunehmende Prüfung auf freie Weinsäure ist folgende:

Etwa 40 ccm Wein werden mit einem erheblichen Ueberschuss (3 bis 4 g) staubfein pulverisirten Weinstein mehrere Stunden lang wiederholt geschüttelt, so dass fortwährend Weinstein in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Nach dieser Zeit wird klar abfiltrirt, zum Filtrat 5 Tropfen einer mit Essigsäure angesäuerten 20 procentigen Lösung von essigsaurem Kali gesetzt und umgeschwenkt. Enthält der Wein irgend in Betracht kommende Mengen freier Weinsäure, so bildet sich innerhalb einiger Stunden (oft schneller, bei Spuren aber erst nach 12 bis 14 Stunden) in der klaren Flüssigkeit eine krystallinische Weinsteinausscheidung. Die Temperatur des Raumes, in welchem die Prüfung vorgenommen wird, darf während des Stehens der Weinsteinlösungen nicht wesentlich wechseln.

Nur wenn diese Prüfung im Vergleich zur Gesamtsäure merkliche Mengen freier Weinsäure erkennen lässt, nimmt man die quantitative Bestimmung derselben nach einer der vorher beschriebenen Methoden vor.

9. Citronensäure¹⁾.

Die Bestimmung der Citronensäure wird, wie die unten folgende der Aepfel- und Bernsteinsäure, nur in besonderen Fällen ausgeführt, wenn entweder eine erschöpfende Untersuchung des betreffenden Weines gewünscht wird, oder durch besondere Indicien die Vermuthung der Verwendung von Citronensäure oder Tamarindenmus zur Weinbereitung nahegelegt wird.

100 ccm Wein werden auf etwa 7 ccm eingedampft; nach dem Erkalten wird mit 80 procentigem Weingeist alles darin Unlösliche abgetrennt, nach einstündigem Stehen filtrirt, der Weingeist verdampft, der Rückstand mit Wasser auf etwa 20 ccm gebracht, durch Zusatz von etwas dünner Kalkmilch ein Theil der Säure abgestumpft (Rothweinen setzt man etwas ausgelaugte Thierkohle zu) und filtrirt; das Filtrat, welches

¹⁾ Z. anal. Ch. 21, 62.

noch deutlich sauer sein muss, wird mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen des Weines gebracht und etwa 0,5 bis 1 ccm einer kalt gesättigten Lösung von neutralem essigsäuren Blei unter sehr energischem Umschütteln zugesetzt. Der Bleiniederschlag enthält einen Theil der Aepfelsäure, eine Spur Schwefelsäure, Phosphorsäure, Weinsäure und Citronensäure. Er wird abfiltrirt, sammt dem Filter in einem geschlossenen Kolben mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser energisch durchgeschüttelt und dadurch zersetzt; nach längerem Stehen wird die vollkommen farblose und klare Flüssigkeit, welche die oben genannten Säuren bis auf einen Theil der Weinsäure enthält, abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, der Schwefelwasserstoff durch Eindampfen verjagt, die etwa 15 ccm betragende Flüssigkeit mit dünner Kalkmilch schwach alkalisch gemacht und so die Phosphorsäure abgeschieden, dann filtrirt, das Filtrat mit möglichst wenig Essigsäure angesäuert und durch $\frac{1}{2}$ bis einstündiges Stehen der Rest eventuell vorhandener Weinsäure in Form von weinsäurem Kalk in genügendem Grade entfernt. Man dampft die Flüssigkeit zum Beseitigen der freien Essigsäure bis zur Trockne ein, nimmt mit etwas heissem Wasser auf und concentrirt nochmals, bis der citronensaure Kalk krystallinisch sich abscheidet. Einmal abgeschieden, löst er sich in heissem Wasser nicht mehr; er wird abfiltrirt, heiss ausgewaschen, getrocknet und gewogen. 570 mg citronensaurer Kalk entsprechen 420 mg Citronensäure. Beim Veraschen auf dem Platinblech zeigt das Salz zuerst einen eigenthümlichen Glanzwechsel, dann ein Aufblähen und gleich darauf starkes Zusammenkriechen (beruhend auf dem Verlust des Krystallwassers); erst dann verkohlt es.

10. Bernsteinsäure (nach Kayser)¹⁾.

200 ccm Wein werden auf die Hälfte eingedampft, mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt und filtrirt; dadurch wird Weinsäure und Phosphorsäure entfernt. In das Filtrat wird Kohlensäure eingeleitet, darauf zum Sieden erhitzt und aus dem neutralen Filtrat die Bernsteinsäure durch Eisenchlorid als basisch bernsteinsaures Eisenoxyd abgeschieden, letzteres mit 70 procentigem Weingeist gewaschen, getrocknet, geglüht und das restirende Eisenoxyd gewogen. 2 Moleküle gewogenes Eisenoxyd entsprechen 3 Molekülen Bernsteinsäure (320 mg Eisenoxyd entsprechen 354 mg Bernsteinsäure).

11. Aepfelsäure (nach Kayser)¹⁾.

100 ccm Wein werden auf die Hälfte eingedunstet, mit kohlen-säurem Natron übersättigt, in einem graduirten Schüttelcylinder von 100 ccm Inhalt mit 10 ccm Bariumchloridlösung versetzt, mit Wasser zu 100 ccm

¹⁾ Rep. an. Ch. 1, 210.

aufgefüllt, tüchtig umgeschüttelt und 12 bis 24 Stunden stehen gelassen. Von den Säuren des Weines bleiben nur Aepfelsäure und Essigsäure in Lösung. Die Lösung wird abfiltrirt, ein aliquotes Quantum (10 bis 20 ccm) mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet; der Rückstand enthält nur neutrale Chloride und freie Aepfelsäure, die durch Titration bestimmt wird. Bei dem Abdampfen mit Salzsäure und dem Erhitzen zur Trockne zersetzen sich aber nicht unerhebliche Mengen von Aepfelsäure.

12. Salpetersäure.

Salpetersäure ist zwar durchaus kein Bestandtheil eines normalen Naturweines, wohl aber ist sie in bei weitem den meisten Brunnenwässern zu finden, und gerade darum ist der Nachweis von Salpetersäure in einem Wein ein beredtes Zeugnis dafür, dass bei der Herstellung dieses Weines der Wasserbrunnen eine wichtige Rolle gespielt hat. Salpetersäure zersetzt sich allmählich im Wein, sie ist also nicht unbeschränkte Zeit lang nachweisbar im Wein; in jungen Weinen, welche mit salpeterhaltigem Wasser bereitet waren, wird sie aber stets nachweisbar sein und auch in älteren in dem Falle, dass ein an Salpeter sehr reiches Wasser zu ihrer Herstellung verwendet wurde.

egger¹⁾ hat zuerst darauf hingewiesen, dass Salpetersäure in Naturweinen nie vorhanden, in gallisirten Weinen dagegen häufig nachweisbar ist und hat zugleich²⁾ ein sehr bequemes Verfahren für die qualitative Prüfung auf Salpetersäure angegeben.

Danach wird der Wein mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und einige Tropfen des Filtrates nach Zugabe von wenigen Körnchen Diphenylamin in weissem Porzellanschälchen mit 1 ccm concentrirter Schwefelsäure übergossen. Wenn irgend erhebliche Mengen von Salpetersäure vorhanden sind, so entsteht eine tiefblaue Färbung in der Flüssigkeit.

Geringere Mengen von Salpetersäure als 10 mg im Liter weist man nach, indem man 100 ccm Wein zum dünnen Syrup eindampft, den Rückstand unter Umrühren mit Alkohol versetzt, so lange als dadurch noch eine Ausscheidung entsteht; darauf filtrirt man und dunstet das Filtrat ein, nimmt mit etwas Wasser auf, entfärbt die Flüssigkeit mit Thierkohle, bringt sie auf etwa 10 ccm, filtrirt und benutzt das Filtrat wie vorher den entfärbten ursprünglichen Wein.

Alle in Gebrauch kommenden Reagentien müssen selbstverständlich vor der Verwendung sorgfältigst auf Reinheit von Salpetersäure geprüft, und die angewandten Gefässe auf das Peinlichste mit destillirtem Wasser gereinigt sein.

¹⁾ Archiv für Hygiene II, 373.

²⁾ a. a. O.

Man kann sich das Diphenylaminreagens auch in flüssiger Form vorrätig halten, indem man 10 mg Diphenylamin in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. reine Schwefelsäure und 3 Vol. Wasser) löst und die Lösung mit 40 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt. 2 ccm dieses Reagens bringt man in ein weisses Schälchen, wartet zunächst ab, ob nicht durch etwaige Verunreinigungen an und für sich schon eine Blaufärbung entsteht und fügt alsdann einen Cubikcentimeter — entweder der ursprünglichen oder des concentrirten — entfärbten Weines zu. Wenn man nicht allzu stark umschüttelt, so erhält man gewöhnlich die Bläuung in Form einer ringförmigen stark gefärbten Zone.

Will man die Salpetersäure quantitativ bestimmen, so bedient man sich dazu der Schulze-Tiemann'schen¹⁾ Methode, nach welcher der concentrirte Wein in einem Kolben, dessen Luft durch Wasserdämpfe (lebhaftes Kochen) völlig verdrängt worden ist, mit concentrirter Eisenchlorürlösung und Salzsäure zusammengebracht wird. Dadurch wird alle Salpetersäure in Stickoxyd übergeführt, das letztere in einem Eudiometer aufgefangen und gemessen.

13. Polarisation.

* Der Nachweis eines Zusatzes von Kartoffelzucker zum Wein geschieht nach Neubauer²⁾ durch Polarisiren desselben.

60 ccm Weisswein werden in einem Maasscylinder mit 3 ccm Bleiessig versetzt und der Niederschlag abfiltrirt. Zu 31,5 ccm des Filtrats setzt man 1,5 ccm gesättigte Natriumcarbonatlösung, filtrirt nochmals und polarisirt das Filtrat. Man erhält hierdurch eine Verdünnung von 10 : 11, die Berücksichtigung finden muss.

60 ccm Rothwein werden mit 6 ccm Bleiessig versetzt, filtrirt und zu 33 ccm des Filtrats 3 ccm der gesättigten Natriumcarbonatlösung gegeben, nochmals filtrirt und polarisirt. Die Verdünnung beträgt hierbei 5 : 6.

Die angegebenen Verhältnisse sind so gewählt, dass das letzte Filtrat hinreicht, um für ein Wild'sches Polaristrobometer die 220 mm lange Röhre, deren Capacität etwa 28 ccm beträgt, zu füllen.

Das Filtrat vom Bleiessigniederschlage muss farblos sein; wenn dies mit den oben bezeichneten Mengen von Bleiessig nicht erreicht wird (wie es bei sehr tief gefärbten Rothweinen südlicher Länder wohl vorkommt), so ist der Zusatz von Bleiessig und dementsprechend auch der spätere Zusatz von Natriumcarbonatlösung, welche zur Ausfällung des überschüssigen Bleies dient, zu vergrössern.

¹⁾ Z. anal. Ch. 9, 401; beschrieben auch im Abschnitte „Wasser“ dieses Werkes.

²⁾ Z. anal. Ch. 15, 188.

Das Abfiltriren des ersten Bleiniederschlages vor der Ausfällung des Bleiüberschusses durch Natriumcarbonat ist durchaus nöthig, weil sonst das Natriumcarbonat auch auf die ausgefällte Bleiverbindung des Farbstoffes einwirken würde, so dass man zuletzt schmutzig gelbbraune oder grüne Flüssigkeiten erhalte, die sich nicht polarisiren lassen.

* An Stelle des Bleiessigs können auch möglichst kleine Mengen von gereinigter Thierkohle zum Entfärben verwendet werden.

Auf 25 ccm Wein nimmt man bei Weissweinen etwa 2, bei Rothweinen 3 bis 4 g lockerer feuchter Thierkohle, der man bei neuen, oder sehr trüben Weinen etwas spanische Klärerde (von Moritz Amson in Stuttgart) zusetzt. Das Filtrat wird direct polarisirt, und zwar sind die am meisten hierfür im Gebrauch befindlichen Instrumente der Venzke-Soleil'sche Apparat, das Wild'sche Polaristrobometer und der Schmidt und Hänsch'sche Halbschatten-Apparat¹⁾; letzterer vereinigt den Vorzug, von der Farbenempfindlichkeit des Auges unabhängig zu machen, mit der Schärfe eines guten Venzke-Soleil'schen Apparates für ein geübtes farbensicheres Auge. Schmidt und Hänsch'sche und Venzke-Soleil'sche Grade sind gleich; 1° Wild = 2,9° Venzke-Soleil; 1° Venzke-Soleil = 0,34° Wild.

Bei süssen Weinen wird während des Entfärbens mit Kohle durch das Absorptionsvermögen der letzteren für optisch-active Substanzen aus ihren Lösungen so viel Zucker absorbirt, dass dadurch das optische Verhalten der Weine erheblich beeinflusst wird. Jenes Absorptionsvermögen nimmt mit der Verminderung des Zuckergehaltes auch relativ so erheblich ab, dass es für ausgegohrene Weine vernachlässigt und Thierkohle zum Entfärben angewandt werden kann.

Süsse Weine bereitet man für die Polarisation stets durch Behandlung mit Bleiessig vor. So lange das Filtrat vom Bleiessigniederschlage klar bleibt, kann man es eventuell auch ohne Zusatz von Natriumcarbonat zum Polarisiren benutzen.

Süssweine, welche auf Kartoffelzuckerzusatz geprüft werden sollen, muss man vorher mit Hefenzusatz unter nöthigenfalls geeigneter Verdünnung vergähren lassen; es wird dies hauptsächlich dann erforderlich sein, wenn das optische Verhalten des unvergohrenen Weines in keinem normalen Verhältniss zu seinem Zuckergehalt steht; auf je 1 Proc. Zucker kommen normalerweise je 1 bis 2° Venzke-Soleil-Linksdrehung.

In gewöhnlichen Weinen ist eine Rechtsdrehung von 0,09° V. S. (0,3° Wild) im 200 mm langen Rohre normal; ein Wein mit solcher Drehung bedarf keiner weiteren optischen Prüfung.

Ist die Rechtsdrehung stärker als 0,9° V. S., so kann sie entweder von normalen Weinbestandtheilen herrühren, welche in Weingeist un-

¹⁾ Ueber Polarisationsapparate vergl. S. 232.

löslich und besonders reichlich in Erzeugnissen aus nicht völlig ausgereiften Trauben vorhanden sind (die Rechtsdrehung übersteigt dann gewöhnlich $1,5^{\circ}$ V. S. nicht), oder von Rohrzucker, welcher zur Erhöhung des Extractgehalts dem ausgegohrenen klaren Wein zugesetzt wurde und weder invertirt noch vergohren ist, oder endlich von Vergährungsrückständen des Kartoffelzuckers.

100 ccm solchen Weines werden auf 20 ccm eingedampft; hierbei wirkt die freie Säure des Weines invertirend auf den etwa vorhandenen Rohrzucker, und der ursprünglich rechtsdrehende Wein würde linksdrehend; bei grösseren Quantitäten Rohrzucker (starker Rechtsdrehung) ist zur Inversion das Hinzufügen einiger Tropfen verdünnter Salzsäure erforderlich.

Die eingehende Prüfung auf Kartoffelzuckerbestandtheile, welche nöthig wird, wenn die entgeistete Flüssigkeit, auf das ursprüngliche Volumen des Weines gebracht, stärkere Rechtsdrehung als $0,9^{\circ}$ V. S. zeigt, geschieht nach Neubauer¹⁾ (modificirt von d. Verf.)²⁾ in folgender Weise:

105 ccm (resp. 210 ccm für Anwendung des Wild'schen Apparats, dessen Rohre etwa 30 ccm Flüssigkeit zur Füllung bedürfen) Wein werden mit 1 ccm 20 procentiger Lösung von essigsaurem Kali versetzt, zur dünnen Syrupconsistenz eingedampft und unter lebhaftem Umrühren allmählich mit 90 grädigem Weingeist versetzt, so lange noch eine Ausscheidung in Alkohol unlöslicher Bestandtheile beobachtet wird. (Hierbei fällt unter Anderem auch die etwa vorhandene rechtsdrehende Weinsäure aus, welche durch den Kalisalzzusatz in Weinstein übergeführt ist.) Man lässt zwei Stunden stehen, filtrirt dann ab, verdampft vom Filtrat den Weingeist, bringt den Rückstand mit Wasser auf 15 resp. 30 ccm ($\frac{1}{7}$ des ursprünglichen Volumens), entfärbt durch wiederholtes Schütteln mit Thierkohle während einer Viertelstunde (bei Weissweinen auf 15 ccm 1 g, bei Rothweinen 2 g Thierkohle), filtrirt und polarisirt. Dreht die Flüssigkeit $1,5^{\circ}$ V. S. oder stärker rechts, so kann man mit Sicherheit Vorhandensein von Kartoffelzucker annehmen.

14. Zucker.

Die zur Polarisation verwendete Flüssigkeit wird, falls dies nicht schon vor dem Polarisiren geschehen, durch Zusatz von Natriumcarbonat alkalisch gemacht.

Gewöhnlichen mit Thierkohle entfärbten Weinen setzt man das Natriumcarbonat (eine reichliche Messerspitze voll) in Substanz zu und filtrirt, wenn ein starker Niederschlag (von Phosphaten und Kalksalzen mit or-

¹⁾ Z. anal. Ch. **17**, 321.

²⁾ a. a. O. **21**, 56.

ganischer Säure) entstanden ist. Den mit Bleiessig behandelten Süssweinen wird Natriumcarbonat in wässriger Lösung zugegeben, so lange bis kein Niederschlag von Bleisalzen mehr neu entsteht und nach Auffüllung auf ein bestimmtes Volumen (vgl. unter Polarisation) filtrirt. Die Zuckerbestimmung geschieht alsdann nach Soxhlet¹⁾ mit Fehling'scher Lösung, welche als zwei getrennte Flüssigkeiten, eine wässrige Lösung von Kupfersulfat von bestimmtem Gehalt und eine alkalische Seignettesalzlösung, bereitet und aufbewahrt wird. Erst unmittelbar vor der Zuckerbestimmung werden genau gleiche Volumina beider Flüssigkeiten zu der eigentlichen tief dunkelblauen Fehling'schen Lösung vereinigt. Die Kupfervitriollösung enthält 34,639 g reinen lufttrockenen, krystallisirten Kupfervitriol in 500 ccm; die Seignettesalzlösung 173 g krystallisirtes Kalium-Natriumtartrat und 50 g Natriumhydroxyd in 500 ccm.

Für die Vorprobe zur Zuckerbestimmung werden 50 ccm combinirter Fehling'scher Lösung in einer tiefen Porzellanschale zum Kochen erhitzt und von dem wie oben angegeben behandelten Weine in Portionen von je 1 ccm solange zugesetzt, bis die Flüssigkeit nach zwei Minuten langem Kochen nicht mehr blau erscheint.

Durch diese Vorprobe stellt man den Zuckergehalt der Weinflüssigkeit annähernd fest; man verdünnt diese nun so weit, dass sie ca. 1 Proc. Zucker enthält.

Nun wiederholt man den Versuch, indem man unter Berücksichtigung der eventuellen Verdünnung 23 bis 24 ccm Weinflüssigkeit auf einmal zu 50 ccm kochender Fehling'scher Lösung fliessen lässt, zwei Minuten lang kocht, durch ein starkes doppeltes Filter filtrirt, mit Essigsäure ansäuert und mit Ferrocyankalium auf Kupfer prüft. War noch Kupfer in der Lösung, in welchem Falle bei der angegebenen Prüfung eine rothe Färbung oder rothe Trübung entsteht, so nimmt man zu einem neuen Versuch eine grössere Menge Weinflüssigkeit und zwar giebt die Intensität der Kupferreaction für die nun zuzusetzende Quantität einen Anhalt; war das Filtrat kupferfrei, so nimmt man 1 ccm Weinflüssigkeit weniger und fährt mit der Anstellung solcher Versuche so lange fort, bis zwei Versuche, in welchen nur um 0,1 ccm verschiedene Mengen Weinflüssigkeit angewendet wurden, Filtrate ergeben, von denen das eine kupferhaltig, das andere kupferfrei befunden wird. Die zwischen beiden liegende Quantität darf als die zur Zersetzung von 50 ccm Fehling'scher Lösung nothwendige angesehen werden.

Das Reductionsverhältniss zwischen Kupfersalz und Zucker ist nur dann constant, wenn die Concentration der auf einander einwirkenden Lösungen stets nahezu gleich ist und weder Zucker noch Kupfer im Ueberschuss in der Reactionsflüssigkeit vorhanden ist.

¹⁾ Chem. Cbl. 1878, 218, 236.

Für die nach obiger Vorschrift bereitete Fehling'sche Lösung und zwei Minuten langes Kochen entsprechen

0,500 g Traubenzucker 105,2 ccm Fehling'scher Lösung
 0,500 g Invertzucker 101,2 ccm - -

oder

50 ccm Fehling'scher Lösung entsprechen 0,2375 g Traubenzucker
 50 ccm - - - 0,2470 g Invertzucker.

Statt dieses Titirverfahrens kann man auch folgendes gewichtsanalytische nach Allihn¹⁾ anwenden: 60 ccm Fehling'scher Lösung werden im Becherglase zum Kochen erhitzt und mit 25 ccm der höchstens 1procentigen Zuckerlösung aufgekocht. Das abgeschiedene Kupferoxydul wird durch ein Asbestfilter abfiltrirt, im Wasserstoffstrom bei mässiger Hitze (135° C.) zu metallischem Kupfer reducirt und als solches gewogen.

Nach einer von Allihn zusammengestellten Tabelle berechnet man aus der ermittelten Kupfermenge den Zuckergehalt der Flüssigkeit. Die wichtigsten Werthe dieser Tabelle, nach welchen man Zwischenwerthe durch Interpoliren finden kann, sind folgende:

Enthält die zur Prüfung vorbereitete Flüssigkeit

0,1 Proc., also 25 ccm derselben	25 mg Zucker, so erhält man	48 mg Cu
0,2 - - - -	50 - - - -	98 - -
0,3 - - - -	75 - - - -	147 - -
0,4 - - - -	100 - - - -	195 - -
0,5 - - - -	125 - - - -	242 - -
0,6 - - - -	150 - - - -	288 - -
0,7 - - - -	175 - - - -	333 - -
0,8 - - - -	200 - - - -	378 - -
0,9 - - - -	225 - - - -	421 - -
1,0 - - - -	250 - - - -	463 - -

Bei Weinen, welche durch ihr optisches Verhalten des Gehalts an unverändertem Rohrzucker verdächtig sind (vgl. unter Polarisation), bestimmt man den Zucker im ursprünglichen und in dem mit Salzsäure erhitzten Wein. (200 ccm Wein werden in einem $\frac{1}{4}$ Literkolben mit ca. 10 bis 15 Tropfen Salzsäure von 1,11 spec. Gew. im lebhaft kochenden Wasserbade eine halbe Stunde lang erhitzt; die Säure wird durch Aetznatron abgestumpft, der Wein nach dem Abkühlen auf sein ursprüngliches Volumen gebracht und im Uebrigen so vorbereitet wie der ursprüngliche.) Ein rohrzuckerhaltiger Wein wird bei der ersten Bestimmung merklich geringeren Zuckergehalt zeigen, als bei der zweiten (Rohrzucker reducirt nicht oder doch nur in sehr geringem Grade Fehling'sche Lösung).

¹⁾ Z. Zuckerind. 19, 865.

Für gewöhnlich genügt bei den nicht süßen Weinen eine approximative Zuckerbestimmung, welche in folgender Weise ausgeführt wird.

2 ccm Fehling'scher Lösung werden im Reagensglase mit 5 ccm des alkalisch gemachten Weines versetzt und das Probirröhrchen sodann in ein siedendes Wasserbad eingestellt, bis der entstehende Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat. Ist die überstehende Flüssigkeit gelblich, so enthält der Wein mehr als 0,2 Proc. Zucker, und dieser muss wie oben beschrieben bestimmt werden. Ist die Flüssigkeit dagegen noch blau, so setzt man weitere 5 ccm Wein zu. Tritt nun Entfärbung resp. Gelbfärbung ein, so liegt der Zuckergehalt zwischen 0,2 und 0,1 Proc., bleibt dagegen auch jetzt noch nach längerem Erhitzen im Wasserbade ein blauer Farbenton in der Lösung bestehen, so ist der Zuckergehalt geringer als 0,1 Proc.

15. Glycerin.

* 100 ccm Wein werden auf dem Wasserbade auf circa 10 ccm eingedampft, der Rückstand wird mit etwa 1 g Quarzsand und so viel Kalkmilch mit 40 Proc. Kalkhydrat versetzt, dass auf je 2 g Weinextract etwa 1,2 bis 1,5 g Calciumhydroxyd zur Verwendung kommen (bei gewöhnlichen Weinen bis zu 2 Proc. Extract setzt man also 3 bis 4 ccm der 40procentigen Kalkmilch zu); darauf wird der Rückstand bis fast zur Trockne gebracht. Die nahezu trockne Masse wird mit wenig (circa 5 ccm) 95procentigem Weingeist angefeuchtet, das an den Wänden Haftende mit einem Eisenpatel oder einer Messerklinge sorgfältigst losgearbeitet, mit einem Porzellanpistill zu einem völlig gleichmässigen Brei zerrieben und die Instrumente mit Weingeist rein abgespült, so dass die alkoholische Flüssigkeit in der Schale etwa 50 ccm beträgt. Unter aufmerksamem Umrühren erhitzt man nun den Inhalt der Schale auf dem Wasserbade bis zum Aufkochen des Weingeistes, filtrirt heiss ab, und erschöpft den Rückstand durch wiederholtes Behandeln desselben mit kochendem Weingeist in der beschriebenen Weise und Abfiltriren der Waschflüssigkeit. Das Verfahren wird fortgesetzt, bis das Gesamtfiltrat etwa 150 ccm beträgt. Der weingeistige Auszug wird langsam verdunstet bis zur zähflüssigen Consistenz und der Rückstand weiter behandelt, wie auf folgender Seite bei † angegeben.

Um das langwierige und selbst bei grosser Mühe oft unvollkommene Auswaschen zu vermeiden, kann man auch folgendermaassen verfahren.

Man giesst den kochend heissen alkoholischen Auszug des Kalkrückstandes, ohne ihn zu filtriren, am Glasstabe langsam in einen kalibrierten Kolben von 100 ccm mit aufgesetztem Trichter, wobei die Hauptmasse des pulverigen Rückstandes in der Schale zurückbleibt. Dieser Rückstand wird noch drei bis vier Mal mit je 10 bis 12 ccm Weingeist ausgekocht, dadurch das Glycerin völlig in weingeistige Lösung gebracht, die abge-

gossenen Flüssigkeiten werden mit der ersten Menge vereinigt; zuletzt führt man das bei schnellem Verdunsten der alkoholischen Feuchtigkeit in der Schale locker und trocken gewordene Pulver ebenfalls in den $\frac{1}{10}$ -Literkolben über und spült die Schale noch mit etwas Weingeist aus. Der Kolben wird auf diese Weise bis an den Hals mit Flüssigkeit und fester Substanz gefüllt; man lässt auf 15° C. erkalten, füllt mit Weingeist bis zur Marke auf und schüttelt gut um.

Hat man die Mengenverhältnisse von Kalk und Sand genau nach den oben gemachten Angaben gewählt, so beträgt der Raum, welchen diese Zusätze bei einem specifischen Durchschnittsgewicht 2 im Kolben einnehmen, nur 1 ccm; man darf also, ohne einen in Betracht kommenden Fehler zu machen, annehmen, dass der Kolben in 100 ccm alkoholischer Glycerinlösung das Glycerin von 100 ccm Wein enthält. Man filtrirt die Lösung durch ein Faltenfilter von circa 75 mm Radius in einen graduirten Cylinder und erhält so gewöhnlich etwa 90 ccm klares Filtrat; der Rest bleibt in dem Filter und dem Rückstande aufgesogen zurück. Jene 90 ccm alkoholischer Lösung, welche der gleichen Menge ursprünglichen Weines entsprechen, werden auf dem heissen, aber nicht völlig kochenden Wasserbade unter sorgfältiger Vermeidung eines lebhaft sprudelnden Siedens des Alkohols eingedunstet.

† Der Rückstand wird mit etwa 5 ccm Weingeist aufgenommen, in einen graduirten Cylinder von 25 ccm gemessenem Rauminhalt und Glasstopfenverschluss gebracht und so lange mit kleinen Mengen Weingeist nachgespült, bis die Schale glycerinfrei ist und das Volumen der alkoholischen Lösung 10 ccm beträgt. Nun fügt man 15 ccm Aether in etwa drei Partien hinzu und schüttelt nach jedem Zusatz von Aether gut durch; der Cylinder wird verschlossen so lange stehen gelassen, bis die alkoholätherische Glycerinlösung völlig klar geworden ist. Letztere wird in dasjenige Gefäss abgossen, in welchem das Glycerin gewogen werden soll; am besten bewährt haben sich nach meiner Erfahrung cylindrische Nöpfchen aus gleichmässigem, nicht allzu dünnem Glas von 50 mm Durchmesser und 40 mm Höhe, bei denen der obere Rand innen 5 mm breit matt abgeschliffen ist. Ist der in 25 ccm Aetheralkohol unlösliche Rückstand im Messcylinder noch dickflüssig, so wird derselbe in 4 bis 6 ccm Alkohol wieder gelöst, nach Zusatz von beziehungsweise 6 bis 9 ccm Aether nochmals durchgeschüttelt und nach kurzer Zeit durch ein kleines Filter filtrirt. Cylinder und Filter werden mit 5 ccm Alkoholäthermischung von gleichem Verhältniss (1 Theil Alkohol und $1\frac{1}{2}$ Theile Aether) ausgewaschen und die Filtrate mit dem ersten Abguss vereinigt.

Man dunstet den Aether am besten in der Weise ab, dass man auf ein Wasserbad, dessen Inhalt nahe am Kochen sich befindet, ein flaches Gefäss mit etwas Wasser und in dasselbe das Nöpfchen mit der Glycerin-

lösung stellt; das Verluſte bedingende wallende Sieden des sich verflüchtigen Aethers wird auf diese Weise leicht vermieden. Ist der Aether verdunstet und die alkoholische Lösung des Glycerins schon ziemlich concentrirt geworden, so kann man, ohne Verluſte befürchten zu müssen, das Zwischengefäß ausschalten und unmittelbar auf dem Wasserbade weiter erhitzen, bis der Inhalt des Glycerinschälchens dickflüssig geworden ist. Das Abdunsten des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur und bewegter Luft (vor dem Fenster) empfiehlt sich an kühlen Tagen wenig, da durch die Verdunstung des Aethers so viel Wärme der Umgebung entzogen wird, dass das Gefäß, auch im Innern, mit Wasser beschlägt, das Glycerin reichlich Wasser anzieht und sich schwerer genügend vollkommen trocknen lässt. Bei oben angegebenen Verfahren genügt nach der Entfernung vom Wasserbade ein 20 Minuten langes Trocknen im Wassertrockenschrank. Man lässt im Exsiccator erkalten, wägt und rechnet die ermittelte Glycerinmenge auf 100 ccm Wein um.

Für Süßweine ist zur Abscheidung der grösseren Menge Zucker folgendes Verfahren empfehlenswerth.

Zu 50 ccm Wein setzt man in geräumigem Kolben etwas Sand und locker pulverigen, gelöschten Kalk und erwärmt unter Umschütteln auf dem Wasserbade; die Zuckerkalkbildung findet hierbei allmählich statt; man fährt mit dem Kalkzusatz so lange fort, bis an Stelle der dunklen Farbe der dünnbreiigen Masse eine hellere braungelbe getreten ist und das Ganze deutlich kaustisch riecht. Darauf giesst man die breiig dickflüssige Masse portionenweise in einen circa 50 ccm Weingeist enthaltenden Messcylinder von 200 ccm Raumgehalt. Der Kolben wird mehrmals mit Weingeist nachgespült und die Spülflüssigkeit mit der übrigen weingeistigen Masse zusammen auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Ist die kalkige Abscheidung zum Theil klumpig, so wird sie mit einem kleinen Theil der weingeistigen Lösung in einen Porzellanmörser gebracht und darin zu gleichförmigem Pulver zerrieben, darauf dem Ganzen wieder zugegeben und damit vermischt. Nun filtrirt man von der dem Gesamtvolumen nach bekannten Masse einen aliquoten Theil ab und verwendet diesen zur weiteren Abscheidung des Glycerins. Wenn der Kalkniederschlag sehr beträchtlich war, so muss seinem Volumen für die Ermittlung des Volumens der weingeistigen Flüssigkeit Rechnung getragen werden. Er wird mit Hülfe eines Kolirtuches von dünnem aber dichtem Flanell abgepresst, möglichst vollständig in eine Platinschale gebracht, getrocknet, gewogen, sein Volumen unter Annahme des durchschnittlichen specifischen Gewichts 2,00 berechnet, von dem Volumen der alkoholischen Gesamtmasse in Abzug gebracht und der abfiltrirte aliquote Theil auf die hier nach sich ergebende Flüssigkeitsmenge berechnet.

Das weingeistige Filtrat wird eingedunstet und wie oben bei † angegeben weiter behandelt.

16. Alkoholfällung.

(Prüfung auf Dextrin oder Gummi und eventuelle Bestimmung desselben.)

* Werden in einem Reagensglase 4 ccm Wein mit 10 ccm Alkohol vermischt, so entsteht bei reinen Weinen meist nur eine sehr geringe, selten (besonders in aschereichen und in schleimigen, zähen Weinen) eine stärkere Trübung, welche sich in lockeren Flocken absetzt und nach einigen Stunden an den Wänden des Glases einzelne Weinsteinkryställchen erkennen lässt; die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wird hierbei völlig klar.

Enthält der Wein dagegen einen Zusatz von Gummi arabicum oder Dextrin, so entsteht beim Versetzen mit Alkohol im oben angegebenen Verhältniss ein dicker, klumpig zäher Niederschlag, der zum Theil an Boden und Wänden des Glases adhärirt, zum Theil sehr lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt und derselben ein milchig trübes Ansehen giebt.

Tritt bei einem Wein diese Erscheinung ein, so muss die Alkoholfällung näher untersucht und eventuell Gummi oder Dextrin quantitativ bestimmt werden.

100 ccm Wein werden zu diesem Zweck auf etwa 5 ccm eingedampft und unter Umrühren mit 90 procentigem Weingeist, so lange noch ein Niederschlag entsteht, versetzt. Nach zwei Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt; er besteht bei Naturweinen im Wesentlichen aus Weinstein, einigen Aschenbestandtheilen und Pectinkörpern, beträgt nach Abzug des Weinsteins 0,2 bis 0,4 Proc. und ist nicht in Zucker überführbar.

Bei Gummi- oder Dextringehalt des Weines ist dieser Alkoholniederschlag erheblich beträchtlicher, und das Dextrin resp. Arabin desselben lässt sich, in wässriger Lösung mit etwas Salzsäure unter Druck auf 108 bis 110° erhitzt, vollständig in Zucker überführen.

Die Alkoholfällung wird zu diesem Zweck mit etwa 30 ccm Wasser aufgenommen, in ein etwa 100 ccm fassendes Fläschchen mit gleichmässig starken Wänden gespült, mit 0,5 ccm Salzsäure (sp. G. 1,1) versetzt, gut verkorkt und zugebunden, und in einem gesättigten Kochsalzbade 4 Stunden lang auf 110° erhitzt. Dann wird die erkaltete Flüssigkeit alkalisch gemacht, auf ein bestimmtes Volumen gebracht, filtrirt und darin mit Fehling'scher Lösung der gebildete Zucker bestimmt. Die Zuckermenge entspricht dem im Wein enthaltenen Dextrin, resp. dem Arabin des arabischen Gummis.

Gummi arabicum und Dextrin unterscheiden sich durch folgende Eigenschaften von einander.

Gummi arabicum dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach links und zwar 1 Proc. in wässriger Lösung und 200 mm langem Rohr

etwa 1° V. S. links, und das Drehungsvermögen wird durch Behandeln mit Thierkohle nur wenig vermindert; Dextrin dreht in 1 procentiger Lösung etwa 10° V. S. nach rechts, und das Drehungsvermögen, ebenso auch die Fällbarkeit durch Alkohol, (also das Dextrin selbst) wird durch Thierkohle fast vollständig absorbirt.

Durch Bleizucker und Bleiessig ist Gummi arabicum aus seinen Lösungen fällbar, Dextrin nicht. Durch Kochen mit Säure (Citronensäure) im offenen Gefäß, aber auch schon durch langes Stehen in wässriger Lösung bildet sich aus dem Arabin des arabischen Gummis Dextrin.

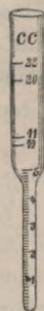
17. Gerbstoff.

Eine annähernde, colorimetrische Bestimmung des Gerbstoffs gründet sich auf das Verhalten desselben zu Eisenoxydlösungen.

Für die Bildung des schwarzen Niederschlages von gerbsaurem Eisenoxyd ist es nöthig, dass die Fruchtsäure des Weines vollständig gebunden sei, und auch freie Essigsäure in nicht zu grosser, in allen zu vergleichenden Proben gleicher Menge vorhanden sei.

10 ccm Wein werden, durch Schütteln von der Kohlensäure befreit, im Reagensglase mit so viel titrirter Alkaliflüssigkeit versetzt, dass der Gehalt an freier Säure dadurch auf 5% kommt (die hierzu erforderliche Menge ist aus der titrimetrischen Säurebestimmung des Weines leicht zu berechnen); nun wird dem Wein 1 ccm einer 40 procentigen Lösung von essigsaurem Natron und tropfenweise unter möglichster Vermeidung eines Ueberschusses 10 procentige Eisenchloridlösung zugegeben (je ein Tropfen genügt für 0,05 Proc. Gerbstoff), umgeschüttelt und die Intensität der Schwärzung bei durchfallendem Licht, oder nach etwa 18 bis 24 Stunden auch das Volumen des abgesetzten locker flockigen Niederschlages gemessen.

Fig. 39.



Es sind vergleichende Versuche¹⁾ angestellt worden in Reagensgläschen (Fig. 39), welche oben 16 mm weit, nach unten schlank cylindrisch auf ca. 8 mm lichte Weite so ausgezogen sind, dass der enge Raum zwischen 4 und 5 ccm beträgt; die Gläschen sind in ihrem engen Raum in Zehntel-Cubikcentimeter getheilt, ferner bei 10, 11, 20, 22 ccm mit Marken versehen.

Wenn in diesen Reagensröhrchen 10 ccm eines gerbstoffhaltigen Weines von $0,5$ Proc. Säure mit 1 ccm Natriumacetat- und etwas Eisenchloridlösung versetzt werden, und der entstandene Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd tiefschwarz und frei von Verunreinigungen sich absetzt, dann entspricht je 1 ccm Niederschlag einem Gehalt von $0,033$ Proc. Gerbstoff.

¹⁾ Z. anal. Ch. 23, 320.

Wartet man (bei Weissweinen) das Absetzen des Niederschlages nicht ab, sondern sucht aus der Intensität der Schwärzung die Gerbstoffmenge zu beurtheilen, so kann als Anhalt dienen, dass
 bei 0,1 Proc. Gerbstoff Verdünnen der Flüssigkeit mit destillirtem Wasser von 11 auf 22 ccm und Umschwenken erforderlich ist, damit wie bei 0,05 Proc. die engen Stellen des Gläschens soeben durchscheinend werden, während die weiten ganz undurchsichtig bleiben;
 bei 0,02 Proc. die engen deutlich durchsichtig, die weiten soeben schwach durchscheinend,
 bei 0,01 Proc. enge und weite Stellen durchsichtig sind und die Flüssigkeit von dunkel blaugrauer Farbe,
 bei 0,005 Proc. die Flüssigkeit licht blaugrau,
 bei 0,002 Proc. die Flüssigkeit noch deutlich grünlich gelb,
 bei 0,001 Proc. die Flüssigkeit sehr schwach grünlich gelb ist.

18. Salicylsäure.

* 100 ccm Wein werden mit Amylalkohol oder Chloroform in einem Kölbchen einige Minuten gut durchgeschüttelt, dann der sich oben absetzende Amylalkohol in ein Reagensglas gegossen, mit der gleichen Menge Weingeist versetzt und einige Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung zugegeben.

Statt des Ausschüttelns mit Amylalkohol oder Chloroform kann man sich auch folgenden Verfahrens zum Isoliren der Salicylsäure von den die Reaction störenden Weinbestandtheilen bedienen: Wein wird mit Leimlösung zur Entfernung der Gerbsäure behandelt, dann wird die gesammte Flüssigkeit zur Syrupconsistenz eingedampft, der Verdampfungsrückstand mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung abgedunstet, dieser Rückstand mit ein Paar Tropfen Wasser aufgenommen und dann mit ein Paar Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung versetzt.

Bei Gegenwart von Salicylsäure entsteht nach dem Eisensalzzusatz eine tiefviolette Färbung.

19. Schwefelige Säure.

* 100 ccm Wein werden im Kohlensäurestrom nach Zusatz von Phosphorsäure abdestillirt. Zur Aufnahme des Destillats werden 5 ccm Normaljodlösung vorgelegt. Nachdem das erste Drittel abdestillirt ist, wird das Destillat, welches noch Ueberschuss von freiem Jod enthalten muss, mit Salzsäure angesäuert, erwärmt und mit Bariumchlorid versetzt. Die hierdurch gefällte Schwefelsäure, welche durch Filtriren, Glühen und Wägen des Barytniederschlags bestimmt wird, entspricht der Gesamtmenge der durch Jodwirkung oxydirten schwefeligen Säure.

20. Farbstoff.

a) Weisswein-Farbstoff.

Der normale Farbstoff eines Weissweines ist durch Eiweiss fällbar. Um als Reagens verwendet werden zu können, wird Hühnereiweiss durch ein Leinentuch gepresst und mit etwas Wasser verdünnt.

Giebt ein gelber oder brauner Wein mit Eiweiss keine oder nur eine sehr geringfügige Trübung und steht das Filtrat dem ursprünglichen Wein an Intensität der Färbung nur wenig oder nicht nach, so liegt Grund zu der Annahme vor, dass der Wein mit Caramel gefärbt sei.

In sehr bestimmter Weise wird der Nachweis von Caramel nach Amthor¹⁾ dadurch geführt, dass man 10 ccm Wein mit 30 bis 50 ccm Paraldehyd (je nach der Intensität der Färbung) versetzt und nun Weingeist so lange zufügt, bis sich die Flüssigkeiten mischen (15 bis 20 ccm Weingeist). War Caramel vorhanden, so hat sich nach 24 Stunden ein bräunlich gelber bis dunkelbrauner Niederschlag abgesetzt, während die entsprechende Fällung bei Weinen ohne Caramelzusatz weiss ist.

b) Rothwein-Farbstoff.

a) Prüfung auf Fuchsin.

10 ccm Wein werden mit etwa 3 ccm Bleiessig versetzt, mit 2 bis 3 ccm Amylalkohol kräftig durchgeschüttelt und stehen gelassen, bis der Amylalkohol sich auf der Flüssigkeit klar abgesetzt hat. Bei fuchsinfreien Weinen bleibt der Amylalkohol farblos, aus fuchsinhaltigen nimmt er den Anilinfarbstoff auf; auch Orseille, deren Verwendung zum Weinfärben noch seltener vorkommt, als die von Fuchsin, würde bei dieser Behandlung des Weines eine rothgefärbte Amylalkoholschicht geben. Versetzt man den Amylalkohol mit etwas Salzsäure, so bleibt Orseillefärbung unverändert, Fuchsinfärbung verschwindet; fügt man demselben Ammoniak zu, so verschwindet Fuchsinfärbung ebenfalls, Orseillefärbung wird in violett verwandelt.

* Eine andere Methode der Prüfung auf Fuchsin ist die folgende:

100 ccm Wein werden mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, im verschliessbaren Cylinder mit Aether kräftig durchgeschüttelt, der Aether abgehoben, und, während man ihn in einer Porzellanschale verdunsten lässt, ein Faden rein weisser Stickwolle eingehängt. Wenn der Aether vollständig verdunstet ist, wird bei Vorhandensein von Fuchsin die Wolle deutlich roth (bei Vorhandensein von Orseille violett) gefärbt.

¹⁾ Z. anal. Ch. 24, 30.

β) Prüfung auf andere Theerfarbstoffe.

Ein Stück weisser Wollstoff wird durch anhaltendes Kochen in Rothwein sowohl ohne, als auch mit Zusatz einer Beize (von Alaun oder essigsaurer Thonerde) gefärbt und mit destillirtem Wasser abgewaschen, bis das Waschwasser farblos abläuft. Theerfarbstoffe bleiben auch nach dem Waschen auf der thierischen Faser fixirt und färben diese intensiv. Durch Extrahiren solcher Zeugstreifen nach dem Trocknen mit Amylalkohol, Aether oder Chloroform und Eindunsten dieser Extracte mit wenig Wasser oder Weingeist kann man wässerige oder alkoholische Lösungen der Farbstoffe erhalten, welche nach Seite 129 weiter zu prüfen sind.

γ) Prüfung auf Malven-, Heidelbeer-, Liguster- und andere Farbstoffe.

Der Nachweis fremder vegetabilischer Farbstoffe ist ausserordentlich unsicher, mit voller Bestimmtheit zu führen meist unmöglich.

Die oben genannten Farbstoffe und der Rothweinfarbstoff verhalten sich in reinen Lösungen fast ganz gleich zu verschiedenen Reagentien; ein scheinbarer Unterschied zwischen dem Verhalten reiner Rothweine und mit Malven etc. gefärbter Weissweine beruht nur auf dem Einfluss, den der grössere Gerbstoffgehalt und Gehalt an sonstigen Kämme- und Trester-Extractivstoffen der ersteren auf die Farbenreactionen ausübt.

Mancher Rothwein, besonders solcher von Trollinger und Portugieser Trauben, wenn er ohne Kämme vergohren hat und auch von den Treestern ziemlich früh abgекeltert ist, zeigt ein ganz ähnliches Verhalten, wie ein mit Malven gefärbter Weisswein, und dem letzteren kann man das Verhalten reinen Rothweins verschaffen, wenn man ihm etwas braune Lösung von organischen Humuskörpern (Torfextract) zufügt.

Die gebräuchlichste Reaction auf Malvenfarbstoffe besteht darin, dass man eine Probe Wein mit einem Ueberschuss von essigsauerm Natron und Alaun versetzt. Reine Rothweine (mit Ausnahme der sogenannten Beerweine) geben dabei eine röthlich braune Missfarbe, Beerweine und mit Malven aufgefärbte nicht sehr gerbstoffreiche Rothweine sowie mit Malven gefärbte Weissweine zeigen bei dieser Behandlung eine schön violette, letztere zuweilen eine kornblumenblaue Färbung der Flüssigkeit. Irgend welcher sichere Schluss auf künstliche Färbung rother Weine lässt sich aus dieser Reaction nur in den seltensten Fällen (bei Eintreten der kornblumenblauen Färbung) ziehen. Auf ebenso schwachen oder noch schwächeren Füßen steht die Prüfung mit gefällttem kohlen-sauren Kalk oder Magnesit. Reiner Rothwein soll damit schmutzig braun-violett, künstlich gefärbter blaugrün werden.

Beurtheilung der Weine.

Um aus den analytischen Zahlenbelegen erkennen zu können, ob die ermittelte Zusammensetzung eines Weines derjenigen eines Naturweines entspricht, ist eine genaue Kenntniss der Schwankungen erforderlich, welchen der Gehalt an wesentlichen Bestandtheilen bei Naturweinen unterliegt, ferner Kenntniss davon, welche Stoffe überhaupt dem Weine eigen, welche ihm fremd sind. In Bezug auf manche Weinbestandtheile kann es sich dabei nur darum handeln, festzustellen, ob ein vorliegender Wein die untersten Grenzen desjenigen Gehalts daran, welcher bei reinen Naturweinen beobachtet worden ist, noch erreicht oder nicht. Innerhalb je weiterer Grenzen der Gehalt an solchen Bestandtheilen bei Naturweinen selbst schwankt, desto weiterer Spielraum ist der Verwendung von Wasser und Zusätzen gegeben. Im Allgemeinen kann man über den gegenwärtigen Stand der Weinanalyse sagen, dass Zusätze von im Most an und für sich schon enthaltenen Bestandtheilen, soweit sie weniger auf eine Vermehrung der Quantität, als vielmehr auf eine Erhöhung der Qualität des Weines abzielen, in den meisten Fällen den Wein in seiner Zusammensetzung noch als Naturwein erscheinen lassen, dass dagegen Manipulationen, welche in erster Linie Vermehrung der Quantität, oft auf Kosten der Qualität bezwecken, als Fälschungen erkannt werden.

Als Grundlage für die Beurtheilung von Weinen dient ein grosses, in den letzten Jahren durch die Untersuchungen im Interesse der Weinstatistik ausserordentlich bereichertes Analysenmaterial von reinen Naturweinen, dessen Befunde über die Zusammensetzung von Naturweinen folgende allgemeine Schlüsse ziehen lassen:

Je mehr Säure ein Most enthält, desto weniger Zucker hat derselbe, so dass sehr säurereiche Naturweine ganz allgemein arm an Weingeist sind. Hoher Weingeistgehalt (9 Gewichtsprocente und mehr) bei gleichzeitig hohem Gehalt an Säure ($9\frac{0}{100}$ und darüber) lässt daher bei sonst normaler Zusammensetzung des Weines mit grosser Wahrscheinlichkeit, jedoch nicht mit absoluter Sicherheit, auf Zuckerzusatz zum Most schliessen.

* Die Gesammtmenge des Extracts der Naturweine geht gewöhnlich nicht unter $17\frac{0}{100}$ (nur selten bis 16 und ganz ausnahmsweise bis $15\frac{0}{100}$) herunter und ist in jedem besonderen Falle mindestens so gross, dass nach Abzug der als Weinsäure berechneten Gesamtsäure noch $10\frac{0}{100}$ Extractrest verbleiben. Nur Weine, welche einen erheblichen Gehalt an Essigsäure besitzen, können einen kleineren Extractrest ergeben als $10\frac{0}{100}$, ohne darum unächt zu sein, da ja die Essigsäure, aus dem Alkohol entstehend, unabhängig vom Extract und überhaupt von der Zu-

sammensetzung des ursprünglichen Mostes, im Wein zunehmen kann. Solche Naturweine mit viel flüchtiger Säure zeigen aber einen Extractrest von mindestens 11 ‰, wenn man die nicht-flüchtige (fixe) Säure vom Gesamtextract abzieht; der Zahlenausdruck für die fixe Säure ist die Differenz zwischen der Gesamtsäure und der durch Destillation bestimmten flüchtigen Säure, beide als Weinsäure berechnet.

Durch Zusatz von wässriger Rohrzuckerlösung zum Most oder von Wasser und Weingeist zum Wein aber wird die absolute sowohl als auch die auf die vorhandene Säure bezogene relative Menge des Extractes vermindert, da dem Wein ein merkliches Flüssigkeitsquantum, im ersten Falle mit nur wenigen Promille Gährungsglycerin, im letzteren ohne jede Extractbestandtheile zugefügt wird.

Setzt man z. B. zu einem Hektoliter Wein mit 20 ‰ Extract und 10 ‰ Säure 20 l Wasser und Weingeist, so resultirt ein Wein mit 17 ‰ Extract und 8,3 ‰ Säure, also nur 8,7 ‰ Extractrest. Ebenso steht es um die Verminderung des Extractrestes, wenn bei übermässiger Streckung ausser Wasser- und Weingeist- oder Zucker- noch Säure-Zusatz zur Anwendung kommt.

Die freie Säure des Weines ist aus verschiedenen Componenten zusammengesetzt. Ein Theil derselben entfällt auf Weinstein. Da der Most ziemlich reich ist an Weinstein, der letztere sich aber während der Gärung in demselben Maasse ausscheidet, in welchem der Weingeist zunimmt, so sollte in jedem Wein eigentlich noch so viel Weinstein enthalten sein, als eine Flüssigkeit von dem Weingeistgehalt des Weines zu lösen vermag; allein Schwankungen der Temperatur des Weines üben auf die Löslichkeit des Weinsteinen einen ausserordentlichen Einfluss aus, und wenn sich bei starker Temperaturerniedrigung eine gewisse Menge Weinstein krystallinisch ausgeschieden hat, so löst sich dieselbe, nachdem der Wein seine frühere höhere Temperatur wieder erlangt hat, nicht wieder auf. Auf diese Weise kann ein Wein sehr arm an Weinstein werden, ohne dass mit ihm irgend eine Streckungsmanipulation vorgenommen ist. Nur die gänzliche Abwesenheit von Weinstein würde Veranlassung zur Beanstandung bieten. — Obstweine enthalten keinen Weinstein.

* Freie Weinsäure findet sich nur in verhältnissmässig geringen Mengen im Wein. Producte aus gut ausgereiften, zuckerreichen Trauben enthalten meist gar keine freie Weinsäure; in Weinen aus zum Theil unreifen oder sehr sauren zuckerarmen Trauben dagegen ist sie gewöhnlich vorhanden, doch übersteigt ihre Menge nicht den 6. Theil der im Wein enthaltenen fixen Säure. Wenn Weine so weit mit Zuckerwasser oder Wasser und Weingeist gestreckt sind, dass sie zu wenig freie Säure enthalten und infolge dessen matt und etwas fade schmecken, so wird ihnen wieder Säure zugesetzt und hierzu gewöhnlich des verhältnissmässig niederen Preises wegen die Weinsteinensäure benutzt.

Bernsteinsäure entsteht in geringen Mengen als regelmässig auftretendes Nebenproduct bei der Gährung des Mostes.

Citronensäure ist in Naturweinen nur in sehr geringen Mengen vorhanden, wird aber hier und da in derselben Weise wie die Weinstein-säure zum Auffrischen übermässig gestreckter Weine verwendet.

Zuweilen benutzt man einen Zusatz von Tamarindenmus, um einen Wein anscheinend älter und körperreicher zu machen; auch hierdurch kommen merkliche Mengen von Citronensäure in den Wein.

Aepfelsäure ist der Hauptbestandtheil der natürlichen freien Säure des Mostes und Weines.

Essigsäure bildet sich aus dem Weingeist des Weines normal in geringen Mengen, in grösseren dagegen (erheblich mehr als 1 ‰), wenn der Wein durch nachlässige Behandlung (ungenügenden Luftabschluss von der Oberfläche) infolge des Wucherns von *Mycoderma aceti*, einem kleinen bacterienartigen Pilz, den sogenannten (Essig-) Stich bekommt.

Salpetersäure findet sich nach Egger¹⁾ in keinem normalen Naturwein vor, wohl aber kommt dieselbe durch Verwendung salpeterhaltigen Wassers zum Verdünnen in gestreckte Weine. Mit der Zeit zersetzt sich die Salpetersäure im Wein, so dass sie nicht unbegrenzt lange Zeit nachweisbar bleibt; aber in ein- bis zweijährigen, mit salpeterhaltigem Wasser gestreckten Weinen verräth sie sich noch deutlich durch die Diphenylaminreaction. (Vgl. S. 345.)

Weine, welche in ihrer übrigen Zusammensetzung keinen genügenden Anhalt zur Beanstandung bieten, aber salpeterhaltig sind, wird man als „Weine“ schlechtweg im handelsüblichen Sinne gelten lassen dürfen, nicht aber als „Naturweine“, falls etwa auf den Charakter als „Naturwein“ ein besonderer Werth gelegt würde.

* Mineralbestandtheile. Die Asche des Weines besteht z. Th. aus Kaliumcarbonat, herrührend von dem Weinstein und anderen Kalisalzen mit organischen Säuren, ferner aus Kali-, Kalk- und Magnesia-, in Spuren auch Eisen- und Thonerdesalzen der Schwefelsäure, des Chlors, der Phosphorsäure.

Ihre Gesamtmenge beträgt im Allgemeinen 10 Proc. vom Extract; dieses Verhältniss wechselt aber einerseits mit dem Weinsteingehalt, andererseits mit dem Zuckergehalt des Weines. Die absolute Menge geht gewöhnlich nicht unter 1,4 ‰. Die Zusammensetzung der Asche ist u. A. abhängig von der Art und Behandlung des Bodens, auf welchem die Reben gewachsen sind; ihr Phosphorsäuregehalt schwankt, auf den ursprünglichen Wein bezogen, etwa zwischen 0,015 Proc. und 0,060 Proc; der Gehalt des Weines an Schwefelsäure geht gewöhnlich nicht über 0,05 Proc. und wird

¹⁾ Archiv. für Hygiene II, 373.

nur bei gegypsten und sehr oft in frisch eingebrannte Fässer umgefüllten Weinen grösser. Der Chlorgehalt beträgt in normalen Weinen etwa 0,002 Proc. bis 0,006 Proc.; derselbe kann grösser werden entweder durch Verwendung einer kochsalzhaltigen Eiweiss- oder Hausenblasen-Schöne, oder eines kochsalzreichen Brunnenwassers zum Strecken des Weines, oder durch Zusatz von Kochsalz in Substanz, um die Aschenarmuth des gestreckten Weines zu verdecken.

* Weine mit mehr als 0,05 Proc. Kochsalzgehalt sind zu beanstanden.

Mit Zucker oder Wasser und Weingeist versetzte Weine sind, wenn nicht ein sehr hartes Brunnenwasser verwendet wurde, ärmer an Mineralbestandtheilen als Naturweine; Trester- und besonders Hefenweine (hergestellt durch Vergärung eines Zuckerwasseraufgusses auf schwach ausgepresste Trester und Kämme oder abgesetzte, beim Ablassen im Fass zurückbleibende Hefe) sind meist reicher an Asche und speciell an leicht schmelzenden Aschenbestandtheilen, als Naturweine.

Die Asche der Naturweine bildet gewöhnlich ein grauweisses lockeres, bei dunkler Rothgluth nicht schmelzendes Pulver (der Einfluss grossen Chlorgehalts auf die Beschaffenheit der Asche wurde bereits gelegentlich der Besprechung der Aschenbestimmung hervorgehoben).

Das Drehungsvermögen für die Polarisationssebene des Lichtes ist, soweit es nicht von unvergohrenem Zucker herrührt, gering und dasjenige der Naturweine sowohl, als der gezuckerten Weine bereits bei der Darstellung der Untersuchungsmethoden besprochen (vgl. S. 346).

Der im Most vorhandene Zucker ist z. Th. rechtsdrehend, z. Th. linksdrehend; da aber der rechtsdrehende von beiden Zuckerarten am leichtesten vergäht, so zeigen Naturweine, welche noch mehr oder weniger unvergohrenen Zucker enthalten, stets Linksdrehung.

Bis auf sehr geringe Mengen werden rechtsdrehende Bestandtheile der Naturweine (wie Gerbstoff) entweder durch Thierkohle absorbirt, oder durch Bleiessig gefällt, oder bei Neubauer's Isolirungsverfahren der wesentlichsten Kartoffelzuckerbestandtheile durch Alkohol abgeschieden.

Der Kartoffelzucker des Handels enthält auch in seinen besten Qualitäten, welche rein weiss, hart und krystallinisch körnig sind, noch 15 bis 18 Proc. unvergärbbarer Stoffe, von denen je 1 Proc. im 200 mm langen Rohre etwa $4,5^{\circ}$ V. S. rechtsdreht. Je 1° V. S. Rechtsdrehung im ursprünglichen Wein, welcher von unvergärbaren Kartoffelzuckerbestandtheilen herrührt, entspricht daher einem Zusatz von etwa 1,5 kg Kartoffelzucker pro Hektoliter.

Dass auch ein etwaiger Zusatz von Honig zum Most nach dessen Vergärung rechtsdrehende Bestandtheile im Wein hinterlassen kann, ist als allerdings äusserst selten in Betracht kommender Fall immerhin zu erwähnen.

Die Menge des in Naturweinen vorhandenen Glycerins ist abhängig von dem Weingeistgehalt desselben, da das Glycerin ein Nebenproduct der Gährung, der Weingeist aber gewissermaassen ein Maassstab für die stattgefundenen Gährung ist. Der Glyceringehalt beträgt gewöhnlich 7—10, bei sehr alkoholreichen Weinen (über 12 Gewichtsprocent Weingeist) bis 12, ja 14 Proc. der vorhandenen Gewichtsmenge Weingeist. Bei Spirituszusatz zum Wein wird die Glycerinmenge procentisch unter die untere, bei Zusatz von viel Glycerin über die obere der angegebenen Grenzen hinausgehen; aus den Schwankungen, denen aber nach den bisherigen Beobachtungen der Glyceringehalt (je nach den Bedingungen für die Gährung, z. T. auch je nach der Behandlungsweise) unterliegt, ergibt sich von selbst ein gewisser Spielraum für die Nicht-Nachweisbarkeit der Zusätze von Glycerin oder Weingeist.

Gerbstoff ist in grösseren oder geringeren Mengen im Wein enthalten, je nachdem derselbe längere oder kürzere Zeit während und nach der Gährung auf Trestern und Kämmen geblieben ist; da nun Traubenweissweine gewöhnlich bald gekeltert werden, Tresterweine dagegen lange auf den Hülsen und Kämmen verbleiben, so sind letztere meist viel reicher an Gerbstoff als Traubenweine. Der gewöhnliche Gerbstoffgehalt bei diesen beträgt 0 bis 0,02 Proc., während er bei Tresterweinen bis auf mehr als 0,1 Proc. steigen kann. Die Gerbstoffreaction ist übrigens nur im Verein mit anderen Abnormitäten in der Zusammensetzung (besonders auffallend niederem Extract- und hohem Aschengehalt) ein Anzeichen dafür, dass ein Tresterwein oder ein mit solchem verschnittener Wein vorliegt; ein sonst normaler Wein könnte auch starke Gerbstoffreaction zeigen, wenn er z. B. auf den Trestern vergohren hätte oder mit etwas reichlicher Menge von Tannin geschönt worden wäre. In ersterem Falle müsste er aber verhältnissmässig reich sein an Extract.

Das Gypsen der Weine, besonders in Frankreich und südlichen Ländern (Spanien, Italien, Griechenland) üblich, soll die Weine haltbarer und Rothweine feuriger in der Farbe machen. Die Trauben werden als solche mit Gyps bestreut, oder es wird Gyps zu dem Most oder Wein gefügt. Der Gyps setzt sich mit dem Weinstein zu weinsaurem Kalk, der sich ausscheidet, und saurem schwefelsaurem Kali um; in sehr stark gegypsten Weinen wird aller Weinstein umgesetzt, ihre Asche reagirt durch zersetzende Einwirkung des sauren schwefelsauren Kalis neutral. Dem sauren schwefelsauren Kali schreibt man eine gesundheitsnachtheilige Wirkung zu; desshalb ist der Verkauf gegypster Weine in Deutschland untersagt; wenigstens verlangt man, dass die Weine nicht mehr als 2 g Kaliumsulfat im Liter enthalten, wobei die ermittelte Schwefelsäure als Kaliumsulfat berechnet wird.

Schliesslich sei noch einiger Veränderungen des Weines Erwähnung

gethan, welche bei dem Laien oft den Verdacht der Unächtheit eines Weines erregen, in Wahrheit aber entweder durch Krankheiten oder irgend einen Fehler in der Behandlung des Weines hervorgerufen sind.

Mancher Wein, in der Flasche vollkommen hell, wird, in ein Glas gegossen, sehr leicht braun und trübe und setzt, oft sehr langsam, die Trübung als braunen Niederschlag ab. Diese Ausscheidungen entstehen bei vielen Weinen unter dem Einfluss der Luft, wenn theilweise faulige, besonders vom Sauerwurm angestochene Trauben zur Weinbereitung verwendet wurden, oder wenn die Weine während und bald nach der Gährung (beim Ablassen) nicht genügend mit Luft in Berührung waren, wobei diese Ausscheidungen von oxydirten und als solche unlöslichen Weinbestandtheilen während des Lagerns auf dem Fass hätten vor sich gehen können.

Ein vollständiges Schwarzwerden des Weines kann stattfinden, wenn derselbe längere Zeit mit rostendem Eisen (Fassreifen, Nägel) in Berührung kommt; die schwarze Trübung ist gerbsaures Eisenoxyd; sie setzt sich allmählich ab, oder kann, wie auch die vorher besprochene braune Trübung, durch Schönen mit Hausenblase beseitigt werden.

Mancher Wein wird während und bald nach der Gährung fadenziehend, schleimig, zäh, wenn (meist unter dem Einfluss frühzeitiger Essigbildung bei langsamer ungleichmässiger Gährung) ein kleiner Theil des Zuckers in Mannit übergegangen und dann die Schleimgährung eingegangen ist. Ganz besonders häufig aber tritt diese Erscheinung bei mit Rohrzucker versetzten Weinen auf, weil diese bei Mangel an genügender Hefe, welche den Zucker vor der Vergährung invertiren muss, sehr leicht unregelmässig vergähren. Wenn von der Oberfläche ruhig lagernder Weine mit weniger als 10 Gewichtsprocent Weingeist nicht sehr sorgfältig die Luft abgehalten wird, so bildet sich darauf eine weisse Decke von einer üppig wuchernden Kahm-(Kuhnen-)pilzvegetation (*Mycoderma vini*), durch welche, als energischen Sauerstoffträger, der Weingeist des Weines zu Kohlensäure verbrannt wird, aber auch Extractbestandtheile aus dem Weine aufgezehrt werden. Solche stark verkuhte Weine charakterisiren sich, wenn die Kuhnendecke entfernt wird, gewöhnlich durch faden Geruch und Geschmack und einen im Verhältniss zur Säure ausserordentlich niederen Weingeistgehalt.

Siedelt sich statt des Kahmpilzes eine Vegetation des Essigpilzes (*Mycoderma aceti*) auf der nicht genügend vor Luft geschützten Oberfläche des Weines an, so wird der Weingeist nicht zu Kohlensäure, sondern zu Essigsäure oxydirt. *Mycoderma aceti* kann noch bei 12 Gewichtsprocent Weingeist im Wein vegetiren.

Der sogenannte Böckser, ein Geruch und Geschmack des Weines nach faulen Eiern, entsteht durch Schwefelwasserstoffbildung im Wein.

Schwefelwasserstoff kann im Wein auftreten entweder durch Aufnahme von Schwefelverbindungen seitens der Rebwurzeln aus dem Boden, oder durch längeres Verbleiben von Schwefel im Wein, der mit geschwefelten Traubentretern (Mittel gegen Traubenkrankheiten) oder durch Abtropfen schmelzenden Schwefels von den zum Einbrennen verwendeten Schwefelschnitten in den Wein gelangt, oder endlich durch faulige Zersetzung der am Boden des Fasses noch befindlichen Hefe des Weines.

Geruch und Geschmack des Weines können ausser durch den Schwefelwasserstoff wesentlich geändert werden durch andere Fäulnisproducte der Hefe, durch das Braunwerden desselben, durch faule Trauben oder schlechte Fässer, durch Einwirkung von Eisen und durch langes Lagern in nur theilweise gefüllten Fässern.

Uebersicht der Prüfungen und quantitativen Bestimmungen für die Weinanalyse.

Es lassen sich die analytischen Bestimmungen und Prüfungen, welche bei Untersuchung eines Weines zur Ausführung gelangen können, in folgendes Schema bringen:

* 1. Prüfungen und Bestimmungen, welche zum Zweck der Beurtheilung des Weines in der Regel vorzunehmen sind:

Extract.	Schwefelsäure.
Weingeist.	Mineralstoffe (Gesammtmenge).
Glycerin.	Polarisation.
Zucker.	Alkoholfällung (zur Prüfung auf Gummi
Freie Gesamtsäure (als Weinstein-	und Weinstein).
säure berechnet).	Fremde Farbstoffe (vornehmlich bei
Freie Weinsteinsäure qualitativ.	Rothweinen).

2. Prüfungen und Bestimmungen, welche ausserdem unter besonderen Verhältnissen auszuführen sind.

Specifisches Gewicht.	Polarisation nach dem Erhitzen mit
Flüchtige Säuren.	Salzsäure.
Weinstein und freie Weinsteinsäure	Polarisation nach Abscheidung der
quantitativ.	Alkoholfällung, concentrirt auf $\frac{1}{7}$.
Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Citronen-	Gerbstoff.
säure.	Mannit.
Salicylsäure.	Einzelne Mineralstoffe.
Schweflige Säure.	Stickstoff.

Ueber die Werthbestimmung weinsäurehaltiger Rohmaterialien.

Von

Dr. B. Philips, Durlach.

Die Rückstände und Abfälle der Weinbereitung bilden das Rohmaterial für einen ausgedehnten Zweig der chemischen Industrie, für die Fabrikation der Weinsäure und deren Salze. Die hierfür in Betracht kommenden Rückstände sind insbesondere Weinhefe und Rohweinstein; die erstere setzt sich bei der ersten Gährung des Mostes als schlammige Masse ab, die gepresst und getrocknet wird, letzterer bildet sich beim Lagern des Weines als krystallinische Kruste an den Wänden der Fässer. Die trockene Hefe enthält ausser den weinsäuren Salzen beträchtliche Mengen von Holztheilchen, Pectin- und Farbstoffen, Gerbsäure sowie verschiedene Salze von Fett- und Mineralsäuren. Die Weinsäure ist theils als saures Kaliumsalz, theils als neutrales Kalksalz vorhanden, deren absolute und relative Mengen mit der Provenienz der Hefe sehr wechseln; folgende Tabelle giebt davon ein Bild.

Herkunft	Weinsäure		Gesamt-Weinsäure
	als Kaliumbitart.	als Kalksalz	
Italien 33 Proben	24,1 %	6,1 %	30,2 %
Griechenland 14 Proben	19,9 -	11,8 -	31,2 -
Frankreich I 9 Proben	17,3 -	6,0 -	23,3 -
Frankreich II 30 Proben	5,3 -	20,5 -	25,8 -
Spanien (gelb) 59 Proben	8,7 -	18,2 -	26,9 -
Spanien (rot) 7 Proben	8,8 -	17,4 -	26,2 -

Die französischen, mit I bezeichneten Proben entstammen Gegenden, wo das Gypsen der Weine Usus ist; daher der hohe Gehalt an weinsäurem Kalk, der aus demselben Grunde die spanische Hefe charakterisirt.

Rohweinstein ist bedeutend reicher an Weinsäure und enthält davon bis zu 70 Proc., meist als saures weinsäures Kali, doch fehlt auch hier der weinsäure Kalk nicht.

Hefe sowohl als Rohweinstein werden nach ihrem Gehalt an weinsauren Salzen gehandelt und zwar wird dieser in sog. Weisteingraden oder Säuregraden ausgedrückt, d. h. es wird angegeben, wieviel Kilo saures weinsaures Kali oder wieviel Kilo Weinsäure in 100 kg Rohmaterial enthalten sind. Die möglichst genaue Bestimmung dieses Reingehaltes ist nun bei dem verhältnissmässig hohen Werth der Weinsäure und ihrer Salze für den Fabrikanten von grosser Wichtigkeit und damit ihm die Nothwendigkeit auferlegt, unter den vielen bestehenden analytischen Untersuchungsmethoden eine von denjenigen auszusuchen, welche ihm wissenschaftlich unanfechtbare Resultate liefert. Diese letzteren sollen im Folgenden besonders berücksichtigt werden, daneben mögen jedoch auch andere kurz Erwähnung finden, die zwar unzuverlässig, aber wegen ihrer einfachen Ausführung besonders im Kleinhandel noch vielfach üblich sind.

I. Einfache, handelsübliche Methoden.

1. Als einfachstes, allerdings auch rohstes Verfahren ist hier die directe Titration des mit heissem Wasser aufgenommenen Materials durch Alkalilauge zu erwähnen. Dabei werden natürlich sämmtliche in der Hefe befindlichen, sauer reagirenden Substanzen (Pectinstoffe, Gerbsäure etc.) als Kaliumbitartrat mit in Rechnung gebracht, während ein eventueller Gehalt an weinsaurem Kalk unberücksichtigt bleibt. Bei Untersuchung von Hefen giebt die directe Titration ein viel zu hohes Resultat, während bei Rohweinstein der Fehler geringer ist.

2. Nur wenig bessere Resultate liefert die sogen. Glühprobe. Nach dieser wird das Rohmaterial verascht, wodurch Kaliumbitartrat in kohlen-saures Kali und weinsaure Kalk in kohlen-sauren Kalk übergeführt wird; durch Aufnehmen mit heissem Wasser wird ersteres gelöst, vom unlöslichen kohlen-sauren Kalk abfiltrirt und in der wässerigen Lösung volumetrisch bestimmt. Der kohlen-saure Kalk wird als solcher gewogen. Auch dieses Verfahren giebt unzuverlässige Resultate, da etwa in der Hefe vorhandener Gyps sich beim Glühen mit Kaliumcarbonat zu Kaliumsulfat und Calcium-carbonat umsetzt. Auch geht nach Angabe von Vogel¹⁾ beim Glühen leicht etwas Kaliumcarbonat durch Verdampfen verloren. Trotz seiner offenbaren Mängel wird dieses Verfahren in England noch vielfach angewandt.

3. Eine in Frankreich noch häufig gebrauchte Untersuchungsmethode ist die sog. „analyse à la casserole“ von Prof. Röhrig. Die Art der Ausführung ist nicht allenthalben dieselbe; hier soll eine Vorschrift Platz finden, wie sie wohl von den meisten Händlern angewandt wird.

¹⁾ Neues Repert. für Pharm. 16, 554.

50 g fein gemahlener Hefe oder Weinstein werden in einem Liter kochenden destillirten Wassers in Portionen von 10 g unter Umrühren eingetragen. Man lässt die Masse dann noch eine Viertelstunde stark kochen, füllt genau bis zu 1 l auf, lässt 2 Minuten absetzen und giesst die klare Flüssigkeit vorsichtig von den abgesetzten Verunreinigungen in eine flache, reine Porzellanschale. In dieser bleibt die Flüssigkeit 12 bis 24 Stunden stehen, je nach den Kaufbedingungen („douze heures, vingt-quatre heures de cristallisation“). Man rührt von Zeit zu Zeit um, damit die an der Oberfläche sich bildende Kruste zu Boden fällt. Nach der bestimmten Zeit giesst man die Flüssigkeit von den Krystallen ab, wäscht den Rückstand zwei Mal mit $\frac{1}{4}$ l kaltem Wasser und trocknet ihn scharf; nach dem Trocknen wird er gewogen. Das Gewicht wird mit 2 multiplicirt und der erhaltenen Zahl 10 hinzuaddirt für den Verlust im Waschwasser (!). Die so erhaltene Zahl soll direct den Procentgehalt an Kaliumbitartrat und weinsaurem Kalk angeben. Die wissenschaftliche Unhaltbarkeit dieses Verfahrens bedarf keiner weiteren Begründung.

II. Methoden zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Weinsäure.

Im Gegensatz zu den oben mitgetheilten Methoden verfolgen die nachfolgenden den Zweck, sämtliche im Rohmaterial enthaltene Weinsäure als weinsauren Kalk oder saures weinsaures Kali zu isoliren und deren Säuregehalt dann titrimetrisch zu bestimmen.

1. Methode von Scheurer-Kestner¹⁾.

Die Hefe oder der Rohweinstein wird mit Salzsäure extrahirt, das Filtrat mit Natronlauge neutralisirt und sämtliche Weinsäure mit Ca Cl_2 als weinsaure Kalk gefällt. Der Niederschlag wird sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und calcinirt; im Glührückstand wird der kohlen saure Kalk volumetrisch bestimmt und das Resultat auf weinsauren Kalk umgerechnet. Das Verfahren giebt übrigens zu kleine Resultate, da weinsaure Kalk auch in kaltem Wasser etwas (1 : 2800) löslich ist.

2. Verfahren von Warington und J. B. Grosjean²⁾.

Diese Methode, welche wohl nur noch in England angewandt resp. von englischen Käufern vorgeschrieben wird, beruht im Wesentlichen auf der Umsetzung des im Rohmaterial vorhandenen weinsauren Kalkes mit Kaliumoxalat und Fällen von Kaliumbitartrat aus der Lösung von neutralem

¹⁾ C. r. 86, 1024.

²⁾ cf. Z. anal. Ch. 24, 379 ff.

weinsauren Kali mittelst Citronensäure. Die Ausführung der Analyse ist ein wenig umständlich und kann hier betreffs der genaueren Vorschriften nur auf das Original verwiesen werden.

3. Methoden von Goldenberg, Géromont und Cie.

Obige Firma hat zwei analytische Methoden veröffentlicht, welche beide darauf beruhen, dass Kaliumbitartrat sowohl als weinsaure Kalk durch Kochen mit überschüssigem kohlen-sauren Kali in neutrales weinsaures Kalium übergeführt werden.

Die erste, sog. „Originalmethode Goldenberg“¹⁾ hat mancherlei Modificationen erfahren²⁾; an dieser Stelle möge eine Vorschrift wiedergegeben werden, wie sie aus dem Fresenius'schen Laboratorium hervorgegangen ist³⁾ und im Handel eine weite Verbreitung gefunden hat.

1. 10 g Rohmaterial werden mit 7 g kohlen-saurem Kali und 150 ccm Wasser 20—30 Minuten gekocht; man spült die Lösung in einen Kolben von 200 ccm, füllt bis zur Marke auf und schüttelt um. Bei Hefen wird zur Ausgleichung des unlöslichen Rückstandes bis auf 203 ccm aufgefüllt. Die Lösung filtrirt man durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben, verdampft 100 ccm des Filtrats auf 25 ccm, fügt 5 ccm Eisessig zu, rührt um und erwärmt ca. 15 Minuten unter Bedecken der Schale auf dem Wasserbade. Hierauf versetzt man mit 100 ccm absolutem Alkohol, rührt kräftig um und lässt 15 Minuten stehen. Der ausgeschiedene Weinstein wird mit der Luftpumpe abfiltrirt und mit 96 proc. Alkohol unter gutem Absaugen so lange ausgewaschen, bis der Waschalkohol nach dem Verdünnen mit Wasser mit einem Tropfen Normallauge alkalisch reagirt. Alsdann wird der Weinstein mit Halbnormallauge, die auf Weinstein oder Weinsäure eingestellt ist, unter Anwendung von empfindlichem Lackmuspapier titrirt.

Dieser Methode ist nicht mit Unrecht der Vorwurf gemacht worden, dass sie vielfach zu hohe Resultate liefert; es wurden mancherlei Modificationen vorgeschlagen und verschiedentlich nachgewiesen, dass beim Kochen der Hefe mit überschüssigem Kaliumcarbonat sauer reagirende Pectinstoffe mit extrahirt werden, die nachher beim Zusatz von Eisessig mit dem Weinstein ausfallen und bei der Titration desselben oft nicht unbedeutende Mengen Alkali sättigen⁴⁾.

Die Vermeidung dieser Fehlerquelle ist ein Hauptvorzug der von Goldenberg, Géromont und Cie. im Jahre 1888⁵⁾ veröffentlichten sogen.

¹⁾ cf. Z. anal. Ch. 22, 270.

²⁾ cf. Chem. Z. 1888, 215; Z. anal. Ch. 26, 714 u. 27, 8.

³⁾ Z. anal. Ch. 29, 579.

⁴⁾ cf. Chem. Z. 1888, 390; 1889, 160, 356, 693; 1890, 63, 347.

⁵⁾ Chem. Z. 1888, 390.

Salzsäure-Methode.

6 g Hefe werden mit 9 ccm Salzsäure von 1,10 spec. Gew. bei Zimmer-temperatur angerührt, allmählich mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und unter öfterem Umrühren 1—2 Stunden digerirt. Die Mischung wird mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt. Vom Filtrat werden 50 ccm in einem bedeckten Becherglase mit 10 ccm Kaliumcarbonatlösung ($= 3 \text{ g K}_2 \text{CO}_3$) versetzt und längere Zeit gekocht, bis die Kohlensäure ausgetrieben ist und der kohlen-saure Kalk sich krystallinisch abgeschieden hat. Durch Filtriren und sorgfältiges Auswaschen vom Niederschlag getrennt, wird die Lösung in einer Schale auf 100 ccm eingedampft, mit 2,5 ccm Eisessig allmählich unter Umrühren angesäuert, mit 100 ccm reinem Alkohol versetzt und so lange gerührt, bis der in der alkoholischen Flüssigkeit schwebende Niederschlag krystallinisches Aussehen hat. Nach öfterem Decantiren und Filtriren durch ein Filter von 9 cm Durchmesser werden Filter, Niederschlag und Schale durch Auswaschen mit Alkohol von Essigsäure befreit, das Filter sammt Niederschlag in ein Becherglas gebracht, die Schale mit kochendem Wasser in das Glas ausgespült und die Lösung mit Normalalkalilauge titirt. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter giebt mit 5 multiplicirt den Procentgehalt des Rohmaterials an Gesamtweinsäure. Unter Berücksichtigung des Volumens des in Salzsäure ungelösten Rückstandes sind bei einem gefundenen Gehalt von 20 Proc. Weinsäure abzuziehen 0,7 Proc.; allgemein sind für $(20 + n)$ Proc. in Abzug zu bringen $(0,7 + n \cdot 0,02)$ Proc. — Ueber eine empfehlenswerthe Modification dieses Verfahrens cf. Chem. Z. 1889, 356. Mannigfaltige Controlversuche und Studien von Seiten verschiedener Analytiker haben unzweifelhaft ergeben, dass die sog. Salzsäure-Methode an Zuverlässigkeit und wissenschaftlicher Genauigkeit alle anderen Untersuchungsmethoden auf Weinsäure in Hefe und Rohweinstein übertrifft; ein Mittitiren anderer, im Rohmaterial befindlicher alkalisättigender Substanzen ist vollständig ausgeschlossen, und zudem ist der schliesslich zu titirende Niederschlag von saurem weinsauren Kali so wenig gefärbt, dass der Farbenwechsel des Indicators vollkommen scharf sichtbar bleibt. Um so mehr zu bedauern ist es, dass diese Methode sich im Handel noch wenig Bahn gebrochen hat und namentlich von Seiten der Verkäufer des Rohmaterials der oben mitgetheilten Fresenius'schen Modification noch durchweg der Vorzug gegeben wird.

III. Getrennte Bestimmung des sauren weinsauren Kalis und des weinsauren Kalkes im Rohmaterial.

Neben der Kenntniss des Totalsäuregehaltes in Hefe und Rohweinstein kommt es vielfach darauf an, zu untersuchen, welche Mengen der vorhandenen Weinsäure an Kalium und welche an Kalk gebunden sind.

Bitartrateiche Hefe ist z. B. für den Fabrikanten von Cremortartari verhältnissmässig werthvoller und demgemäss wird eine solche Waare auch von den Hefeproducenten höher im Preis gehalten.

Zur directen Bestimmung des im Rohmaterial enthaltenen weinsauren Kalkes giebt es keine schnell ausführbare und zugleich exacte Methode; die Untersuchung beschränkt sich daher auf eine möglichst genaue Bitartratbestimmung, deren Ergebniss, von dem auf Bitartrat umgerechneten Resultat einer Totsäurebestimmung abgezogen, den Gehalt an weinsaurem Kalk in Aequivalenten Bitartrat angiebt. Die oben unter I angeführten Methoden zur Bestimmung des Bitartratgehaltes können ihrer Ungenauigkeit wegen hier nicht in Betracht kommen. Resultate von wissenschaftlicher Genauigkeit geben lediglich die beiden nachfolgenden Methoden.

1. Klein's Bestimmung des Bitartrates.

Von dem zu untersuchenden Material wird soviel abgewogen, dass ca. 1,8—2,2 g Bitartrat vorhanden sind (eine Titerbestimmung giebt darüber Aufschluss). Die abgewogene Menge wird mit heissem destillirten Wasser ausgekocht und ca. 3 Minuten stehen gelassen, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat. Dann wird 5 Mal durch ein benetztes Filter decantirt und schliesslich der Niederschlag mit kochendem Wasser auf's Filter gebracht; es wird, gleichfalls heiss, so lange ausgewaschen, bis weder ein Tropfen Filtrat noch der Rand des Filters Lackmuspapier röthet. Das Filtrat wird auf 40 ccm eingedampft, 5 g Chlorkalium zugesetzt und der nach dem Erkalten ausgeschiedene Niederschlag auf ein mit einer präparirten Auswaschflüssigkeit benetztes Filter gebracht. (Die Darstellung der Auswaschflüssigkeit erfolgt nach folgender Vorschrift: In einem Kolben von 250 ccm Inhalt werden 4 g reinen Weinsteins und 200 ccm reinen Wassers gebracht, dann setzt man 25 g KCl zu und füllt auf 250 ccm auf; die Masse lässt man unter öfterem Schütteln einige Stunden stehen und filtrirt; die so erhaltene Flüssigkeit löst keinen Weinstein mehr.) Mit 15 ccm dieser Flüssigkeit wird der Niederschlag ausgewaschen und dann sammt dem Filter feucht in eine Schale gebracht, mit Wasser aufgenommen und mit Halbnormalkalilauge heiss titrirt; als Indicator dient Phenolphthaleïn. Diese Methode schliesst sich im Princip der oben erwähnten Warington'schen Methode zur Totsäurebestimmung an. Zur Ermittlung des Gehaltes an weinsaurem Kalk empfiehlt es sich daher, die Resultate der Klein'schen mit denen der Warington'schen Analyse zu vergleichen.

2. Methode von Dr. B. Philips & Cie.¹⁾

Von obiger Firma wird folgendes Verfahren empfohlen: 10 g Weinstein oder Hefe werden mit 150 g Wasser aufgeköcht und mit Normal-

¹⁾ Z. anal. Ch. 29, 577.

natronlauge genau neutralisirt. Dadurch geht alles Kaliumbitartrat in Lösung, während der weinsaure Kalk unangegriffen bleibt. Die ganze Masse wird nun weiter nach der von Fresenius modificirten Methode-Goldenberg behandelt; man bringt somit die Lösung sammt Niederschlag in einen 200 ccm fassenden Kolben, füllt zur Marke — bei Hefen zu 203 ccm — auf und scheidet aus 100 ccm Filtrat den Weinstein ab. Da aber die Lösung kein kohlensaures Kali enthält, setzt man nicht 5, sondern nur 3 ccm Eisessig zu. Das Resultat dieser Analyse giebt den effectiven Gehalt des Materials an Kaliumbitartrat an, während die Differenz zwischen diesem Werth und dem Resultat der Goldenberg'schen Totalsäurebestimmung den Gehalt an weinsaurem Kalk angiebt.

Zum Schluss soll noch auf einige Verfälschungen weinsäurehaltigen Rohmaterials hingewiesen werden. Weinhefe ist im Allgemeinen weniger der Verfälschung ausgesetzt als Rohweinstein; letzterem werden oft beträchtliche Mengen Alaun oder saures schwefelsaures Natron zugesetzt, Substanzen, die mit dem blossen Auge oder durch einfache Titration resp. Glühprobe nicht nachweisbar sind. Sogar Krusten von Kesselstein findet man im Rohweinstein, dieselben sehen, wenn sie den feinen Staub des Weinstains angenommen haben, letzterem täuschend ähnlich. — Für den Chemiker sind derartige betrügerische Zusätze jedoch leicht zu constatiren.

Eine Beimengung von Kesselstein verräth sich sofort durch starkes Aufbrausen beim Zusatz von Salzsäure zu einer Probe des gepulverten Materials. — Zum Nachweis von schwefelsaurer Thonerde oder saurem schwefelsauren Natron verascht man eine Probe, extrahirt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure und prüft mit Chlorbarium auf Schwefelsäure; bei Gegenwart obiger Sulfate wird ein starker Niederschlag entstehen. Eine geringe Trübung ist meistens auch bei unverfälschtem Material sichtbar, da kleine Mengen von schwefelsauren Salzen fast immer in Hefe und Rohweinstein vorhanden sind. Eine Prüfung des Glührückstandes vor dem Löthrohr mit Kobaltlösung oder Fällung des salzsauren Extractes mit Ammoniak giebt weiterhin Aufschluss über die Gegenwart von Thonerde. Auch das Mikroskop leistet unter Umständen gute Dienste zur Entdeckung kleiner Alaunkrystalle.

Wenn auch nach dem oben Gesagten betrügerische Zusätze leicht nachweisbar sind, so wird der Fabrikant sowohl wie der Händler derartige Untersuchungen doch nur selten anzustellen brauchen. Eine Analyse nach Goldenberg, Géromont & Cie. giebt den genauesten Aufschluss über den Reingehalt der Waare und bestimmt allein deren Werth. Nur wer sich mit einer einfachen Titration oder einer Glühprobe begnügt, kann das Opfer der erwähnten Betrügereien werden.

Stärke.

Von

Dr. C. von Eckenbrecher,

Vorsteher der deutschen Kartoffel-Cultur-Station in Berlin.

Die Stärkefabrikation beruht im Wesentlichen auf sehr einfachen und rein mechanischen Operationen, die darin bestehen, das Rohmaterial fein zu zerkleinern, um die stärkehaltigen Zellen blozulegen, aus diesen die Stärke mittelst Wasser auszuwaschen, sie absitzen zu lassen und zu trocknen. Wo die mechanische Zerkleinerung nicht ausreicht, den Inhalt der Zellen für das Auswaschen genügend freizulegen, wie bei den Getreidekörnern, überlässt man die Rohmaterialien einer Gährung oder wendet Chemikalien an (ätzende Alkalien und Säuren, namentlich schweflige Säure), um hierdurch eine vollkommeneren Aufschliessung zu bewirken. In der Praxis findet eine regelmässige analytische Controlé des Fabrikbetriebes nicht statt, so sehr dies auch zu wünschen wäre. Man beschränkt sich im Allgemeinen darauf, das Rohmaterial auf seinen Stärkegehalt und das fertige Product der Handelswaare auf seine Reinheit und den Wassergehalt zu prüfen.

Die Untersuchungen, welche nun bei der Stärke und Stärkefabrikation in Betracht kommen, beziehen sich 1. auf das Rohmaterial, 2. auf das Fabrikat, 3. auf die Abfallproducte, 4. auf die in der Fabrikation zur Verwendung kommenden Hilfsrohstoffe.

A. Die Untersuchung des Rohmaterials.

Die Stärke wird in Deutschland hauptsächlich aus Kartoffeln und Weizen gewonnen, weniger ausgedehnt ist die Fabrikation von Mais- und Reisstärke. Alle diese Rohstoffe werden für die Zwecke der Fabrikation nur auf ihren Stärkegehalt untersucht, und zwar erfolgt die quantitative Bestimmung der Stärke entweder durch einfaches Auswaschen der Stärke, oder auf chemischem Wege, oder bei der Kartoffel endlich durch die Bestimmung des specifischen Gewichts.

1. Quantitative Bestimmung des Stärkemehls durch Auswaschen des Rohmaterials. Man weicht eine gewogene Menge des

Rohmaterials in Wasser ein, zerquetscht dieselbe und wäscht sie, analog der Fabrikation im Grossen, über einem Siebe von feiner Gaze oder indem man sie in ein Tuch einbindet, mit Wasser aus, bis das Wasser klar abläuft. Mehl knetet man zu einem Teige an, Kartoffeln werden fein zerrieben. Die Stärke geht in das Waschwasser, aus welchem sie sich leicht absetzt. Sie wird durch wiederholtes Decantiren mit Wasser ausgewaschen, in ein Schälchen gebracht, getrocknet und gewogen.

Um die Stärkeausbeute der Kartoffeln direct zu bestimmen, construirte Günther¹⁾ einen Apparat, in welchem mittelst einer Reibetrommel eine gewogene Menge Kartoffeln (250 g) zerrieben und ausgewaschen wird. Das die Stärke enthaltende Waschwasser fliesst in einen entsprechend graduirten Messcylinder, in welchem es 6 Stunden lang ruhig stehen bleibt. In dieser Zeit setzt sich die Stärke ab, und man kann mittelst der angebrachten Scala ohne Weiteres beurtheilen, wie viel Procent Prima-, Secunda- und Schlammstärke man aus den untersuchten Kartoffeln gewinnen kann.

Genauere Resultate kann diese rohe Methode des Auswaschens natürlich nicht geben, sie gewährt nur ein ungefähres Urtheil über den Gehalt an Stärke. Man findet z. B. von 21 proc. Stärkemehl in Kartoffeln nur 14—15 Proc., der Rest bleibt in den vermöge unvollständigen Zerreibens unaufgeschlossenen Zellen und auf dem Siebe zurück.

2. Quantitative Bestimmung des Stärkemehls auf chemischem Wege. Da es eine exacte Methode zur Bestimmung des Stärkemehls selbst nicht giebt, so geschieht dieselbe auf indirectem Wege, indem man die Stärke in Traubenzucker (Dextrose) umwandelt und dessen Menge durch Reduction einer alkalischen Kupferlösung bestimmt.

Um die Stärke in Dextrose umzuwandeln, behandelte man nach dem früheren Verfahren die fein gepulverte lufttrockene Substanz mit verdünnten Säuren, namentlich Schwefelsäure oder Salzsäure, doch erhielt man hierdurch zu hohe Resultate, weil diese Säuren, besonders die Salzsäure, leicht Cellulose und Pectinstoffe gleichfalls in Dextrose umwandeln. Um sicher nur Stärke zu erhalten, empfahlen dann Stumpf und Delbrück, die Substanz mit Wasser unter Druck bei 130—140° C. zu behandeln, wobei sämmtliche Stärke in Lösung geht, die heisse Lösung zu filtriren und diese dann mit Salzsäure in Dextrose zu verwandeln. Aber auch dieses Verfahren ist nach Märcker's weiteren Beobachtungen nicht zuverlässig, da sich bei der oft langsam filtrirenden Flüssigkeit Stärke unlöslich ausscheidet und man also nie ganz sicher sein kann, alle Stärke in dem Filtrat zu haben. Er arbeitete desshalb zusammen mit Morgen eine neue Bestimmungsmethode aus, die absolut genaue Resultate giebt.

¹⁾ Z. Spir. 1884, S. 93.

Dieselbe beruht darauf, dass die Stärke verkleistert, durch Zusatz von Malzextract in Lösung gebracht und mit Salzsäure in Dextrose umgewandelt wird, welche man alsdann mit alkalischer Kupferlösung (Fehling'scher Lösung) entweder gewichtsanalytisch nach Allihn oder maassanalytisch nach Soxhlet bestimmen kann. Auf diese Bestimmungsmethoden kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. In dem Abschnitt über Spiritus sind dieselben ausführlich besprochen.

Zu bemerken ist nur, dass die nach der angegebenen Methode ausgeführten Analysen zu hohe Resultate ergeben, wenn die zu untersuchenden Substanzen neben Stärke auch Zucker enthalten, da ja dieser schon an und für sich eine gewisse Menge Kupferoxyd aus der Fehling'schen Lösung reducirt. In solchem Falle muss man deshalb gleichzeitig eine gewogene Menge der Substanz mit Wasser digeriren, den Auszug invertiren und bestimmen, wie viel Kupferoxyd hierdurch reducirt wird. Die gefundene Menge ist alsdann von der Gesamtmenge des bei der Hauptuntersuchung erhaltenen Kupfers abzuziehen, bevor man den Stärkegehalt daraus berechnet.

3. Die Prüfung der Kartoffeln auf ihren Stärkegehalt durch Ermittlung des specifischen Gewichts. Für den Stärkefabrikanten ist es nicht wohl möglich, immer die chemische oder die mechanische Analyse zur Beurtheilung der zu verarbeitenden Materialien anzuwenden, weil beide zu viel Zeit in Anspruch nehmen. Bei den Cerealien muss es ihm oft genügen, die Bruchfläche der Körner, Maass und Gewicht derselben in Betracht zu ziehen, für die Kartoffeln steht ihm noch eine andere, schnell auszuführende Untersuchungsmethode zu Gebote, die genügend genaue Zahlen ergiebt, diejenige, welche auf der Bestimmung des specifischen Gewichtes beruht.

Das ziemlich hohe specifische Gewicht des Stärkemehles und der Umstand, dass die Trockensubstanz der Kartoffel zum weitaus grössten Theil aus Stärkemehl besteht, brachte zuerst Berg auf den Gedanken, es müsse zwischen dem specifischen Gewichte und dem Stärkemehl der Kartoffeln ein bestimmtes Verhältniss bestehen. Er fand seine Vermuthung bestätigt und stellte eine Gleichung auf, durch welche man aus dem ermittelten specifischen Gewicht den Stärkegehalt der Kartoffeln berechnen konnte. Die durch seine Methode erhaltenen Resultate waren aber nicht genau, weil er die seiner Berechnung zu Grunde gelegten Stärkebestimmungen durch einfaches Auswaschen vorgenommen hatte. In der Folge wurde die Methode durch Lüdersdorff, Balling und Holdefleiss, welche die Stärkebestimmung auf chemischem Wege (Extractbestimmung) genauer ausführten, verbessert, und dann war es Märcker, Behrend und Morgen, welche unter Anwendung der inzwischen vervollkommenen Stärkebestimmungsmethoden die Frage von Neuem einer Bearbeitung unterzogen. Sie bestimmten in 144 Kartoffeln Trockensubstanzgehalt, Stärke-

gehalt und spezifisches Gewicht und berechneten daraus eine neue Tabelle, indem sie die mittlere Differenz zwischen Stärkemehl und Trockensubstanzgehalt, welche sich als 5,72 Proc. ergab, zu Grunde legten. Diese Tabelle ist nach Märcker's Handbuch der Spiritusfabrikation folgende:

Bestimmung des Procent-Trocken- und Stärkegehaltes der Kartoffeln aus dem spezifischen Gewicht nach Behrend, Märcker und Morgen.

Specificsches Gewicht	Trockensubstanz pCt.	Stärkemehl pCt.	Specificsches Gewicht	Trockensubstanz pCt.	Stärkemehl pCt.	Specificsches Gewicht	Trockensubstanz pCt.	Stärkemehl pCt.	Specificsches Gewicht	Trockensubstanz pCt.	Stärkemehl pCt.
1·080	19·7	13·9	1·100	24·0	18·2	1·120	28·3	22·5	1·140	32·5	26·7
081	19·9	14·1	101	24·2	18·4	121	28·5	22·7	141	32·8	27·0
082	20·1	14·3	102	24·4	18·6	122	28·7	22·9	142	33·0	27·2
083	20·3	14·5	103	24·6	18·8	123	28·9	23·1	143	33·2	27·4
084	20·5	14·7	104	24·8	19·0	124	29·1	23·3	144	33·4	27·6
085	20·7	14·9	105	25·0	19·2	125	29·3	23·5	145	33·6	27·8
086	20·9	15·1	106	25·2	19·4	126	29·5	23·7	146	33·8	28·0
087	21·2	15·4	107	25·5	19·7	127	29·8	24·0	147	34·1	28·3
088	21·4	15·6	108	25·7	19·9	128	30·0	24·2	148	34·3	28·5
089	21·6	15·8	109	25·9	20·1	129	30·2	24·4	149	34·5	28·7
1·090	21·8	16·0	1·110	26·1	20·3	1·130	30·4	24·6	1·150	34·7	28·9
091	22·0	16·2	111	26·3	20·5	131	30·6	24·8	151	34·9	29·1
092	22·2	16·4	112	26·5	20·7	132	30·8	25·0	152	35·1	29·3
093	22·4	16·6	113	26·7	20·9	133	31·0	25·2	153	35·4	29·6
094	22·7	16·9	114	26·9	21·1	134	31·3	25·5	154	35·6	29·8
095	22·9	17·1	115	27·2	21·4	135	31·5	25·7	155	35·8	30·0
096	23·1	17·3	116	27·4	21·6	136	31·7	25·9	156	36·0	30·2
097	23·3	17·5	117	27·6	21·8	137	31·9	26·1	157	36·2	30·4
098	23·5	17·7	118	27·8	22·0	138	32·1	26·3	158	36·4	30·6
099	23·7	17·9	119	28·0	22·2	139	32·3	26·5	159	36·6	30·8

Märcker bemerkt zu dieser Tabelle, der Stärkegehalt der Trockensubstanz der Kartoffel von einem bestimmten spezifischen Gewicht sei kein constanter und in Folge dessen seien auch die Fehlergrenzen der Stärkebestimmungen aus dem spezifischen Gewicht sehr weite; man dürfe kaum hoffen, auf mehr als ± 1 Proc. den Stärkegehalt zu finden, ja in einzelnen Fällen müsse man sogar auf Fehler von ± 2 Proc. gefasst sein, derart, dass eine Kartoffel, welche nach ihrem spezifischen Gewicht 22 Proc. Stärke enthalten soll, eben so gut auch 24 oder andererseits auch nur 20 Proc. enthalten könne.

Bei der Benutzung der Tabelle, die eigentlich für den Spiritusfabrikanten berechnet ist, ist ferner zu beachten, dass die darin angegebenen Zahlen dem wahren Stärkegehalt nicht genau entsprechen, weil bei den zu Grunde gelegten Stärkebestimmungen auch der in den Kartoffeln enthaltene Zucker (Dextrin) mitbestimmt wurde. Saare¹⁾ hat nun aber ge-

¹⁾ Z. Spir. 1884, 193.

funden, dass reife Kartoffeln 1,6—1,8 Proc. Dextrose enthalten, was auf Stärke umgerechnet 1,4—1,6 Proc. betragen würde. Demnach muss der Stärkefabrikant, wenn er vorstehende Tabelle benutzt, von dem angegebenen Stärkegehalt 1,5 Proc. in Abzug bringen. Beim Lagern der Kartoffeln werden sich diese Verhältnisse wahrscheinlich noch anders gestalten.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts der Kartoffeln kann auf indirectem und directem Wege geschehen. Bei der indirecten Bestimmung wird das specifische Gewicht einer Flüssigkeit demjenigen des festen Körpers gleichgemacht und dann das specifische Gewicht der Flüssigkeit durch Aräometer oder auf irgend eine andere Weise bestimmt. Diese indirecte Methode führte Krocker in die Praxis ein. Es werden eine grössere Anzahl Kartoffeln (20—30) in ein zum Theil mit Wasser gefülltes cylindrisches Glas gebracht und unter Umrühren von einer concentrirten Salzlösung so viel hinzugefügt, bis etwa $\frac{1}{3}$ der Kartoffeln zu Boden sinkt, $\frac{1}{3}$ in der Flüssigkeit schwimmt und $\frac{1}{3}$ an der Oberfläche schwebt. Hierauf bestimmt man das specifische Gewicht der Flüssigkeit, dem also das specifische Gewicht der Kartoffeln entspricht, und liest aus der obigen Tabelle den Stärkegehalt ab. Man verfährt auch wohl so, dass man eine Anzahl Gefässe mit Salzlösungen verschiedener Concentrationen nebeneinander aufstellt und die zu prüfenden Kartoffeln nacheinander in die verschiedenen Lösungen bringt, bis man die dem specifischen Gewicht der Kartoffeln entsprechende Concentration findet.

Die Krocker'sche Methode liefert einerseits sehr wenig zuverlässige Resultate, andererseits ist ihre Ausführung sehr umständlich, sie ist deshalb wenig zu empfehlen.

Zu genaueren Resultaten führt die Bestimmung des specifischen Gewichts auf directem Wege. Nach der bekannten Formel $s = \frac{G}{V}$ findet man das specifische Gewicht eines Körpers, indem man das absolute Gewicht desselben durch das Gewicht eines gleichen Volumens Wasser dividirt. Es kommt bei dieser Bestimmung also darauf an festzustellen, wie viel das einer gewogenen Menge Kartoffeln gleiche Volumen Wasser wiegt. Dies geschieht nach Stohmann auf folgende Weise.

Man füllt einen etwa 3 Liter fassenden Glaszylinder unter Anwendung genau justirter Maassgefässe mit Wasser, bis die von einer über den Cylinder gelegten Brücke herabreichende feine Metallspitze den Wasserspiegel gerade berührt. Wenn man die letzte Wassermenge vorsichtig aus einer graduirten Bürette zufließen lässt, so hält es nicht schwer, den Punkt genau zu treffen. Die Menge des in den Cylinder gelassenen Wassers wird notirt, der Cylinder dann geleert und sorgfältig getrocknet. Hierauf wägt man genau 1000 g Kartoffeln ab, thut sie in den Cylinder und füllt

abermals bis zur Nadelspitze mit Wasser auf. Der Wenigerverbrauch entspricht dem Volumen des durch die Kartoffeln verdrängten Wassers und die Anzahl der Cubikcentimeter des letzteren drückt das Gewicht desselben in Grammen aus. Es enthalten z. B.

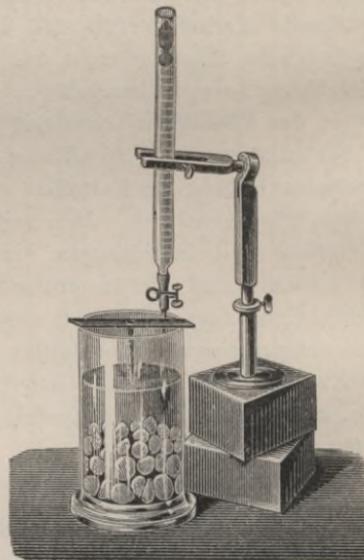
der Cylinder leer	2850 ccm
mit 1000 g Kartoffeln	1949 -
	<hr/>
so ist das Volumen des durch die Kartoffeln verdrängten Wassers	901 ccm,

mithin ist das specifische Gewicht $= \frac{1000}{901} = 1,109$, dies entspricht nach der Tabelle auf Seite 376 = 20,1 Proc. Stärke.

Fig. 40.



Fig. 41.



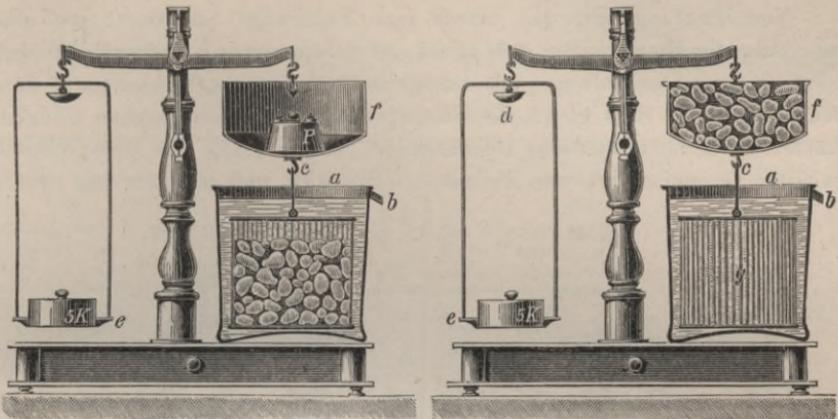
Wenn die Bestimmung mit Sorgfalt ausgeführt wird, wenn man namentlich darauf achtet, dass die Kartoffeln gut gereinigt sind und sich an dieselben im Wasser keine Luftblasen ansetzen, so liefert sie sehr genaue Resultate. (Siehe Figur 40 und 41.)

Die von Schwarzer und Schertler construirten Apparate bieten dem einfachen Stohmann'schen gegenüber keine Vortheile, sie sind dagegen nach Märcker weniger genau.

Eine andere Bestimmung des specifischen Gewichts beruht bekanntlich auf dem Archimedischem Princip, nach welchem ein Körper unter Wasser so viel von seinem Gewicht verliert, als die von ihm verdrängte Wassermenge wiegt. Wägt man also die Kartoffeln erst in Luft und darauf im Wasser, so giebt die Differenz der Gewichte an, wie viel die durch das Volumen der Kartoffeln verdrängte Wassermenge wiegt, und man erhält

das spezifische Gewicht derselben, wenn man ihr absolutes Gewicht durch das Differenzgewicht dividirt.

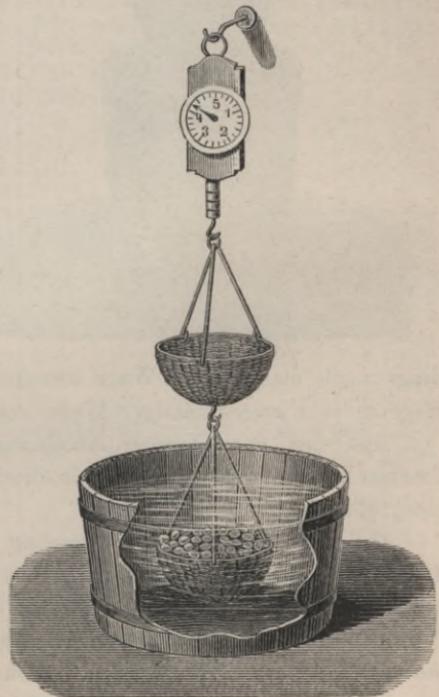
Fig. 42.



Um diese Wägungen schnell ausführen zu können, sind verschiedene Wagen construiert worden.

Die erste war diejenige von Fesca (Fig. 42). Es befindet sich an dem rechten Wagebalken unter der dicht an demselben angebrachten Schale ein Korb, der in ein Gefäß mit Wasser vollständig eintaucht. Man legt nun auf die linke Wagschale ein Gewichtstück von 5 kg und bringt durch Einschütten von Kartoffeln in die über dem Korbe befindliche rechte Wagschale die Wage ins Gleichgewicht. Sodann werden die Kartoffeln aus der Wagschale in den Korb gebracht, dadurch verlieren sie an Gewicht, und um das Gleichgewicht wieder herzustellen, muss man nun in die rechte Wagschale wiederum Gewichte legen, welche alsdann angeben, wie viel das durch die Kartoffeln verdrängte Wasser wiegt. Musste man z. B. 4502 g zulegen, so ist das spec. Gew. $\frac{5000}{4502} = 1,11$.

Fig. 43.



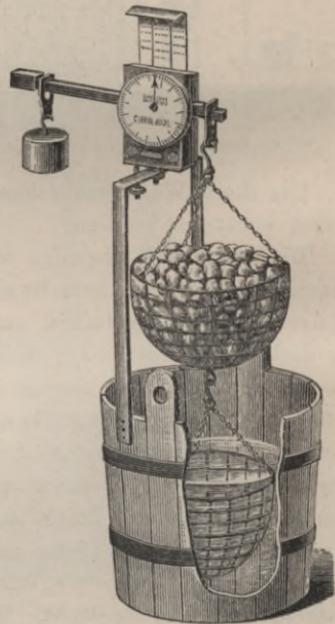
Es sind dieser Wage Tabellen beigegeben, aus denen man unmittelbar aus dem Gewichte des verdrängten Wassers den Stärkemehlgehalt ersehen kann.

Von Hurtzig (Fig. 43) wurde eine Federwage construiert, die eine sehr schnelle Bestimmung ermöglicht, und Schwarzer verwandelte dieselbe in eine Decimalwage mit Laufgewicht und einer Theilung auf dem Wagebalken, so dass gleich die Stärkeprocente abgelesen werden können. Ausserdem existirt noch eine Decimalwage, welche gleich mit dem Wasserbehälter verbunden ist, von Reimann (Fig. 44), und letzterer hat neuer-

Fig. 44.



Fig. 45.



dings noch eine andere Wage construiert, indem er Decimal- und Federwage in sehr zweckmässiger Weise combinirte (Fig. 45).

Aus den vorstehenden Abbildungen ist die Einrichtung der angeführten Wagen und die Art, wie dieselben beim Gebrauch zu handhaben sind, ohne Weiteres ersichtlich.

Die Ausführung der Bestimmung ist bei allen genannten Wagen dieselbe, nur geben die von Hurtzig, Schwarzer und Reimann nicht wie die Fesca'sche Wage an, wie viel das durch die Kartoffeln verdrängte Wasser wiegt, sondern wie viel die Kartoffeln selbst unter Wasser wiegen. Aus der folgenden, Märcker's Handbuch der Spiritusfabrikation entnommenen Tabelle kann man den der gefundenen Gewichtszahl entsprechenden

Gehalt an Trockensubstanz und Stärkemehl direct ablesen. Jedoch muss natürlich auch hier für die Zwecke der Stärkefabrikation bei den angegebenen Zahlen für den Stärkegehalt 1,5 Proc. in Abzug gebracht werden.

Tabelle zur Bestimmung des Stärke- und Trockengehaltes der Kartoffeln nach dem specifischen Gewicht mit Reimann's, Hurtzig's und Schwarzer's Wage.

Gewicht der Kartoffeln unter Wasser bei Anwendung von:				Gehalt an Trockensubstanz	Gehalt an Stärkemehl	Gewicht der Kartoffeln unter Wasser bei Anwendung von:				Gehalt an Trockensubstanz	Gehalt an Stärkemehl
2500 g Kartoffeln	7500 g Kartoffeln	10 000 g Kartoffeln	5000 g Kartoffeln			2500 g Kartoffeln	7500 g Kartoffeln	10 000 g Kartoffeln	5000 g Kartoffeln		
187.5	562.5	750	375	19.9	14.1	267.5	802.5	1070	535	28.3	22.5
190	570	760	380	20.1	14.3	270	810	1080	540	28.5	22.7
192.5	577.5	770	385	20.3	14.5	272.5	817.5	1090	545	28.7	22.9
195	585	780	390	20.7	14.9	275	825	1100	550	29.1	23.3
197.5	592.5	790	395	20.9	15.1	277.5	832.5	1110	555	29.3	23.5
200	600	800	400	21.2	15.4	280	840	1120	560	29.5	23.7
202.5	607.5	810	405	21.4	15.6	282.5	847.5	1130	565	29.8	24.0
205	615	820	410	21.6	15.8	285	855	1140	570	30.2	24.4
207.5	622.5	830	415	22.0	16.2	287.5	862.5	1150	575	30.4	24.6
210	630	840	420	22.2	16.4	290	870	1160	580	30.6	24.8
212.5	637.5	850	425	22.4	16.6	292.5	877.5	1170	585	31.0	25.0
215	645	860	430	22.7	16.9	295	885	1180	590	31.3	25.5
217.5	652.5	870	435	22.9	17.1	297.5	892.5	1190	595	31.5	25.7
220	660	880	440	23.1	17.3	300	900	1200	600	31.7	25.9
222.5	667.5	890	445	23.5	17.7	302.5	907.5	1210	605	32.1	26.3
225	675	900	450	23.7	17.9	305	915	1220	610	32.3	26.5
227.5	682.5	910	455	24.0	18.2	307.5	922.5	1230	615	32.5	26.7
230	690	920	460	24.2	18.4	310	930	1240	620	33.0	27.2
232.5	697.5	930	465	24.6	18.8	312.5	937.5	1250	625	33.2	27.4
235	705	940	470	24.8	19.0	315	945	1260	630	33.4	27.6
237.5	712.5	950	475	25.0	19.2	317.5	952.5	1270	635	33.6	27.8
240	720	960	480	25.2	19.4	320	960	1280	640	34.1	28.3
242.5	727.5	970	485	25.5	19.7	322.5	967.5	1290	645	34.3	28.5
245	735	980	490	25.9	20.1	325	975	1300	650	34.5	28.7
247.5	742.5	990	495	26.1	20.3	327.5	982.5	1310	655	34.9	29.1
250	750	1000	500	26.3	20.5	330	990	1320	660	35.1	29.3
252.5	757.5	1010	505	26.5	20.7	332.5	997.5	1330	665	35.4	29.6
255	765	1020	510	26.9	21.1	335	1005	1340	670	35.8	30.0
257.5	772.5	1030	515	27.2	21.4	337.5	1012.5	1350	675	36.0	30.2
260	780	1040	520	27.4	21.6	340	1020	1360	680	36.2	30.4
262.5	787.5	1050	525	27.6	21.8	342.5	1027.5	1370	685	36.6	30.8
265	795	1060	530	28.0	22.2						

Bei der Ausführung der specifischen Gewichtsbestimmung mit den erwähnten Wagen dürfen folgende Vorsichtsmassregeln nicht ausser Acht gelassen werden, wenn genaue Resultate erhalten werden sollen.

Die Kartoffeln müssen rein und trocken sein, faule, erfrorene, kranke, verdorbene, unreife, verschrumpfte, stark gekeimte oder sonst anormale

Kartoffeln dürfen nicht verwendet werden, da die Tabelle sich nur auf gesunde Kartoffeln bezieht. Das Wasser soll womöglich destillirtes (Condenswasser) sein oder Regenwasser, da sich aus Brunnenwasser kohlen-saurer Kalk abscheidet und durch Ansetzen an die Ketten und den Korb sich das Gewicht der letzteren verändern kann. Die Temperatur des Wassers muss 14° R. = $17,5^{\circ}$ C. betragen, da die Tabellen für diese Temperatur ermittelt sind, und die Kartoffeln müssen eine ebensolche Temperatur haben. Der in's Wasser tauchende Korb soll sich immer gleich weit unter Wasser befinden, weil sonst die Ketten bald mehr, bald weniger in's Wasser eintauchen und demgemäss das Gewicht beeinflussen. Am sichersten erreicht man dies, wenn man den mit einem Einflussrohr versehenen Wasserbehälter vor jeder neuen Bestimmung immer wieder bis zum Ueberlaufen vollgiesst. Die Luftblasen in dem unter Wasser befindlichen Korbe sind durch Auf- und Abbewegen desselben zu entfernen. Zur Bestimmung ist es endlich nothwendig, eine Probe von mindestens 5 kg zu verwenden, da bei der grossen Verschiedenheit auch der unter ganz gleichen Verhältnissen gewachsenen Kartoffeln eine kleinere Menge keinen Anhalt zur Beurtheilung eines grösseren Postens geben würde.

B. Untersuchung der Stärke.

Aus welchen Materialien die Stärke auch immer gewonnen worden ist, sie zeigt stets dieselbe chemische Zusammensetzung, so dass man durch chemische Untersuchung den Ursprung einer Stärke nicht nachweisen kann. Vielfach kommen jedoch in der Handelsstärke Reste der Rohmaterialien vor, aus welchen die Stärke gewonnen wurde, so dass man daraus mittelst chemischer Reactionen erkennen kann, was für Stärke man vor sich hat. Diese Reactionen werden aber bei der Prüfung der Stärke weniger angewendet, sie dienen mehr zur Untersuchung von Mehlen, auch sind dieselben mit Bezug auf die Stärke nicht immer stichhaltig, so dass man durch ihre Ausführung nicht mit Sicherheit sich ein richtiges Urtheil bilden kann.

Nur zwei Untersuchungsmethoden sollen hier erwähnt werden, die in der Praxis wohl in Anwendung kommen. Die erste ist die Methode von Böttger¹⁾, nach welcher man leicht kleberhaltige Stärke, neben kleberfreier (Arrowroot, Kartoffelstärke) erkennen kann. Man erhitzt 1 g Stärke mit 180 ccm zum Sieden und rührt den Kleister kräftig mit einem Glasstabe um. Enthält die Stärke Kleber, auch nur die geringsten Mengen, so bildet sich ein Schaum, der bestehen bleibt, wenn das Sieden aufhört; enthält sie keinen Kleber, so vergeht er dagegen, sobald das Kochen nachlässt. (Den Klebergehalt kann man übrigens auch durch eine Stickstoff-

¹⁾ Pol. Notizbl. 1869, No. 15.

bestimmung nachweisen.) — Die zweite betrifft die Bestimmung von Arrowroot neben Kartoffelstärke. Es wird 1 Th. Wasser mit 10 Th. eines Gemisches von 2 Th. Salzsäure und 1 Th. Wasser 10 Minuten lang geschüttelt; war Arrowroot vorhanden, so lagert sich die Stärke vollständig ab; ist Kartoffelstärke zugegen, so bildet sich eine gallertartige, nach frischen Bohnen riechende Masse.

Die sichersten Resultate giebt die Untersuchung mit Hülfe des Mikroskops. Vermöge der charakteristischen Gestalt und der unterschiedlichen Grösse der Körner einzelner Stärkearten gelingt es leicht, die verschiedenen Stärkemehlsorten zu unterscheiden. Bezüglich der genauen Beschreibung der mikroskopischen Beschaffenheit der verschiedenen Stärkesorten verweisen wir auf Nägeli's „Die Stärkekörner“, auf J. Wiesner, technische Mikroskopie, und auf die Arbeit über „Stärke“ von A. Tschirch in der „Real-Encyclopädie der gesammten Pharmacie“ (Verlag: Urban u. Schwarzenberg in Wien und Leipzig, 1886).

Für die Bestimmung der im Handel vorkommenden Stärkesorten mögen besonders empfohlen werden die für diesen Zweck zusammengestellten Tabellen über Form und Grössenverhältnisse der verschiedenen Stärkearten von A. Tschirch (in der oben erwähnten Arbeit) und von August Vogl, wie sie in „L. v. Wagner's Stärkefabrikation“ mitgetheilt wird.

Die Grösse der Körner wird entweder mittelst Mikrometer bestimmt oder nach der sehr sicheren Wägungsmethode von Schön. Man verfährt nach derselben wie folgt. Es wird eine kleine Menge trockenen Stärkemehls unter das Mikroskop gebracht und die Vergrösserung so eingerichtet, dass 20 Körnchen im Gesichtspunkte wahrgenommen werden. Die Umrisse derselben zeichnet man mittelst eines Zeichenapparates auf Papier, dann verschiebt man den Objectträger, um eine neue Anzahl von Stärkekörnern abzuzeichnen und wiederholt dies, bis man 100 Bilder hat; diese werden mit der Scheere sorgfältig ausgeschnitten, gewogen und das Gewicht durch 100 dividirt. Man hat dann das Mittelgewicht eines Stärkebildes. Ausserdem wägt man ein kreisrundes Stück desselben Papiers von bekanntem Durchmesser und kann nun den Durchmesser eines Papierstärkebildes, und wenn man die Vergrösserung in Rechnung zieht, den Durchmesser des Stärkekorns bestimmen.

Ueber die Grössenverhältnisse der Stärkekörner wird von Märcker nach Wiesner's Angaben folgende Zusammenstellung gegeben:

	Kleine Körner		Grosse Körner	
	Grenzwerte	Häufigster Werth	Grenzwerte	Häufigster Werth
Gerste	0·0016—0·0064	0·0046 mm	0·0108—0·0328	0·203 mm
Weizen	0·0022—0·0082	0·0022 -	0·0111—0·0410	0·0282 -
Roggen	0·0022—0·0090	0·0063 -	0·0144—0·0475	0·0369 -

	Einzelne Körner		Zusammengesetzte Körner		
Kartoffeln	0·060	—0·100	0·070 mm	—	—
Hafer	0·003	—0·011	0·008 -	0·014 —0·054	0·031 mm
Reis	0·003	—0·007	0·005 -	0·018 —0·036	0·022 -
Mais	0·0072	—0·0325	0·020 -	—	0·047 -

Ausserdem wurde im Laboratorium der Spiritusfabrikanten in Deutschland gefunden, als:

mittlerer Durchm. der Küstriner Stärke B. K. M. F.	= 0·0355 mm
- - - Prima - Genthin	= 0·0328 -
- - - Prima-Abfallstärke -	= 0·0210 -
- - - Secunda-Stärke -	= 0·0169 -
- - - bei der Gewinnung der Secundastärke von der letzten Fluthe	= 0·0125 -
- - - von den Aussenbassins auf die Wiesen fortschwimmenden Körper	= 0·008 -

Die Bestimmung des Wassergehaltes der Stärke. Der Wassergehalt der Stärke ist ein sehr verschiedener, es enthält die mechanisch von Wasser befreite Kartoffelstärke, die „grüne“ Stärke, noch etwa 40 bis 45 Proc. Wasser, an der Luft gut getrocknete enthält nur noch 16 bis 18 Proc., welcher Gehalt sich aber durch Lagern an feuchten Orten bis auf 35 Proc. erhöhen kann. Gute Handelsstärke darf aber nicht über 18 Proc. Wasser enthalten, desshalb ist eine directe Bestimmung des Wassergehaltes nothwendig.

Am sichersten bestimmt man den Wassergehalt der Stärke, indem man 10—25 g derselben abwägt, sie erst eine Stunde bei 40—50° C. (ein sofortiges Erhitzen über 60° würde Verkleisterung hervorrufen) und dann 4—6 Stunden bei 120° C. trocknet, im Exsiccator erkalten lässt und wieder wägt. Der Gewichtsverlust giebt bei angewandten 10 g mit 10, bei angewandten 25 g mit 4 multiplicirt den Procentgehalt der Stärke an Wasser an.

Nach Bondonneau sollen durch Säuren, welche in Folge von Gährung oder durch Zusatz bei der Fabrikation in die Stärke gelangt sind, bei dieser Wasserbestimmung Fehler von 2—3 Proc. hervorgerufen werden, indem sich beim Trocknen Zucker bildet, welcher $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes an Wasser zurückhält. Er empfahl desshalb, der Stärke vor dem Trocknen 1—2 Tropfen Ammoniak zuzusetzen. Saare¹⁾ stellte indessen fest, dass ein Gehalt an Säure, selbst 0,1 Proc. Schwefelsäure, wie ihn die Handelsstärke nie haben darf, die Wasserbestimmung nicht beeinträchtigt. Es wird zwar Zucker gebildet, aber in so geringer Menge, dass die dadurch zurückgehaltene Wassermenge nicht in Betracht kommt. Diese Zuckerbildung

¹⁾ Z. Spir. 1884, 595.

wird aber auch durch Zusatz von Ammoniak keineswegs gehindert, somit ist derselbe unnützlich, zumal die Bestimmung dadurch um viele Stunden verzögert wird.

Diese absolut beste und sicherste Methode der Wasserbestimmung nimmt für die Praxis zu viel Zeit in Anspruch und man hat deshalb Methoden ersonnen, welche es gestatten, den Wassergehalt möglichst schnell mit einer für die Technik genügenden Genauigkeit zu bestimmen.

Eine solche Methode ist zunächst die von Scheibler¹⁾. Dieselbe beruht auf der Beobachtung, dass bei einer Mischung von 1 Th. Stärkemehl von 11,4 Proc. Feuchtigkeit mit 2 Th. Alkohol von 90° Tr. (0,8339 spec. Gew.) beide Substanzen unverändert bleiben, während feuchtere Stärke Wasser an Alkohol abgibt, trocknere dem Alkohol Wasser entzieht.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 41,7 g Stärke in ein mit Glasstopfen zu verschliessendes Glas gewogen und mit 100 ccm Alkohol von 90° Tr. übergossen. Unter öfterem Nachschütteln lässt man dasselbe 1 Stunde stehen, filtrirt durch ein trockenes Filter und bestimmt das spezifische Gewicht des Filtrats. Den Wassergehalt der Stärke liest man alsdann in der von Scheibler berechneten nachstehenden Tabelle ab.

Wassergehalt des Stärkemehles %	Grade Tralles	Spec. Gewicht des Alkohols	Wassergehalt des Stärkemehles %	Grade Tralles	Spec. Gewicht des Alkohols	Wassergehalt des Stärkemehles %	Grade Tralles	Spec. Gewicht des Alkohols
0	93·3	0·8226	22	86·4	0·8455	44	79·7	0·8643
1	93·1	0·8234	23	86·1	0·8465	45	79·5	0·8651
2	92·9	0·8243	24	85·8	0·8474	46	79·2	0·8658
3	92·6	0·8253	25	85·5	0·8484	47	78·9	0·8665
4	92·3	0·8262	26	85·2	0·8493	48	78·6	0·8673
5	92·0	0·8271	27	84·9	0·8502	49	78·4	0·8680
6	91·7	0·8281	28	84·6	0·8511	50	78·1	0·8688
7	91·4	0·8291	29	84·3	0·8520	51	77·8	0·8695
8	91·2	0·8300	30	84·0	0·8529	52	77·5	0·8703
9	90·9	0·8311	31	83·7	0·8538	53	77·3	0·8710
10	90·5	0·8323	32	83·4	0·8547	54	77·1	0·8716
11	90·1	0·8335	33	83·1	0·8555	55	76·8	0·8723
12	89·8	0·8346	34	82·8	0·8563	56	76·5	0·8731
13	89·5	0·8358	35	82·5	0·8571	57	76·3	0·8738
14	89·1	0·8370	36	82·2	0·8579	58	76·0	0·8745
15	88·7	0·8382	37	81·9	0·8587	59	75·7	0·8753
16	88·3	0·8394	38	81·6	0·8595	60	75·4	0·8760
17	88·0	0·8405	39	81·3	0·8603	61	75·2	0·8767
18	87·7	0·8416	40	80·9	0·8612	62	74·9	0·8775
19	87·4	0·8426	41	80·6	0·8620	63	74·6	0·8783
20	87·1	0·8436	42	80·3	0·8627	64	74·3	0·8791
21	86·7	0·8446	43	80·0	0·8635	65	74·0	0·8798

¹⁾ Dingl. 192, 504.

Scheibler hat auch ein Aräometer construiert, an welchem man den Wassergehalt direct ablesen kann.

Eine zweite Methode ist die von Bloch¹⁾ mittelst des von ihm construirten Apparates, des Feculometer (fécul Kartoffelstärke). Die Methode beruht darauf, dass 10 g absolut trockener Stärke, mit Wasser aufgerührt, nach dem Absetzen einen Raum von 17,567 ccm einnehmen. Enthält die Stärke Wasser, so werden 10 g nicht mehr so viel Wasser aufnehmen, also einen entsprechend kleineren Raum nach dem Absetzen ausfüllen. Das Feculometer besteht aus einem oben durch Glasstöpsel verschliessbaren weiten Glasrohre, an dessen unterem Ende ein engeres, unten geschlossenes Glasrohr angeschmolzen ist, welches mit Theilstrichen versehen ist, von denen man den Procentgehalt an Stärke abliest. Der Gang der Bestimmung ist folgender. Man wägt 10 g ab, rührt sie zu einem Brei an und bringt sie in das Rohr; alsdann setzt man den Glasstöpsel auf, schüttelt gut um, spült das an den Wänden hängende Stärkemehl herunter, lässt 1—2 Stunden stehen und liest ab. Der Theilstrich, bis zu welchem die abgelagerte Stärkeschicht reicht, giebt den Procentgehalt an trockener Stärke an.

Der Apparat ist nur für Kartoffelstärke bestimmt, was auch der Name schon andeutet. Er liefert nach Bondonneau bei Stärke von guter Beschaffenheit gute Resultate, dagegen sehr schlechte bei Stärke, welche in Gährung gekommen ist oder Verunreinigungen enthält. Saare²⁾ hat dagegen gefunden, dass das Princip, auf welchem das Instrument basirt, nicht stichhaltig ist, da das Volumen, welches absolut trockene Stärke mit Wasser gemischt einnimmt, nicht immer 17,567 ccm beträgt, sondern dies ganz von der Grösse der Körner abhängt. Das Instrument giebt nach seinen Beobachtungen bei Prima-Stärke bis 4 Proc. zu wenig Stärke, bei Tertia-Stärke 1,5 Proc. zu viel Stärke. Desshalb, sagt er, sei dasselbe nicht geeignet zur Untersuchung der Handelsstärke, wohl aber anwendbar für Zwecke der Fabrikcontrole, namentlich, wenn es für die betreffenden Verhältnisse eingestellt wird.

Eine weitere Bestimmungsmethode rührt endlich von Saare³⁾ her. Nach Saare's Untersuchungen ist das specifische Gewicht der absolut trockenen Stärke immer gleich 1,65, d. h. 1 ccm Stärke = 1,65 g. Wenn aber 1,65 g Stärke einen Raum von 1 ccm einnehmen, so nehmen 100 g Stärke den Raum von $\frac{100}{1,65} = 60,60$ ccm ein. Füllt man nun 100 g trockener Stärke in einen 250 ccm fassenden Messkolben, so gebraucht man, um bis

¹⁾ Dingl. 211, 397.

²⁾ Z. Spir. 1883, 898 und Kalender für das landw. Gewerbe 1887.

³⁾ Z. Spir. 1884, 550.

zur Marke aufzufüllen, 250—60,60 ccm oder 189,40 ccm oder g Wasser, und der Inhalt des Kolbens wiegt dann 289,40 g. Nimmt man aber an, dass die Stärke nicht trocken ist, sondern 20 Proc. Wasser enthält, so würden, da in 100 g 80 g trockener Stärke sind, welche einen Raum von $\frac{80}{1,65} = 48,5$ ccm einnehmen, die 100 g zu prüfender Stärke einen Raum von $48,5 + 20$ ccm = 68,5 ccm ausfüllen. Man würde also, um bis zur Marke aufzufüllen, $250 - 68,50 = 181,5$ ccm oder g Wasser brauchen, und der Inhalt des Kolbens würde nun 100 g + $181,5$ g = $281,5$ g wiegen, daraus folgt, dass das Gewicht des Kolbens um so geringer sein wird, je grösser der Wassergehalt ist.

Die Bestimmung wird folgendermaassen ausgeführt. 100 g Stärke werden in einer Porzellanschale abgewogen, mit destillirtem Wasser zu einer Milch angerührt und in einen 250 ccm fassenden Kolben von bekanntem Gewicht gespült, dann bei $17,5^{\circ}$ C. bis zur Marke aufgefüllt und der Kolben gewogen. Von dem Gewicht wird das des Kolbens abgezogen und der dem nun erhaltenen Gewicht entsprechende Stärkegehalt aus der folgenden Tabelle von Saare abgelesen.

Gefundenes Gewicht	Wassergehalt der Stärke						
g	%	g	%	g	%	g	%
289·40	0	283·10	16	277·20	31	271·25	46
289·00	1	282·70	17	276·80	32	270·90	47
288·60	2	282·30	18	276·40	33	270·50	48
288·20	3	281·90	19	276·00	34	270·10	49
287·80	4	281·50	20	275·60	35	269·70	50
287·40	5	281·10	21	275·20	36	269·30	51
287·05	6	280·75	22	274·80	37	268·90	52
286·65	7	280·35	23	274·40	38	268·50	53
286·25	8	279·95	24	274·05	39	268·10	54
285·85	9	279·55	25	273·65	40	267·75	55
285·45	10	279·15	26	273·25	41	267·35	56
285·05	11	278·75	27	272·85	42	266·95	57
284·65	12	278·35	28	272·45	43	266·55	58
284·25	13	277·95	29	272·05	44	266·15	59
283·90	14	277·60	30	271·65	45	265·75	60
283·50	15						

Diese Bestimmung, die wieder nur für Kartoffelstärke anzuwenden ist, ist leicht auszuführen und giebt bis auf halbe Procente richtige Resultate.

Untersuchung auf Verunreinigungen und Verfälschungen des Stärkemehls. Die Verunreinigungen und Verfälschungen des Stärkemehls können organischer oder mineralischer Natur sein. Die mineralischen bestehen meist aus Sand, Gyps, Kreide, Schwerspath, Thon. Man bestimmt

sie, indem man eine gewogene Menge Stärke entweder verascht und die Asche untersucht, oder indem man die Stärke löst und den Rückstand prüft. Die Lösung kann entweder durch Malzaufguss erfolgen, oder wenn die Mineralsubstanzen von Salpetersäure nicht angegriffen werden (Sand und Schwerspath) durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure. — Nach Cailletot schüttelt man 4—5 g fein gepulverte Stärke mit Chloroform. Da Chloroform ein specifisches Gewicht von 1,487 bis 1,527 besitzt, lufttrockene Stärke aber ein solches von nur 1,4, so wird beim Schütteln die Stärke obenauf schwimmen, während die schwereren Verfälschungsmittel zu Boden sinken.

Die organischen Verunreinigungen (Stippen) können nach Curdes herrühren von Kohlenstaub, Staub, Resten von Kartoffelschalen, Pilzsporen, abgestorbenen Algen, Holztheilchen, Fäden von Säcken, Pilzmycel etc. Um darauf zu prüfen, löst man die Stärke mit Malzaufguss und untersucht den Rückstand. Die Verfälschungen mit organischen Substanzen bestehen wohl nur in dem Zusatze einer billigen Stärkeart zu einer feineren. Am besten lässt sich eine solche Fälschung durch das Mikroskop erkennen.

C. Untersuchung der Abfallproducte.

Die Abfallproducte bestehen aus den Rückständen, welche als Futtermittel verwendet werden (Pülpe), und dem Waschwasser, das theilweise zur Düngung benutzt wird, meistens aber unbenutzt wegfließt. Die Untersuchung dieser Producte auf ihren Nähr- und Düngewerth gehört nicht hierher. Will man in der Pülpe oder in den Abfällen der Weizenstärkefabriken den Stärkegehalt ermitteln, so muss die Methode der Stärkebestimmung mit Malz nach Märcker angewendet werden, da hier eine Bestimmung unter directer Anwendung von Säuren stets viel zu hohe Resultate ergeben würde.

Eine öftere Untersuchung der Pülpe auf Stärke ist nach Saare¹⁾ zur Controle der Ausbeute in der Kartoffelstärkefabrikation durchaus nothwendig, da bei schlechter Zerkleinerung durch Reibe und Mahlgang häufig grössere Mengen von Stärke in den nicht zerrissenen Zellen aufgespeichert bleiben (gebundene Stärke) und wegen mangelhafter Leistungsfähigkeit der Sieb- und Auswaschvorrichtungen „auswaschbare Stärke“ mit in die Pülpe übergeht. Zur Untersuchung wird 1 kg Pülpe mit einer grossen Menge Wasser durch ein Rosshaarsieb ausgewaschen, das ablaufende Wasser nochmals durch feinste Seidengaze gewaschen, und die sich aus diesem Wasser absetzende Stärke auf einem Filter gesammelt, erst bei 50°, dann bei 120° getrocknet und gewogen. Der Pülpnrückstand wird getrocknet und in

¹⁾ Z. Spir. 1888, 301 u. 1889, 351.

der lufttrockenen Substanz die absolute Trockensubstanz und die Stärke (durch Aufschliessen im Dampftopf) bestimmt. Der Gesamttrockensubstanzgehalt setzt sich zusammen aus dem gefundenen Trockensubstanzgehalt der ausgewaschenen Pülpe (Proc. Tr.) und der gefundenen auswaschbaren Stärke (Proc. c), die Gesamtstärke aus der durch die Analyse gefundenen gebundenen Stärke (Proc. b) und der ausgewaschenen Stärke (Proc. c). Zur Controle der Ausbeute wird nun berechnet:

1. der Procentgehalt der von auswaschbarer Stärke völlig befreiten wasserfreien Pülpe (Pülpetrockensubstanz) an Stärke $= \frac{b \times 100}{\text{Tr.}}$;

2. der Gehalt der Gesamtstärke an auswaschbarer Stärke $= \frac{c \times 100}{b + c}$.

Der Procentgehalt der Pülpetrockensubstanz an gebundener Stärke soll im Allgemeinen 60 Proc. nicht übersteigen, derjenige der Gesamtstärke an auswaschbarer Stärke höchstens 5 Proc. betragen.

D. Untersuchung der bei der Stärkefabrikation verwendeten Hilfsrohstoffe.

Hier kommt in der Hauptsache das zu verwendende Wasser in Betracht. Dasselbe soll farblos und frei von darin suspendirten Stoffen sein, darf keinen fauligen Geruch nach Schwefelwasserstoff haben und darf auch nicht zu hart sein. Auf diese Eigenschaften ist es also vor der Verwendung zu prüfen. In Betreff der Ausführung dieser Untersuchungen verweisen wir auf das Kapitel „Wasseruntersuchung“. Ebenso muss, was die Prüfung der noch etwa zur Verwendung kommenden Chemikalien, Aetzalkalien, Soda, Salzsäure, auf ihre Reinheit anlangt, auf die betreffenden anderen Abschnitte verwiesen werden.

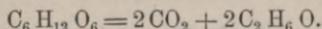
Spiritus¹⁾.

Von

Dr. A. Morgen,

I. Assistent an der agricultur-chem. Versuchsstation zu Halle a. S.

Durch die Thätigkeit eines Gährungserregers, der Hefe, wird Zucker in der Weise zersetzt, dass sich neben Kohlensäure Alkohol bildet, nach der Gleichung:



Der Zucker ist also die eigentliche Muttersubstanz des Alkohols. Trotzdem werden, besonders in Deutschland, zur Erzeugung von Alkohol Materialien verwendet, welche nicht Zucker, sondern Stärkemehl²⁾ enthalten. Die Gewinnung des Alkohols aus stärkemehlhaltigen Materialien geschieht in der Weise, dass die Stärke durch die Wirkung eines Fermentes, der Diastase, zuvor in Zucker umgewandelt wird.

Stärkemehl und Zucker sind also die werthbestimmenden Bestandtheile aller Materialien für die Spirituserzeugung.

Bevor wir zur Besprechung der Untersuchung der einzelnen Arten der Rohmaterialien übergehen, geben wir zunächst die allgemeinen Vorschriften zur Bestimmung des Stärkemehls und der Zuckerarten.

¹⁾ Die Ausbildung wissenschaftlich exacter Untersuchungsmethoden auf dem Gebiete der Spiritusfabrikation ist das grosse Verdienst Märcker's. — Derselbe hat daher naturgemäss diesem Gegenstande in seinem Handbuch der Spiritusfabrikation (V. Aufl. 1890, Paul Parey, Berlin) die eingehendste Behandlung zu Theil werden lassen. Wir folgen in unseren Ausführungen in der Hauptsache dem Werke Märcker's, soweit es sich nicht um neuere Verfahren handelt, welche in demselben noch nicht Aufnahme finden konnten. Des beschränkten Raumes wegen müssen wir uns hier jedoch auf Besprechung der am meisten gebräuchlichen und bewährtesten Methoden beschränken.

²⁾ Ausser Stärkemehl noch andere Kohlehydrate: Dextrine, Inulin, Lichenin, Cellulose etc.

I. Methoden zur Bestimmung der Zuckerarten und des Stärkemehls.

A. Bestimmung der Zuckerarten.

Für die Spiritusfabrikation kommen in Frage:

1. die Dextrose (das Umwandlungsproduct der Stärke durch Säuren),
2. die Maltose (das Umwandlungsproduct der Stärke durch Diastase),
3. der Invertzucker, Gemenge von Dextrose und Lävulose (das Umwandlungsproduct des Rohrzuckers durch Säuren oder Invertin).

Die sämtlichen genannten Zuckerarten besitzen das Vermögen, alkalische Kupferlösung (Fehling'sche Lösung) zu reduciren, d. h. Kupferoxydul auszuscheiden. Die Menge des ausgeschiedenen Kupferoxyduls steht im bestimmten Verhältniss zu der Menge des Zuckers, jedoch ist dieses Verhältniss — das Reductionsvermögen — nicht nur bei den verschiedenen Zuckerarten ein verschiedenes, sondern auch, wie wir später sehen werden, bei ein und demselben Zucker, je nach dem Verhältniss zwischen Zucker und Kupfer, ein wechselndes. Auf dieser Einwirkung der Zuckerarten auf alkalische Kupferlösung beruhen die Bestimmungsmethoden der Zuckerarten.

Bereitung der alkalischen Kupferlösung (nach Allihn).

34,6 g krystallisirter Kupfervitriol werden in 500 ccm Wasser gelöst. Ferner 173 g Seignettesalz und 125 g Kalihydrat in 500 ccm Wasser gelöst. Beide Flüssigkeiten getrennt aufbewahrt.

1. Bestimmung der Dextrose.

Die Bestimmung kann entweder gewichtsanalytisch erfolgen, durch Wägung des ausgeschiedenen Kupferoxyduls nach dessen Ueberführung in metallisches Kupfer, oder maassanalytisch, durch Feststellung des Volumens Zuckerlösung, welches zur Zersetzung eines bestimmten Volumens Fehling'scher Lösung nothwendig ist. Beide Methoden sind gleich brauchbar, jedoch die gewichtsanalytische nach den Verbesserungen, welche dieselbe in letzter Zeit durch Märcker, Allihn, Soxhlet u. A. erfahren hat, so einfach und sicher, dass sie fast vorzuziehen ist. Wir bemerken, dass jedoch zur Erreichung richtiger Zahlen die genaue Einhaltung der Vorschriften erforderlich ist.

a) Gewichtsanalytische Bestimmung.

Man mischt in einer Porzellanschale von etwa 200 ccm Inhalt 30 ccm Kupferlösung mit 30 ccm der alkalischen Seignettesalzlösung, fügt 60 ccm Wasser hinzu und erhitzt zum Sieden. Zu der lebhaft siedenden Flüssig-

keit setzt man 25 ccm der auf Dextrose zu untersuchenden Flüssigkeit, welche jedoch nicht mehr als 1 Proc. Dextrose enthalten darf, kocht nochmals auf, filtrirt das ausgeschiedene Kupferoxydul ab, wäscht schnell mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, dann zweimal mit Alkohol und zweimal mit Aether aus. Zum Filtriren bedient man sich eines Asbestfilters, welches in folgender Weise bereitet wird. Eine ca. 12 cm lange, 2 cm weite Glasröhre, an welche eine engere Ablaufröhre angeschmolzen ist, wird zunächst mit einem kleinen Pfropf aus Glaswolle versehen. Statt dieses Glaswollepfropfens verwendet man noch besser einen durchlochenden Platinconus, dessen Spitze in die engere Ablaufröhre hineinragt, während der umgebogene Rand auf dem Boden des weiteren Theiles der Glasröhre genau aufliegt. Man bringt dann die Röhre mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung und füllt, während man mit der Pumpe saugt, in die Röhre Asbest, welchen man vorher mit Salpetersäure, dann mit Kalilauge ausgekocht, ausgewaschen, geglüht und mit Wasser angeschlemmt hat. Man bringt so viel Asbest in die Röhre, dass der aus Glaswolle und Asbest bestehende Pfropf eine 1—1½ cm hohe Schicht bildet und drückt den Pfropf, indem man Wasser in die Röhre füllt und beständig mit der Pumpe saugt, mit einem Glasstabe so lange fest, bis das Wasser nur noch mit mässiger Schnelligkeit hindurchläuft. Auf die Auswahl des Asbestes ist zu achten; man muss solchen Asbest wählen, welcher weder durch Glühen, noch durch heisse Kalilauge oder Salpetersäure an Gewicht verliert.

Das in beschriebener Weise hergestellte Asbestfilter dient zum Abfiltriren des ausgeschiedenen Kupferoxyduls. Nachdem letzteres mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen ist, wird das Röhrchen mit dem Niederschlag ½ Stunde bei 100—110° C. getrocknet. Alsdann verbindet man dasselbe mittelst durchbohrten Kautschukstopfens und Glasröhre mit dem Kipp'schen Wasserstoffapparat (das Gas muss durch Schwefelsäure getrocknet werden). Man lässt einen kräftigen Strom Wasserstoff durch das Filtrirrohr hindurchstreichen, zündet das aus der engen Abflussröhre des Filtrirrohres ausströmende Gas an und erhitzt mittelst Brenners den Asbestpfropf mit dem darauf befindlichen Kupferoxydul so lange gelinde, bis das Oxydul in metallisches Kupfer übergeführt ist, was an der Farbenveränderung (zuerst Schwärzung, dann Umwandlung in rothes Metall) sehr leicht zu erkennen ist. Man entfernt jetzt die Flamme, lässt Wasserstoff bis zum Erkalten des Rohres hindurchstreichen, bringt das Rohr in einen geeigneten Exsiccator, lässt mindestens 15 Minuten darin stehen und wägt. Alsdann wird das Rohr gereinigt. Man löst zu diesem Zweck das Kupfer in starker Salpetersäure (die Lösung erfolgt fast momentan), saugt die Lösung mit der Luftpumpe ab, wäscht viermal mit heissem Wasser, zweimal mit Alkohol und Aether aus, trocknet bei 100 bis 110° und wägt

das leere Rohr alsdann zurück. Die Differenz der beiden Wägungen ist das Gewicht des Kupfers. Da das Asbestfilter durch das Filtriren der heissen alkalischen Flüssigkeit erfahrungsmässig doch noch 1—2 mg an Gewicht verliert, so ist es richtiger, für das leere Röhrchen, wie angegeben, das Endgewicht, nicht aber das Anfangsgewicht in Anrechnung zu bringen. Aus dem ermittelten Gewicht des Kupfers findet man das Gewicht der Dextrose nach der Tabelle von Allihn.

b) Maassanalytische Bestimmung.

Hierfür giebt Soxhlet nachstehende genaue Vorschrift¹⁾:

25 ccm der Kupfervitriollösung — 34,639 g in 500 ccm — mit dem gleichen Volumen der Seignettesalz-Natronlauge — 173 g Seignettesalz gelöst in 400 ccm Wasser und versetzt mit 100 ccm Natronlauge, enthaltend 500 g Natronhydrat im Liter — gemischt, werden in einer tiefen Porzellanschale zum Kochen erhitzt, und von der Zuckerlösung portionenweise so lange hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit nach dem entsprechend langen Aufkochen nicht mehr blau erscheint. Durch diese Vorprobe stellt man den Zuckergehalt der Lösung annähernd — etwa auf 10 Proc. der Gesamtmenge — fest; man verdünnt nun die Zuckerlösung soweit, dass sie 1 Proc. Zucker enthält. Die wahre Concentration wird dann 0,9 bis 1,1 Proc. sein, welche geringe Abweichung von der gewünschten Concentration auf das Resultat keinen Einfluss hat. Man erhitzt nun neuerdings 50 ccm Fehling'scher Lösung, ohne dieselbe mit Wasser zu verdünnen, mit einer entsprechenden Menge der verdünnten Zuckerlösung — wenn man mit Traubenzucker arbeitet, also mit etwa 23 ccm — so lange, als für die betreffende Zuckerart erforderlich ist (bei Trauben- und Invertzucker, Lactose 2, bei Maltose 4, bei Milchzucker 6 Minuten) und giesst dann die ganze Flüssigkeit durch ein entsprechend grosses Faltenfilter; ist das Filtrat grün oder gut erkennbar grünlich, so ist eine weitere Prüfung auf Kupfer selbstverständlich überflüssig, ist es gelb, so kann noch immer Kupfer in demselben gelöst sein; um dieses zu erkennen, säuert man, wenn ungefähr ein Drittel der Flüssigkeit abfiltrirt ist, das Filtrat im Becherglase mit Essigsäure an und versetzt mit Blutlaugensalzlösung; dunkle Rothfärbung zeigt Anwesenheit grösserer Mengen, ein blasses Rosa nur Spuren von Kupfer an, verändert sich die Farbe nicht, so ist alles Kupfer ausgefällt. War Kupfer in Lösung, so nimmt man zu einem neuen Versuche eine grössere Menge der Zuckerlösung, und zwar giebt die Intensität der Kupferreaction hierfür einen Anhaltspunkt. Erwies sich beim ersten Versuch das Filtrat von Kupfer frei, so nimmt man 1 ccm Zuckerlösung weniger u. s. w. u. s. w.

¹⁾ Nach Märcker's Handbuch S. 83.

In der Anstellung solcher Versuche fährt man so lange fort, bis zwei Versuche, in welchen nur um 0,1 ccm verschiedene Mengen Zuckerlösung angewendet wurden, Filtrate ergeben, von denen das eine kupferhaltig, das andere kupferfrei befunden wird. Die zwischen diesen beiden Mengen liegende Quantität Zuckerlösung kann als jene betrachtet werden, die gerade zur Zersetzung von 50 ccm Fehling'scher Lösung nothwendig ist. S. hat in der Regel nie mehr als 5—6 solcher Versuche angestellt, um die richtige Menge zu finden. Als Beispiel für die Ausführung einer Traubenzuckerbestimmung diene folgende, von S. ausgeführte Bestimmung. Von einem käuflichen Stärkezucker wurden 10 g auf 250 ccm Lösung gebracht; von dieser Lösung waren 8 ccm erforderlich, um 50 ccm Fehling'scher Lösung soweit zu zersetzen, dass die blaue Farbe der Flüssigkeit verschwunden war; 50 ccm Fehling'scher Lösung = 23,75 ccm, rund 24 ccm 1 procentiger Traubenzuckerlösung; 8 ccm der Zuckerlösung waren also auf 24 ccm oder 83,3 ccm auf 250 ccm aufzufüllen, um eine Lösung von annähernd 1 Proc. Gehalt an Traubenzucker zu erhalten; von dieser Lösung wurden zu 50 ccm Fehling'scher Lösung hinzugesetzt:

23,0 ccm	—	Filtrat	blaugrün,
24,0	-	-	grünlich,
25,0	-	-	gelb; keine Kupferreaction,
24,5	-	-	mit Blutlaugensalz dunkelroth,
24,7	-	-	- - hellroth,
24,8	-	-	- - keine Kupferreaction.

Mithin verbraucht 24,75 ccm.

24,75 ccm der Zuckerlösung enthalten, da 50 ccm Fehling'scher Lösung durch 23,75 ccm 1 procentiger Traubenzuckerlösung (1 g in 100 ccm) zersetzt werden, 0,2375 g Traubenzucker; 250 ccm = 83,3 ccm ursprüngliche Lösung: 2,399 g und 250 ccm ursprünglicher Lösung = 10 g Substanz 7,20 g, mithin enthält die angewandte Substanz 72,0 Proc. wasserfreien Traubenzucker. Selbstverständlich kann man sich in den meisten Fällen die zweifache Auffüllung, um die geeignete Concentration zu erhalten, ersparen, da man ja meistens den Zuckergehalt der Substanz annähernd kennt und es genügt, die Concentration bis auf $\frac{1}{4}$ Proc. richtig zu haben.

Bei gefärbten Flüssigkeiten lässt sich der Kupfergehalt im Filtrat schwieriger durch die Blutlaugensalzprobe erkennen; die Schwefelwasserstoffreaction, an und für sich unempfindlicher, giebt noch schlechtere Resultate. In solchen Fällen hat Soxhlet folgendes Verfahren eingeschlagen welches in stark gefärbten Flüssigkeiten ebenso scharf eine geringe Kupfermenge anzeigt, als die Blutlaugensalzprobe in farblosen Flüssigkeiten; nur ist es etwas umständlicher. Man kocht das Filtrat im Becherglase mit einigen Tropfen der Zuckerlösung etwa eine Minute und lässt 3—4 Minuten

ruhig stehen; hierauf giesst man die Flüssigkeit aus dem Becherglase und wischt den Boden des letzteren mit einem Stück weissen Filtrirpapiers aus, das man um einen Glasstab gewickelt hat; war noch Kupfer in Lösung, so ist selbiges durch das Kochen mit Zuckerlösung als Kupferoxydul abgetrennt worden und färbt, da es sich während des kurzen Stehens zu Boden gesenkt hat, das Wischpapier roth. Grössere Mengen lassen sich schon durch den rothen Beschlag an Glaswand und Boden mit Leichtigkeit und Sicherheit erkennen. Mittelst dieser Reaction hat Soxhlet z. B. die Menge des unzersetzten Zuckers in käuflicher Zuckercouleur bestimmt, einer Flüssigkeit, die wohl die gefärbteste und für die Erkennung einer Farbenreaction ungünstigste sein dürfte. Zur Darstellung der Kupferlösung mit richtigem Kupfergehalt kann man ruhig Kupfervitriol benutzen, und zwar genügt es nach Soxhlet, den sogenannten chemisch reinen Kupfervitriol des Handels einmal umzukrystallisiren, indem man die heiss gesättigte und filtrirte Lösung kaltrührt; das zwischen Filtrirpapier trocken gepresste Krystallmehl, 24 Stunden in dünner Schicht an einem trockenen Orte ausgebreitet, hat dann den richtigen Wassergehalt. Selbstverständlich ist eine besondere Titerstellung mit reiner Dextrose empfehlenswerth.

2. Bestimmung der Maltose.

Die Bestimmung der Maltose geschieht im Allgemeinen in derselben Weise wie die der Dextrose, jedoch sind folgende Modificationen nothwendig.

1. Es genügt nicht ein einmaliges Aufkochen mit Fehling'scher Lösung, sondern man muss nach Soxhlet 4 Minuten kochen, weil die Maltose langsamer reducirt.

2. Die Fehling'sche Lösung muss unverdünnt angewendet werden. Man mischt also 30 ccm Kupferlösung mit 30 ccm Seignettesalzlösung ohne Zusatz von Wasser, erhitzt zum Sieden, fügt 25 ccm der Maltoselösung hinzu und kocht 4 Minuten.

3. Die Berechnung ist eine andere. Während das Reductionsvermögen der Dextrose ein verschiedenes und abhängig von der Grösse des Kupferüberschusses ist, ist dasjenige der Maltose nach Soxhlet unabhängig vom Ueberschuss an Kupfer, sobald die Fehling'sche Lösung unverdünnt ist. In diesem Falle entsprechen 100 Th. wasserfreier Maltose = 113 Th. metallischen Kupfers.

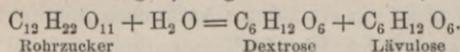
Nach Untersuchungen von Wein (Wochenschrift für Brauerei. 1886, 35) ist diese Angabe jedoch nur zutreffend, wenn die Concentration der Maltoselösung annähernd 1 Proc. beträgt; bei 0,6 Proc. ist das Reductionsverhältniss auch noch annähernd gleich, bei geringerer Concentration dagegen erhöht sich dasselbe von 113 Cu auf etwa 117 Cu. Wein hat nun eine Tabelle ausgearbeitet, welche auch für verschiedene Concentrationen

die den Kupfermengen entsprechende Menge Maltose angiebt. Wir lassen diese Tabelle hier folgen:

Milligramm Kupfer	Milligramm Maltose	Milligramm Kupfer	Milligramm Maltose
30	25,3	170	149,4
40	33,9	180	158,3
50	42,6	190	167,2
60	51,3	200	176,1
70	60,1	210	185,0
80	68,9	220	193,9
90	77,7	230	202,9
100	86,6	240	211,8
110	95,5	250	220,8
120	104,4	260	229,8
130	113,4	270	238,8
140	122,4	280	247,8
150	131,4	290	256,6
160	140,4	300	265,5

3. Bestimmung des Invertzuckers¹⁾.

Diese Bestimmung kommt in Frage bei Materialien, welche Rohrzucker enthalten. Der Rohrzucker reducirt als solcher Fehling'sche Lösung nicht; er muss zuvor durch Erhitzen mit Säuren in Invertzucker (Dextrose und Lävulose in äquivalenten Mengen) umgewandelt werden, nach der Gleichung:



Die Bestimmung des Invertzuckers geschieht genau in derselben Weise, wie diejenige der Dextrose, jedoch ist das Reductionsvermögen ein anderes. Dasselbe ist von Meissl wie folgt ermittelt:

Milligramme reducirtes Kupfer	Milligramme Invertzucker	ein Aequivalent Invertzucker reducirt Aequivalente Kupfer
428,2	245	9,9
400,1	225	10,1
360,3	200	10,2
318,9	175	10,3
276,8	150	10,5
233,2	125	10,6
188,9	100	10,7
142,9	75	10,8
96,0	50	10,9

¹⁾ Zur Bestimmung des Invertzuckers wird neuerdings das Soldainische Reagens, eine Auflösung von Kupferoxydhydrat in Kaliumbicarbonat, empfohlen; dasselbe scheint aber keinen Vorzug vor der Fehling'schen Lösung zu besitzen (vergl. Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1890, 18).

Auf die Bestimmung der verschiedenen Zuckerarten neben einander und neben Dextrin kommen wir, soweit diese Bestimmungen für die Controle der Brennerei erforderlich sind, später bei Untersuchung der Maische zurück. Eine eingehende Besprechung der für diesen Zweck erforderlichen Methoden bringt Märcker in seinem Handbuch, 5. Auflage Seite 87.

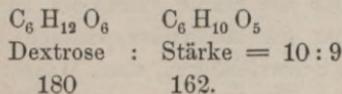
Die Methode der Zuckerbestimmung durch Gährung siehe weiter unten bei Untersuchung der Melasse.

B. Bestimmung des Stärkemehls.

Eine Bestimmung des Stärkemehls ist nur nach dessen Ueberführung in Zucker (Dextrose durch Säuren, oder Maltose durch Diastase) möglich. Hierzu verwendete man früher verdünnte Schwefelsäure, dieselbe wirkt jedoch langsam und nur bei höherer Temperatur unter Druck (115—120°). Viel energischer, schon bei Siedehitze ohne Druck, wirkt nach Sachsse die Salzsäure. Derselbe schlug folgendes Verfahren vor: 3 g Stärke mit 200 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure von 1,125 spec. Gewicht werden 3 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Wie Märcker und der Verfasser fanden, erhält man bei dieser Vorschrift nicht richtige Zahlen; man findet nur, wie auch Sachsse selbst angiebt, ca. 96—97 Proc. des Stärkemehls. Die Lösung färbt sich nämlich braungelb, indem theilweise Zersetzung eintritt. Um richtige Zahlen zu erhalten, hat man nach Märcker und dem Verfasser wie folgt zu verfahren:

3 g Stärkemehl werden mit 200 ccm Wasser verkleistert und mit 15 ccm Salzsäure von 1,125 spec. Gewicht 2 Stunden lang in schwachem Kochen gehalten. Zur Verhinderung der Wasserverdunstung nimmt man das Kochen in Kochflaschen mit aufgesetztem, 0,5—1,0 m langem Glasrohr vor, ein Rückflusskühler ist unnöthig. Nach dem Erkalten neutralisirt man die Salzsäure mit Kalilauge soweit, dass die Flüssigkeit noch schwach sauer bleibt, und füllt auf 500 ccm auf. In 25 ccm dieser Lösung bestimmt man die Dextrose wie S. 391 angegeben.

Aus der Dextrose findet man die Stärke durch Multiplication mit 0,9 nach der Gleichung:



II. Untersuchung der Rohmaterialien.

A. Stärkemehlhaltige Rohmaterialien.

1. Kartoffeln.

a) Bestimmung des Stärkemehls.

Eine genaue Ermittlung des Stärkemehls in den Kartoffeln ist nur auf chemischem Wege möglich. Annähernde, in vielen Fällen ausreichende Werthe erhält man auch durch die Bestimmung des specifischen Gewichts der Kartoffeln (vergl. S. 375), da im Allgemeinen eine Relation zwischen dem specifischen Gewicht und dem Gehalt an Trockensubstanz und Stärke besteht.

α) Bestimmung auf chemischem Wege.

Vorbereitung. 1—2 kg einer guten Durchschnittsprobe der Kartoffeln wird in Scheiben geschnitten, auf eine Schnur gezogen, getrocknet, durch etwa 12stündiges Liegenlassen an der Luft in den lufttrocknen Zustand übergeführt und auf einer Mühle grob zerkleinert. Ein Theil dieser Substanz dient zur Wasserbestimmung (in Liebig'schen Enten im Leuchtgasstrom), eine Durchschnittsprobe wird staubfein gemahlen. Diese feine Pulverung ist zur Erlangung richtiger Resultate durchaus nothwendig. Man verwendet zum Pulverisiren zweckmässig eine nach Märcker's Angaben vom Mechaniker Dreefs in Halle construirte Mühle. Diese feine Substanz dient zur Stärkebestimmung, jedoch muss darin, da beim Mahlen der Wassergehalt sich ändert, auch noch der Wassergehalt bestimmt werden.

Stärkebestimmung. Es handelt sich zunächst darum, die Stärke zu extrahiren. Während man in der Salzsäure, wie oben gezeigt, ein vorzügliches Mittel zur Ueberführung der Stärke in Dextrose besitzt, ist dieselbe zur Extraction nicht geeignet, da durch die Einwirkung der Salzsäure auf die Kartoffeltrockensubstanz ausser dem Stärkemehl noch andere Stoffe derart verändert werden, dass sie Fehling'sche Lösung reduciren; das Resultat würde also zu hoch ausfallen.

Die Frage, wie man die Stärke extrahiren kann, ohne andere Substanzen anzugreifen, hat die Analytiker vielfach beschäftigt. Zunächst brachte man verdünnte Schwefelsäuren, dann Wasser bei einer Temperatur von 130—140°, darauf verdünnte (0,5 procentige) Milchsäure bei 112—115° in Vorschlag. Alle diese Methoden zeigten aber Schattenseiten, indem entweder die Resultate zu hoch ausfielen, oder aber die Operationen mit Schwierigkeiten (schlechtes Filtriren der heissen Lösungen etc.) verbunden waren. Diese Uebelstände gaben zur nochmaligen Prüfung der Frage Ver-

anlassung, als deren Resultat von Märcker und dem Verfasser folgendes Verfahren ausgearbeitet wurde¹⁾.

3 g der fein gepulverten Substanz werden mit 50 ccm Wasser in einem cylindrischen, etwa 100 ccm fassenden Metallgefäß 20 Minuten durch Einstellen in kochendes Wasser verkleistert, auf 70° C. abgekühlt, mit 5 ccm Malzextract (100 g Grünmalz zu 500 ccm Wasser) versetzt und 20 Minuten zur Verflüssigung des Stärkemehls im Wasserbade bei 70° C. erwärmt. Man fügt 5 ccm einprocentiger Weinsäure hinzu (die Flüssigkeit enthält alsdann etwa 0,1 Proc. Weinsäure), bringt das mit einem Metallschälchen zugedeckte Gefäß in den Soxhlet'schen Dampftopf und erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde auf 3 Atmosphären. Nach dem Erkalten und Oeffnen des Dampftopfes senkt man das Gefäß wieder in das 70° C. warme Wasserbad und versetzt mit 5 ccm Malzextract. Nach 20 Minuten ist das Stärkemehl gelöst. Man spült den Inhalt des Metallgefäßes in einen 250 ccm-Kolben, kühlt ab, füllt auf und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter. Vom Filtrat werden 200 ccm mit 15 ccm Salzsäure von 1,125 spec. Gewicht invertirt, wie Seite 397 angegeben, neutralisirt, aufgefüllt zu 500 ccm, filtrirt. Vom Filtrat dienen 50 ccm = 0,24 g Substanz zur Reduction mit Fehling'scher Lösung. Hierbei ist zu beachten, dass man die Fehling'sche Lösung nicht mit 60 ccm, wie Seite 391 angegeben, sondern nur mit 35 ccm Wasser verdünnt, weil man zur Bestimmung nicht 25, sondern 50 ccm Flüssigkeit verwendet. Ferner ist bei Berechnung des Resultates die in den 10 ccm Malzextract enthaltene Kohlehydratmenge zu berücksichtigen.

Die Zahlen, welche man nach diesem Verfahren erhält, dürfen nach den bisherigen Erfahrungen dem wirklichen Gehalt an Stärke, natürlich inclusive Dextrin und Zucker, am nächsten kommen.

Trotzdem ist das Verfahren zur Stärkebestimmung in den Rohmaterialien zum Zweck der Controle des Brennereibetriebes nicht geeignet. Bei der Verarbeitung der Rohmaterialien zur Spirituserzeugung, insbesondere durch das 2—3 Stunden andauernde Dämpfen unter Hochdruck, werden nämlich noch andere Bestandtheile der Rohmaterialien in Fehling'sche Lösung reducirende und auch gährungsfähige, also für die Spirituserzeugung werthvolle Stoffe umgewandelt. Eine derartige Umwandlung findet bei der Aufschliessung nach obiger Methode, bei welcher das Dämpfen unter Druck nur eine halbe Stunde dauert, nicht oder doch in viel geringerem Maasse statt. Die Folge davon wird sein, dass man nach dieser Methode weniger gährungsfähige Stoffe finden wird, als der Ausbeute in der Praxis entspricht, wie dieses Reinke in der That nachgewiesen hat.

Für die Bestimmung der Stärke in den Rohmaterialien muss man daher Methoden anwenden, welche den in der Praxis in Anwendung

¹⁾ Märcker's Handbuch IV. Aufl. S. 94.

kommenden Aufschliessungsverfahren möglichst angepasst sind. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, wird man, je nach der Arbeitsweise im Betriebe, in dem einen Falle ein Verfahren unter Anwendung des Hochdrucks, in dem andern ein solches ohne Hochdruck zur Bestimmung des Stärkemehls zu wählen haben. Wir geben nachstehend die Vorschrift für beide Methoden.

1. Bestimmung der Stärke unter Mitwirkung des Hochdrucks. Hierzu giebt Reinke, speciell für Untersuchung der Körner in der Zeitschrift für Spiritusindustrie Bd. 10 Seite 117 folgende Vorschrift:

3 g Feinsubstanz werden im Metallbecher mit 25 ccm einprocentiger Milchsäure und 30 ccm Wasser angerührt und zugedeckt im Soxhlet'schen Dampftopfe $2\frac{1}{2}$ Stunden auf $3\frac{1}{2}$ Atmosphären erhitzt (in Ermangelung eines Dampftopfes bedient man sich der gläsernen Druckflaschen), dann mit 50 ccm heissen Wassers versetzt, nach dem Erkalten auf 250 ccm aufgefüllt und nach etwa halbstündigem Stehen und öfterem Umschütteln filtrirt; 200 ccm des Filtrats werden mit Salzsäure invertirt, neutralisirt, auf 500 ccm aufgefüllt etc., wie auf Seite 397 angegeben ist.

Dieses Verfahren liefert nach Reinke's Angaben etwa 1 Proc. mehr als der Ausbeute der Praxis entspricht, damit aber zutreffendere Zahlen als das Verfahren von Märcker und dem Verfasser, welches etwa 2 Proc. zu niedrige Zahlen ergibt. Es sei jedoch nochmals betont, dass die Reinke'sche Methode nur für Körnerarten, welche unter Hochdruck verarbeitet werden sollen, passende Zahlen liefert, für alle anderen Verhältnisse liefert sie um mindestens 3 Proc. zu hohe Zahlen.

2. Die Bestimmung der Stärke ohne Anwendung des Hochdrucks durch die Vermittelung der Diastase.

Diese Methode ist für alle Verhältnisse anzuwenden, bei welchen die stärkemehlhaltigen Rohmaterialien nicht unter Hochdruck gedämpft werden, speciell also für Brennereien, welche nach dem alten Verfahren arbeiten, Kornbrauntweinbrennereien und Presshefefabriken; in allen diesen Fällen würde die Reinke'sche Methode ganz unzutreffende Zahlen liefern.

Nach Märcker¹⁾ verfährt man wie folgt:

3 g der fein zermahlenden Körner werden zunächst entfettet; dies geschieht, indem man die Substanz in ein Stückchen Filtrirpapier einbindet und im Soxhlet'schen Extractionsapparat entfettet. Aldann wird die Substanz mit dem Filter mit etwa 100 ccm Wasser eine halbe Stunde zerkoht, auf 65° C. abgekühlt und mit 10 ccm Normalmalzextract (100 g Darmmalz auf 1 l Wasser) versetzt, $\frac{1}{2}$ Stunde bei 65° C. gehalten, dann nochmals $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, wieder auf 65° C. abgekühlt und nochmals $\frac{1}{2}$ Stunde mit 10 ccm Malzextract bei 65° C. gehalten, dann aufgekoht, abgekühlt

¹⁾ Handbuch der Spiritusfabrikation, V. Aufl. S. 90.

und auf 250 ccm aufgefüllt. Hiervon werden 200 ccm des Filtrats in bekannter Weise mit 15 ccm Salzsäure wie Seite 397 angegeben invertirt, neutralisirt, auf 500 ccm gebracht und davon 50 ccm zur Zuckerbestimmung verwendet. Fettarme Substanzen wie Kartoffeln brauchen nicht entfettet zu werden.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass nach allen diesen Verfahren die Gesamtkohlehydrate gefunden werden, also ausser Stärkemehl auch Zucker und Dextrin, was jedoch, da alle diese Stoffe für die Spirituserzeugung gleichwerthig sind, hier nicht weiter in Frage kommt.

β) Bestimmung aus dem specifischen Gewicht.

Bekanntlich war es Berg, welcher zuerst eine Relation zwischen dem specifischen Gewicht der Kartoffel und dem Stärkegehalt fand. Nach ihm haben zahlreiche Forscher den Gegenstand bearbeitet, in dem Bestreben, hierin eine für die Praxis brauchbare und leicht ausführbare Methode der Stärkebestimmung zu finden. Dieselbe ist jedoch, wie wir jetzt wissen, mit vielen Fehlerquellen behaftet, einmal, weil schon das specifische Gewicht für die Trockensubstanz nicht absolut zuverlässig ist, indem luft-erfüllte Räume in der Kartoffel dasselbe wesentlich beeinflussen können, andererseits, weil Kartoffeln mit gleichem Trockensubstanzgehalt nicht nothwendig die gleiche Stärkemenge besitzen; man muss daher bei dieser Methode gefasst sein, Fehler bis ± 2 Proc. zu erhalten; im Durchschnitt kann man vielleicht ± 1 Proc. als Fehlergrenze annehmen. Trotzdem ist die Methode zur Orientirung brauchbar. In Betreff der Ausführung und der dazu dienenden Apparate verweisen wir auf das Kapitel „Stärke“.

b) Bestimmung sonstiger Bestandtheile.

Die Kenntniss anderer Bestandtheile der Kartoffeln ist für die Spiritusfabrikation von untergeordnetem Interesse. Mitunter können folgende Bestimmungen in Frage kommen:

1. Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl's Methode, modificirt von Wilfarth und Anderen.
2. Bestimmung der Eiweissstoffe nach Stutzer.
3. Bestimmung der Amide; geschieht am besten indirect (Gesamtstickstoff — Eiweissstickstoff = Amidstickstoff).

2. Getreidearten.

Die Untersuchung ist im Allgemeinen ganz dieselbe wie bei den Kartoffeln. Behufs besserer Zerkleinerung wird das Getreide getrocknet, dann gemahlen und 12 Stunden an der Luft liegen gelassen. Zur Stärkebestimmung muss die Zerkleinerung staubfein, also auf der Dreefs'schen Mühle

erfolgen. Die Ausführung der Bestimmung ist genau dieselbe, wie bei den Kartoffeln; ebenso die Bestimmung des Stickstoffs, der Amide und der Eiweissstoffe. Mitunter können noch folgende Bestimmungen beim Getreide in Frage kommen:

a) Bestimmung der löslichen stickstoffhaltigen Bestandtheile (nach Delbrück). 50 g des fein gemahlten Korns werden mit wenig Wasser zu einem dicken Brei gemischt, auf ca. 500 ccm verdünnt, 4 Stunden bei 50° C. erwärmt, nach dem Erkalten auf 1 l. aufgefüllt, vom Filtrat in 50 ccm der Stickstoff nach Kjeldahl's Methode bestimmt.

b) Extractbestimmung nach Balling. 50 g der fein zerkleinerten Körner werden mit etwa $\frac{1}{2}$ l Wasser bis zur vollkommenen Verkleisterung unter Ersetzen des verdunsteten Wassers gekocht, auf 60° C. abgekühlt, mit 100 ccm klar filtrirten Malzextractes (100 g Grün- oder Trockenmalz zu 1 l Wasser) versetzt, 4—5 Stunden bei 60° C. digerirt und zu 1 l aufgefüllt. Die in Lösung gegangenen Bestandtheile kann man entweder bestimmen, indem man in der filtrirten Maische den Gehalt an gelösten Stoffen durch das Saccharometer ermittelt, oder aber man dampft 100 ccm in einer gewogenen Schale ein, trocknet bei 100° C. und wägt. Man hat zu berücksichtigen, sowohl bei directer, wie bei der saccharometrischen Bestimmung, dass in 100 ccm des Maischfiltrats die Trockensubstanz von 10 ccm Malzaufguss enthalten ist, welche natürlich von dem gefundenen Resultat in Abzug zu bringen ist. Dass diese Bestimmung nicht von grosser Genauigkeit ist, leuchtet ein, wenn man bedenkt, dass ausser Zucker noch andere, zum Theil auch nicht gährungsfähige, Substanzen in Lösung gehen.

B. Zuckerhaltige Rohmaterialien.

1. Zuckerrüben.

Die Bestimmung des Zuckers geschieht allgemein durch Polarisation (vergl. „Zucker“).

2. Melasse.

a) Bestimmung des Zuckers.

Dieselbe ist mit Schwierigkeiten verbunden. Die Spindelung giebt nur wenig annähernde Werthe, da die Menge des Nichtzuckers und der Salze in den Melassen eine sehr verschiedene ist. Ebenso ist die Polarisation nicht zuverlässig, da die Melasse neben Rohrzucker noch Invertzucker und andere die Polarisationsebene ablenkende Stoffe (z. B. Raffinose) enthält, deren Entfernung durch die bekannten Mittel (Bleiessig, Gerbsäure u. s. w.) nicht vollständig gelingt. Auch die Bestimmung mittelst Fehling'scher Lösung giebt nicht richtige Zahlen. Da der Rohrzucker nicht reducirt,

muss die Melasse zuvor mit Salzsäure behandelt werden, um den Rohrzucker in Invertzucker zu verwandeln. Hierdurch werden jedoch auch andere, nicht gährungsfähige Stoffe in Substanzen umgewandelt, welche Fehling'sche Lösung reduciren, die Bestimmung fällt daher zu hoch aus. Die beste, wenngleich auch nicht fehlerfreie Methode bleibt für die Zwecke der Spiritusfabrikation noch immer die Bestimmung des Zuckers durch Gährung.

Das Verfahren ist neuerdings von Jodlbauer studirt (Wochenschrift für Brauerei 1888 Seite 492 und 551). Derselbe fand, dass die Producte der alkoholischen Gährung unter gewissen Verhältnissen constante sind, nämlich:

1. Bei Anwendung einer kräftigen, frischen Hefe.
2. Bei Einhaltung eines gewissen Verhältnisses der Hefe zum Zucker (die Hefemenge darf 50 Proc. des Zuckers nicht übersteigen).
3. Bei Abschluss von Sauerstoff.
4. Bei Anwendung einer geeigneten Nährflüssigkeit.
5. Bei Einhaltung der besten Temperatur (34° C.) und Gährdauer; letztere ist für Rohrzucker noch einmal so lange zu bemessen, als für Dextrose und Maltose.

Man löst nach Jodlbauer soviel Substanz in 25 ccm Wasser, dass man darin annähernd 2 g Zucker hat, setzt 1 ccm Hayduck'scher Nährflüssigkeit (enthaltend in 1 ccm 0,025 Monokaliumphosphat, 0,0085 krystallisirtes schwefelsaures Magnesium und 0,029 g Asparagin) und 1 g frische, mit Wasser gewaschene Bierhefe zu, vergäht im Wasserstoffstrom bei 34° C. und fängt die Kohlensäure in einem gewogenen Kaliapparat auf. Es geben alsdann:

100 g Rohrzucker	49,03 g Kohlensäure
100 - Dextrose	46,54 - -
100 - Maltose (krystallisirt)	46,59 - -
100 - - (Anhydrid)	49,04 - -

Um dieses Verfahren zur Bestimmung des Zuckers in der Melasse anzuwenden, muss man, da die Melasse ca. 45 Proc. Zucker enthält, und da nach Jodlbauer 2 g Zucker in 25 ccm enthalten sein sollen, die Melasse mit dem $5\frac{1}{2}$ fachen Volumen Wasser verdünnen.

b) Prüfung auf Gährfähigkeit (Schwergährigkeit).

Melassen zeigen oft die Erscheinung, dass sie nicht vergären (sogenannte „schwergährige Melassen“). Die Ursache der Schwergährigkeit ist nach Märcker und Neale die Anwesenheit von flüchtigen Fettsäuren (Ameisensäure, Buttersäure u. s. w.) oder von salpetriger Säure im freien Zustande. Da diese Säuren jedoch, wie gesagt, nur im freien Zustande gährungshemmend wirken, so muss man, um durch den Gährversuch zu erfahren, ob die Melasse schwergährig ist oder nicht, beim

Neutralisiren der Melasse dafür Sorge tragen, durch Hinzufügung eines Ueberschusses von Salzsäure oder Schwefelsäure die etwa vorhandenen gährungshehmenden Säuren in Freiheit zu setzen. Um hierbei einen zu grossen Ueberschuss von Säure zu vermeiden, verfährt man nach Märcker in der Weise, dass man zunächst genau neutralisirt und dann pro Liter noch 5 ccm der 20 procentigen Säure hinzufügt. In dieser, mit einem Ueberschuss von Säure versetzten Melasse kann man auch die salpetrige Säure mittelst Jodkaliumstärkekleister nachweisen. Zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren verfährt man wie folgt. Man destillirt unter lebhaftestem Kochen etwa $\frac{3}{4}$ des Volumens ab, neutralisirt das Destillat mit Kalk- oder Barytwasser, entfernt den Ueberschuss von Kalk oder Baryt durch Einleiten von Kohlensäure in der Wärme, filtrirt das gebildete Carbonat ab, dampft das Filtrat in der Platinschale ein, trocknet bei 100° C. und wägt. Dann glüht man zur Zerstörung der organischen Substanz und zur Ueberführung des Carbonats in Aetzkalk oder Aetzbaryt und wägt. Die Differenz zwischen der ersten Wägung und dem Glührückstand ergibt die Menge der vorhanden gewesenen organischen Säuren; die Menge derselben darf nach Neale in gutgährigen Melassen 0,5 Proc. nicht übersteigen.

III. Untersuchung der zur Malzbereitung dienenden Materialien, sowie des Malzes.

a) Getreide.

Die wichtigste Prüfung ist die Bestimmung der Keimfähigkeit. Hierzu ist eine sehr grosse Anzahl von Apparaten in Vorschlag gebracht, welche auch mehr oder weniger ihren Zweck erfüllen, ebenso aber auch mehr oder weniger entbehrlich sind, da man die zuverlässigsten Resultate nach dem allereinfachsten Verfahren erhält, indem man den Samen in einem Sandbett keimen lässt. Dieses seit Jahren an der Versuchsstation Halle mit bestem Erfolge angewendete Verfahren wird zweckmässig in folgender Weise ausgeführt: Die Vertiefung eines flachen Porzellantellers wird mit gesiebttem Sande gefüllt, dieser mit so viel Wasser übergossen, dass dasselbe über dem Sande steht, der Ueberschuss des Wassers abgossen und auf den nassen Sand so viel trockener Sand mittelst eines Siebes aufgeschüttet, bis die obere Sandschicht trocken erscheint; durch Umdrehen des Tellers entfernt man etwa zu viel aufgeschütteten trockenen Sand. In dieses Keimbett werden 100 Gerstenkörner, welche aus einer grösseren Probe beliebig herausgegriffen sind, lose eingedrückt und das Ganze zur Verhinderung der Wasserverdunstung mit einem kleinen Dessertteller bedeckt. Der Apparat bleibt 4—5 Tage im warmen Zimmer, dann ist die Keimung beendigt, und durch Zählen der ungekeimten Körner wird

das Resultat festgestellt. Zur Prüfung auf Keimfähigkeit muss jedoch die Gerste einige Wochen alt sein, da frisch geerntete Gerste stets nur eine sehr geringe Keimfähigkeit zeigt.

Als weitere Prüfungen des Malzgetreides bringt Märcker die folgenden in Vorschlag, welche wir jedoch nur kurz anführen können: 1. Bestimmung der Feuchtigkeit. 2. Gleichmässige Beschaffenheit und Korngrösse der Gerste, zu ermitteln durch Siebe von entsprechender Maschenweite. 3. Bestimmung der Reinheit, festzustellen durch Aussuchen und Zurückwägen der Körner einer Gerstenprobe von festgestelltem Gewicht. 4. Bestimmung des Gewichts von 100 Körnern, zu ermitteln nach dem Trocknen. 5. Bestimmung des Volumgewichts (Hektolitergewicht); hierzu dienen besondere Apparate; sehr zu empfehlen ist die Wage von Schopper in Leipzig. 6. Bestimmung des Säuregehaltes: 5—10 g Gerste werden zerkleinert, mit heissem Wasser extrahirt, die Lösung mit $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge titirt. 7. Zu ermitteln wäre ferner der Gehalt an zerschlagenen oder beschädigten Körnern, der Geruch und Geschmack, die Farbe, die Härte des Bruchs, die Quellfähigkeit, der Gehalt an Stickstoff, Eiweiss und Amiden; ferner ist die mikroskopische Prüfung auf Schimmelpilze und Fäulnisorganismen vorzunehmen. 8. Die Ausführung einer Probemälzung nach dem in der Praxis üblichen Mälzungsverfahren.

b) Malz.

1. Bestimmung der diastatischen Wirkung.

Eine Methode hierzu ist zuerst von Kjeldahl (Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet Heft I) ausgearbeitet, später von Lintner jun. modificirt. Die Bestimmung beruht darauf, dass durch Einwirkung eines im bestimmten Verhältniss hergestellten Malzauszuges auf eine Normallösung von löslicher Stärke um so mehr Maltose gebildet wird, je grösser die diastatische Wirkung des Malzes ist. Man braucht daher zur Bestimmung: 1. ein Normalmalzextract, 2. eine Normalstärkelösung. Zur Bereitung dieser Lösungen und zur Ausführung der Bestimmung verfährt man nach Lintner (Z. Spir. 1886, 495) wie folgt:

a) Bereitung der Normalstärkelösung. 2 g lufttrockene Kartoffelstärke werden mit 10 ccm einer $\frac{1}{10}$ proc. Salzsäure und ca. 60 ccm Wasser in einer gut verkorkten und verschnürten Flasche 30 Minuten im kochenden Wasserbade erhitzt. Die Stärke ist alsdann gelöst, die Flüssigkeit zwar opalisirend, aber leicht beweglich und Fehling'sche Lösung kaum reducirend. Man neutralisirt die Säure genau durch 10 ccm einer $\frac{1}{10}$ proc. Natronlauge und füllt zu 100 ccm auf.

Diese Lösung muss jedoch jedesmal frisch bereitet werden. Um dieses zu vermeiden, ist es zweckmässiger, sich eine grössere Quantität löslicher Stärke darzustellen, welche getrocknet sich beliebig lange hält. Zur

Darstellung derselben wird nach Lintner eine beliebige Quantität Prima-Kartoffelstärke mit so viel 7,5 proc. Salzsäure gemischt, dass die Säure über der Stärke steht. Man lässt die Mischung 7 Tage bei gewöhnlicher Temperatur oder 3 Tage bei 40° C. stehen. Die Stärke hat dann die Fähigkeit, Kleister zu bilden, verloren, ist aber in ihrer Structur unverändert geblieben. Man wäscht die Stärke durch Decantiren mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction aus und trocknet an der Luft. Das Präparat ist in heissem Wasser leicht und klar löslich; 2 proc. Lösungen bleiben einige Tage klar oder schwach opalisirend, trüben sich dann, was jedoch nicht schadet; 10 proc. Lösungen gestehen beim Erkalten zu einer Masse. Fehling'sche Lösung wird nur in so geringem Maasse reducirt, dass dieses bei der Verwendung nicht berücksichtigt zu werden braucht.

β) *Bereitung des Malzextractes.* Von dem zu prüfenden Malz werden 25 g (Darmmalz fein gemahlen, Grünmalz fein gequetscht) mit 500 ccm Wasser 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur extrahirt, dann filtrirt, indem man das Filtrat 3—4 mal zurückgiesst, bis dasselbe vollkommen klar ist; bei Grünmalz wird das Filtrat vor der Verwendung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt.

γ) *Ausführung der Bestimmung.* Man bringt in 10 Reagirröhrchen je 10 ccm der Versuchsflüssigkeit (2 g der löslichen Stärke in 100 ccm Wasser), lässt der Reihe nach in dieselben 0,1, 0,2 bis 1,0 ccm Malzextract zufließen, schüttelt gut durch und lässt bei Zimmertemperatur die Diastase 1 Stunde wirken. Nach Ablauf dieser Zeit giebt man in jedes Röhrchen 5 ccm Fehling'scher Lösung, schüttelt wiederum gut durch und setzt den Halter mit den 10 Röhrchen 10 Minuten in kochendes Wasser. Es lässt sich dann leicht jenes Röhrchen ermitteln, in welchem eben alles Kupferoxyd reducirt ist. Ist die Flüssigkeit in einem Röhrchen schwach blau gefärbt, in dem folgenden gelb, so liegt die gesuchte Diastasemenge in der Mitte. Soll die letztere genau ermittelt werden, so setzt man innerhalb der zuletzt gefundenen Grenzen einen neuen Versuch mit je 0,02 ccm Differenz an. Das Fermentativvermögen eines Malzauszuges setzt man nach Lintner = 100, wenn 0,1 ccm eines Extractes von 25 g Malz mit 500 ccm Wasser unter den oben angeführten Bedingungen 5 ccm Fehling'scher Lösung reduciren. Selbstverständlich ist bei Prüfung von Malz stets eine Trockensubstanzbestimmung in demselben auszuführen und das Fermentativvermögen auf Trockensubstanz zu berechnen, da der Wassergehalt des Malzes sehr verschieden ist.

2. Bestimmung der Säure im Malz.

Man verfährt nach Prior (Norddeutsche Brauerzeitung 1886 Seite 296) wie folgt: 100 g des zerkleinerten Malzes werden mit 500 ccm Alkohol von 20 Volumprocent übergossen, unter öfterem Umrühren mindestens

4 Stunden bei $17,5^{\circ}$ C. stehen gelassen, dann filtrirt. Vom Filtrat werden 100 ccm mit $\frac{1}{10}$ Normalnatron oder mit Barytwasser titirt. Jeder Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ Natronlauge entspricht 0,009 g Milchsäure, oder bei obiger Verdünnung 0,045 Proc.

Von weiteren Prüfungen des Malzes führen wir nach Märcker die folgenden hier an: 1. Anatomische Prüfung; der Graskeim soll $\frac{3}{4}$ der Länge des Kornes erreichen, der Wurzelkeim die $1\frac{1}{2}$ fache Länge des Kornes besitzen. 2. Prüfung auf Schimmelbildung und Gährungsorganismen. 3. Bestimmung der Extractmenge, des Wassers, der Amide, der Eiweisstoffe, der in Alkohol löslichen Stoffe.

IV. Untersuchung der Maische und der Hefe.

A. Untersuchung der süßen Maische.

Zu allen Untersuchungen der Maische muss die Probe vor dem Zusatz der Hefe entnommen werden, da eine vollkommene Durchmischung mit der Hefe nicht möglich ist. Die Hefe muss natürlich für sich untersucht werden, doch kann man in vielen Fällen auch Durchschnittszahlen für dieselbe zu Grunde legen.

1. Saccharometrische Prüfung.

Die Gesamtmenge der in der Maische und Hefe enthaltenen löslichen Stoffe ermittelt man durch Bestimmung des specifischen Gewichts des Filtrates mittelst des Saccharometers von Balling. Einen Vergleich der specifischen Schwere mit dem Zuckergehalt giebt die Tabelle S. 408. Die Handhabung des Saccharometers im Allgemeinen setzen wir als bekannt voraus, nur auf einige zu beachtende Punkte machen wir hier noch aufmerksam.

1. Die Prüfung darf nur im vollkommen klaren Maischfiltrat erfolgen. Zu dem Zweck filtrirt man die Maische durch einen Beutel von Wollen- oder Leinenzeug unter wiederholtem Zurückgiessen der ersten trüben Portionen, bis das Filtrat ganz klar ist. Der Beutel muss natürlich rein und trocken sein.

2. Bei der Filtration ist eine Verdunstung zu vermeiden, dieselbe muss daher im bedeckten Gefäss und nachdem die Maische abgekühlt ist, stattfinden¹⁾.

3. Das Saccharometer muss rein und trocken sein und darf nur langsam in die Flüssigkeit eingesenkt werden.

¹⁾ Einen geeigneten Filtrirapparat, welcher allen Ansprüchen genügt, hat Delbrück angegeben. Zu beziehen ist derselbe vom Laboratorium für Spiritusindustrie in Berlin.

Tabelle

zur Vergleichung der specifischen Gewichte der Lösungen von Zucker in reinem Wasser mit ihrem Zuckergehalte bei 14° R. = 17½° C. nach Balling.

Zucker in 100 Gewichtstheilen	Specifische Gewichte								
0	1·0000	16	1·0657	32	1·1391	48	1·2219	64	1·3139
1	1·0040	17	1·0700	33	1·1440	49	1·2274	65	1·3199
2	1·0080	18	1·0744	34	1·1490	50	1·2329	66	1·3260
3	1·0120	19	1·0788	35	1·1540	51	1·2385	67	1·3321
4	1·0160	20	1·0832	36	1·1590	52	1·2441	68	1·3383
5	1·0200	21	1·0877	37	1·1641	53	1·2497	69	1·3445
6	1·0240	22	1·0922	38	1·1692	54	1·2553	70	1·3507
7	1·0281	23	1·0967	39	1·1743	55	1·2610	71	1·3570
8	1·0322	24	1·1013	40	1·1794	56	1·2667	72	1·3633
9	1·0363	25	1·1059	41	1·1846	57	1·2725	73	1·3696
10	1·0404	26	1·1106	42	1·1898	58	1·2783	74	1·3760
11	1·0446	27	1·1153	43	1·1951	59	1·2841	75	1·3824
12	1·0488	28	1·1200	44	1·2004	60	1·2900	75,35	1·3847 = gesättigte Zuckerlösung bei 14° R.
13	1·0530	29	1·1247	45	1·2057	61	1·2959		
14	1·0572	30	1·1295	46	1·2111	62	1·3019		
15	1·0614	31	1·1343	47	1·2156	63	1·3079		

4. Es ist die Temperatur der Maische zu berücksichtigen. Kann man nicht bei der auf dem betreffenden Instrument angegebenen Normaltemperatur spindeln, so ist eine Correction anzubringen. Dieselbe beträgt für Maischen von ca. 20° Saccharometer für je 2° R. rund 0,1 Proc., welche in Abzug zu bringen sind, wenn die Temperatur unter der Normaltemperatur, dagegen zuzuzählen, wenn sie über derselben liegt. Zu genaueren Correctionen dient folgende Tabelle:

Tabelle

für die Correction des specifischen Gewichtes und Extractgehaltes der Maischen bei verschiedenen Temperaturen, nach Steinheil's Messungen gerechnet von Pohl (aus Holzner's Attenuationslehre).

Specifisches Gewicht bei 15,5° C.	Correction des spec. Gewichtes für 1° C.	Saccharometer %	Correction d. Saccharometer-Proc. für 1° C.	Specifisches Gewicht bei 15,5° C.	Correction des spec. Gewichtes für 1° C.	Saccharometer %	Correction d. Saccharometer-Proc. für 1° C.
1·00406	0·000066	1	0·0163	1·04712	0·000091	11	0·0224
1·00818	0·000067	2	0·0166	1·05161	0·000095	12	0·0235
1·01234	0·000069	3	0·0170	1·05613	0·000100	13	0·0247
1·01655	0·000071	4	0·0175	1·06066	0·000106	14	0·0261
1·02080	0·000073	5	0·0180	1·06521	0·000112	15	0·0277
1·02510	0·000075	6	0·0185	1·06977	0·000120	16	0·0296
1·02943	0·000078	7	0·0192	1·07434	0·000130	17	0·0321
1·03380	0·000081	8	0·0199	1·07891	0·000145	18	0·0357
1·03821	0·000084	9	0·0207	1·08348	0·000165	19	0·0397
1·04265	0·000087	10	0·0215	1·08805	0·000188	20	0·0446

5. Das Saccharometer muss auf seine Richtigkeit geprüft sein, da noch sehr häufig ungenaue Instrumente in den Handel kommen.

6. Das Saccharometer giebt den Gesamtgehalt der Maische an löslichen Stoffen an. Von diesen ist jedoch nur ein Theil gährungsfähig, ein anderer nicht. Diejenige Zahl, welche angiebt, wie viel von 100^o Sacch. wirklich gährungsfähige Substanzen vorhanden sind, nennt Märcker den Reinheitsquotienten der Maische. Man findet denselben nach der Gleichung:

$$Q = \frac{D \cdot 100}{S}, \text{ worin:}$$

Q = Quotient

D = vergärbare Stoffe

S = Saccharometerangabe ist.

Der Werth* für D kann nur durch die chemische Untersuchung der Maische (siehe weiter unten) gefunden werden. Man kann nun für D aber zwei verschiedene Werthe einsetzen; entweder den wirklichen Gehalt an Maltose + Dextrin — dann findet man nach obiger Gleichung den wirklichen Quotienten der Maische — oder aber man kann den Gehalt an Maltose + Dextrin in Dextrose umrechnen und diesen Dextrosewerth für D einsetzen, dann erhält man den Dextrosequotienten. Letzterer ist eine hypothetische Grösse, ist zur Berechnung des Nichtzuckers natürlich absolut ungeeignet, gestattet aber, die Alkoholausbeute durch eine einfachere Rechnung zu finden, sodass Märcker ihm den Vorzug giebt.

2. Chemische Untersuchung.

a) Qualitative Prüfung.

Wenn auch nur die quantitative Untersuchung sicheren Aufschluss über den Verlauf des Maischprocesses zu geben vermag, so können doch für die Praxis sehr brauchbare Anhalte schon durch qualitative Prüfungen erhalten werden, welche für die Praxis um so werthvoller sind, als sie schnell zum Ziel führen und auch vom Praktiker selbst ausgeführt werden können. Als solche qualitative Prüfungen führen wir hier die folgenden an:

1. Prüfung auf unaufgeschlossene Stärke. Die zu prüfende Maische wird in einen Filtrirbeutel gegossen, der zurückbleibende Rückstand durch Zusammendrehen des Beutels abgepresst und mit Wasser in einen hohen Cylinder gebracht; die Stärke setzt sich zu Boden; man wäscht sie durch Decantiren mehrmals aus und prüft den Rückstand mittelst Jod auf Stärkemehl. Bei guter Aufschliessung darf man kaum eine Reaction erhalten.

2. Mechanische Untersuchung der Maische. Man bringt $\frac{1}{2}$ bis 1 l Maische auf ein Sieb von 1 mm Maschenweite und lässt einen ge-

linden Strahl Wasser auf das Sieb laufen; es bleiben dann Schalen, unzerkleinerte Kartoffelstücke, unaufgeschlossene Mais- und Malzkörner zurück, welche ein Bild über die stattgefundene Aufschliessung und den Grad der Zerkleinerung geben.

3. Prüfung des Verlaufs des Zuckerbildungsvorganges.

a) *Prüfung mit Jodlösung.* Dieselbe wird bereitet, indem man 2 Th. Jodkalium und 1 Th. Jod in einer Reibschale zerreibt und so lange Wasser zufügt, bis die Farbe braunroth geworden ist (alkoholische Jodlösung ist nicht geeignet). Zur Prüfung versetzt man 10 Volumina vollkommen klaren und abgekühlten¹⁾ Maischfiltrats, welches man durch Filtriren der Maische durch einen trockenen, baumwollenen, strumpffartigen Beutel erhält, indem man die ersten, noch trüben Filtrate wiederholt in den Beutel zurückgiesst, mit 1 Volumen Jodlösung. Bei normalem Verlaufe des Zuckerbildungsprocesses darf eine rothe oder gar blaue Färbung nicht eintreten.

Bei der Zuckerbildung, also bei der Einwirkung der Diastase auf das Stärkemehl, wird letzteres in Maltose und Dextrine umgewandelt. Hierbei entsteht zunächst neben etwas Maltose, welche sogleich gebildet wird, lösliche Stärke, welche sich mit Jod blau färbt, dann unter steter Zunahme des Maltosegehaltes bilden sich folgende Verbindungen:

Amylodextrin: mit Jod violett.

Erythro-dextrin: mit Jod roth.

Achroodextrin: mit Jod farblos.

β) *Prüfung auf wirksame Diastase.* Die vorher beschriebene Jodreaction giebt Aufschluss über den Verlauf des Zuckerbildungsprocesses, also darüber, dass die Diastase die gewünschte Wirkung ausgeübt, d. h. das Stärkemehl soweit umgewandelt hat, dass der grössere Theil zu Maltose geworden ist. Ein Theil der Stärke ist dabei erfahrungsgemäss jedoch nur in Dextrin (Achroodextrin) übergeführt. Dieses, an sich nicht gährungsfähig, muss erst während der Gährung, durch Nachwirkung der Diastase, in Maltose umgewandelt werden; es muss also in der Maische noch wirksame Diastase vorhanden sein. Dieses ist nicht von vornherein zu schliessen, da durch unnormalen Verlauf der Temperatur nach vollendeter Zuckerbildung eine Abtödtung der Diastase eingetreten sein kann. Um sich von der Anwesenheit noch wirksamer Diastase zu überzeugen, dient die von Lintner angegebene Guajakreaction (Z. Spir. 1886 Seite 503). Dieselbe wird wie folgt ausgeführt: Einige Körnchen Guajakharz werden mit absolutem Alkohol übergossen. Zu 1—2 ccm dieser Lösung, welche stets frisch bereitet werden muss, setzt man einige Tropfen käufliches

¹⁾ Die Jodreaction verschwindet beim Erwärmen, tritt also in warmer Lösung nicht oder doch unsicher auf.

Wasserstoffsperoxyd zu und hebt eine dadurch etwa entstehende Trübung durch Zusatz von Alkohol auf. Zu dieser Lösung fügt man tropfenweise die auf Diastase zu prüfende Flüssigkeit hinzu. Enthält letztere wirksame Diastase, so muss momentan, oder doch innerhalb weniger Minuten, eine intensive Blaufärbung eintreten; 0,1 g Diastase auf 200 ccm geben momentan eine intensive Färbung. Andere Fermente, Pepsin, Invertin etc. geben die Reaction nicht. Dieselbe bleibt ferner aus, wenn die Diastaselösung gekocht oder mit Säure oder Alkali versetzt war, also unter den gleichen Bedingungen, bei denen die Diastase auch ihre fermentative Wirkung einbüsst.

Will man sich mit dieser qualitativen Prüfung nicht begnügen, so kann man auch eine quantitative Bestimmung der Diastase nach der im Abschnitt „Malz“ angegebenen Methode in dem Maischfiltrat ausführen.

b) Quantitative Untersuchung.

1. Bestimmung der unaufgeschlossenen Stärke. 1000 g Maische werden mit 8—10 l Wasser in einer Flasche übergossen, häufig umgeschüttelt, 24 Stunden stehen gelassen, mittelst Hebers die Flüssigkeit abgezogen, auf den Rückstand frisches Wasser gegossen und in dieser Weise etwa 10 mal decantirt, indem man das erste Mal ca. 24 Stunden absetzen lässt, später das Decantiren nach ca. 8 Stunden ausführt. Dann wird der Rückstand auf ein Filter gebracht, mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, mittelst Spatels vom Filter entfernt, bei 100° getrocknet, lufttrocken werden gelassen und gewogen; alsdann fein zerkleinert und in 3 g des feinen Pulvers die unaufgeschlossen gebliebene Stärke nach dem Seite 400 angegebenen Verfahren nach Märcker mittelst Malz, ohne Anwendung des Hochdrucks bestimmt. Die anderen Verfahren mit Hochdruck sind hier nicht zulässig, da durch dieselben erhebliche Mengen Nichtstärke, die nach dem Invertiren reducirenden Zucker giebt, gelöst werden würden, mithin das Resultat zu hoch, also die in der Praxis erfolgte Aufschliessung nach dem Befund der Analyse zu niedrig ausfallen würde.

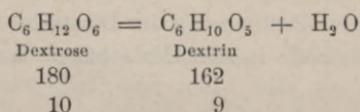
2. Bestimmung der gesammten vergärbaren Kohlehydrate. 50 g Filtrat der süßen Maische werden zu 250 ccm verdünnt, von dieser Lösung 50 ccm in einer Kochflasche mit 150 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure von 1,125 specifischem Gewicht 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt, die Säure mit Natronlauge soweit neutralisirt, dass die Reaction noch schwach sauer bleibt, zu 500 ccm aufgefüllt und durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt. Vom Filtrat werden 25 ccm in bekannter Weise mit Fehling'scher Lösung behandelt.

3. Bestimmung der Maltose. 10 g Maischfiltrat zu 250 ccm verdünnt, davon 25 ccm zur Bestimmung der Maltose nach Seite 395.

4. Bestimmung des Dextrins und Ermittlung des Verhältnisses von Maltose zu Dextrin. Die Gesamtkohlehydrate findet man nach 2., da man mit Salzsäure invertirt hat, als Dextrose; dagegen wurde die Maltose nach 3. als solche gefunden. Rechnet man nun aber die ermittelte Menge Maltose in Dextrose um (bestimmt man also den Dextrosewerth der Maltose), und zwar nach der Gleichung:

$$342 : 360 = 100 : 105,3$$

so findet man, indem man diesen Dextrosewerth der Maltose von dem Gesamtdextrosewerth der Maische in Abzug bringt, als Differenz den Dextrosewerth für das Dextrin, und aus diesem, da 100 Dextrose = 90 Dextrin sind:



durch Multiplication mit 0,9 die Menge des in der Maische vorhandenen Dextrins.

Aus diesen analytischen Zahlen findet man nun Folgendes:

1. Den Gehalt an Nichtkohlehydraten; er ist = Saccharometerangabe — (Maltose + Dextrin).

2. Das Verhältniss von Maltose: Dextrin, berechnet aus den Dextrosewerthen für Maltose und Dextrin. Die Kenntniss dieses Verhältnisses von Maltose zu Dextrin ist von Wichtigkeit für die Beurtheilung des Verlaufes der Zuckerbildung. Bei normalem Verlaufe soll dieses Verhältniss = 4 : 1 sein, oder genauer: von 100 Th. Kohlehydraten sollen womöglich 80,9 Th. Maltose und 19,1 Th. Dextrin sein, also ein Verhältniss von 4,2 : 1. Bei concentrirten Maischen scheint jedoch in der Praxis oft nur ein Verhältniss von 1 Dextrin : 3,5 Maltose erreicht zu werden.

B. Untersuchung der vergohrenen Maische.

1. Saccharometrische Prüfung zur Bestimmung des Vergährungsgrades.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht im klaren Maischfiltrat unter Beobachtung der schon bei der süßen Maische angegebenen Vorsichtsmaassregeln. Besonders ist bei der vergohrenen Maische darauf zu achten, dass während der Filtration keine Verdunstung von Alkohol stattfinden kann.

Da das specifische Gewicht der vergohrenen Maische einerseits durch den darin enthaltenen Alkohol, andererseits durch die bei der Gährung gebildeten Nebenproducte (Glycerin, Bernsteinsäure etc.) beeinflusst wird,

so ist es klar, dass die Saccharometeranzeige nur den scheinbaren, nicht aber den wirklichen Gehalt der Maische an löslichen festen Stoffen angeben kann. Den Einfluss des Alkohols auf das spezifische Gewicht kann man leicht durch Rechnung beseitigen, wozu man sich der nachstehenden Formel bedient:

$$S = S_1 + (1 - s),$$

worin S = spezifisches Gewicht der alkoholfrei gedachten Maische, S_1 = spezifisches Gewicht der alkoholhaltigen Maische, s = spezifisches Gewicht einer Mischung von Alkohol und Wasser von demselben Alkoholgehalt, wie ihn die Maische besitzt, bedeutet.

Um diese Rechnung zu ersparen, dient nachstehende Tabelle.

Tabelle

zur Berechnung der wirklichen Vergärung aus der beobachteten scheinbaren Vergärung bei verschiedenem Alkoholgehalt des Filtrats der vergohrenen Maische.

Scheinbare Vergärung	Wirkliche Vergärung bei einem Alkoholgehalt der vergohrenen Maische von:							
	7 Volum- %	8 Volum- %	9 Volum- %	10 Volum- %	11 Volum- %	12 Volum- %	13 Volum- %	14 Volum- %
0.4	2.85	3.15	3.45	3.75	4.05	4.33	4.60	4.88
6	3.05	3.35	3.65	3.95	4.25	4.53	4.80	5.08
8	3.25	3.55	3.85	4.15	4.45	4.73	5.00	5.28
1.0	3.45	3.75	4.05	4.35	4.65	4.93	5.20	5.48
2	3.65	3.95	4.25	4.55	4.85	5.13	5.40	5.68
4	3.85	4.15	4.45	4.75	5.05	5.33	5.60	5.88
6	4.05	4.35	4.65	4.95	5.25	5.53	5.80	6.07
8	4.25	4.55	4.85	5.15	5.45	5.73	6.00	6.27
2.0	4.45	4.75	5.05	5.35	5.65	5.93	6.20	6.46
2	4.65	4.95	5.25	5.55	5.85	6.12	6.39	6.66
4	4.85	5.15	5.45	5.75	6.05	6.32	6.58	6.85
6	5.05	5.35	5.65	5.95	6.24	6.51	6.78	7.05
8	5.25	5.55	5.85	6.15	6.44	6.71	6.98	7.24
3.0	5.45	5.75	6.05	6.34	6.63	6.90	7.17	7.44
2	5.65	5.95	6.24	6.54	6.83	7.10	7.37	7.63
4	5.85	6.15	6.44	6.73	7.02	7.30	7.56	7.83
6	6.05	6.34	6.63	6.93	7.22	7.49	7.76	8.02
8	6.24	6.54	6.83	7.12	7.41	7.68	7.95	8.22
4.0	6.44	6.73	7.02	7.32	7.61	7.88	8.15	8.41
2	6.63	6.93	7.22	7.51	7.80	8.07	8.34	8.61
4	6.83	7.12	7.41	7.71	8.00	8.27	8.54	8.80
6	7.02	7.32	7.61	7.90	8.20	8.46	8.73	9.00
8	7.22	7.51	7.80	8.10	8.40	8.66	8.93	9.20
5.0	7.41	7.70	8.00	8.30	8.58	8.85	9.12	9.39

Mit Hilfe dieser Tabelle findet man also aus der scheinbaren Saccharometeranzeige den wirklichen Gehalt der Maische an löslichen Stoffen. Jedoch ist auch diese Zahl natürlich kein Ausdruck für den Gehalt an vergärbaren Stoffen, denn einmal enthält ja schon die süsse Maische neben vergärbaren auch nicht vergärbare Substanzen (vergleiche

das über den Quotienten der Maische Gesagte), andererseits kommen in der vergohrenen Maische noch die Nebenproducte der Gährung hinzu. Das Verhältniss der vergärbaren zu den nicht vergärbaren Stoffen ist natürlich abhängig von dem Quotienten der süssen Maische; je höher dieser, um so grösser wird der Antheil an vergärbaren Stoffen sein — daher bei Maismaischen, welche einen höheren Quotienten als Kartoffelmaischen haben, in der Regel auch eine viel bessere scheinbare Vergährung beobachtet wird, während in Wirklichkeit der Gehalt an vergärbaren Stoffen trotzdem fast derselbe ist¹⁾. Die Prüfung mit dem Saccharometer giebt daher nur vergleichbare Werthe, ist aber trotzdem für die Controle des Betriebes unentbehrlich und von grossem Nutzen.

2. Chemische Untersuchung.

a) Qualitative Prüfung.

1. Prüfung auf Diastase. 10 ccm klares Maischfiltrat werden mit 10 ccm Stärkekleister (1 g Stärke: 100 Wasser) versetzt; in dieser Mischung giebt Jod eine blaue Reaction. Erwärmt man aber $\frac{1}{2}$ Stunde auf 60° C., so muss die Stärke durch die in der Maische noch vorhandene Diastase invertirt werden und alsdann mit Jod keine Färbung mehr geben. Natürlich kann man sich auch der auf Seite 410 zur Prüfung der süssen Maische angegebenen Methode von Lintner bedienen.

2. Mikroskopische Prüfung der Hefe, sowie Untersuchung auf Nebenfermente, Bacterien etc. wird in der mit dem 10—20fachen Volumen Wasser verdünnten Maische ausgeführt.

b) Quantitative Untersuchung.

1. Bestimmung der Maltose. 200 ccm Maischfiltrat werden in einen 250 ccm-Kolben gebracht und mit 2—3 ccm Bleiessig²⁾ versetzt. Zur besseren Klärung fügt man noch 1 ccm verdünnte Phosphorsäure hinzu, füllt dann auf 250 ccm auf, filtrirt, bringt 50 ccm Filtrat in den 250 ccm-Kolben, fällt das überschüssige Blei mit verdünnter Schwefelsäure aus und füllt zu 250 ccm auf. Vom Filtrat werden 25 ccm = 4 ccm der ursprünglichen Maische zur Maltosebestimmung mit Fehling'scher Lösung verwendet.

¹⁾ Bei Kartoffelmaischen kann man im Allgemeinen annehmen, dass die scheinbare Saccharometeranzeige der vergohrenen Maische dem Gehalt an unvergohrenen Kohlehydraten entspricht, indem das specifische Gewicht durch den Gehalt an nicht vergärbaren Substanzen ungefähr um ebensoviel erhöht, wie durch den gebildeten Alkohol vermindert wird. Bei Maismaischen dagegen ist diese Annahme nicht zutreffend.

²⁾ Bei vergohrener Maische ist der Zusatz von Bleiessig nicht zu umgehen.

2. Bestimmung von Maltose und Dextrin. 200 ccm Maischfiltrat werden in einem 250 ccm-Kolben mit aufgesetztem Glasrohr unter Zusatz von 10 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1,125) 2 Stunden gekocht, neutralisirt, sodass die Flüssigkeit noch schwach sauer bleibt, mit 2—3 ccm Bleiessig versetzt, zu 250 ccm aufgefüllt, dann zur Entfernung des Bleies etc. wie bei 1. verfahren.

3. Bestimmung der Säure. Dieselbe wird jetzt fast allgemein durch Titration mit Normalnatronlauge ausgeführt. Man titrirt 20 ccm Maischfiltrat, indem man die Endreaction nach der Tüpfelmethode auf Lackmuspapier erkennt¹⁾:

1 ccm Normalnatronlauge	= 0,09 g Milchsäure	in 20 ccm = 4,5 g	in 1 l
- - - - -	= 0,06 - Essigsäure	- - - = 3,0	- - - -
- - - - -	= 0,049 - Schwefelsäure	- - - = 2,45	- - - -

Man giebt den Säuregehalt gewöhnlich aber nicht in Grammen Säure, sondern in Cubikcentimetern verbrauchter Natronlauge pro 20 ccm Maischfiltrat an. Es dürfen höchstens verbraucht werden:

auf 20 ccm vergohrene Maische	= ca. 1 ccm Natronlauge
- 20 - abgekühltes Hefegut	= - 2 - - -
- 20 - fertiger Kunsthefe	= - 2,5 - - -

1 ccm Natronlauge entspricht etwa 2^o des Lüdersdorffschen Oxyometers. Da durch die Hefe Säure zugeführt wird, da ferner auch die süsse Maische bereits Säure enthält, so muss man, um die durch die Gährung neugebildete Säuremenge zu erfahren, auch den Säuregehalt der süssen Maische nach erfolgtem Hefezusatz ermitteln. Die Differenz ergibt dann die Menge der bei der Gährung gebildeten Säure.

4. Eine Untersuchung der Maische während der Gährung ist oft zur Verfolgung des Gährungsprocesses von Werth. Die Untersuchung erstreckt sich auf die Bestimmung von Maltose, Dextrin und Säure nach den angegebenen Methoden. Um aber zu verhindern, dass die Maische nach der Probenahme weiter gährt, muss die Hefe abgetödtet werden. Dies geschieht nach Märcker am besten durch Zusatz von 10 ccm 1 procentiger Sublimatlösung pro 1 l Maische (dadurch hervorgerufene Vermehrung des Volumens ist bei der Berechnung zu berücksichtigen).

5. Die Bestimmung des Trebergehaltes kann durch Abfiltriren eines gewogenen Quantums Maische und Auswaschen, Trocknen und Wägen des Rückstandes geschehen. Von Fischern liegen Angaben über den Gehalt der Maische an Trebern, in Volumen ausgedrückt, vor, welche aber nach Märcker keinen Anspruch auf Zuverlässigkeit machen können, ein-

¹⁾ Ein für die Brennerei geeigneter Titrirapparat mit allem Zubehör wird von der Versuchsstation für Brennerei (Prof. Delbrück-Berlin) geliefert.

mal, weil die Trebermenge abhängig ist von der Beschaffenheit des Rohmaterials — dick- und dünnschalige, stärkereiche und stärkearme Kartoffeln — andererseits, weil auch die Berechnung des Volumens der Treber aus dem spezifischen Gewicht der Trockensubstanz nicht zulässig ist, da die Treber nach Delbrück's Versuchen nicht mit einer Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Maischfiltrats, sondern mit einer viel wasserreicheren Lösung durchtränkt sind.

6. Bestimmung des Alkohols. Von den zahlreichen in Vorschlag gebrachten Methoden ist die Destillationsmethode die zuverlässigste und auch einfachste. Durch Abdestilliren des halben Volumens der Maische ist man sicher, die Gesamtmenge des Alkohols im Destillat zu haben. Zur Ausführung der Bestimmung genügt es, 100 ccm Maische in einem Kolben von ca. 300 ccm Inhalt abzudestilliren, wobei man als Vorlage einen 50 ccm-Kolben mit Marke verwendet¹⁾. Genauer wird die Bestimmung durch Anwendung grösserer Quantitäten Maische, etwa 3 l; man verwendet dann einen geeigneten Destillationsapparat aus Kupfer von ca. 6 l Inhalt und destillirt 1—1½ l ab.

Die Bestimmung des Alkohols im Destillat geschieht mittelst des Alkoholometers, entweder direct in dem gewonnenen Destillat, in welchem Falle man, wenn man das halbe Volumen der Maische abdestillirt hat, natürlich die Alkoholometerangabe durch 2 dividiren muss — oder bei sehr kleinen Mengen Destillat (50 ccm), nachdem man dasselbe auf das ursprüngliche Volumen der Maische aufgefüllt hat. Da durch dieses Verdünnen des Destillats die Bestimmung natürlich an Genauigkeit verliert, so empfiehlt es sich da, wo nur so geringe Mengen Destillat zur Verfügung stehen, dass dasselbe zur directen Spindelung nicht mehr ausreichend ist, den Alkoholgehalt lieber mittelst des Pyknometers zu bestimmen.

Zur Destillation der Maische verwendet man gewöhnlich Maischfiltrat, da aber die Angaben über den Trebergehalt der Maische unzuverlässig sind, so empfiehlt es sich mehr, nicht das Filtrat, sondern die Maische selbst der Destillation zu unterwerfen. Etwaises Stossen der Flüssigkeit vermeidet man leicht durch Zusatz von etwas Paraffin.

Um den im Destillat gefundenen Alkoholgehalt auf Gewichtsprocente der Maische umzurechnen, muss natürlich das spezifische Gewicht der Maische berücksichtigt werden. Zur Umrechnung dient die Formel: $\frac{PS}{S_1} = x$, worin P

¹⁾ Ein solcher Apparat wird von der Versuchsstation für Brennerei (Prof. Delbrück-Berlin) geliefert. Dieselbe liefert auch kleine Alkoholometer, welche in 100 ccm bequem schwimmen. Auf denselben ist jedes Procent in $\frac{1}{5}$ getheilt; die Länge der Scala muss für 1% mindestens 10 mm betragen. Auf einer solchen Spindel befinden sich etwa 3%.

den Gewichtsprocentgehalt des Destillats an Alkohol, S_1 das specifische Gewicht der Maische vor der Destillation, S das specifische Gewicht des Destillats bedeutet.

Von den verschiedenen anderen, zur Bestimmung des Alkohols in Vorschlag gebrachten Methoden führen wir hier die folgenden nur kurz an:

1. Bestimmung aus der Differenz im specifischen Gewicht zwischen alkoholhaltiger und entgeisteter Maischflüssigkeit.

2. Bestimmung durch die Temperatur des aus kochenden Maischen entweichenden Dampfes (Ebullioskop).

3. Geissler's Vaporimeter, Silbermann's Dilatometer, Steinheil's optische Probe, die Halymetrische Methode u. s. w.

Alle diese Methoden sind brauchbar, haben als Vorzüge vor der Destillationsmethode vielleicht grössere Einfachheit und Schnelligkeit in der Ausführung für sich, werden aber in der Genauigkeit von der Destillationsmethode im Allgemeinen übertroffen.

C. Untersuchung der Hefe.

Zur Prüfung der Beschaffenheit des Hefegutes kann die Bestimmung der Maltose, des Dextrins, der Säure und des Alkohols in Frage kommen. Diese Bestimmungen werden genau in derselben Weise ausgeführt, wie dieses bei der vergohrenen Maische angegeben ist. Märcker bringt ausserdem noch die folgenden Prüfungen in Vorschlag.

1. Bestimmung der Gährkraft und Triebkraft.

Unter Gährkraft versteht man die Summe der zuckerspaltenden Kraft der Hefe innerhalb eines längeren Zeitraumes, unter Triebkraft die Intensität des Beginns der Gährung unmittelbar nach der Berührung der Hefe mit der Zuckerlösung. Für die Untersuchung der Presshefe haben Hayduck und Meissl beachtenswerthe Vorschläge gemacht (Z. Spir. 1882 S. 226, 1883 S. 933 und 965, 1884 S. 129 und 135), welche auch auf Brennereihefe, wenigstens zu vergleichenden Bestimmungen, Anwendung finden können.

a) Bestimmung der Gährkraft. Man bringt 50 g Hefe und 400 ccm 10 proc. Rohrzuckerlösung in eine Flasche, welche man mittelst Kautschukstopfens, in dem sich ein kleiner Schwefelsäure-Trockenapparat befindet, verschliesst. Nach den Versuchen von Jodlbauer dürfte es zweckmässig sein, der Mischung noch 5 ccm Hayduck'sche Nährlösung (enthaltend 0,025 g Monokaliumphosphat, 0,0085 g krystallisirtes Magnesiumsulfat und 0,029 g Asparagin in 1 ccm) zuzusetzen. Man stellt das Gewicht der Flasche nebst Inhalt und Trockenapparat fest, bringt die

Flasche in ein Wasserbad von genau 30° C. und ermittelt nach 24 Stunden den Gewichtsverlust, welcher durch Entweichen von Kohlensäure stattgefunden hat. Nach Hayduck soll stärkefreie Presshefe, von welcher man jedoch nicht 50, sondern nur 5 g zur Bestimmung verwendet, hierbei 8—12 g Kohlensäure entwickeln. 0,4903 g Kohlensäure entspricht 1 g zersetzten Rohrzuckers.

b) Bestimmung der Triebkraft, nach Hayduck. Man bringt 400 ccm 10 proc. Rohrzuckerlösung und 10 g mittelst derselben aufgeschlämmter Hefe in eine Flasche, welche mit doppelt durchbohrtem Kautschuckstopfen verschlossen ist. In jeder Durchbohrung befindet sich ein Glasrohr; das eine ist mit einem Kautschuckschlauch, welcher mit einem Quetschhahn verschlossen werden kann, das andere mittelst Schlauches mit dem zum Messen der entwickelten Kohlensäure dienenden Apparat verbunden. Die Messvorrichtung besteht aus einem in Cubikcentimeter getheilten Rohr, welches mit einem Wassersammelgefäss durch einen Gummischlauch verbunden ist. Zu Beginn des Versuchs stellt man das Wassersammelgefäss so hoch, dass hierdurch das Wasser in dem Messrohr gerade auf 0 eingestellt wird. Nachdem die Flasche bei geöffnetem Quetschhahn eine Stunde im Wasserbade bei 30° C. gestanden hat, schliesst man den Quetschhahn und öffnet den zu dem Messrohr führenden Glasrohr; die entwickelte Kohlensäure treibt nun das Wasser nach dem Sammelbehälter und würde durch das Steigen desselben einen Druck erzeugen, welcher nach Möglichkeit vermieden wird, indem man das Sammelgefäss so tief stellt, dass nach Beendigung des Versuchs der Wasserspiegel in dem Gefäss und in dem Messrohr gleich hoch steht. Nach genau $\frac{1}{2}$ Stunde unterbricht man den Versuch, indem man den zu dem Messrohr führenden Hahn schliesst, stellt nun den Wasserspiegel durch Verschieben des Sammelgefässes in diesem und dem Messrohr genau gleich und liest die entwickelten Cubikcentimeter Kohlensäure ab.

1 ccm feuchter Kohlensäure entspricht bei mittlerem Berliner Barometerstande 0,003521 g Rohrzucker. Trotzdem der Apparat mancherlei Fehlerquellen hat, ist er zu vergleichenden Bestimmungen wohl zu gebrauchen. Hayduck erhielt mit demselben z. B. in halbstündiger Gährung:

Presshefe ohne Stärkezusatz	256—316 ccm Kohlensäure		
Vorzüglichste Presshefe	373—484	-	-
Presshefe mit grossem Stärkezusatz	30	-	-
Bierhefe	310	-	-

Dieses Verfahren gestattet die Ausführung mehrerer Bestimmungen in verhältnissmässig kurzer Zeit und liefert Zahlen, welche für die Praxis ausreichend sind. Für exacte Bestimmungen giebt Will (Zeitschrift für das gesammte Brauwesen Bd. 12 S. 240) der Methode von Meissl, bei welcher die entwickelte Kohlensäure durch Wägung bestimmt wird, den Vorzug.

2. Die Bestimmung der flüchtigen Säuren (Essigsäure, Buttersäure etc.).

100 ccm Filtrat des Hefegutes werden in einer Porzellanschale bis auf $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen Volumens unter lebhaftem Kochen auf directem Feuer abgedampft, der Rest nach dem Abkühlen wieder auf 100 ccm aufgefüllt und in 20 ccm der Säurerest bestimmt. Die Differenz gegen die Gesamtsäure vor dem Auskochen ergibt die Menge der flüchtigen Säuren.

Die Methode ist zwar nicht von grosser Genauigkeit, da einerseits auch etwas Milchsäure mit den Wasserdämpfen fortgeht, andererseits ein Theil der flüchtigen Säuren hartnäckig zurückgehalten wird, doch sind die Resultate für die Praxis vollständig ausreichend.

3. Mikroskopische Prüfung.

a) Hefezählung. Es dient dazu die bekannte Messkammer mit Mikrometereinteilung, welche von Zeiss in Jena oder vom Laboratorium des Vereins der Spiritusfabrikanten in Berlin zu beziehen ist. Jedes Quadrat der Netztheilung hat eine Grundfläche von 0,0025 qmm, eine Höhe von 0,1 mm und einen Inhalt von 0,00025 ccm, welcher als Volumeinheit bezeichnet wird. Man nimmt die Zählung bei einer Vergrösserung von 150 vor und verfährt wie folgt:

50 ccm der nicht filtrirten Maische, in einem Maasscylinder abgemessen, werden in einen 500 ccm-Kolben gespült und mit reinem Wasser auf 500 ccm aufgefüllt; die Verdünnung ist so zu wählen, dass in die Volumeinheit 2—3 Zellen fallen; bei sehr hefereichen Maischen muss man anstatt auf 500 auf 1000 ccm auffüllen. Die Mischung wird nun gut durchgeschüttelt, dann schnell ein Tropfen mittelst Glasstabes herausgenommen, in die Messkammer gebracht und diese mit der Deckplatte geschlossen. Man zählt die Hefezellen in etwa 12 Quadraten, welche in einer Richtung im Gesichtsfeld erscheinen, wiederholt diese Zählung an 4—5 Stellen desselben Präparats und verfährt so mit 3—4 Präparaten, also in Summa 15—20 Zählungen, aus welchen man das Mittel nimmt. Diese Prüfung giebt bei vergleichenden Versuchen Aufschluss über die Art und Intensität der Vermehrung der Hefezellen, über Einflüsse hierauf durch Betriebs- oder Rohmaterialänderungen u. s. w.

b) Prüfung der Form und Beschaffenheit. Man erhält durch das Mikroskop Aufschluss über die Grösse und Form der Hefezellen, über die Gleichmässigkeit der Grösse, die Dicke der Zellwandungen, Beschaffenheit des Zellinhaltes, Vertheilung der Vacuolen u. s. w.

c) Prüfung auf Nebenfermente. Man hat in erster Linie sein Augenmerk auf das Vorkommen von gährungsstörenden Organismen zu richten; zu dieser Prüfung sind natürlich eingehendere botanische, besonders bacteriologische Kenntnisse erforderlich¹⁾.

4. Controlirung des Stickstoffgehaltes und Stickstoffumsatzes.

Es kommen hier die Bestimmungen der verschiedenen Formen der stickstoffhaltigen Stoffe im Hefegut und in den Hefekügelchen in Frage, also die Bestimmung des Gesamtstickstoffs, des Stickstoffs als Eiweiss, als Amide, ferner die Löslichkeit der Stickstoffverbindungen in Pepsin und Pankreas etc.

5. Bestimmung der Stärke in der Presshefe.

10 g Presshefe werden mit 100 ccm Wasser bei 60—70° C. 20 Minuten zur Verkleisterung des Stärkemehls digerirt, auf 60° abgekühlt, mit 10 ccm Malzextract (100 g Grünmalz : 500 g Wasser) $\frac{1}{2}$ Stunde digerirt und auf 250 ccm aufgefüllt; vom Filtrat werden 200 ccm in bekannter Weise mit Salzsäure invertirt u. s. w.

V. Untersuchung des Rohspiritus und des rectificirten Spiritus auf Reinheit.

1. Bestimmung des Fuselöls.

Die Bestimmung des Fuselöls ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, weil das Fuselöl kein chemischer Körper, sondern ein Gemisch zahlreicher Stoffe ist, welche sowohl ihrer Menge, wie ihrer Natur nach sehr wechseln. Es ist daher einleuchtend, dass dieses Gemisch auch Reagentien gegenüber ein sehr verschiedenes Verhalten zeigen muss. Von den vielen in Vorschlag gebrachten Methoden sind als die brauchbarsten die folgenden hervorzuheben.

a) Verfahren von Roesse mit der Modification von Stutzer und Reitmair (Chem. Centralblatt 1884, 854; Zeitschrift für Spiritusindustrie 1886, 362; Zeitschrift für angewandte Chemie 1890, 522). Das Verfahren beruht auf folgendem Princip. Schüttelt man Chloroform mit einem Gemisch von Aethylalkohol und Wasser, so nimmt das Chloroform eine bestimmte Menge dieser Stoffe auf und vermehrt dadurch sein Volumen. Wiederholt man den Versuch unter sonst gleichen Bedingungen mit einem Aethylalkohol, welchem Fuselöl beigemischt ist, so entzieht das

¹⁾ Beachtenswerthe Rathschläge zur mikroskopischen Untersuchung der Hefe giebt P. Lindner in der Wochenschrift für Brauerei, Bd. 5, S. 450.

Chloroform der Mischung auch das Fuselöl und es tritt daher eine grössere Vermehrung des Chloroformvolumens ein als bei reinem Aethylalkohol. Die Grösse der Volumenzunahme, welche um so bedeutender ist, je mehr Fuselöl der Alkohol enthielt, bietet einen Maassstab für den Gehalt an Fuselöl.

Der Schüttelapparat besteht aus einer an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre; das andere Ende ist birnförmig erweitert, die am Ende der Birne befindliche Oeffnung ist mit einem Stopfen verschliessbar. Der mittlere Theil der Röhre ist verengt und graduirt. Es sind hauptsächlich 2 Apparate in Gebrauch. Der kleinere (Herzfeld'sche) Apparat fasst bis zum ersten mit 20 bezeichneten Theilstrich 20 ccm Chloroform, die graduirte Röhre ist von 20—26 ccm in 0,05 ccm getheilt, es kommen in diesem Apparat 100 ccm Alkohol zur Ausschüttelung. Der grössere Apparat fasst bis zum ersten Theilstrich 50 ccm Chloroform, ist von 50—56 ccm in 0,05 ccm derart getheilt, dass noch eine genaue Schätzung von 0,01 ccm möglich ist und gestattet die Ausschüttelung von 250 ccm Alkohol. Stutzer und Reitmair geben diesem grösseren Apparat den Vorzug.

Ausführung der Bestimmung. Man füllt in den in Wasser von genau 15° C. hängenden, vollkommen trockenen Apparat Chloroform von 15° C. bis zum untersten Theilstrich (20 ccm beim kleinen, 50 ccm beim grossen Apparat), fügt 100 ccm (resp. 250 ccm beim grossen Apparat) des zu untersuchenden, vorher genau auf 30 Volumprocente verdünnten Spiritus resp. Destillats und 1 ccm Schwefelsäure von 1,286 spec. Gewicht hinzu. Darauf lässt man den Gesamttinhalt der Schüttelbürette in die Birne laufen, schüttelt 150 Mal kräftig durch und hängt den Apparat wieder in Wasser von 15° C. Nach dem Absetzen des Chloroforms nimmt man den Apparat heraus, neigt denselben langsam, so dass das Chloroform in die Birne fliesst, lässt letzteres alsdann unter Drehen an den Wänden wieder zurückfliessen, um anhängende Chloroformtröpfchen mitzunehmen und bringt den Apparat wieder in das Kühlgefäss. Nach einigen Minuten, sobald die Schichten sich abgesetzt haben, liest man das Volumen des Chloroforms ab.

Von diesem Volumen ist die Basis in Abzug zu bringen, d. h. diejenige Volumvermehrung, welche das für die Untersuchung verwendete Chloroform beim Ausschütteln mit reinem, fuselfreiem Aethylalkohol ergeben hat. Diese Basis ist durch mehrere Bestimmungen ein für alle Mal festzustellen. Da aber die Volumvermehrung von der Beschaffenheit des Chloroforms abhängig und diese verschieden ist, so muss man bei Verwendung eines neuen Chloroforms auch jedes Mal die Basis mit reinem Alkohol feststellen. Auch die Schwefelsäure muss für alle Versuche dieselbe bleiben.

Zieht man von der Volumvermehrung, welche der zu untersuchende Spiritus ergab, die Basis ab, so ergibt die Differenz die dem Fuselölgehalt des Spiritus entsprechende Volumvermehrung. Aus dieser findet man den Fuselölgehalt in Volumprocenten des ursprünglichen, nicht des 30 proc. Spiritus, durch folgende Formel:

$$f = \frac{(c-b)(100+a)}{150} \text{ Vol.-Proc. Fuselöl,}$$

worin b die experimentell bestimmte Basis für das betreffende Chloroform, die Schwefelsäure und den reinen Alkohol, c das für einen bestimmten Spiritus gefundene Chloroformvolumen, a der Wasser- bez. Alkoholzusatz, der auf 100 ccm des ursprünglichen Spiritus erforderlich war, um denselben auf 30 Volumprocente zu bringen, bedeutet. Die Formel beruht auf der von Stutzer und Reitmair gemachten, von Sell bestätigten Beobachtung, dass je 0,15 ccm Volumvermehrung 0,1 Volumprocent Fuselöl im 30 proc. Alkohol entsprechen.

Bei Ausführung der Bestimmung sind noch folgende Punkte zu beachten:

1. Die Methode giebt nur bei genauer Einhaltung der Vorschriften brauchbare Zahlen.

2. Da ausser Fuselöl noch zahlreiche andere Stoffe auf die Volumvermehrung von Einfluss sind — Aldehyde, Aetherarten, flüchtige Säuren, Furfurol u. a. wirken erhöhend, ätherische Oele erniedrigend — so müssen diese vorher nach Möglichkeit beseitigt werden. Hat man daher eine Flüssigkeit zu untersuchen, welche derartige Stoffe enthalten kann (Branntwein, Liqueur etc.), so muss dieselbe unter Zusatz einer geringen Menge Aetzkali (zur Zerstörung der ätherischen Oele) der Destillation unterworfen werden. Man bringt 200 ccm in einen geräumigen Destillationskolben, destillirt $\frac{4}{5}$ des Volumens ab, fängt das Destillat in einem 200 ccm-Kolben auf und füllt mit Wasser bei 15° C. zur Marke auf.

3. Der zu untersuchende Spiritus resp. das Destillat muss genau 30 Volumprocente = 0,96564 spec. Gewicht besitzen. Als äusserste zulässige Schwankung sind 29,95—30,05 Volumprocent zu bezeichnen, da schon $\pm 0,1$ Volumprocent Alkohol die Volumvermehrung des Chloroforms um $\mp 0,03$ ccm, entsprechend 0,02 Volumprocent Fuselöl, verändert.

Die Wassermenge, welche erforderlich ist, um Spiritus von mehr als 30 Volumprocent auf 30 Proc. zu verdünnen, giebt nebenstehende Tabelle an.

Hat der zu untersuchende Spiritus weniger als 30 Vol.-Proc. (v), so findet man den nothwendigen Zusatz von reinem absolutem Alkohol in Cubikcentimetern für 100 ccm des Spiritus nach der Formel $\frac{10}{7}(30-v)$.

Hat man auf diese Weise den Gehalt von 30 Vol.-Proc. annähernd herge-

Tabelle zur Verdünnung des Alkohols auf 30 Vol.-Proc.

Zu 100 ccm Alkohol vom Vol.-Proc. Gehalt	sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Alkohol vom Vol.-Proc. Gehalt	sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Alkohol vom Vol.-Proc. Gehalt	sind zuzusetzen Wasser ccm
30	0·0	49	64·1	68	129·4
31	3·3	50	67·5	69	132·8
32	6·6	51	70·9	70	136·3
33	10·0	52	74·3	71	139·7
34	13·4	53	77·7	72	143·2
35	16·7	54	81·2	73	146·7
36	20·1	55	84·6	74	150·2
37	23·4	56	88·0	75	153·6
38	26·8	57	91·4	76	157·1
39	30·2	58	94·9	77	160·6
40	33·5	59	98·3	78	164·1
41	36·9	60	101·8	79	167·6
42	40·3	61	105·2	80	171·1
43	43·7	62	108·6	81	174·6
44	47·1	63	112·1	82	178·1
45	50·5	64	115·5	83	181·6
46	53·9	65	119·9	84	185·1
47	57·3	66	122·4	85	188·6
48	60·7	67	125·9		

stellt, so controlirt man denselben mittelst des Pyknometers, verdünnt nöthigenfalls zum zweiten Mal mit Wasser resp. Alkohol, bestimmt wieder das spec. Gewicht und fährt damit so lange fort, bis der Gehalt innerhalb der oben angegebenen noch zulässigen Grenzzahlen liegt.

4. Die Temperatur muss sowohl beim Abmessen der Flüssigkeiten, wie beim Ablesen des Volumens möglichst genau 15° C. betragen. Aeusserste zulässige Schwankung ist 14,5—15,5° C. Um das innerhalb dieser Grenzen abgelesene Volumen auf die Normaltemperatur von 15° C. umzurechnen, ist für je 0,1° C. unter 15° C. 0,01 ccm zuzuzählen, über 15° C. davon abzuziehen.

5. Den zur Feststellung der Basis erforderlichen reinen Alkohol stellt man sich nach Stutzer und Reitmair am sichersten selbst durch fractionirte Destillation dar, da der im Handel auch als „reinst“ bezogene Alkohol vielfach nicht genügt.

Die Grösse des Einflusses von Zusätzen zum Trinkbranntwein auf die Fuselölbestimmung hat Sell, welcher überhaupt die verschiedenen Methoden der Fuselölbestimmung, auch die Methoden von Traube, eingehend geprüft hat, festgestellt. Wir können hier nur auf diese Arbeit verweisen (Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamt Bd. 4 S. 109). Eben-dasselbst Bd. 6 S. 471 berichtet Karl Windisch über den Einfluss der Denaturierungsmittel auf die Untersuchung von denaturirtem Branntwein nach Röse's Methode.

Um bei Untersuchung von Feinsprit, bei welchem minimale Mengen Fuselöl schon von Einfluss auf den Werth sind, eine grössere Genauigkeit zu erzielen, empfehlen Stutzer und Reitmair bei fuselarmem Sprit eine Anreicherung durch fractionirte Destillation. Da diese Anreicherung jedoch in Sprit, welcher mehr als 0,15 Vol.-Proc. Fuselöl enthält, nicht mehr gelingt, so hat man zunächst in gewöhnlicher Weise, nach der Destillation mit Aetzkali, eine Bestimmung zur Orientirung auszuführen. Ergiebt diese mehr als 0,15 Vol.-Proc. Fuselöl, so muss man sich mit der dabei erreichten Genauigkeit begnügen, findet man aber weniger als 0,15 Vol.-Proc., so verfährt man wie folgt:

1000 ccm Sprit werden mit 100 g (falls der Sprit unter 90 Proc. hat, mit noch mehr) trockener Potasche in einen grossen Fractionskolben gegeben und nach Verlauf einiger Stunden im Sandbade destillirt. Die zuerst übergehenden 500 ccm werden gemeinschaftlich aufgefangen, später jede weiteren 100 ccm getrennt. Nachdem alles abdestillirt ist, lässt man den Kolben erkalten, fügt zu dem Inhalt 200—250 ccm Wasser, destillirt aus dem Paraffinbade nochmals 100 ccm ab, vereinigt dieses wässrige Destillat mit der letzten Fraction, verdünnt jede Fraction für sich auf 30 Vol.-Proc. und untersucht sie einzeln, mit der letzten beginnend, im Schüttelapparat.

b) Traube's capillarimetrische Methode (Ber. 1886 S. 892). Das Verfahren beruht darauf, dass die Steighöhe wässriger Lösungen organischer Stoffe einer homologen Reihe im Capillarrohr bei gleichem Procentgehalt mit wachsendem Moleculargewicht des gelösten Körpers oft sehr bedeutend abnimmt. Durch die im Fuselöl enthaltenen Stoffe (die verschiedenen Alkohole, Aldehyde, Furfurol etc.) wird die Steighöhe stärker erniedrigt, als durch Aethyl-, aber weniger als durch Amylalkohol. Auch sollen Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Fuselöle das Resultat bei dieser Methode weniger beeinflussen. Der Apparat besteht aus einem Capillarrohr, welches an einer Scala befestigt ist, welche unten bei ihrem Nullpunkt in zwei Spitzen ausläuft, die dazu dienen, den Apparat genau in die Flüssigkeit einzustellen; dieses ist der Fall, wenn die Spitzen die Oberfläche der Flüssigkeit eben berühren.

Die Scala umfasst 100 mm in $\frac{1}{2}$ mm getheilt. Zur Ausführung der Bestimmung wird der zu untersuchende Spiritus, nachdem man ihn auf 20 Volumprocent verdünnt hat (die Verdünnung braucht nicht so genau wie bei Röse's Verfahren zu sein; es genügt die Verdünnung nach der dem Apparat beigegebenen Tabelle), in der Capillare 2—3 mal emporgesaugt und dann der Stand der Flüssigkeit am unteren Meniskus einige Secunden, nachdem die Flüssigkeit in Ruhe gekommen ist, abgelesen. Nach jedem Versuch wird die Capillare durch Durchsaugen von Wasser, Alkohol und einem trockenen Luftstrom gereinigt und getrocknet. Der Apparat wird

von der Firma C. Gerhardt in Bonn geliefert¹⁾. Derselbe ist für eine bestimmte Temperatur (21° C.) eingestellt, und auf der Scala sind die dem verschiedenen Gehalt an Fuselöl entsprechenden Steighöhen verzeichnet.

Auch dieses Verfahren ist von Stutzer und Reitmair geprüft (Z. Spir. 1886 S. 370). Dieselben fanden, dass die Temperatur von grossem Einfluss ist und empfehlen daher, die zu untersuchenden Flüssigkeiten annähernd auf Lufttemperatur zu bringen und für jede Reihe von Bestimmungen eine Parallelbestimmung der Steighöhe mit reinem Alkohol von gleichem Gehalt und bei derselben Luft- und Flüssigkeitstemperatur auszuführen, um daraus die Steighöhen-Differenz in Rechnung ziehen zu können. Die Verdünnung soll nicht auf 20, sondern auf 30 Volumprocent stattfinden (nach der S. 423 gegebenen Tabelle). Aetherische Oele wirken störend und lassen das Resultat zu hoch ausfallen. Auch durch Destillation mit Lauge wird dieser Uebelstand nur wenig vermindert, immerhin empfiehlt es sich aber, den Spiritus vorher zu destilliren. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass bei Anwendung dieser Modificationen (also Verdünnung auf 30 Volumprocente, Ausführung der Bestimmung bei Zimmertemperatur) die empirischen, auf den Apparaten befindlichen Scalen keine Gültigkeit haben, sondern man sich für das betreffende Instrument, unter Berücksichtigung des Radius der Capillare, die Steighöhen selbst ermitteln muss. In Bezug hierauf verweisen wir auf die Originalabhandlung. Stutzer und Reitmair fanden, dass bei Einhaltung aller Vorsichtsmassregeln, besonders genauer Berücksichtigung der Temperatur und sorgfältiges Reinigen und Trocknen der Capillare, das Verfahren Resultate giebt, welche mit denjenigen von Röse sehr gut übereinstimmen, sobald nicht ätherische Oele vorhanden sind²⁾. Auch E. Sell empfiehlt, die auf dem Apparat angegebene Scala, sowie auch die beigegebenen Temperaturcorrectionen mit Vorsicht aufzunehmen und lieber selbst die Steighöhe mit Gemischen von 20procentigem Alkohol von bekanntem Fuselölgehalt festzustellen.

c) Traube's Stalagmometer (Tropfenmesser). (Ber. XX S. 2644, 2824, 2829, 2831.) Das Verfahren beruht auf der von Traube gemachten Beobachtung, dass die Tropfengrösse, d. h. das Volumen eines Tropfens, welcher aus einer capillaren Oeffnung einer kreisförmigen, ebenen Fläche heraustritt, in einem bestimmten Verhältniss zur Steighöhe und demnach auch zu dem Gehalt des Spiritus an Fuselöl steht. Der Apparat besteht

¹⁾ Dieselbe Firma liefert auch den Röse'schen Apparat, sowie das Stalagmometer.

²⁾ In einer späteren Arbeit (Z. angew. Ch. 1890, S. 522) geben die genannten Autoren dem Verfahren von Röse den Vorzug.

im Wesentlichen aus einer Kugel, welche an beiden Seiten zu je einer Röhre ausgezogen ist (also ähnlich wie eine Pipette). Die eine von diesen Röhren, welche als Ausflussrohr dient, ist an ihrem Ende scheibenförmig verbreitert und trägt daselbst eine capillare, sich nach unten kegelförmig erweiternde Oeffnung. Durch zwei an den Röhren angebrachte Marken ist ein constantes Volumen begrenzt. Zum Gebrauch füllt man den sorgfältig gereinigten, besonders an der Ausflussöffnung von allen Fettspuren auf das Sorgfältigste befreiten und trockenen Apparat durch Saugen mit der auf Zimmertemperatur abgekühlten, zu untersuchenden Flüssigkeit (bei Spiritus, nachdem man denselben auf 20 Volum.-Proc. verdünnt hat), stellt die obere Marke ein, lässt den Inhalt bis zur unteren Marke austropfen und stellt die Anzahl der Tropfen fest. Nach Angaben Traube's beträgt der Maximalfehler nicht mehr als 0,2 Tropfen auf je 100 und man soll nach dem Verfahren 0,1 bis selbst noch 0,05 Proc. Fuselöl bestimmen können. Um noch kleinere Mengen, bis zu 0,02 Proc. Fuselöl, sicher feststellen zu können, muss eine Concentration des Fuselöls in der ursprünglichen Flüssigkeit vorgenommen werden. Dies geschieht durch Ausschütteln des Spiritus mit Ammoniumsulfatlösung, von welcher das Fuselöl aufgenommen wird und aus welcher dasselbe durch Destillation im concentrirten Zustande erhalten wird. Der störende Einfluss, welchen ätherische Oele auch auf dieses Verfahren ausüben, wird durch Destillation des Spiritus über Aetzkali oder Aetznatron beseitigt. Diejenigen ätherischen Oele, welche durch Aetzkalien nicht zerstört werden, sind nach Untersuchungen Traube's auch ohne Einfluss auf die Tropfengrösse. Der Apparat kann auch zur Bestimmung des Alkohols in Gemischen von Alkohol und Wasser, sowie der Essigsäure im Essig benutzt werden. Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes im Wein und Bier müssen diese Flüssigkeiten zuvor unter Zusatz von etwas Kali destillirt werden.

Auch bei Anwendung des Stalagmometers empfiehlt E. Sell die empirische Aufstellung einer Tabelle, indem man einen Alkohol von 20 Vol.-Proc. = 0,97626 specifischem Gewicht und Mischungen von bekanntem Gehalt an Amylalkohol im Apparat prüft.

Nach den bisherigen Erfahrungen, insbesondere auch nach den Untersuchungen von Sell (l. c.), scheint von den besprochenen 3 Methoden diejenige von Röse die zuverlässigste zu sein, doch liefern auch die Traube'schen Verfahren, welche den Vorzug der schnelleren und leichteren Ausführbarkeit haben, brauchbare Resultate. Sell giebt in der mehrfach citirten Arbeit auch Formeln zur Berechnung des Fuselölgehalts für das Capillarimeter und Stalagmometer.

Auf die zahlreichen Methoden, welche sonst noch zur Bestimmung resp. zum Nachweis des Fuselöls in Vorschlag gebracht sind, können wir hier nicht eingehen. Wir nennen noch das Verfahren von Mar-

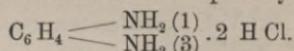
quardt (Ber. 1882 No. 10) und die Anwendung des Vaporimeters zur Untersuchung des Handelsspirits nach Traube (Z. anal. Ch. 1889 S. 26)¹⁾.

2. Prüfung des Spiritus auf andere Verunreinigungen²⁾.

a) Nachweis von Aldehyd.

Eine genaue Methode zur quantitativen Bestimmung des Aldehyds ist nicht bekannt. Die Ermittlung des durch Aldehyd reducirten Silbers ist ungenau, da nach Märcker bei längerer Einwirkung auch Fuselöl, vielleicht sogar Aethylalkohol, alkalische Silberlösung reducirt. Zum qualitativen Nachweis des Aldehyds sind neben den bekannten Reactionen mit alkalischer Silberlösung, sauren schwefligsauren Salzen u. s. w. neuerdings zahlreiche Methoden in Vorschlag gebracht, von denen wir hier die folgenden anführen:

a) Prüfung mit salzsaurem Metaphenylendiamin:



Zur Ausführung dieser Reaction giebt Windisch (Z. Spir. 1886 S. 519) folgende Vorschrift: Man löst bei der jedesmaligen Versuchsanstellung eine Messerspitze von Metaphenylendiaminchlorhydrat in der doppelten Menge ausgekochten destillirten Wassers und giesst diese Lösung, am besten noch warm, tropfenweise zu dem zu untersuchenden Spiritus, der sich am vortheilhaftesten in einer weissen Porzellanschale befindet. Die Lösung des Reagens sinkt vermöge ihrer specifischen Schwere zu Boden und bildet da, wo sie den darüber stehenden Spiritus berührt, je nach der Menge des vorhandenen Aldehyds, eine gelbrothe bis schwach gelb gefärbte Zone, welche noch bei 0,0005 Proc. Aldehyd in 2—4 Minuten auftritt.

Es ist zweckmässig, zu der Reaction nicht den Spiritus selbst zu verwenden, sondern von 500 ccm desselben 100 ccm abzudestilliren und die Prüfung im Destillat auszuführen. Die Reaction muss innerhalb der ersten 3 bis 5 Minuten eintreten; bei längerem Stehen giebt auch absolut reiner Alkohol eine Gelbfärbung in Folge Aldehydbildung durch Oxydation an der Luft. Das Reagens muss chemisch rein sein und trocken (im Exsiccator über Schwefelsäure) aufbewahrt werden.

¹⁾ Eine Besprechung dieser und aller anderen Verfahren, welche zum Nachweis von Fuselöl und anderen Verunreinigungen im Spiritus vorgeschlagen sind, findet sich in den Referaten des Verfassers in Dingler's polytechn. Journ. von Bd. 263 ab. Dasselbst ist Band 273 S. 373 nach einer kritischen Arbeit von Carl Windisch auch eine Uebersicht der diesbezüglichen umfangreichen Literatur gegeben.

²⁾ Eine Anleitung zur Prüfung des Spiritus auf Aldehyd, Acetal und Amylalkohol giebt Bornträger in der Z. anal. Ch. Bd. 28, S. 60. Eine Prüfung verschiedener Untersuchungsmethoden (Schwefelsäure, Rosanilinsulfid, Anilinetacetat, Permanganat) führte Mohler aus. (Chem. C.B.L. 1890, Bd. II S. 567.)

β) Prüfung mit alkalischer Quecksilberjodidlösung. (Windisch, Z. Spir. Bd. 10 S. 88; Crismer, Z. anal. Ch. Bd. 29 S. 350.) Die Lösung stellt das bekannte Nessler'sche Reagens dar. Die Reaction ist nur ausführbar, wenn der Spiritus frei von Ammoniak ist. Das Reagens giebt mit aldehydhaltigen Flüssigkeiten einen dicken gelben bis gelbrothen Niederschlag, bei starker Verdünnung noch eine gelbe, opalisirende Ausscheidung. Die Reaction ist sehr empfindlich und giebt noch Aldehyd in der Verdünnung von 1:400 000 an. Doch ist zu beachten, dass alle Verbindungen mit Aldehydfunctio dieselbe Reaction geben. Zur Prüfung des Aethylalkohols empfiehlt Crismer, den verdünnten Alkohol mit reinem Chloroform zu schütteln und das Chloroform mit dem Reagens zu prüfen.

b) Bestimmung der Fettsäuren im Rohspiritus.

100 ccm des auf 30 Vol. verdünnten Spiritus werden mit Normalnatronlauge titirt. Als Indicator dient Phenolphthaleïn.

c) Prüfung mittelst des Savalle'schen Diaphanometers.

10 ccm des zu untersuchenden Spiritus werden mit 10 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure in einem Kölbchen zum Sieden erhitzt; nach dem Erkalten giesst man das Gemisch in ein dem Apparat beigegebenes Fläschchen von quadratischer Form und vergleicht die Färbung der Flüssigkeit mit der aus Glasplatten von verschiedener Dicke hergestellten Farbenscala, in welcher $1^{\circ} = \frac{1}{10000}$ Verunreinigung entspricht. Ist der Spiritus stark verunreinigt, so dass die Färbung eine zu dunkle wird, so muss man den Spiritus vorher mit reinem Alkohol entsprechend verdünnen. Da bei Rohspiritus aber auch bei starker Verdünnung immer noch eine dunkelbraune Färbung auftritt, so ist der Apparat hier nicht zu verwenden, wohl aber kann derselbe bei rectificirtem Spiritus in Anwendung kommen, obgleich auch hier den Resultaten grosse Genauigkeit nicht beizumessen ist, da ein durch die Art der Verunreinigungen hervorgerufener verschiedener Farbenton den Vergleich mit den Typen oft sehr erschwert.

Auch die von Godefroy vorgeschlagene Modification, bestehend in einem Zusatz von Benzol, giebt keine besseren, nach Ansicht von Windisch vielleicht eher noch unsicherere Resultate.

d) Prüfung von Branntwein auf denaturirten Spiritus.

Man kann entweder den Methylalkohol oder das Pyridin nachweisen. Die amtliche Anweisung zur Feststellung des Vorhandenseins von Pyridin im Branntwein ist folgende. Da der Nachweis von Pyridin durch Chlor-

cadmium nicht gelingt, wenn der Geruch des Pyridins durch Zusatz einer Säure entfernt ist, so hat man wie folgt zu verfahren: Man prüft mit Lackmuspapier:

α) Dasselbe bleibt blau. Dann werden 10 ccm des Branntweins mit 5 ccm einer alkoholischen 5 procentigen Lösung von wasserfreiem Cadmiumchlorid versetzt und gut durchgeschüttelt. Entsteht sofort eine Ausscheidung, so liegt denaturirter Branntwein vor, entsteht die Ausscheidung erst nach einiger Zeit, so liegt ein Gemisch von denaturirtem und nichtdenaturirtem Branntwein vor.

β) Das Lackmuspapier wird geröthet. Dann werden 10 ccm des Branntweins mit 1 g gebrannter Magnesia gut durchgeschüttelt und auf ein Filter gegossen. Das Filtrat, welches blaues Lackmuspapier nicht mehr röthen darf, wird nach der Anleitung α) untersucht.

Auch Schweissinger giebt in der Zeitschrift für angewandte Chemie (1890 S. 253) dem Nachweis des Pyridins als dem sichereren und bequemeren den Vorzug und empfiehlt zu dem Zweck, 10 ccm des zu untersuchenden Branntweins mit 10 Tropfen einer concentrirten alkoholischen Quecksilberchloridlösung zu versetzen, wodurch ein dicker weisser krystallinischer Niederschlag erzeugt wird. Man soll mit Sicherheit noch 5 Proc. denaturirten Spiritus, entsprechend 0,025 Proc. Pyridin erkennen können. Da Zucker die Reaction stört, muss, falls der Branntwein Zucker enthält, destillirt und das Destillat geprüft werden.

Die quantitative Bestimmung des Pyridins in Schnäpsen kann durch directe Titration mit $\frac{1}{10}$ Normalsäure erfolgen unter Anwendung von Dimethylorange als Indicator. Auch bei Gegenwart von ätherischen Oelen und Zucker ist das Verfahren anwendbar. Da Pyridin auf Phenolphthaleïn nicht einwirkt, so kann man sich durch gleichzeitige Anwendung dieses Indicators von der Abwesenheit der Alkalien überzeugen. Man titrirt mit $\frac{1}{10}$ Normalsäure, bis die Anfangs goldgelbe Farbe in eine weinrothe übergeht. 1 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsäure entspricht 0,0079 g Pyridin.

e) Prüfung auf Furfurol.

Hierzu empfiehlt v. Udransky in der Zeitschrift für physiologische Chemie Bd. 12 S. 355 das Naphtol.

3. Die Untersuchung der Denaturierungsmittel.

Hierüber bestehen in Deutschland folgende amtliche Vorschriften:

Die Beschaffenheit der Bestandtheile des allgemeinen Denaturierungsmittels.

1. Der Holzgeist. Der Holzgeist soll farblos oder schwach gelblich gefärbt sein. Bei der Destillation von 100 Raumtheilen des Holz-

geistes sollen bei dem normalen Barometerstande von 760 mm Quecksilberdruck bis zu einer Temperatur von 75° des hunderttheiligen Thermometers mindestens 90 Raumtheile übergangen sein. Der Holzgeist soll mit Wasser ohne wesentliche Trübung in jedem Verhältnisse mischbar sein. Der Gehalt des Holzgeistes an Aceton soll 30 Proc. übersteigen. Der Holzgeist soll wenigstens 1 Proc., aber nicht mehr als 1,5 Proc. an Brom entfärbenden Bestandtheilen enthalten.

2. Die Pyridinbasen. Das Pyridinbasengemisch soll farblos oder schwach gelblich gefärbt sein. Sein Wassergehalt soll 10 Proc. nicht übersteigen. Bei der Destillation von 100 Raumtheilen des Gemisches sollen bei dem normalen Barometerstande von 760 mm bis zu einer Temperatur von 140° des hunderttheiligen Thermometers mindestens 90 Raumtheile übergegangen sein. Das Gemisch soll mit Wasser ohne wesentliche Trübung in jedem Verhältnisse mischbar und frei von Ammoniak sein.

Anleitung zur Prüfung des Holzgeistes und der Pyridinbasen.

1. Holzgeist.

1. Farbe. Die Farbe des Holzgeistes soll nicht dunkler sein als die einer Auflösung von 2 ccm Zehntelnormaljodlösung in 1 l destillirten Wassers.

2. Siedetemperatur. 100 ccm Holzgeist werden in einen Metallkolben gebracht; auf den Kolben ist ein mit Kugel versehenes Siederohr aufgesetzt, welches durch einen seitlichen Stutzen mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist; durch die obere Oeffnung wird ein amtlich beglaubigtes Thermometer mit hunderttheiliger Scala eingeführt, dessen Quecksilbergefäß bis unterhalb des Stutzens hinabreicht. Der Kolben wird so mässig erhitzt, dass das übergegangene Destillat aus dem Kühler tropfenweise abläuft. Das Destillat wird in einem graduirten Glascylinder aufgefangen und es sollen, wenn das Thermometer 75° zeigt, bei normalem Barometerstande mindestens 90 ccm übergegangen sein.

Weicht der Barometerstand vom normalen ab, so soll für je 30 mm 1° in Anrechnung gebracht werden, also z. B. sollen bei 770 mm 90 ccm bei $75,30$, bei 750 mm bei $74,70^{\circ}$ C. übergegangen sein.

3. Mischbarkeit mit Wasser. 20 ccm Holzgeist sollen mit 40 ccm Wasser eine klare, oder doch nur schwach opalisirende Mischung geben.

4. Abscheidung mit Natronlauge. Beim Durchschütteln von 20 ccm Holzgeist mit 40 ccm Natronlauge von 1,3 specifischem Gewicht sollen nach $\frac{1}{2}$ Stunde mindestens 5,0 ccm des Holzgeistes abgeschieden werden.

5. Gehalt an Aceton. 1 ccm einer Mischung von 10 ccm Holzgeist mit 90 ccm Wasser wird in einem engen Mischcylinder mit 10 ccm Doppel-

normalnatronlauge (80 g Natriumhydroxyd in 1 l) durchgeschüttelt. Darauf werden 5 ccm Doppelnormaljodlösung (254 g Jod in 1 l) unter erneutem Schütteln hinzugefügt. Das sich ausscheidende Jodoform wird mit 10 ccm Aether vom specifischen Gewichte 0,722 unter kräftigem Schütteln aufgenommen. Von der nach kurzer Ruhe sich abscheidenden Aetherschicht werden 5 ccm mittelst einer Pipette auf ein gewogenes Uhrglas gebracht und auf demselben langsam verdunstet. Dann wird das Uhrglas 2 Stunden über Schwefelsäure gestellt und gewogen. Die Gewichtszunahme soll nicht weniger als 0,07 g betragen.

6. Aufnahmefähigkeit für Brom. 100 ccm einer Lösung von Kaliumbromat und Kaliumbromid, welche nach der unten folgenden Anweisung hergestellt ist, werden mit 20 ccm einer in der gleichfalls unten angegebenen Weise verdünnten Schwefelsäure versetzt. Zu diesem Gemische, das eine Bromlösung von 0,703 g Brom darstellt, wird aus einer in 0,1 ccm getheilten Bürette unter fortwährendem Umrühren so lange Holzgeist hinzugesetzt, bis dauernde Entfärbung eintritt. Zur Entfärbung sollen nicht mehr als 30 ccm und nicht weniger als 20 ccm Holzgeist erforderlich sein.

Die Prüfungen der Aufnahmefähigkeit für Brom sind stets bei vollem Tageslichte auszuführen.

Anweisung zur Herstellung der Bestandtheile der Bromlösung.

a) Bromsalze. Nach wenigstens zweistündigem Trocknen bei 100° und Abkühlenlassen im Exsiccator werden 2,447 g Kaliumbromat und 8,719 g Kaliumbromid, welche vorher auf ihre Reinheit geprüft sind, abgewogen und in Wasser gelöst. Die Lösung wird zu 1 l aufgefüllt.

b) Verdünnte Schwefelsäure. 1 Volum concentrirter Schwefelsäure wird mit 3 Volumen Wasser vermischt. Das Gemisch lässt man erkalten.

II. Pyridinbasen.

1. Farbe: wie beim Holzgeist.

2. Verhalten gegen Cadmiumchlorid. 10 ccm einer Lösung von 1 ccm Pyridinbasen in 100 ccm Wasser werden mit 5 ccm einer 5 proc. wässerigen Lösung von wasserfreiem, geschmolzenem Cadmiumchlorid versetzt und kräftig geschüttelt, es soll alsbald eine deutliche krystallinische Ausscheidung eintreten. Mit 5 ccm Nessler'schem Reagens sollen 10 ccm derselben Pyridinbasenlösung einen weissen Niederschlag geben.

3. Siedetemperatur. Man verfährt wie beim Holzgeist, doch soll das Destillat, erst wenn das Thermometer auf 140° gestiegen ist, mindestens 90 ccm betragen.

4. Mischbarkeit mit Wasser. Wie beim Holzgeist.

5. Wassergehalt. Beim Durchschütteln von 20 ccm Basen und 20 ccm Natronlauge von 1,4 specifischem Gewicht sollen nach einigem Stehenlassen mindestens 18,5 ccm der Basen abgeschieden werden.

6. Titration der Basen. 1 ccm Pyridinbasen in 10 ccm Wasser gelöst, werden mit Normalschwefelsäure versetzt, bis ein Tropfen der Mischung auf Congopapier einen deutlich blauen Rand hervorruft, der alsbald wieder verschwindet. Es sollen nicht weniger als 10 ccm der Säurelösung bis zum Eintritt dieser Reaction verbraucht werden.

Zur Herstellung des Congopapiers wird Filtrirpapier durch eine Lösung von 1 g Congoroth in 1 l Wasser gezogen und getrocknet.

Anleitung zur Untersuchung von Thieröl, Terpentinöl, Aether und Schellacklösung.

Bezüglich dieser seltener benutzten Denaturierungsmittel muss auf die ausführliche Vorschrift „Zeitschrift für Spiritusindustrie 1888, 195“, wo die Beschlüsse des Bundesraths hierüber mitgetheilt sind, verwiesen werden.

VI. Untersuchung der Schlämpe.

Es kommt hier nur die Bestimmung des Alkohols in Frage. Dieselbe geschieht durch Destillation, wie Seite 416 beschrieben. Man verwendet 3 l Schlämpe zur Destillation, treibt davon ganz allmählich 300 ccm ab und spindelt dieses Destillat bei Normaltemperatur. In diesem Falle entspricht dann jeder Alkoholometergrad im Destillat einem Gehalt von $\frac{1}{10}$ Proc. Alkohol in der Schlämpe.

VII. Alkoholometrische Tabellen.

1. Die Bestimmung des Alkohols im Spiritus geschieht durch Ermittlung des specifischen Gewichts. Da reiner absoluter Alkohol bei $12\frac{4}{9}^{\circ}$ R. ein spec. Gewicht = 0,7946 (Wasser = 1) besitzt, also niedriger als dasjenige des Wassers, so muss der Gehalt eines Spiritus an Alkohol ein um so grösserer sein, je niedriger das specifische Gewicht des Spiritus ist. Es zeigt dieses nebenstehende Tabelle.

2. Zur Bestimmung des spec. Gewichts dient eine Senkwage, das Alkoholometer. Das in Deutschland gesetzlich zulässige Alkoholometer giebt Gewichtsprocente an. Die Beziehung zwischen den Angaben eines Volumen- und eines Gewichts-Alkoholometers unter Berücksichtigung der bei beiden verschiedenen Normaltemperatur zeigt die Tabelle S. 434.

3. Da das spec. Gewicht einer Flüssigkeit um so geringer ist, je höher die Temperatur und umgekehrt, so muss die Spindelung entweder

Ueber das specifische Gewicht der Mischungen von Alkohol und Wasser und die entsprechenden Volumen- und Gewichtsprocente an Alkohol bei $12\frac{4}{9}^{\circ}$ R. ($15\frac{1}{2}^{\circ}$ C.).

Procente	Den Volumenprocenten	Den Gewichtsprocenten	Procente	Den Volumenprocenten	Den Gewichtsprocenten	Procente	Den Volumenprocenten	Den Gewichtsprocenten
	entsprechendes specifisches Gewicht			entsprechendes specifisches Gewicht			entsprechendes specifisches Gewicht	
1	0.9985	0.9981	35	0.9592	0.9490	68	0.8949	0.8772
2	9970	9963	36	9579	9472	69	8925	8748
3	9956	9944	37	9565	9453	70	8900	8724
4	9942	9928	38	9550	9433	71	8875	8700
5	9928	9912	39	9535	9413	72	8850	8676
6	9915	9896	40	9519	9394	73	8825	8652
7	9902	9880	41	9503	9374	74	8799	8629
8	9890	9866	42	9487	9353	75	8773	8605
9	9878	9852	43	9470	9332	76	8747	8581
10	9866	9839	44	9452	9311	77	8720	8557
11	9854	9826	45	9435	9291	78	8693	8533
12	9843	9813	46	9417	9269	79	8666	8509
13	9832	9800	47	9399	9248	80	8639	8484
14	9821	9788	48	9381	9227	81	8611	8459
15	9811	9775	49	9362	9204	82	8583	8435
16	9800	9763	50	9343	9183	83	8555	8409
17	9790	9751	51	9323	9160	84	8526	8385
18	9780	9739	52	9303	9138	85	8496	8359
19	9770	9727	53	9283	9116	86	8466	8333
20	9760	9714	54	9263	9094	87	8436	8307
21	9750	9702	55	9242	9072	88	8405	8282
22	9740	9690	56	9221	9049	89	8373	8256
23	9729	9677	57	9200	9027	90	8339	8229
24	9719	9664	58	9178	9004	91	8306	8203
25	9709	9651	59	9156	8981	92	8272	8176
26	9698	9637	60	9134	8958	93	8237	8149
27	9688	9622	61	9112	8935	94	8201	8122
28	9677	9607	62	9090	8911	95	8164	8094
29	9666	9592	63	9067	8888	96	8125	8065
30	9655	9577	64	9044	8865	97	8084	8036
31	9643	9560	65	9021	8842	98	8041	8006
32	9631	9544	66	8997	8818	99	7995	7976
33	9618	9526	67	8973	8795	100	7946	7946
34	9605	9508						

bei derjenigen Temperatur, für welche das Instrument eingerichtet ist — Normaltemperatur = $15,0^{\circ}$ C.¹⁾ — ausgeführt werden, oder wenn bei einer anderen Temperatur die Spindelung geschieht, so muss eine Correction auf die Normaltemperatur stattfinden. Zu dieser Correction dienen die von der Kaiserlich-deutschen Normal-Aichungs-Commission herausgegebenen Tabellen²⁾. Mit Hülfe derselben erfährt man aus dem scheinbaren

¹⁾ Die Normaltemperatur bei dem bis vor Kurzem in Deutschland gebräuchlichen Volumen-Alkoholometer nach Tralles betrug $12\frac{4}{9}^{\circ}$ R. = $15,5^{\circ}$ C.

²⁾ Verlag von Julius Springer, Berlin.

Beziehung zwischen den Angaben eines Volumens- und eines Gewichts-Alkoholometers.

Volumen- procente	Gewichts- procente	Volumen- procente	Gewichts- procente	Volumen- procente	Gewichts- procente
0	0·04	34	28·29	68	60·48
1	0·85	35	29·16	69	61·53
2	0·81	36	30·03		1·06
3	1·66	37	30·90	70	62·59
4	0·81	38	31·78	71	63·66
5	0·80	39	32·66	72	64·74
6	0·80		0·88	73	65·83
7	0·81	40	33·54	74	66·92
8	0·81	41	34·43	75	68·02
9	0·81	42	35·33	76	69·13
	0·81	43	36·23	77	70·26
10	8·12	44	37·13	78	71·39
11	0·82	45	38·04	79	72·53
12	0·81	46	38·94		1·15
13	0·82	47	39·86	80	73·68
14	0·82	48	40·78	81	74·84
15	0·83	49	41·71	82	76·00
16	0·83		0·93	83	77·18
17	0·83	50	42·64	84	78·37
18	0·84	51	43·58	85	79·58
19	0·83	52	44·53	86	80·80
	0·84	53	45·48	87	82·03
20	16·39	54	46·44	88	83·28
21	0·84	55	47·40	89	84·54
22	0·85	56	48·37		1·28
23	0·84	57	49·35	90	85·82
24	0·84	58	50·33	91	87·12
25	0·84	59	51·32	92	88·44
26	0·84		0·99	93	89·79
27	0·84	60	52·31	94	91·16
28	0·85	61	53·31	95	92·56
29	0·86	62	54·32	96	93·99
	0·86	63	55·33	97	95·45
30	0·86	64	56·35	98	96·95
31	0·86	65	57·37	99	98·51
32	0·86	66	58·40		1·62
33	0·86	67	59·44	100	100·13
			1·04		

Gehalt, welchen das Alkoholometer bei einer über oder unter der Normaltemperatur liegenden Temperatur anzeigt, den wahren Gehalt bei Normaltemperatur.

4. Es ist aber weiter zu berücksichtigen, dass durch die Temperatur nicht nur die Gehaltsanzeige des Alkoholometers beeinflusst wird, sondern ebenso das Volumen des Spiritus, indem derselbe, wie jede Flüssigkeit, mit Erhöhung der Temperatur eine Ausdehnung, mit Erniedrigung der Temperatur eine Verminderung des Volumens erleidet. Man muss daher

Zur Bestimmung des wahren Volumens weingeistiger Flüssigkeiten aus dem scheinbaren Volumen bei verschiedenen Wärme-Graden (nach Brix).

Wärme-Grade R.	55—57	58—60	61—64	65—69	70—74	75—79	80—84	85—89	90—94	95-100
Reductionsfactoren für obige Weingeiststärken nach Vol.-Proc.										
— 15	1.0261	1.0267	1.0273	1.0280	1.0290	1.0299	1.0306	1.0314	1.0324	1.0335
14	0252	0258	0264	0271	0280	0289	0296	0304	0313	0324
13	0243	0249	0255	0262	0270	0279	0286	0293	0302	0313
12	0234	0240	0246	0252	0260	0269	0275	0282	0291	0301
11	0225	0231	0236	0242	0250	0258	0264	0271	0281	0289
— 10	0216	0221	0226	0232	0240	0247	0253	0260	0268	0277
9	0207	0212	0217	0223	0230	0237	0243	0249	0257	0266
8	0198	0203	0207	0213	0220	0227	0233	0238	0246	0254
7	0189	0193	0197	0203	0210	0217	0222	0227	0235	0242
6	0180	0183	0187	0193	0200	0206	0211	0216	0223	0230
5	0170	0173	0177	0183	0189	0195	0200	0205	0211	0218
4	0161	0164	0168	0173	0179	0185	0190	0194	0200	0206
3	0152	0155	0158	0163	0169	0175	0179	0183	0189	0194
2	0143	0146	0148	0153	0159	0164	0168	0172	0178	0182
— 1	0133	0136	0138	0143	0148	0153	0157	0161	0166	0170
0	0123	0126	0128	0132	0138	0142	0146	0150	0154	0158
+ 1	0114	0117	0118	0122	0127	0131	0135	0139	0142	0146
2	0105	0107	0108	0112	0116	0120	0124	0128	0130	0134
3	0095	0097	0098	0102	0105	0109	0113	0116	0118	0122
4	0085	0087	0088	0091	0094	0098	0101	0104	0106	0109
5	0075	0077	0078	0080	0083	0086	0089	0092	0094	0096
6	0066	0067	0068	0070	0072	0075	0078	0080	0082	0084
7	0056	0057	0058	0060	0061	0064	0066	0068	0070	0072
8	0046	0047	0048	0050	0050	0053	0054	0056	0058	0059
9	0036	0037	0038	0039	0039	0041	0042	0044	0045	0046
10	0026	0027	0027	0028	0028	0029	0030	0031	0032	0033
+ 11	0015	0016	0016	0017	0017	0017	0018	0019	0019	0020
12	0005	0005	0005	0005	0006	0006	0006	0006	0006	0006
13	0.9995	0.9995	0.9995	0.9995	0.9994	0.9994	0.9994	0.9994	0.9993	0.9993
14	9985	9985	9984	9984	9983	9983	9982	9982	9981	9980
15	9975	9975	9974	9973	9972	9971	9970	9969	9968	9967
16	9965	9965	9963	9962	9961	9960	9958	9957	9955	9954
17	9955	9955	9952	9951	9950	9949	9946	9945	9942	9941
18	9945	9944	9941	9940	9939	9937	9934	9932	9929	9928
19	9934	9933	9930	9929	9927	9925	9922	9919	9916	9914
20	9923	9922	9919	9917	9915	9912	9909	9906	9903	9900
+ 21	9912	9911	9908	9906	9903	9901	9897	9893	9890	9887
22	9901	9900	9897	9894	9891	9889	9885	9880	9877	9874
23	9890	9889	9886	9882	9879	9876	9872	9867	9864	9861
24	9879	9877	9874	9870	9866	9863	9859	9854	9851	9847
25	9868	9865	9862	9858	9854	9850	9846	9841	9837	9833
26	9857	9854	9851	9846	9842	9838	9834	9828	9824	9820
27	9846	9843	9840	9834	9830	9826	9821	9815	9811	9807
28	9835	9832	9828	9822	9818	9814	9808	9802	9798	9794
29	9824	9821	9816	9810	9806	9801	9795	9789	9785	9780
+ 30	9812	9809	9804	9798	9793	9788	9782	9776	9771	9766

Ueber den wirklichen Alkohol- und Wassergehalt in Mischungen von Alkohol und Wasser, sowie über die beim Mischen von Alkohol und Wasser stattfindende Contraction.

Spec. Gewicht	100 Vol. enthalten Volumen		Zusammen- ziehung	Spec. Gewicht	100 Vol. enthalten Volumen		Zusammen- ziehung
	Alkohol	Wasser			Alkohol	Wasser	
1-0000	0	100-000	0-000	0-9323	51	52-705	3-705
0-9985	1	99-055	055	9303	52	51-711	711
9970	2	98-111	111	9283	53	50-716	716
9956	3	97-176	176	9263	54	49-722	722
9942	4	96-242	242	9242	55	48-717	717
9928	5	95-307	307	9221	56	47-712	712
9915	6	94-382	382	9200	57	46-708	708
9902	7	93-458	458	9178	58	45-693	693
9890	8	92-543	543	9156	59	44-678	678
9878	9	91-629	629	9134	60	43-664	664
9866	10	90-714	714	9112	61	42-649	649
9854	11	89-799	799	9090	62	41-635	635
9843	12	88-895	895	9067	63	40-610	610
9832	13	87-990	990	9044	64	39-586	586
9821	14	87-086	1-086	9021	65	38-561	561
9811	15	86-191	191	8997	66	37-526	526
9800	16	85-286	286	8973	67	36-492	492
9790	17	84-392	392	8949	68	35-457	457
9780	18	83-497	497	8925	69	34-423	423
9770	19	82-603	603	8900	70	33-378	378
9760	20	81-708	708	8875	71	32-333	333
9750	21	80-813	813	8850	72	31-289	289
9740	22	79-919	919	8825	73	30-244	244
9729	23	79-014	2-014	8799	74	29-190	190
9719	24	78-119	119	8773	75	28-135	135
9709	25	77-225	225	8747	76	27-080	080
9698	26	76-320	320	8720	77	26-016	016
9688	27	75-426	426	8693	78	24-951	2-951
9677	28	74-521	521	8665	79	23-877	877
9666	29	73-617	617	8639	80	22-822	822
9655	30	72-712	712	8611	81	21-747	747
9643	31	71-797	797	8583	82	20-673	673
9631	32	70-883	883	8555	83	19-598	598
9618	33	69-958	958	8526	84	18-514	514
9605	34	69-034	3-034	8496	85	17-419	419
9592	35	68-109	109	8466	86	16-324	324
9579	36	67-184	184	8436	87	15-230	230
9565	37	66-250	250	8405	88	14-125	125
9550	38	65-305	305	8373	89	13-011	011
9535	39	64-361	361	8339	90	11-876	1-876
9519	40	63-406	406	8306	91	10-751	715
9503	41	62-451	451	8272	92	9-617	617
9487	42	61-497	497	8237	93	8-472	472
9470	43	60-532	532	8201	94	7-318	318
9452	44	59-558	558	8164	95	6-153	153
9435	45	58-593	593	8125	96	4-968	0-968
9417	46	57-618	618	8084	97	3-764	764
9399	47	56-644	644	8041	98	2-539	539
9381	48	55-669	669	7995	99	1-285	285
9362	49	54-685	685	7946	100	0-000	000
9343	50	53-700	700				

Umsetzung des Nettogewichts in Liter reinen Alkohols.

Netto- gewicht in kg	Wahre Stärke in Gewichtsprocenten													
	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73
	Gehalt an reinem Alkohol in Litern													
10	7.6	7.7	7.8	8.0	8.1	8.2	8.3	8.5	8.6	8.7	8.8	9.0	9.1	9.2
15	11.4	11.6	11.8	12.0	12.2	12.4	12.5	12.7	12.9	13.1	13.3	13.4	13.6	13.8
20	15.1	15.4	15.7	15.9	16.2	16.4	16.7	16.9	17.2	17.4	17.7	17.9	18.2	18.4
30	22.7	23.1	23.5	23.9	24.2	24.6	25.0	25.4	25.8	26.1	26.5	26.9	27.3	27.6
40	30.3	30.8	31.3	31.8	32.3	32.8	33.3	33.8	34.3	34.8	35.3	35.9	36.4	36.9
50	37.9	38.5	39.1	39.8	40.4	41.0	41.7	42.3	42.9	43.6	44.2	44.8	45.4	46.1
60	45.4	46.2	47.0	47.7	48.5	49.2	50.0	50.8	51.5	52.3	53.0	53.8	54.5	55.3
70	53.0	53.9	54.8	55.7	56.6	57.4	58.3	59.2	60.1	61.0	61.9	62.7	63.6	64.5
80	60.6	61.6	62.6	63.6	64.6	65.6	66.7	67.7	68.7	69.7	70.7	71.7	72.7	73.7
90	68.2	69.3	70.4	71.6	72.7	73.9	75.0	76.1	77.3	78.4	79.5	80.7	81.8	82.9
100	75.7	77.0	78.3	79.5	80.8	82.1	83.3	84.6	85.8	87.1	88.4	89.6	90.9	92.2

Netto- gewicht in kg	Wahre Stärke in Gewichtsprocenten												
	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
	Gehalt an reinem Alkohol in Litern												
10	9.3	9.5	9.6	9.7	9.8	10.0	10.1	10.2	10.4	10.5	10.6	10.7	10.9
15	14.0	14.2	14.4	14.6	14.8	15.0	15.1	15.3	15.5	15.7	15.9	16.1	16.3
20	18.7	18.9	19.2	19.4	19.7	19.9	20.2	20.5	20.7	21.0	21.2	21.5	21.7
30	28.0	28.4	28.8	29.2	29.5	29.9	30.3	30.7	31.1	31.4	31.8	32.2	32.6
40	37.4	37.9	38.4	38.9	39.4	39.9	40.4	40.9	41.4	41.9	42.4	42.9	43.4
50	46.7	47.3	48.0	48.6	49.2	49.9	50.5	51.1	51.8	52.4	53.0	53.7	54.3
60	56.1	56.8	57.6	58.3	59.1	59.8	60.6	61.4	62.1	62.9	63.6	64.4	65.1
70	65.4	66.3	67.2	68.0	68.9	69.8	70.7	71.6	72.5	73.3	74.2	75.1	76.0
80	74.7	75.7	76.8	77.8	78.8	79.8	80.8	81.8	82.8	83.8	84.8	85.8	86.9
90	84.1	85.2	86.4	87.5	88.6	89.8	90.9	92.0	93.2	94.3	95.4	96.6	97.7
100	93.4	94.7	95.9	97.2	98.5	99.7	101.0	102.3	103.5	104.8	106.0	107.3	108.6

Netto- gewicht in kg	Wahre Stärke in Gewichtsprocenten												
	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99
	Gehalt an reinem Alkohol in Litern												
10	11.0	11.1	11.2	11.4	11.5	11.6	11.7	11.9	12.0	12.1	12.2	12.4	12.5
15	16.5	16.7	16.9	17.2	17.4	17.6	17.6	17.8	18.0	18.2	18.4	18.6	18.7
20	22.0	22.2	22.5	22.7	23.0	23.2	23.5	23.7	24.0	24.2	24.5	24.7	25.0
30	33.0	33.3	33.7	34.1	34.5	34.8	35.2	35.6	36.0	36.4	36.7	37.1	37.5
40	43.9	44.4	44.9	45.4	46.0	46.5	47.0	47.5	48.0	48.5	49.0	49.5	50.0
50	54.9	55.5	56.2	56.8	57.4	58.1	58.7	59.3	60.0	60.6	61.2	61.9	62.5
60	65.9	66.7	67.4	68.2	68.9	69.7	70.4	71.2	72.0	72.7	73.5	74.2	75.0
70	76.9	77.8	78.7	79.5	80.4	81.3	82.2	83.1	84.0	84.8	85.7	86.6	87.5
80	87.9	88.9	89.9	90.9	91.9	92.9	93.9	94.9	95.9	97.0	98.0	99.0	100.0
90	98.9	100.0	101.1	102.3	103.4	104.5	105.7	106.8	107.9	109.1	110.2	111.3	112.5
100	109.8	111.1	112.4	113.6	114.9	116.1	117.4	118.7	119.9	121.2	122.5	123.7	125.0

auch das Volumen auf die Normaltemperatur reduciren. Hierzu dienen die von Brix berechneten Factoren der Tabelle S. 435.

5. Beim Mischen von Alkohol und Wasser findet eine Contraction des Volumens statt. Die Tabelle S. 436 giebt die Grösse dieser Contraction an.

6. Die Wassermengen, welche erforderlich sind, um 100 Volumina starken Spiritus zu schwächerem zu verdünnen, sind in folgender Tabelle angegeben:

Berechnung der Wassermenge, um 100 Maass stärkeren Weingeist zu Weingeist von geringerer Stärke zu verdünnen.

Mischung soll werden %	Der vorhandene Spiritus ist procentig:									
	95	90	85	80	75	70	65	60	55	50
90	6.4									
85	13.3	6.6								
80	20.9	13.8	6.8							
75	29.5	21.9	14.5	7.2						
70	39.1	31.0	23.1	15.3	7.6					
65	50.2	41.5	33.0	24.6	16.4	8.7				
60	63.0	53.6	44.4	35.4	26.4	17.6	8.7			
55	78.0	67.8	57.9	48.0	38.3	28.6	19.0	9.5		
50	95.9	84.8	73.9	63.1	52.1	41.8	31.3	20.8	10.4	
45	117.5	105.3	93.3	81.3	69.5	57.8	46.1	34.5	22.9	11.4
40	144.4	130.8	117.3	104.0	90.8	77.6	64.5	51.5	38.5	25.6
35	178.7	163.3	148.0	132.8	117.8	102.8	87.9	73.1	58.3	53.6
30	234.1	206.3	188.6	171.1	153.6	136.3	119.0	101.8	84.6	67.5
25	293.5	266.1	245.1	224.3	203.6	182.8	162.2	141.7	121.2	100.7
20	391.2	355.8	329.8	304.0	278.3	252.6	227.0	201.4	176.0	150.6
15	552.7	505.3	471.0	436.8	402.8	368.8	334.9	301.1	267.3	233.6
10	887.0	804.5	753.6	702.9	652.2	601.6	551.6	509.6	450.2	390.9

Um also 80 Proc. Weingeist auf 40 Proc. zu bringen, hat man nach dieser Tabelle auf 100 Maass Weingeist (von 80 Proc.) 104,0 Maass Wasser zuzusetzen.

7. Um aus dem Gewicht eines Spiritus von bekanntem Gehalt das Volumen desselben zu ermitteln, bedient man sich der folgenden Formel:

$$V = \frac{g}{S},$$

worin: V = Volumen, g = Gewicht, S = spec. Gewicht ist.

8. Zur Umsetzung des Nettogewichts in Liter reinen Alkohols dient die Tabelle S. 437.

Die in Deutschland für den Spiritushandel übliche Einheit ist das Literprocent. Ein Literprocent ist = 10 ccm absoluten Alkohols. Die grössere Einheit stellen 10000 Literprocent = 1 Hektoliter absoluten Alkohols dar.

Näher auf die Alkoholometrie einzugehen dürfte hier nicht der Ort sein, verbietet uns auch der beschränkte Raum. Wir verweisen dieserhalb auf die Specialwerke der Spiritusfabrikation, besonders auf das schon oft citirte Werk von Märcker, in welchem auch dieser Gegenstand in eingehendster Weise behandelt ist.

Branntwein, Liköre, Essig.

Von

Dr. O. Mertens.

Branntwein und Liköre.

Von quantitativen Bestimmungen hat man bei Untersuchung des gewöhnlichen Branntweins, da derselbe aus mit Wasser verdünntem, etwas Fuselöl enthaltendem Alkohol besteht, nur eine Alkoholbestimmung auszuführen. Man bestimmt zu diesem Zwecke das spec. Gewicht bei 15° C. in bekannter Weise und berechnet aus demselben den Alkoholgehalt nach beifolgender Tabelle:

Spec. Gew.	Gewichts- Proc.						
0·9760	16·28	0·9503	34·28	0·9112	53·20	0·8611	74·74
0·9750	17·11	0·9487	35·18	0·9090	54·21	0·8583	75·91
0·9740	17·95	0·9470	36·08	0·9067	55·21	0·8555	77·09
0·9729	18·78	0·9452	36·99	0·9044	56·22	0·8526	78·29
0·9719	19·62	0·9435	37·90	0·9021	57·24	0·8496	79·50
0·9709	20·46	0·9417	38·82	0·8997	58·27	0·8466	80·71
0·9698	21·30	0·9399	39·74	0·8973	59·32	0·8436	81·94
0·9688	22·14	0·9381	40·66	0·8949	60·38	0·8405	83·19
0·9677	22·99	0·9362	41·59	0·8925	61·42	0·8378	84·46
0·9666	23·84	0·9343	42·52	0·8900	62·50	0·8340	85·75
0·9655	24·69	0·9323	43·47	0·8875	63·58	0·8306	86·09
0·9643	25·55	0·9303	44·42	0·8850	64·66	0·8272	88·37
0·9631	26·41	0·9283	45·36	0·8824	65·74	0·8237	89·71
0·9618	27·27	0·9262	46·32	0·8799	66·83	0·8201	91·07
0·9605	28·13	0·9242	47·29	0·8773	67·93	0·8164	92·46
0·9592	28·99	0·9221	48·26	0·8747	69·05	0·8125	93·89
0·9579	29·86	0·9200	49·23	0·8720	70·18	0·8084	95·34
0·9565	30·74	0·9178	50·21	0·8693	71·31	0·8041	96·84
0·9550	31·62	0·9156	51·20	0·8664	72·45	0·7995	98·39
0·9535	32·50	0·9134	52·20	0·8639	73·59	0·7946	100·00
0·9519	33·39						

Bei Likören, welche aus Alkohol, Zucker, Wasser, Pflanzenextracten und aromatischen Stoffen bestehen, muss der Alkoholgehalt nach der unter

„Bier“ angegebenen Destillationsmethode ermittelt werden. Ausser dem Alkohol wird noch der Extract (durch Eindampfen von 50 ccm auf dem Wasserbade und $2\frac{1}{3}$ stündiges Trocknen bei 100°) und die Asche quantitativ bestimmt.

Bei der Darstellung der Fruchtbranntweine bildet sich bei der Gährung der Maische je nach der Dauer derselben Essigsäure in grösseren oder geringeren Mengen (0,18—1,6 g pro 1 l), die in den Branntwein mit übergehen. In Folge dessen ist bei dieser Art von Branntwein noch die quantitative Bestimmung der Säure geboten, die durch Titriren von 50 ccm mit Wasser verdünntem Branntwein mit Barytwasser in der unter „Bier“ angegebenen Methode ausgeführt und deren Resultat als Essigsäure in Rechnung gestellt wird. 1 Th. Schwefelsäure ($S O_3$) entspricht 1,5 Th. Essigsäure ($C_2 H_4 O_2$). Hat man Essigsäure im Branntwein nachgewiesen [Eindampfen desselben mit Natronlauge und Uebergiessen mit Schwefelsäure resp. Schwefelsäure und Alkohol (Essigäther)], so thut man gut, denselben auch auf Kupfer zu prüfen, da durch die Essigsäure stets kleine Mengen dieses Metalls aus den Destillirblasen mit in den Branntwein gelangen. Man prüft nach dem Verdampfen des Branntweins auf $\frac{1}{4}$ seines Volumens mit verdünnter Ferrocyanalkümlösung; ist Kupfer vorhanden, so erhält man je nach der Menge desselben eine schwach röthliche bis rothe Färbung.

Dem Branntwein wird öfters Schwefel- oder Salzsäure zugesetzt, um das Perlen hervorzubringen oder geringeren Branntweinen ein feineres Bouquet zu geben. Da die meisten Branntweine sauer reagiren, müssen Specialreactionen auf obige Säuren mit Chlorbarium und salpetersaurem Silber vorgenommen werden.

Die häufigsten Verfälschungen erfahren die feinen Branntweinsorten, wie Arac, Cognac, Rum, von denen wohl der grösste im Handel vorkommende Theil gefälscht ist. (Auch der Kornbranntwein wird künstlich aus Kartoffelschnaps und Nordhäuser Kornessenz dargestellt.) Bis jetzt giebt es leider kein sicheres Erkennungsmittel für die vorgenommenen Verfälschungen und man muss sich daher mit einigen Anhaltpunkten begnügen, die für oder gegen die Reinheit sprechen. Hierzu gehört die Bestimmung des Rückstandes, der bei unverfälschter Waare 0,5 bis höchstens 1,5 Proc. beträgt und meistens einen bitterlich aromatischen Geschmack besitzt. Fruchtbranntweine enthalten bis zu 0,2 Proc. Rückstand; beträgt derselbe mehr, so liegt der Verdacht einer Fälschung nahe. Nach Fresenius (Z. anal. Ch. 29, 304) kann man einen Schluss, ob ein echtes Product oder nicht vorliegt, aus dem Zurücktreten oder Fehlen des Furfurolgehaltes ziehen, da echte Destillate stets Furfurol enthalten, gut rectificirter Sprit aber nicht. Natürlich bedingt die Gegenwart des Furfurols noch nicht die Echtheit des Destillats. Die Reaction auf ersteres

geschieht nach Jorissen, indem man 10 ccm des Destillats mit 10 Tropfen farblosem Anilinöl und 2—3 Tropfen officineller Salzsäure mischt; ist Furfurol vorhanden, so tritt eine prachtvolle Rothfärbung ein. Eine noch schärfere Reaction soll man nach Uffemann (Z. anal. Ch. 27, 100) in folgender Weise erhalten: das zu untersuchende Destillat wird mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt, die Lösung verdunstet, der Rückstand mit Diamidobenzolpulver versetzt und in's Dunkle gestellt. Bei Anwesenheit von Furfurol entsteht eine deutliche Gelbfärbung, die in Gelbroth, Braunroth und Braunschwarz übergeht.

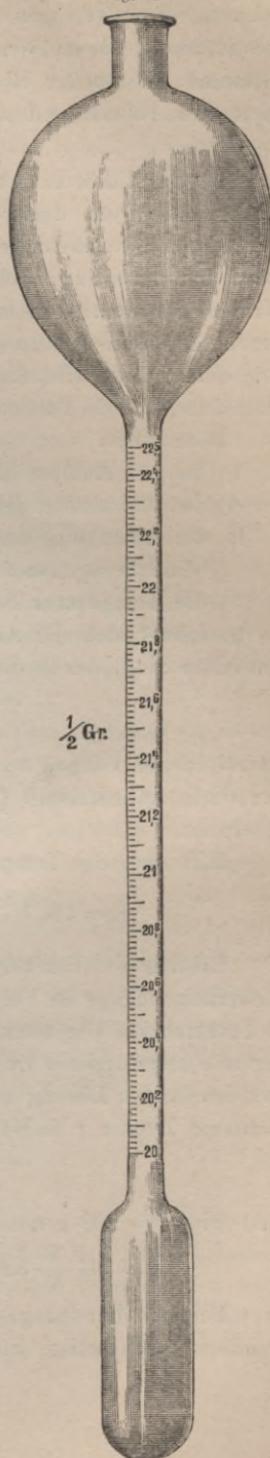
Die gewöhnlichen Branntweinsorten, zu deren Bereitung meistens nur schlecht gereinigter Spiritus verwendet wird, enthalten sehr häufig Fuselöl. Da dasselbe als schädlich zu betrachten ist, so muss bei einer Untersuchung des Branntweins auf seine etwaige Anwesenheit Rücksicht genommen werden.

Zum Nachweis des Fuselöls werden einige Tropfen Branntwein in den flachen Händen verrieben; enthält derselbe Fuselöl, so haftet der charakteristische Geruch desselben lange an den Händen. Zur quantitativen Bestimmung des Fuselöls bedient man sich der Methode von Röse-Sell-Windisch unter Benutzung des verbesserten Herzfeld'schen Apparates (Fig. 46). Näheres hierüber s. Spiritus S. 420.

Der Gehalt der Liköre an Zucker wird gewöhnlich so ausgedrückt, dass man die Anzahl Gramme angiebt, die im Liter enthalten sind.

Jeder Likör ist zunächst darauf zu prüfen, ob er blos Rohrzucker oder ausserdem noch Invertzucker enthält, der in bekannter Weise im verdünnten Likör durch Fehling'sche Lösung nachgewiesen wird. Liköre, die frei von Invertzucker sind, können (nöthigenfalls unter vorheriger Entfärbung mit Blutkohle) direct im 200 mm-Rohre oder bei hohem Zuckergehalt im 100 mm-Rohre polarisirt werden. Die im Likör vorkommenden ätherischen Oele haben, obgleich sie drehend

Fig. 46.



wirken, ihrer geringen Menge wegen keinen Einfluss auf die Zuckerbestimmung, ebenso wenig das Vorhandensein von Alkohol. Die Anzahl Gramme Rohrzucker R im Liter findet man, wenn A die auf 200 mm bezogene Ablenkung bedeutet, aus:

$$R = 2,6048 A.$$

Ist der Likör invertzuckerhaltig, so muss vor Allem der Alkohol entfernt werden, da dieser die Drehung des Invertzuckers nicht unerheblich verändert. 50 ccm Likör werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis nahe zur Hälfte verdampft (sollte der Likör sauer reagiren, so wird er vor dem Erwärmen mit einigen Tropfen Ammoniak neutralisirt), in einen 100 ccm-Kolben gespült und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die eine Hälfte wird direct polarisirt, die andere nach der Inversion mit Salzsäure. Beide Portionen werden nöthigenfalls mit Blutkohle entfärbt.

Bezeichnet:

V die zur Analyse angewandte Zahl Cubikcentimeter Likör,

A die Ablenkung der nicht invertirten Lösung,

B die Ablenkung der invertirten Lösung,

beide bezogen auf 200 mm Rohrlänge,

t die Temperatur der invertirten Lösung bei der Polarisation, so berechnet sich die Anzahl Gramme Rohrzucker R, welche in 1 l Likör enthalten sind, durch die Formel:

$$R = \frac{26,048 (A - B)}{(142,4 - \frac{1}{2} t) V},$$

wobei in den Fällen, wo die ursprüngliche Lösung rechtsdrehend (+), die invertirte linksdrehend (-), die Differenz A - B in die Summe A + B übergeht.

Hält man die Temperatur t auf 20°, so wird:

$$R = 196,7 \frac{A + B}{V} \text{ oder etwas genauer } = 196,35 \frac{A + B}{V}.$$

Bei den invertzuckerhaltigen Likören kann die ursprünglich angewandte Rohrzuckermenge in Folge des Zusatzes der Fruchtsäfte durch Uebergang in Invertzucker abgenommen haben. Der der Steuervergütung zu Grunde zu legende ursprüngliche Zuckergehalt derselben ist daher aus der Ablenkung B der invertirten Lösung zu berechnen. Die zu 1 l Likör verwandte Anzahl Gramme Zucker r findet man aus:

$$r = \frac{26,048 \cdot B}{(42,4 - \frac{1}{2} t) V}$$

und wird t = 20° genommen, so ist:

$$r = 804 \frac{B}{V} \text{ oder etwas genauer } = \frac{26\,048 B}{32,66 V} = 797,55 \frac{B}{V}$$

Bei der Bereitung der bitteren Liköre werden zuweilen der Gesundheit nachtheilige Stoffe verwandt, wie Aloë, Gummigutti, Lärchen-

schwamm, Sennesblätter, Rhabarber. Der Nachweis derselben kann nach Elsner kurz auf folgende Weise geführt werden: Man verdampft den betreffenden Likör zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol aus und vertheilt einen Theil des Auszuges auf mehrere Porzellanschälchen, dampft ein und behandelt einen Rückstand mit Salpetersäure, wodurch bei Gegenwart von Aloë ein gelbes Pulver ausgeschieden wird. Ist dies der Fall, so behandelt man einen anderen Rückstand mit Sodalösung, wobei unter dunkelrother Färbung der charakteristische Aloëgeruch auftritt. Den Haupttheil des alkoholischen Auszuges verdampft man zur Trockne und behandelt ihn mit der 50fachen Menge Wasser 24 Stunden in der Kälte. Hierauf wird das Wasser abgossen, das zurückbleibende Harz scharf getrocknet und mit Chloroform ausgezogen. Ein Theil dieser Chloroformlösung wird zur Trockne verdampft. Lärchenschwamm wird von starkem Alkohol mit rother Farbe gelöst. — Der Rückstand eines zweiten Theils kann als Sennesblätterharz durch den Geruch, der eines dritten Theiles als Gummigutti durch seine Gelbfärbung beim Behandeln mit Natronlauge erkannt werden. Rhabarber ist direct aus dem Rückstand nachzuweisen. Man zerreibt den noch feuchten Rückstand mit kohlensaurem Kali und beobachtet, ob neben tiefer Rothfärbung der bekannte Rhabarbergeruch auftritt.

Häufig wird der Branntwein mit Zuckercouleur gefärbt, um ihm ein altes Aussehen zu geben. Zum Nachweis derselben eignet sich die von Amthor (Z. anal. Ch. 24, 30) angegebene Methode:

10 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit werden in einem engen und hohen Gefässe mit senkrechten Wänden mit 30—50 ccm Paraldehyd und soviel absolutem Alkohol versetzt, bis sich die Flüssigkeiten mischen. Ist Caramel vorhanden, so hat sich binnen 24 Stunden am Boden des Gefässes ein bräunlich-gelber bis dunkelbrauner, fest anhaftender Niederschlag abgesetzt, während die darüberstehende Flüssigkeit entfärbt ist. Eisenvitriol giebt bei reinen alten Branntweinen eine bläulich-schwarze Farbe oder Fällung, ruft dagegen in künstlich gefärbten keine Farbenveränderung hervor.

Was die sonstigen zum Färben der Liköre verwandten Farbstoffe betrifft, so dürften wohl hierzu fast nur unschädliche Farben angewendet werden. Allerdings kommen auch ab und zu mit Fuchsin gefärbte Liköre im Handel vor, dessen Nachweis, wie bei „Wein“ S. 357 beschrieben, zu führen ist.

Essig.

In Anschluss an die geistigen Getränke soll hier der Essig behandelt werden, da ja derselbe aus verdünnten alkoholischen Flüssigkeiten durch Gährung (die sogenannte Essiggährung) gewonnen wird. Je nach der Art derselben unterscheidet man Weinessig, Spiritusessig, Obstessig, Bieressig,

Holzessig, Malz- und Stärkezuckeressig, von denen die fünf letzten als von nur untergeordnetem Interesse bei Seite gelassen und nur die beiden ersteren, der Wein- und Spiritusessig, der sogenannte Essigsprit, näher besprochen werden sollen. Was die Untersuchung des Essigs betrifft, so handelt es sich hierbei nur um die quantitative Bestimmung der Essigsäure resp. etwa vorhandener Mineralsäuren, sowie um den qualitativen Nachweis etwaiger Verfälschungen und schädlich wirkender Metalle.

Die quantitative Bestimmung der im Essig enthaltenen Essigsäure führt man durch Titiren mit Barytwasser, das auf Schwefelsäure gestellt ist (Indicator: Phenolphthaleïn), aus und berechnet aus der gefundenen Schwefelsäure die Essigsäure (1 Th. $\text{SO}_3 = 1,5$ Th. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$). Der Gehalt des Essigs an Essigsäure ist je nach den verschiedenen Sorten verschieden. Der stärkste Essig, der Essigsprit, enthält 8—14 Proc. Essigsäure, Weinessig 5—8 Proc., Aepfelessig 6,6 Proc. (Rückstand 3,20 Proc.), die übrigen Essigarten 3—5 Proc. Neuerdings giebt es auch sogenannte Essigessenz im Handel, die nach einer Angabe 25—40 Proc., nach anderen 65—70 Proc. Essigsäure enthalten soll und natürlich nur in stark verdünntem Zustande benutzt werden kann. Ein guter Spritessig soll nicht unter 4 Proc. Essigsäure enthalten. Der Essig wird häufig roth, gelb oder braun gefärbt; roth gewöhnlich mit Heidelbeeren-, Malven- oder Rübensaft, zuweilen auch mit Fuchsin, gelb oder braun mit Zuckercouleur. Da diese Färbemittel mit Ausnahme des Fuchsins völlig unschädlich sind, so bietet nur der Nachweis des letzteren Interesse. (Näheres siehe „Weine“ S. 357.) Um geringwerthigeren Essig stärker, an Essigsäure reicher erscheinen zu lassen, soll demselben zuweilen Schwefel- oder Salzsäure zugesetzt werden.

Zum qualitativen Nachweis derselben werden 25 ccm des bis auf 2 Proc. Essigsäuregehalt verdünnten Essigs mit 5—6 Tropfen Methylviolett-lösung (0,01 g auf 100 g Wasser) versetzt. Geringe Mengen freier Mineralsäuren färben dieselbe blau, grössere grün, eine Reaction, auf welche die Farbe des Essigs keinen Einfluss hat.

Ist durch diese Reaction die Gegenwart freier Mineralsäuren nachgewiesen, so ist es nöthig, zu ermitteln, welche Säure dem Essig zugesetzt worden. Zum Nachweis der Schwefelsäure wendet man folgende Methode an: 50—100 ccm Essig werden mit 1 cg Stärke bis auf $\frac{2}{3}$ eingekocht und hierauf mit Jodlösung geprüft; war freie Schwefelsäure vorhanden, so ist das Stärkemehl in Stärkezucker übergeführt, in Folge dessen Jodlösung keine Bläuung hervorruft. Tritt dagegen Blaufärbung ein, so ist die Abwesenheit von freier Schwefelsäure nachgewiesen. Oder man verdampft einige Cubikcentimeter Essig in einem Porzellanschälchen mit etwas Zucker auf dem Wasserbade zur Trockne; bei Gegenwart freier Schwefelsäure hinterlässt der Essig durch Verkohlung des Zuckers einen schwarzen, im anderen Falle einen gelblichen bis schwach hellbraunen Ring.

Zur Prüfung auf freie Salz- oder Salpetersäure destillirt man 200 ccm des fraglichen Essigs bis fast zur Trockne und versetzt die eine Hälfte des Destillats mit salpetersaurer Silberlösung, die andere mit Brucinlösung und Schwefelsäure oder Eisenvitriol und Schwefelsäure. Ein weisser Niederschlag giebt Salzsäure zu erkennen, eine Rosafärbung oder brauner Ring Salpetersäure. Die quantitative Bestimmung der Mineralsäuren wird nach der von O. Hehner (Arch. Pharm. 7, 399) angegebenen Methode ausgeführt:

50 ccm Essig werden mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ Normalalkali versetzt, in einer Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand bei möglichst niedriger Temperatur eingeäschert. Zu der so erhaltenen Asche, die nicht völlig rein weiss zu sein braucht, setzt man 25 ccm Zehntelnormalschwefelsäure, die obigen ccm Natronlauge entsprechen, erwärmt bis zur völligen Austreibung der Kohlensäure, filtrirt, fügt einige Tropfen Lackmustinctur hinzu, titrirt mit Zehntelnatronlauge zurück und erhält auf diese Weise direct den Gehalt des Essigs an freier Mineralsäure.

Freie Weinsäure, die gelegentlich dem Essig als Geschmacks corrigens zugesetzt wird, weist man nach durch Verdampfen von 300 ccm Essig, Aufnehmen des Rückstandes mit Alkohol und Versetzen der Lösung mit Chlorkalium, wobei sich Weinstein abscheidet.

Zur Erkennung von Aldehyd wird der Essig ammoniakalisch gemacht, einige Tropfen salpetersaure Silberlösung zugesetzt und erwärmt. Ist Aldehyd zugegen, so wird das Silber als glänzender Spiegel reducirt.

Anstatt obiger Säuren werden zuweilen auch scharfe vegetabilische Substanzen, wie spanischer Pfeffer, Ingwer, Seidelbast, Senf etc. zur Verfälschung des Essigs benutzt. Zum Nachweis derselben wird der Essig genau mit kohlensaurem Natron neutralisirt, auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und auf seinen Geschmack geprüft. Liegt eine Verfälschung mit genannten Stoffen vor, so ist der Geschmack des Rückstandes brennend scharf, im anderen Falle schwach salzig.

Als zufällige Verunreinigungen können auch Metalle wie Kupfer, Blei, Zink durch Aufbewahrung in metallenen Gefässen in den Essig gelangen. Zur Prüfung auf dieselben verdampft man den Essig bis nahezu zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und leitet in die klare, nöthigenfalls filtrirte Lösung Schwefelwasserstoff. Eine schwärzliche Trübung deutet auf Kupfer oder Blei, eine weisse in Salzsäure lösliche auf Zink.

Was endlich die Unterscheidung der einzelnen Essigarten hinsichtlich ihres Ursprungs betrifft, so ist dieselbe bis jetzt nicht mit Sicherheit durchzuführen. In den meisten Fällen wird es sich um den Nachweis handeln, ob ein Essig Weinessig ist oder nicht. Derselbe unterscheidet sich hauptsächlich von anderen Essigsorten durch seinen dem Weinbouquet ähnlichen Geruch und angenehmen Geschmack, sowie durch den Gehalt

an Weinstein (ca. 0,04—0,05 Proc.), der allerdings auch dem fertigen Essig absichtlich zugesetzt sein kann, dann aber wohl mehr als die oben erwähnten Mengen betragen wird. Zum Nachweis desselben dampft man 500 bis 1000 ccm Essig bis auf 50—60 ccm ein und schüttelt nach dem Erkalten mit dem gleichen Volum 90proc. Alkohol. Hierbei scheidet sich der Weinstein als weisses Pulver ab, das nach dem Abfiltriren getrocknet und gewogen wird. Das spec. Gewicht des Weinessigs schwankt nach Eckenroth (Arch. Pharm. 1889, XVI, 127) zwischen 1,0116 und 1,0147, der Extract beträgt 0,35—1,51 Proc., die Gesamttasche selten über 0,25 Proc., sie enthält stets Spuren von Phosphorsäure.

Bieressig giebt mit molybdänsaurem Ammoniak und etwas Salpetersäure versetzt eine gelbe Trübung oder Niederschlag von phosphor-molybdänsaurem Ammon und mit alkalischer Kupferlösung erwärmt eine Ausscheidung von rothem Kupferoxydul (Gegenwart von Dextrinum). Obstessig ist an seinem Gehalt an äpfelsauren Salzen zu erkennen. Derselbe wird concentrirt, mit essigsäurem Blei gefällt, der erhaltene Niederschlag mit wenig kochendem Wasser behandelt, aus dem sich nach einiger Zeit Krystalle von äpfelsaurem Kalk abscheiden, die beim Erwärmen unter Wasser schmelzen.

Fette.

Von

Prof. Rudolf Benedikt.

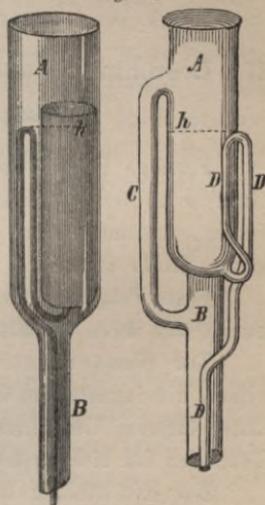
I. Prüfung der Rohmaterialien.

Um den Fettgehalt der zur Darstellung der Oele und festen Fette dienenden Rohmaterialien pflanzlichen und thierischen Ursprungs zu bestimmen, werden dieselben im zerkleinerten und, wo eine Veränderung des Fettes durch das Trocknen nicht zu befürchten ist, im getrockneten Zustande am besten mit Petroleumäther¹⁾, sonst auch mit Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff extrahirt.

Von den vielen zu diesem Zweck tauglichen Extractionsapparaten hat der von Szombathy und Soxhlet²⁾ empfohlene als einer der zweckmässigsten die grösste Verbreitung gefunden. (Fig. 47.)

Eine gewogene Menge der zu extrahirenden Substanz kommt in eine Hülse aus Filtrirpapier, welche man durch Herumbiegen des Papiers um ein cylindrisches Holzstück herstellt. Damit die Heberöffnung durch die Hülse nicht verschlossen werde, kann man dieselbe auf einen ringförmig gebogenen Blechstreifen stellen. Die Hülse soll nicht ganz angefüllt werden. Um zu verhüten, dass kleine Theilchen der Substanz weggeschlämmt werden, legt man noch etwas Baumwolle auf. Das Rohr *B* wird mittelst eines Korkes in ein vorher gewogenes und mit ca. 50 ccm des Extractionsmittels beschicktes Kölbchen von ca. 100 ccm Inhalt eingesetzt, dann

Fig. 47.



¹⁾ Der Petroleumäther darf keine über 80° siedenden Antheile enthalten. Verwendet man Schwefelkohlenstoff, so prüft man zuerst, ob derselbe beim Verdunsten einen Rückstand hinterlässt; ist dies der Fall, so reinigt man ihn vorerst durch Destillation.

²⁾ Dingl. 232, 461.

giesst man in das Rohr *A* so viel von derselben Flüssigkeit, bis sie durch den Heber *D* abfließt, verbindet *A* mit einem Rückflusskühler und erwärmt das Kölbchen auf dem Wasserbade.

Die bald zum Sieden gebrachte Flüssigkeit gelangt in Dampfform durch *B*, *C* und *A* in den Kühler, wird dort condensirt und fließt nach *A* zurück, woselbst sie die Substanz durchdringt und so lange verbleibt, bis sie den Stand *h* erreicht hat, worauf sie durch *D* vollständig abgehebert wird. Dieser Vorgang wiederholt sich, je nach der Stärke des Erwärmens, 20—30 mal in der Stunde.

Hält man die Extraction für beendet, so hört man mit dem Erwärmen auf, destillirt den Inhalt des Kölbchens auf dem Wasserbade ab, trocknet und wägt.

Das Trocknen kann in der Weise geschehen, dass man das Kölbchen einige Stunden in einen auf 110° geheizten Trockenkasten legt oder noch besser, indem man dasselbe in einem Paraffinbade auf 105—110° erhitzt und mit Hülfe eines doppelt durchbohrten Korkes einen langsamen Strom trockener Kohlensäure über die Oberfläche des geschmolzenen Fettes streichen lässt.

II. Bestimmung des Wassers und der Nichtfette und Vorbereitung der Fettsubstanz zur Analyse.

Flüssige Fette bedürfen, wenn sie klar sind, keiner Vorbereitung zur Analyse und enthalten keine nennenswerthen Mengen von Wasser und Nichtfetten, worunter man alle mit der Fettsubstanz nicht zusammenschmelzbaren Stoffe versteht.

Feste Fette oder durch trübende Substanzen verunreinigte Oele werden zuerst auf ihren Gehalt an Wasser und Nichtfetten untersucht.

Zur Wasserbestimmung bringt man ca. 5 g des Fettes in ein mit einem hineingestellten Glasstab gewogenes kleines Becherglas und trocknet unter öfterem Umrühren bis zur Gewichtsconstanz, oder man nimmt das Trocknen im Kohlensäurestrom, wie oben angegeben, vor.

Zur Ermittlung des Gehaltes an Nichtfetten extrahirt man 10 bis 20 g der Probe in einem Kölbchen mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, bringt auf ein getrocknetes und tarirtes Filter und wäscht mit demselben Lösungsmittel so lange nach, bis ein Tropfen des Filtrates auf Papier keinen Fettfleck macht. Dann trocknet man das Filter sammt Inhalt bei 100° und wägt.

Der Rückstand, welchen unverfälschte Fette hinterlassen, besteht aus geringen Mengen pflanzlicher oder thierischer Gewebe. Ist die Menge des Rück-

standes eine beträchtlichere, so liegen häufig Verfälschungen vor. Als solche sind Kreide, Thon, Stärke, Kartoffelbrei, Kalkseife etc. beobachtet worden.

Dieses Verfahren zur Bestimmung des Wassers und der Nichtfette ist nicht anwendbar, wenn die Fette mit Seifen vermischt sind.

Zur genauen Untersuchung der eigentlichen Fettsubstanz bedarf man einer grösseren Menge des von Wasser und Nichtfetten befreiten Fettes. Man bereitet dieselbe, indem man 50 bis 100 g des Fettes so lange bei einer nur wenig über seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur (am besten in einem mit Thermoregulator versehenen Lufttrockenkasten) stehen lässt, bis sich das Wasser vollständig abgesetzt hat, und dann durch ein trockenes Filter abgiesst.

Einige Methoden zur Untersuchung der Fette gehen von den aus den Fetten gewonnenen Fettsäuren aus. Zu deren Darstellung verseift man 50 g Fett mit 20—30 g Kalihydrat, welche man in 50 ccm Wasser gelöst hat, und 200 ccm 80—90 proc. Weingeist durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen am Rückflusskühler, giesst sodann in eine geräumige Schale aus, verdünnt mit 1 l Wasser, zersetzt die Seife mit verdünnter Schwefelsäure und kocht bis zur vollständigen Vertreibung des Alkohols. Die Fettsäuren müssen eine ölige, vollständig klare Schicht bilden und keine weissen Partikelchen mehr einschliessen. Dann lässt man erkalten. Erstarren die Fettsäuren, so durchsticht man den Kuchen mit dem Glasstab, lässt die saure Flüssigkeit abfließen, schmilzt noch zweimal mit Wasser um, bringt dann in den Trockenkasten und giesst die geschmolzene Säure von den zu Boden gesunkenen Wassertropfen durch ein Filter ab. Bleiben die Fettsäuren flüssig, so bewirkt man die Trennung der wässerigen oder öligen Schichten mittelst eines Hebers oder Scheidetrichters.

III. Allgemeine Methoden zur Untersuchung der Fette.

Die natürlichen Fette sind Gemenge von Triglyceriden der einbasischen Fettsäuren. Es giebt kein natürliches Fett, welches nur aus einem Glyceride besteht, die meisten sind complicirte Mischungen aus vielen Triglyceriden, unter welchen jedoch eines häufig der Qualität nach vorherrscht. Dagegen ist das Mengenverhältniss der einzelnen Triglyceride zu einander in jeder Fettsorte ein ziemlich constantes, so dass man aus der quantitativen Zusammensetzung einer Fettprobe auf ihre Abstammung mit ziemlicher Sicherheit schliessen kann. Die Analyse der Fette ist noch lange nicht dazu gelangt, die einzelnen Fettsäuren aus diesen Mischungen isoliren und ihrer Quantität nach bestimmen zu können, dagegen besitzt sie einige Methoden, welche, ohne Trennungen der Fettsäuren vorzunehmen, bestimmte Schlüsse über den Gehalt der Fette an den Hauptgruppen von Fettsäuren gestatten.

Man kann die in den Fetten enthaltenen Fettsäuren nämlich in flüchtige, in Wasser lösliche und in nichtflüchtige, unlösliche unterscheiden. Die nichtflüchtigen sind gesättigt oder ungesättigt und vereinigen sich im letzteren Falle leicht mit Brom oder Chlorjod, und zwar nehmen die Säuren der Oelsäurereihe ($C_n H_{2n-2} O_2$) ein Molekül, die Säuren der Leinölsäurereihe ($C_n H_{2n-4} O_2$) zwei Moleküle, die der Linolensäurereihe ($C_n H_{2n-6} O_2$) drei Moleküle Brom auf. Unter den ungesättigten Säuren bilden ferner die Oxysäuren eine besondere Gruppe.

Zur Vergleichung der einzelnen Fette untereinander und für viele andere Zwecke der Fettanalyse ermittelt man:

1. Die Ausbeute an unlöslichen Fettsäuren, welche 100 Th. Fett liefern können. (Hehner'sche Zahl.)

2. Die Reichert'sche Zahl als Maass für den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren.

3. Die Hübl'sche Jodzahl als Maass für den Gehalt an Säuren der Oelsäure-, Leinölsäure- und Linolensäurereihe.

4. Die Esterzahl der acetylrten Fettsäuren als Maass für den Gehalt an Oxyfettsäuren.

5. Die Verseifungszahl (Köttstorfer'sche Zahl) als Maass für die Sättigungscapacität der gesammten, aus 1 g Fett erhaltlichen Fettsäuren.

6. Die Verseifungszahl und das mittlere Moleculargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren.

Ausser diesen und ähnlichen „quantitativen chemischen Reactionen“ leisten einige physikalische Prüfungsmethoden bei der Fettuntersuchung ausgezeichnete Dienste, so insbesondere die Bestimmung des specifischen Gewichtes und des Schmelz- und Erstarrungspunktes der Fette und der daraus gewonnenen Fettsäuren.

1. Ermittlung der Hehner'schen Zahl¹⁾.

Ein kleines, das getrocknete und filtrirte Fett enthaltendes Gläschen wird sammt einem Glasstab gewogen. Dann bringt man daraus mittelst des Glasstabes 3—4 g Fett in eine Schale von 5" Durchmesser und wägt Becherglas und Glasstab zurück.

Man übergiesst das Fett mit 50 cem Alkohol, fügt 1—2 g Aetzkali hinzu und erwärmt unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade, bis sich das Fett klar gelöst hat. Nach 15 Minuten setzt man einen Tropfen destillirtes Wasser hinzu; entsteht dadurch eine Trübung, so erhitzt man weiter, bis diese Erscheinung bei Zusatz eines Wassertropfens nicht mehr eintritt. Die Lösung wird zur Syrupdicke verdampft, der Rückstand in

¹⁾ Hehner, Z. anal. Ch. 16, 145. — Fleischmann und Vieth, *ibid.* 17, 287.

100—150 ccm Wasser gelöst und mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert. Man erhitzt, bis sich die Fettsäuren als klares Oel an der Oberfläche gesammelt haben, und filtrirt durch ein vorher bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter von 4—5" Durchmesser, welches man aus sehr dichtem Papier geschnitten hat, indem gewöhnliches Papier die Flüssigkeit leicht trübe hindurchlässt. Das Filter wird zuerst mit heissem Wasser halb gefüllt, dann giesst man die Fettsäuren auf und lässt das Wasser nie vollständig abfließen. Man wäscht mit siedendem Wasser so lange nach, bis die sehr schwach saure Reaction, die 5 ccm des letzten Filtrates mit einem Tropfen Lackmustinctur geben, sich nicht mehr vermindert, wozu oft 2—3 l Wasser nothwendig sind.

Reagirt das Filtrat nicht mehr sauer, so kühlt man den Trichter in einem mit Wasser gefüllten Glase, in welches man ihn so weit einstellt, dass das Niveau in Trichter und Glas ziemlich gleich steht. Dadurch werden die Fettsäuren häufig zum Erstarren gebracht. Dann lässt man das Wasser ablaufen und trocknet das Filter in einem gewogenen Becherglase bei 100°. Nach 2 Stunden wird gewogen, nach weiteren 2½ Stunden Trocknens ist die Differenz meist kleiner als 1 mg.

2. Bestimmung der Reichert'schen Zahl¹⁾.

Die Reichert'sche Zahl bezeichnet die Anzahl Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Normallauge, welche zur Neutralisation der aus 2,5 g Fett gewonnenen flüchtigen Fettsäuren nothwendig sind. Die Scheidung der flüchtigen von den nichtflüchtigen Fettsäuren erfolgt durch Destillation des Fettsäuregemenges bei Gegenwart von Wasser. Da dabei eine vollständige Trennung nicht erreicht wird, so muss man, um vergleichbare Resultate zu bekommen, jeden Versuch genau nach der Vorschrift und somit unter denselben Bedingungen vornehmen.

Meissl²⁾ führt das Reichert'sche Verfahren in folgender Weise aus:

5 g geschmolzenes und filtrirtes Fett werden in einem Kölbchen von ca. 200 ccm Inhalt mit ca. 2 g festem Aetzkali, welches man in gleich langen Stücken vorrätig hält, und 50 ccm 70 procentigem, säurefreiem Alkohol unter Schütteln auf dem Wasserbade verseift, bis zur vollständigen Verflüchtigung des Alkohols eingedampft, der dicke Seifenbrei in 100 ccm Wasser gelöst, mit 40 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) versetzt und nach Zugabe einiger hanfkorngrosser Bimssteinstücke durch ein mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung stehendes Kugelrohr destillirt. Man fängt 110 ccm des Destillates in einem cubicirten Kolben auf, wozu etwa eine

¹⁾ Reichert, Z. anal. Ch. 18, 68.

²⁾ Meissl, Dingl. 233, 229.

Stunde nöthig ist, filtrirt davon 100 ccm in einen zweiten cubicirten Kolben ab und titirt nach Zusatz von Lackmustinctur (oder Phenolphthaleïn) mit $\frac{1}{10}$ -Normalalkali, bis sich die blaue Farbe auch nach längerem Schütteln nicht mehr verändert. Man vergrössert die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter um ein Zehntel und giebt die gefundene auf 5 g Substanz bezogene Zahl entweder direct an oder dividirt sie noch durch 2, um die 2.5 g entsprechende Reichert'sche Zahl zu finden.

3. Bestimmung der Jodzahl¹⁾.

Jod wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr träge auf die Fette ein, dagegen werden die ungesättigten Fettsäuren und ihre Glyceride durch eine alkoholische Lösung von Jod und Quecksilberchlorid sehr leicht in Chlorjodadditionsproducte verwandelt.

Zur Durchführung des Verfahrens sind erforderlich:

1. Jodlösung. Es werden einerseits 25 g Jod, andererseits 30 g Quecksilberchlorid (nach Saytzeff Quecksilberbromid) in je 500 ccm 95 procentigen, fuselfreien Alkohols gelöst, letztere Lösung, wenn nöthig, filtrirt und sodann beide Lösungen vereinigt. Die Flüssigkeit darf erst nach 12 stündigem Stehen in Gebrauch genommen werden, da der Titer sich anfangs rasch ändert. Vor jeder Versuchsreihe wird der Titer neuerdings gestellt.

2. Natriumhyposulfitlösung. Sie enthält im Liter ca. 24 g des Salzes. Ihr Titer wird in bekannter Weise entweder mit sublimirtem Jod oder nach Volhard mit Kaliumbichromat gestellt.

3. Chloroform. Das zum Auflösen der Fette zu verwendende Chloroform wird auf seine Reinheit geprüft, indem man ca. 10 ccm desselben mit 10 ccm der Jodlösung versetzt und nach 2—3 Stunden das Jod sowohl in dieser Mischung als in 10 ccm der Vorrathslösung bestimmt. Erhält man übereinstimmende Zahlen, so ist das Chloroform brauchbar.

4. Jodkaliumlösung. 1 Th. Jodkalium in 10 Th. Wasser.

5. Stärkelösung, nämlich ein frisch bereiteter, einprocentiger Kleister.

Man bringt von trocknenden Oelen und Thranen 0,15—0,18, von nicht-trocknenden 0,25—0,35, von festen Fetten 0,8—1,0 g in eine ca. 200 ccm fassende, mit gut eingeriebenem Glasstopfen versehene Flasche, löst in ca. 10 ccm Chloroform und lässt 25 ccm Jodlösung zufließen. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht völlig klar sein, so wird noch etwas Chloroform hinzugefügt. Tritt binnen kurzer Zeit fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein, so muss man noch 10 ccm der Jodlösung

¹⁾ v. Hübl, Dingl. 253, 281.

zufließen lassen. Die Jodmenge muss so gross sein, dass die Flüssigkeit nach $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden noch stark braun gefärbt erscheint. Man versetzt sodann mit 15—20 ccm Jodkaliumlösung, schwenkt um, fügt 150 ccm Wasser hinzu und lässt unter oftmaligem Umschwenken so lange Hyposulfitlösung zufließen, bis die wässrige Flüssigkeit und die Chloroformschicht nur mehr schwach gefärbt erscheinen. Nun wird etwas Stärkekleister hinzugesetzt und zu Ende titirt. Unmittelbar vor oder nach der Operation wird der Titer der Jodlösung mit 25 ccm derselben mit Hyposulfitlösung gestellt. Die absorbirte Jodmenge wird in Procenten der angewandten Fettmenge angegeben, diese Zahl wird als Jodzahl bezeichnet. Man erhält dieselben Resultate, wenn man die Zurücktitrirung des nicht vom Fett absorbirten Jodes erst nach 48 Stunden vornimmt. Das Resultat stimmt genau mit der berechneten Menge, so nahm reine Oelsäure 89,8—90,5 Procente Jod statt der berechneten 90,07 Procente auf.

4. Bestimmung der Esterzahl der acetylrten Fettsäuren.

20—50 g der nach S. 449 dargestellten, nichtflüchtigen Fettsäuren werden mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid 2 Stunden in einem Kölbchen mit Rückflussrohr gekocht, die Mischung in ein hohes Becherglas von 1 l Inhalt entleert, mit 500—600 ccm heissem Wasser übergossen und gekocht. Um ein Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden, leitet man durch ein, nahe dem Boden des Bechers mündendes Capillarrohr einen langsamen Kohlensäurestrom ein. Nach einiger Zeit hebert man das Wasser ab und kocht noch dreimal mit der gleichen Wassermenge aus, dann ist, wie man sich durch eine Prüfung mit Lackmuspapier überzeugen kann, alle Essigsäure entfernt. Endlich filtrirt man die acetylrten Säuren im Luftbade durch ein trocknes Filter und nimmt nun die Bestimmung der Säurezahl und der Acetylzahl vor.

Säurezahl: Als Säurezahl bezeichnet man im Allgemeinen die Anzahl Milligramme Kalihydrat, welche die in 1 g Fett enthaltenen freien Fettsäuren abzusättigen vermögen. (S. auch S. 460.) Zu ihrer Bestimmung löst man im vorliegenden Falle 4—5 g der acetylrten Fettsäuren in säure- und fuselfreiem Weingeist auf, fügt Phenolphthaleïn hinzu und lässt $\frac{1}{2}$ -Normalkalilauge bis zur Rothfärbung hinzuziessen.

Acetylzahl. Man bestimmt nach S. 454 mit 1—2 g die Verseifungszahl der acetylrten Fettsäuren. Zieht man davon die Säurezahl ab, so erhält man die Acetylzahl.

Die Acetylzahl ist gleich Null, wenn die Probe keine Oxyfettsäuren enthält, bei dem an Oxyfettsäuren sehr reichen Ricinusöl wird sie 153,4.

¹⁾ Benedikt und Ulzer, Monatshefte f. Ch. VIII, 40.

5. Bestimmung der Verseifungszahl¹⁾.

Die Verseifungszahl giebt an, wie viel Milligramm Kalihydrat zur vollständigen Verseifung von 1 g Fett hinreichen.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl hält man eine sehr genau gestellte ca. $\frac{1}{2}$ -normale Salzsäure, deren Titer auf Kalihydrat bezogen ist, und eine alkoholische Kalilauge vorrätig. Man löst zu deren Bereitung ca. 30 g aus Alkohol gereinigten Kalihydrats in wenig Wasser und verdünnt mit fuselfreiem Weingeist auf 1 l. War der Weingeist genügend rein, so nimmt die Lauge auch bei längerem Stehen keine braune Farbe an, sondern wird höchstens weingelb. Die Vorrathsflasche wird zweckmässig mit einem durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen, in welchen eine 25 ccm-Pipette eingesetzt ist, welche oben ein Stück Schlauch mit Quetschhahn trägt. Die Flasche wird an einem gleichmässig warmen Ort aufgestellt; man kann sie nach L. Mayer, um raschere Temperaturschwankungen zu vermeiden, auch in ein grösseres mit Wasser gefülltes Gefäss einstellen.

1—2 g des gereinigten Fettes werden in einem weithalsigen Kolben abgewogen. Dann hebt man mit der in die Vorrathsflasche eingesetzten Pipette 25 ccm Kalilauge heraus und lässt dieselbe in den Kolben fliessen, wobei man die Flüssigkeit bei jeder Bestimmung genau gleich lange abtropfen lässt, was man am leichtesten durch Zählen der nachfliessenden Tropfen erreicht. Man bedeckt das Kölbchen mit einem Trichter, erwärmt auf dem schon vorher angeheizten Wasserbade unter öfterem Umschwenken zum schwachen Sieden, in welchem man 15 Minuten lang erhält, und titirt nach Zusatz von 1 ccm weingeistiger Phenolphthaleinlösung mit $\frac{1}{2}$ -Normal-salzsäure zurück.

Darauf stellt man den Titer der weingeistigen Kalilauge in gleicher Weise, indem man 25 ccm derselben durch 15 Minuten auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden erhitzt und dann titirt.

Aus der Differenz zwischen der zweiten und ersten Titirung lässt sich die Anzahl Milligramme Kalihydrat berechnen, welche zur Verseifung des Fettes nothwendig war, man hat dann nur noch auf 1 g Fett umzurechnen, um die Verseifungszahl zu erhalten.

6. Bestimmung der Verseifungszahl und des mittleren Moleculargewichtes der unlöslichen Fettsäuren.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl¹⁾ der nach S. 449 bereiteten Fettsäuren kann man das Köttstorfer'sche Verfahren benutzen oder einfacher

¹⁾ Für freie Fettsäuren ist die Verseifungszahl mit der Säurezahl identisch.

3—5 g der Fettsäuren in ca. 25 ccm Weingeist lösen und nach Zusatz von weingeistiger Phenolphthaleinlösung direct mit einer genau gestellten, ca. $\frac{1}{2}$ -normalen Kalilauge titriren. Der zu dieser Operation verwendete Weingeist muss säurefrei sein, darf also eine mit einem Tropfen verdünnter Lauge roth gefärbte Phenolphthaleinlösung nicht entfärben. Man erreicht dies leicht, wenn man ihn mit etwas Kalihydrat destillirt. Auch kann man ihn vor der Verwendung mit ganz verdünnter Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator genau neutralisiren.

Aus der Verseifungszahl der Fettsäuren lässt sich ihr mittleres Moleculargewicht (a) leicht berechnen. Sei die Verseifungszahl (K) oder die zur Neutralisation von 1 g Fett nothwendige Anzahl (c) Cubikcentimeter $\frac{1}{2}$ -Normallauge gegeben, so ist:

$$a = \frac{56100}{K} \text{ und } a = \frac{2000}{c}.$$

7. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Das specifische Gewicht der flüssigen Fette wird genau so wie dasjenige anderer Flüssigkeiten mit dem Aräometer, Pyknometer oder der hydrostatischen Wage bestimmt. Bei genaueren Bestimmungen müssen dabei selbstverständlich alle zur Vermeidung von Fehlerquellen vorgeschriebenen Vorsichtsmaassregeln eingehalten werden. Die Normaltemperatur ist meist 15° C., in England 15,5° C. = 60° F. Hat man die Ablesung bei einer anderen Temperatur vorgenommen, so findet man nach Allen die der Normaltemperatur entsprechende Dichte für alle Oele mit Ausnahme des Walfischthranes durch Anbringung einer Correctur von 0,00064 für je 1° C.

Hat man z. B. das spec. Gewicht eines Oeles bei 22° C. zu 0,92070 ermittelt, so ist sein spec. Gewicht bei 15° C. = 0,92518, denn: 0,92070 + (22—15) 0,00064 = 0,92518.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der schmalzartigen und festen Fette verfährt man nach Hager¹⁾ in folgender Weise:

Die Fette oder Wachsarten werden bei einer unter 100° liegenden Temperatur geschmolzen, sodann wird die Ausgussstelle des Gefässes erwärmt und die flüssige Masse aus einer Höhe von 2—3 cm auf eine 1,5—2 cm hohe Schicht kalten, 60—90 procentigen Weingeists tropfen gelassen, der sich in einer gläsernen Schale mit vollkommen ebenem Boden befindet, wobei man jeden Tropfen an eine andere Stelle setzt. Die meisten Fette erstarren dabei zu vollkommen runden Kugeln. Man bringt dieselben mittelst eines Löffels noch weingeistfeucht in die Flüssig-

¹⁾ Hager, Pharm. Centr. 20, 132. Dietrich, Jahrb. f. Technol. 1882, 1028.

keit, die zur Dichtenbestimmung dient und aus einer Mischung von Wasser und Weingeist oder, wenn das spezifische Gewicht der Probe grösser als das des Wassers ist, aus Wasser und Glycerin besteht. Als Gefäss dient ein 6—7 cm hohes, 4 cm weites Pulverglas. Nun wird so lange Weingeist oder mit Wasser stark verdünnter Weingeist, aber nicht Wasser allein (weil sonst Gasbläschen aufsteigen), respective Glycerin oder stark verdünntes Glycerin hinzugemischt, bis die Kügelchen in der in Rotation versetzten Flüssigkeit gerade schwimmen. Endlich wird durch Glaswolle abgossen und das spec. Gewicht der Flüssigkeit, welches nun dem des Fettes genau gleich ist, mit dem Aräometer oder Pyknometer bestimmt.

Da Fette, welche plötzlich abgekühlt wurden, eine anormale Dichte besitzen, empfiehlt Dieterich, die Fettkügelchen nach dem Eintropfen in Spiritus mindestens 24 Stunden liegen zu lassen. Bei harten Fetten und Wachsarten kann man einen Splitter der Substanz direct zur Dichtenbestimmung verwenden.

Die Bestimmung muss bei der Normaltemperatur vorgenommen werden, da sich die verschiedenen festen Fette in der Wärme sehr ungleich ausdehnen und eine denselben gemeinschaftliche Correctur für andere Temperaturen nicht existirt.

Zum Vergleiche der festen Fette untereinander, also für die Zwecke der Analyse, ist es zweckmässiger, die Dichte der geschmolzenen Fette und zwar bei der Siedetemperatur des Wassers zu bestimmen. Eine nicht immer zu vernachlässigende Fehlerquelle dieser Methode ergibt sich daraus, dass diese Temperatur vom Barometerstand abhängig ist. Nach Adolf Mayer¹⁾ soll man desshalb bei dieser Art der Dichtenbestimmung den Barometerstand bestimmen und für eine Abweichung von je 2 mm vom normalen Stande das abgelesene spec. Gewicht um 0,0001 corrigiren.

Bei allen Dichtenangaben muss stets angemerkt werden, ob die Dichte des Wassers von derselben Temperatur, oder von einer Normaltemperatur (meist 4, 15, 15,5^o oder 17,5^o C.) als Einheit angenommen wurde.

Zur Dichtenbestimmung bei höherer Temperatur kann man zweckmässig das Sprengel'sche Rohr (Fig. 48) benutzen.

Man wägt dasselbe und füllt es sodann, indem man das Rohr *b* in das geschmolzene Fett taucht und an einem an *a* angesetzten Kugelrohr saugt. Das Rohr wird dann in einen theilweise mit Wasser gefüllten kurzhalsigen Kolben von ca. 600 ccm Inhalt eingehängt, dessen Rand zwei schnabelförmige Einbiegungen zur Aufnahme der Röhrechen *a* und *b* enthält. Man bedeckt den Kolben mit einem Uhrglase und bringt das Wasser in lebhaftes Kochen. Wenn sich das Fett nicht mehr ausdehnt

¹⁾ Z. anal. Ch. 20, 376.

und somit das Abtropfen aus *a* aufgehört hat, tupft man den Ueberschuss bei *a* so lange mit Fließpapier fort, bis das Fett in *b* genau bis zur Marke steht, lässt erkalten, reinigt das Rohr von aussen und wägt. Dann wiederholt man den Versuch mit Wasser oder wägt das mit Wasser gefüllte Rohr bei 15° C. In letzterem Falle muss man bei genaueren Bestimmungen die Ausdehnung des Glases berücksichtigen.

Zu demselben Zwecke kann man nach Bell, Wolkenhaar u. A. die Westphal'sche Wage benutzen, bei welcher man den Thermometersenkörper durch einen Glaskörper ohne Thermometer ersetzt. Das Fett kommt in ein etwa 8—9 Zoll langes und 1¼ Zoll weites Reagensrohr, welches mittelst eines Kautschukrings in den Deckel eines Wasserbades mit constantem Niveau eingesetzt ist. In eine zweite Oeffnung ist mittelst Kork ein oben und unten offenes Glasrohr eingesetzt, welches die Dämpfe aus der Nähe der Wage wegführt.

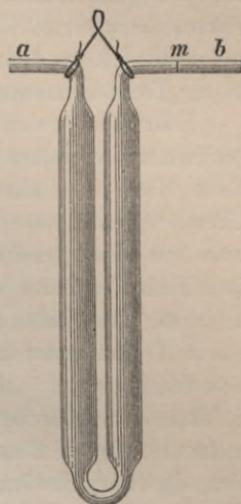
Königs¹⁾, Adolf Mayer²⁾ u. A. nehmen die Bestimmung des specifischen Gewichtes bei 100° mit Aräometern vor. Königs hat dazu eigene kleine Aräometer von ca. 5½" Länge construiert, deren Scala von 0,845—0,870 reicht. Die Operation wird mit dem oben beschriebenen Wasserbade ausgeführt.

8. Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes.

Die festen Fette haben meist keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern gehen vor dem Flüssigwerden erst in einen halbgeschmolzenen Zustand über. Die verschiedenen Methoden der Schmelzpunktsbestimmung geben von einander abweichende Resultate, je nachdem sie die Temperatur angeben, bei welcher ein bestimmter Grad des Erweichens oder die vollständige Verflüssigung eintritt. Bei der Angabe des Schmelzpunktes sollte daher auch immer die zu seiner Bestimmung benutzte Methode genannt werden.

Sehr verbreitet ist die folgende, von Pohl³⁾ empfohlene Schmelzpunktsbestimmung. Man taucht das kugelförmige Gefäss eines Thermometers einen Augenblick in das wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzte Fett, so dass dieses nach dem Herausnehmen einen dünnen Ueberzug

Fig. 48.



¹⁾ Chem. Cbl. 1879, 127.

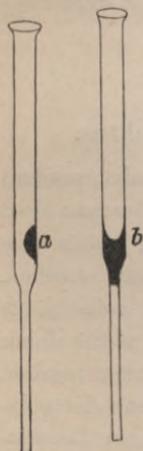
²⁾ Z. anal. Ch. 20, 376.

³⁾ Wiener Akademie-Berichte 6, 587.

bildet, lässt das Thermometer längere Zeit liegen und befestigt es mittelst eines Korkes in einer weiten und langen Eprouvette in der Art, dass die Kugel noch etwa 1 cm vom Boden entfernt ist. Die Eprouvette hält man mittelst einer Klammer 2—3 cm über ein Schutzblech oder eine Asbestplatte, die man mit dem Brenner erwärmt, und beobachtet den Punkt, bei welchem sich an der tiefsten Stelle der Kugel ein, wenn auch noch nicht klarer Tropfen geschmolzenen Fettes ansammelt.

Sehr häufig wird die Schmelzpunktsbestimmung in Capillarröhren vorgenommen, dieselben sollen sehr dünnwandig und nicht zu enge sein. Nach den „Vereinbarungen der bayerischen Vertreter der angewandten Chemie“¹⁾ soll diese Bestimmung in der Weise ausgeführt werden, dass man von dem geschmolzenen und filtrirten Fett je nach der Länge des Quecksilberbehälters des Thermometers 1—2 cm in ein Capillarröhrchen einsaugt, das Ende des Capillarröhrchens zuschmilzt und dasselbe so an einem Thermometer mit langgezogenem Quecksilbergefäß befestigt, dass sich die Substanz in gleicher Höhe mit letzterem befindet. Erst wenn die Substanz im Röhrchen vollständig erstarrt ist, bringt man das Thermometer in ein ca. 3 cm im Durchmesser weites Reagensglas, in welchem sich die zur Erwärmung dienende Flüssigkeit (Glycerin) befindet. Der Moment, da das Fettsäulchen vollkommen klar und durchsichtig geworden ist, ist als Schmelzpunkt festzuhalten.

Fig. 49.



Bensemam²⁾ bringt in ein auf der Hälfte seiner Länge verjüngtes und bei *a* ein wenig aufgeblasenes Glasrohr (Fig. 49), welches an dem engeren Ende zugeschmolzen ist, 2—3 Tropfen Fett, welches durch Neigen und Erwärmen bei *a* gesammelt wird. Dann lässt man es vollständig erstarren und lässt längere Zeit liegen. Schmelzpunktsbestimmungen von Fettsäuren kann man hingegen sofort nach dem durch Abkühlen mit Wasser beschleunigten Erstarren vornehmen.

Das so beschickte Röhrchen wird in senkrechter oder schwach geneigter Lage in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas gestellt, in welches ein Thermometer eintaucht. Man erwärmt mit einer kleinen Flamme möglichst langsam, bis der Fetttropfen eben herabzufließen beginnt, und notirt die Temperatur als den „Anfangspunkt des Schmelzens“. Der herabfließende, noch trübe Tropfen nimmt die in *b* abgebildete Lage und Gestalt an. Man erwärmt langsam weiter, bis der

¹⁾ Mitgetheilt von A. Hilger. Berlin, Julius Springer. Auch Sell, Arbeiten aus dem deutschen Reichsgesundheitsamt I, 503.

²⁾ Rep. an. Ch. 4, 165 und 6, 202.

Tropfen vollständig durchsichtig erscheint und liest die gerade herrschende Temperatur als den „Endpunkt des Schmelzens“ ab.

Sowohl die natürlichen Fette als auch die unvermischten, synthetisch dargestellten Glyceride der einzelnen Fettsäuren zeigen gewisse Unregelmässigkeiten beim Schmelzen, von welchen die Fettsäuren frei sind, so dass man weit besser vergleichbare Daten erhält, wenn man die Schmelzpunkte der aus dem Fette dargestellten Fettsäuren vergleicht.

Dasselbe gilt vom Erstarrungspunkte, den man nach Dalican am besten in folgender Weise bestimmt:

Ein 10 bis 12 cm langes, 1,5 bis 2 cm weites Reagensglas wird zu zwei Dritttheilen mit dem Fette gefüllt und über der Spirituslampe erwärmt. Sind zwei Dritttheile des Inhaltes geschmolzen, so hört man zu erwärmen auf und rührt mit einem Glasstabe um, wobei sich meist Alles verflüssigt; sonst erwärmt man weiter. Nun setzt man das Rohr mit Hülfe eines Korkes in ein leeres Pulverglas ein und taucht ein in $\frac{1}{5}$ Grade getheiltes Thermometer so in das Fett ein, dass sich die Kugel in der Mitte der Masse befindet. Hat die Krystallisation am Rande begonnen, so liest man ab und rührt mit dem Thermometer nach rechts und nach links um. Dabei sinkt die Temperatur etwas, steigt aber bei der Prüfung von Fettsäuregemischen und vielen Fetten bald wieder auf den zuerst notirten Punkt, bei dem sie mindestens zwei Minuten constant bleibt, das ist der Erstarrungspunkt. Bei einigen Fetten steigt die Temperatur während des Erstarrens um einige Grade, ohne constant zu werden.

Bestimmung des Erstarrungspunktes s. auch bei der Untersuchung der Paraffinkerzen.

IV. Flüssige Fette.

(Oele und Thrane.)

Die vollständige Analyse eines Oeles beginnt mit dem Nachweise und der Bestimmung fremder Beimengungen. Als solche können Mineralöle, seltener Harz- und Theeröle, ferner Seifen und endlich geringe Mengen von der Raffination herrührender, freier Mineralsäuren vorhanden sein. Wichtig ist ferner die Bestimmung des Gehaltes an freien Fettsäuren, welche fast niemals fehlen.

Freie Mineralsäuren. 50 bis 100 g der Probe werden mit dem doppelten Volumen warmen Wassers, welchem man etwas Methylorange als Indicator zugesetzt hat, geschüttelt. Die Anwesenheit von Mineralsäuren verräth sich durch die Rothfärbung der wässrigen Schicht, welche sodann von der öligen getrennt und mit $\frac{1}{2}$ -Normallauge titirt wird. Die Natur

der Mineralsäure wird durch die qualitative Untersuchung der wässrigen Schicht ermittelt. Meist liegt Schwefelsäure vor¹⁾.

Schwefelsäure kann ferner in fehlerhaft raffinierten Oelen auch im gebundenen Zustande als Elaylschwefelsäure vorhanden sein. Zur Zerlegung derselben kocht man das Oel längere Zeit mit verdünnter Salzsäure (1 : 10), lässt erkalten, entfernt das Fett durch Ausschütteln mit Aether und fällt die klare wässrige Schicht mit Chlorbarium.

Bestimmung des Gehaltes an freien Fettsäuren. Oele, welche einigermaßen erhebliche Quantitäten freier Fettsäuren enthalten, corrodiren Metalle, lösen Kupferasche, emulsioniren sich mit kohlenurem Natron. Alle diese Reactionen sind zum qualitativen Nachweise freier Fettsäuren und zur Schätzung des Fettsäuregehaltes von Oelen benutzt worden, werden aber durch das folgende einfache Titrirverfahren²⁾ vollkommen entbehrlich gemacht.

50 ccm des Oeles (bei sehr säurehaltigem Oel oder technischer Oelsäure entsprechend weniger) werden in einer Stöpselflasche mit 100 ccm säurefreien Alkohols (vergl. S. 455) übergossen und nach Zusatz einer geringen Menge alkoholischer Phenolphthaleinlösung unter gutem Durchschütteln mit $\frac{1}{2}$ -Normallauge bis zur bleibenden Rothfärbung titirt. Oder man neutralisirt ein mit Phenolphthalein versetztes Gemisch von 25 ccm Alkohol und 50 ccm Aether genau mit Kalilauge, lässt 25 ccm Oel zufließen und titirt mit alkoholischer Kalilösung. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{2}$ -Normallauge giebt direct den Säuregrad nach Burstyn, wenn man 50 ccm des Oeles verwendet hat, indem nämlich die Burstyn'schen Säuregrade die Anzahl Cubikcentimeter Normalnatronlauge bezeichnen, welche von 100 ccm des Oeles neutralisirt werden.

Zweckmässiger dürfte es jedoch sein, den Säuregehalt eines Oeles durch die Säurezahl auszudrücken, welche sich aus dem Resultate der Titrirung leicht berechnen lässt und die Anzahl Milligramme Kalihydrat (KHO) angiebt, die zur Neutralisation der in 1 g Fett enthaltenen freien Fettsäuren benöthigt wird.

Will man die Gewichtsprocente an freien Fettsäuren erfahren, so wird das zur Titrirung bestimmte Oelquantum nicht abgemessen, sondern genau gewogen. Aus dem Resultate der Titrirung lässt sich der Procentgehalt des Oeles an freien Säuren berechnen, wenn man das mittlere Moleculargewicht a der freien Fettsäuren kennt. Sei n die zur Neutralisation

¹⁾ Archbutt, Rep. an. Ch. 4, 330.

²⁾ Burstyn, Dingl. 217, 315. — Hausamann, Dingl. 240, 62. — Merz, Z. an. Ch. 17, 390. — Gröger, Dingl. 244, 307. — Mayer, ibid. 247, 305. — Archbutt, Analyst 11, 170 u. A.

von 1 g Fett verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter $\frac{1}{2}$ -Normallauge, s die Zahl der darin enthaltenen Milligramme Kalihydrat, f der Fettsäuregehalt in Procenten, so ist:

$$f = \frac{a n}{20} \text{ und } f = \frac{1000}{561} a s.$$

Man macht nun die allerdings nicht ganz zutreffende Annahme, dass der Gehalt des Fettes an jeder einzelnen Säure dem Gehalte an dem dazu gehörigen Glyceride proportional sei, und dass somit das mittlere Moleculargewicht der freien Fettsäuren demjenigen der Gesamtfettsäuren gleich sei. Das mittlere Moleculargewicht der Fettsäuren wird nach S. 454 bestimmt. Ist die Abstammung des Oeles bekannt, so kann man das mittlere Moleculargewicht der Fettsäuren der Tabelle auf S. 469 entnehmen.

Die **Gewichtsbestimmung** der freien Fettsäuren kann auch in folgender Weise ausgeführt werden:

Man übergiesst einige Gramm der Probe mit heissem Alkohol, setzt Phenolphthaleïn hinzu und neutralisirt die freie Säure genau mit verdünnter Lauge, welche man aus einer Bürette zufließen lässt. Ist die Lauge titirt, so kann man gleichzeitig die Säurezahl ermitteln. Die Flüssigkeit wird erkalten gelassen, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Petroleumäther extrahirt. Die Petroleumätherschicht wäscht man nach Morawski und Demski¹⁾ wiederholt mit Wasser, ohne jedoch dieses mit der erst abgezogenen Flüssigkeit zu vereinigen. Der Petroleumäther wird erst in einen trockenen Kolben gegossen, an dessen Wänden sich noch Wassertropfen sammeln, und dann erst in einen gewogenen Kolben übergeleert. Die einmal behandelte Flüssigkeit wird in derselben Weise bis zur Erschöpfung mit Petroleumäther ausgezogen, dieser abdestillirt, der Rückstand getrocknet und als Neutralfett gewogen. Der Fettsäuregehalt ergibt sich aus der Differenz. Oder man bringt die Seifenlösung sammt den Waschwässern in den Scheidetrichter, fügt verdünnte Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu, schüttelt mit Petroleumäther wiederholt aus und verfährt mit den Auszügen wie oben angegeben.

Nachweis und Bestimmung eines Gehaltes an Seife. Fette Oele und Mineralöle kommen nicht selten mit Seife gemischt in den Handel, wodurch ihr spec. Gewicht und ihre Viscosität erhöht und ihnen die Fähigkeit ertheilt wird, grössere Mengen Wasser aufzunehmen. Bei etwas grösserem Seifengehalt bilden sie schmalzartige Massen, die selbst bei 120° noch nicht vollständig schmelzen. Nach dem Verbrennen hinterlassen sie reichlich Asche, deren qualitative Prüfung Aufschluss über die Natur der vorhandenen Base giebt.

¹⁾ Dingl. 258, 39.

Zur quantitativen Bestimmung des Seifengehaltes löst man einige Gramm des Oeles in Alkohol, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und schüttelt in der oben angegebenen Weise mit Petroleumäther aus. Der nach dem Verdunsten der Auszüge verbleibende Rückstand wird getrocknet und gewogen und stellt die Summe von Neutralfett und Fettsäuren dar.

Die ausgeschüttelte Seifenlösung kann in einem Schälchen eingedampft, bei 110° getrocknet und der Rückstand als Seife gewogen werden. Oder man verfährt in folgender Weise, wobei man zugleich Aufschluss über die Zusammensetzung der Seife erhält:

Die wässrige Lösung wird nach Zusatz einiger Tropfen Methylorange-lösung mit $\frac{1}{2}$ -Normalschwefelsäure im Ueberschuss versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Auszüge werden in einem gewogenen Kölbchen abdestillirt und der aus den ursprünglich in der Seife enthaltenen Fettsäuren bestehende Rückstand getrocknet und gewogen. Die mit Aether extrahirte Flüssigkeit wird zur Bestimmung des Alkalis mit $\frac{1}{2}$ -Normallauge zurückeritirt.

Der Seifengehalt ergibt sich nicht direct durch Addition des auf Procente umgerechneten Fettsäure- und des Alkaligehaltes, indem die bei der Seifenbildung austretende Wassermenge abgezogen werden muss. Ist die Seife eine Natronseife und a der Procentgehalt an Natron (Na_2O), f der Fettsäuregehalt, so ist der Seifengehalt $s = 0,71 a + f$, oder für Mischungen, die b Procente Kali (K_2O) enthalten: $s = 0,809 b + f$. (S. auch Untersuchung der Seifen.)

Der Wassergehalt seifenhaltiger Oele lässt sich schwer direct bestimmen und wird meist aus der Differenz gefunden, welche sich ergibt, wenn man die in angegebener Weise ermittelten Gehalte an Neutralfett und Seife von 100 abzieht. Man kann jedoch auch so verfahren, dass man die Probe sofort mit Wasser, überschüssiger $\frac{1}{2}$ -Normalschwefelsäure und Aether schüttelt. In den Aether geht dann das Gesamtfett, in der wässrigen Lösung wird das Alkali durch Zurückeritiren bestimmt.

Sei F der Procentgehalt an aus Fett und Fettsäuren bestehendem Gesamtfett, a (respective b) der Gehalt an Natron (Kali), so berechnet sich der Wassergehalt aus den Gleichungen:

$$W = 100 - (F + 0,71 a) \text{ und } W = 100 - (F + 0,809 b).$$

Sind in Wasser unlösliche Seifen (Thonerde-, Bleiseifen etc.) vorhanden, so schüttelt man die Probe mit Aether und einer ganz verdünnten Mineralsäure, deren Wahl von der Natur der Base abhängt. Für Thonerde wird man z. B. Salzsäure, für Bleioxyd-Salpetersäure wählen. Das Metall wird in der sauren Lösung nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt.

Unverseifbare, fettähnliche Substanzen. Fette Oele kommen häufig mit Mineralölen und Harzölen, seltener mit Theerölen vermischt in den

Handel. Mineralöle und Theeröle sind vollständig unverseifbar, dagegen enthalten Harzöle nicht ganz zu vernachlässigende Mengen verseifbarer Harzsäuren.

Die Gegenwart von Mineralöl und Harzöl verräth sich meist schon durch das veränderte specifische Gewicht, den Geruch und Geschmack. Verseift man mit alkoholischer Kalilauge, so schwimmen die unverseifbaren Oele oben auf oder scheiden sich doch beim Verdünnen mit Wasser aus.

Ein weniger sicheres Kennzeichen bietet die Fluorescenz, indem einerseits vegetabilische Oele bisweilen schwache Fluorescenz zeigen und die Fabrikanten andererseits durch einen geringen Zusatz von Nitronaphthalin die Fluorescenz benehmen. Nitronaphthalin lässt sich nach Schädler mit Alkohol ausziehen und bleibt nach dem Verdunsten desselben in langen durchsichtigen, gelblich gefärbten Nadeln zurück.

Die Verseifungszahl eines fetten Oeles wird durch Beimischung eines unverseifbaren Oeles herabgedrückt. Kennt man die Natur des fetten Oeles und somit seine Verseifungszahl a und hat die Untersuchung der Probe die Verseifungszahl a_1 ergeben, so ist der Gehalt an unverseifbarer Substanz:

$$U = 100 - \frac{100 a_1}{a}.$$

In den weit häufigeren Fällen, in welchen nicht bekannt ist, welches fette Oel in der Probe enthalten ist, verfährt man in folgender Weise¹⁾:

10 g des Oeles werden mit alkoholischer Kalilauge verseift (z. B. 4 g Kalihydrat in 10 ccm Wasser gelöst und mit 40 ccm Alkohol verdünnt), nach Zusatz von Phenolphthaleïn mit verdünnter Salzsäure genau neutralisirt, mit Weingeist auf 200 ccm verdünnt, mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und nach der S. 461 gegebenen Vorschrift mit Petroleumäther extrahirt. Die Auszüge werden abdestillirt, der Rückstand getrocknet und gewogen.

Will man die Natur des auf diese Weise isolirten Oeles kennen lernen, so stellt man durch Verseifen von 50—100 g der Probe, Ausschütteln etc. eine grössere Menge davon her und bestimmt vor Allem das specifische Gewicht. Dies kann mit einem ganz kleinen Pyknometer oder nach der Hager'schen Methode (vergl. S. 455) geschehen, welche darin besteht, dass man durch Tastversuche eine Mischung von Weingeist und Wasser oder Glycerin und Wasser bereitet, in welcher ein Tropfen des Oeles gerade schwimmt und sodann das specifische Gewicht der Flüssigkeit mit dem Aräometer bestimmt.

Die als Zusätze zu fetten Oelen benutzten Mineralöle haben 0,850 bis 0,920, Harzöle 0,960—1,100, Theeröle über 1,010 specifisches Gewicht.

¹⁾ Morawski und Demski, Dingl. 258, 39 und 260, 512.

Demnach deutet eine Erniedrigung des specifischen Gewichtes der fetten Oele auf die Gegenwart von Mineralöl, eine Erhöhung auf Harzöl oder Theeröl, so dass bei grösseren Zusätzen schon die specifische Gewichtsbestimmung des ursprünglichen Oeles werthvolle Anhaltspunkte liefert.

Von weiteren Reactionen zur Unterscheidung der unverseifbaren Oele seien angeführt:

Beim Vermischen von 10—12 Tropfen Harzöl mit 1 Tropfen wasserfreiem Zinnchlorid oder Zinnbromid erhält man eine prachtvolle Purpurfärbung. Zur Darstellung des Zinnbromids schüttelt man Brom, um es zu entwässern, in einem kleinen Scheidetrichter mit englischer Schwefelsäure und lässt es tropfenweise auf Zinnspähne fließen, welche in einer gut gekühlten Flasche liegen. Das Reagens kann auch in Schwefelkohlenstofflösung angewandt werden. (Chateau, Renard, Allen.)

Zur Erkennung von Harzöl in Mineralöl mischt man 1—2 ccm Oel mit 1 ccm Essigsäureanhydrid, schüttelt, lässt absitzen, pipettirt das Essigsäureanhydrid ab und vermischt mit etwas Schwefelsäure von 1,53 spec. Gewicht. Bei Gegenwart von Harzöl tritt eine rothviolette Färbung auf (Storch, Morawski).

Die Jodzahl der Harzöle liegt zwischen 43 und 48, die der Mineralöle selten höher als 14. (Valenta und Feigerle.)

Vermischt man 1 Theil des zu prüfenden Oeles mit dem gleichen Volumen Aceton, so löst sich Harzöl oder ein mit wenig Harzöl gemischtes Mineralöl vollständig, reines oder wenig Harzöl enthaltendes Mineralöl nur zum Theil auf. (Morawski und Demski.)

Harzöle zeigen im Mitscherlich'schen Polarisationsapparate bei 100 mm Rohrlänge eine Drehung von 30—40° (Valenta), von 50° (Demski und Morawski). Stark gefärbte Oele werden zuerst mit den kohligen Rückständen von der Blutlaugensalzfabrikation (vgl. Abschnitt „Blutlaugensalz“) behandelt, filtrirt und mit optisch inactiven Lösungsmitteln verdünnt. Mineralöle lenken den polarisirten Strahl nicht ab.

Theeröle unterscheiden sich von Mineralölen durch die lebhaftere Reaction, welche sie mit Salpetersäure von 1,45 specifisches Gewicht geben. Zum mindesten tritt starke Temperaturerhöhung ein, während Mineralöle sich kaum erwärmen. Sollten die aus einem Oele isolirten unverseifbaren Bestandtheile nicht flüssig, sondern fest sein, so werden sie nach S. 471 untersucht.

Identificirung der flüssigen Fette.

Die flüssigen Fette werden in vier Gruppen getheilt:

1. Nichttrocknende Oele. Sie enthalten viel Olein, trocknen an der Luft nicht ein, absorbiren wenig Sauerstoff und geben Elaïdin.
2. Trocknende Oele. Sie bestehen ihrer Hauptmasse nach aus

Glyceriden der Leinölsäure oder ähnlicher Säuren. Sie trocknen, in dünnen Schichten der Luft ausgesetzt, zu firnissartigen Massen ein und geben kein Elaïdin.

3. Thrane. Flüssige, von Seethieren stammende Fette, welche an der Luft nicht zu Firniss eintrocknen und kein Elaïdin geben.

4. Flüssige Wachse. Aus Seethieren stammende Oele, welche nur geringe Mengen von Glyceriden enthalten und der Hauptmasse nach aus Estern einatomiger Fettalkohole bestehen. Sie sind nur zum Theil verseifbar, trocknen nicht ein und geben kein Elaïdin.

In welche dieser 4 Gruppen ein Oel einzureihen ist, entscheidet man in folgender Weise:

Die flüssigen Wachse werden von allen anderen Oelen dadurch leicht unterschieden, dass sie nicht vollständig verseifbar sind. Der unverseifbare Theil, der an 40 Proc. beträgt, ist fest (Unterschiede von Gemischen aus fetten Oelen und Mineralölen) und besteht aus einatomigen Fettalkoholen (s. S. 472 ff.). Die Verseifungszahl ist in Folge dessen weit kleiner als die der gewöhnlichen Oele und Thrane. Das specifische Gewicht ist auffallend niedrig.

Die Thrane sind schon an ihrem Fischgeruch und -geschmack erkennbar. Sie geben beim Kochen mit Natronlauge rothe oder braunrothe Seifen, liefern intensive Färbungen bei der Behandlung mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure und werden durch einen Chlorstrom geschwärzt. Von den nichttrocknenden Oelen unterscheiden sie sich ferner durch ihre sehr hohe Jodzahl.

Zur Unterscheidung der trocknenden von den nichttrocknenden Oelen wird meist die Elaïdinprobe ausgeführt; denselben Zweck erreicht man durch Bestimmung der Jodzahl oder durch Beobachtung der Temperaturerhöhung beim Vermischen mit Schwefelsäure, wobei man zugleich Anhaltspunkte zur Beurtheilung des Grades der Trockenfähigkeit gewinnt.

Elaïdinprobe. 10 g Oel, 5 g Salpetersäure von 40—42° Bé. und 1 g Quecksilber werden in ein Reagenrohr gebracht und das Quecksilber durch 3 Minuten andauerndes starkes Schütteln gelöst; dann lässt man stehen und schüttelt nach 20 Minuten wieder eine Minute lang¹⁾. Je mehr Triolein ein Oel enthält, desto vollständiger und rascher wird es fest, indem das Olein in das isomere Elaïdin übergeht. Olivenöl, Arachisöl und Schmalzöl geben die härtesten Elaïdinmassen, sie sind nach 1—1½ Stunden vollkommen fest.

*Verfahren von Maumené*²⁾. Trocknende Oele erhitzen sich beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure stärker als nichttrocknende. Das Verfahren ist von Fehling, Archbutt u. A. geprüft und empfohlen worden.

¹⁾ Mittheil. des Pariser städt. Laboratoriums.

²⁾ Maumené, C. r. 92, 721.

50 g Oel werden in ein ca. 200 ccm fassendes Becherglas gebracht, welches man mit einem schlechten Wärmeleiter, z. B. Baumwolle oder Sägespähnen umgibt, die sich zweckmässig in einem zweiten grösseren Becherglase befinden. Man misst die Temperatur und lässt 10 ccm concentrirter Schwefelsäure aus einer Pipette unter Umrühren einfließen, rührt, bis die höchste Temperatur erreicht ist, und notirt den Thermometerstand. Die Schwefelsäure soll nicht unter 97 Proc. Schwefelsäurehydrat enthalten; man bestimmt ihren Gehalt durch Titriren. Zum Vergleiche wird die Temperaturerhöhung bestimmt, welche ein reines Oel von bekannter Abstammung giebt.

Dabei geben die wichtigsten Oele nach den Angaben verschiedener Analytiker folgende Temperaturerhöhungen:

Trocknende Oele und Thrane. Ueber 70° C.

Cottonöl raff. 74—77, Mohnöl 74 (Maumené), 86—88 (Allen), Hanföl 98, Walnussöl 101, Leinöl 104—124 (Bayers), 112—148 (Maumené), Dorschleberthran 102—116.

Nicht trocknende Oele. Unter 70° C.

Olivenöl 39—45, Mandelöl 53,5 (Maumené), 35 (Bayers), Rüböl 51 bis 60, Arachisöl 47—60, Sesamöl 65—68, Ricinusöl 46—47, nach Allen 65, Talgöl 41—44.

Jodadditionsvermögen. Aus der Tabelle auf S. 468 ist ersichtlich, dass die trocknenden Oele über 120 Proc., die nicht trocknenden unter 100 Proc. Jod aufnehmen. Die schwach trocknenden Oele absorbiren 100 bis 120 Proc. Jod.

Zur Unterscheidung der Glieder der einzelnen Gruppen von einander geben der Geschmack und der Geruch des erwärmten Oeles bei einiger Uebung werthvolle Fingerzeige. Zur weiteren Prüfung bestimmt man das specifische Gewicht, den Schmelz- und Erstarrungspunkt der Fettsäuren, die Löslichkeit in Alkohol und in Eisessig, die Jodzahl und in manchen Fällen die Verseifungszahl. Im Gegensatze zu diesen „quantitativen Reactionen“ geben die meisten Farbenreactionen auf Oele sehr unzuverlässige Resultate, indem die dabei beobachteten Erscheinungen mit der Abstammung, der Gewinnungsart, dem Alter und der Art der Raffination sehr wechseln.

Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fettsäuren¹⁾. Die Literaturangaben über die Schmelz- und Erstarrungspunkte der aus den flüssigen Fetten abgeschiedenen Fettsäuren differiren in Folge der Anwendung verschiedener Methoden nicht unerheblich von einander, doch stimmen alle Angaben darin überein, dass die Fettsäuren des Cottonöles sich durch einen

¹⁾ Bach, Chem. Z. 7, 356. — Bensemann, Rep. an. Ch. 4, 165. — v. Hübl, Dingl. 253, 281.

Specifisches Gewicht der flüssigen Fette bei 15° C.
(Wasser von 15° C. = 1).

Gruppe	Specifisches Gewicht der Gruppe	Charakter des Oeles	Name des Oeles	Specifisches Gewicht bei 15° C.			
				nach Allen	Pariser Laboratorium		
I.	0·875—0·884	Oele von Seethieren (flüssige Wachse)	Spermacetiöl Döglingthran	0·875—0·884 0·876—0·881	— —		
II.	0·912—0·920	A. Nicht-trocknende Pflanzenöle	Olivenöl	0·914—0·917	0·916		
			Mandelöl	0·914—0·920	0·917		
Pfirsichkernöl	0·919—0·923		—				
Aprikosenkernöl	0·919—0·920		—				
Erdnussöl	0·916—0·920		0·917				
Rüböl	0·914—0·916		0·9152—0·9164				
B. Oele von Landthieren			Klaueöle	0·914—0·916	0·9142—0·9187		
			Knochenöle	0·914—0·916	—		
			Specköl	0·915	—		
			Talgöl	0·916	0·9029		
III.	0·920—0·937	A. Trocknende und schwach trocknende Pflanzenöle	Cottonöl	0·922—0·930	0·9254—0·930		
			Sesamöl	0·921—0·924	0·9226		
			Sonnenblumenöl	0·924—0·926	—		
			Leindotteröl	0·925—0·926	0·9252		
			Mohnöl	0·924—0·927	0·925		
			Hanföl	0·925—0·931	—		
			Nussöl	0·925—0·927	0·926		
			Leinöl	0·930—0·937	0·9325		
			B. Oele von Seethieren (Thrane)			Waldfischthran	0·920—0·931
		Meerschweinethran				0·920—0·930	—
		Robbenthran				0·924—0·929	—
		Dorschleberthran				0·925—0·931	0·9254—0·928
		IV.	0·937—0·970	Pflanzenöle	Ricinusöl	0·950—0·970	—
Gekochtes Leinöl	0·939—0·950				—		
Oxydirte Oele	0·942—0·971				—		

Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fettsäuren.

	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
Leinöl	17·0	13·3
Hanföl	19·0	15·0
Nussöl	20·0	16·0
Mohnöl	20·5	16·5
Rüllöl	20·0	15·7
Kürbiskernöl	28·0	24·5
Sesamöl	26·0	22·3
Cottonöl	37·7	30·5
Arachisöl	27·7	23·8
Rüböl	20·1	12·2
Aprikosenkernöl	4·5	0·0
Mandelöl	14·0	5·0
Ricinusöl	13·0	3·0
Olivenöl	26·0	21·2

ungewöhnlich hohen Schmelzpunkt auszeichnen. Der Schmelzpunkt liegt nach Bach bei 38,0, der Erstarrungspunkt bei 35° C., nach Hübl bei 37,7 resp. 30,5, der Beginn des Schmelzens nach Bensemann bei 39 bis 40, das Ende bei 42—43° C. Dem Cottonöl am nächsten steht das Sesamöl, dann folgen die nicht trocknenden Oele.

Nach Bensemann:

	Anfang	Ende
	des Schmelzens	
Sesamöl	25—26	29—30
Cottonöl	39—40	42—43
Baumöl	23—24	26—27
Rüböl	18—19	21—22
Erdnussöl	31—32	34—35

Demnach lässt sich Cottonöl von anderen ähnlichen Oelen an dem beträchtlich höher liegenden Schmelzpunkt seiner Fettsäuren unterscheiden.

Löslichkeit der Oele. Ricinusöl und Olivenkernöl unterscheiden sich von allen anderen Oelen durch ihre Löslichkeit in kaltem Alkohol. Ricinusöl ist in Petroleum unlöslich, die anderen Oele sind löslich.

Valenta¹⁾ theilt die Oele nach ihrer Löslichkeit in Eisessig in 3 Gruppen.

1. Vollkommen löslich bei gewöhnlicher Temperatur: Olivenkernöl und Ricinusöl.

2. Vollkommen oder fast vollkommen löslich bei Temperaturen von 23° bis zum Siedepunkte des Eisessigs: Olivenöl, Sesamöl, Mandelöl, Cottonöl, Rüböl, Arachisöl, Aprikosenkernöl, Leberthran.

3. Unvollkommen bei der Siedetemperatur des Eisessigs: Rüböl, Rapsöl, Hederichöl (Cruciferenöle).

Jodzahlen der flüssigen Fette.

Namen des Fettes	Minimum	Maximum	Mittel
Leinöl, frisches	170	181	175
Leinöl des Handels	148	181	170
Lallemantiaöl	—	—	162
Hanföl	142	158	150
Nussöl	143	152	146
Mohnöl	134	142	138
Sonnenblumenöl	122	133	128
Rüllöl	—	—	131
Curcasöl	—	—	127
Kürbiskernöl	—	—	121
Maisöl	—	—	120

¹⁾ Ueber die Bestimmung der Jodzahl der trocknenden Oele s. Benedikt Z. chem. Ind. 1887, 214.

Namen des Fettes.	Minimum	Maximum	Mittel
Dorschleberthran	126	153	140
Sejthran	123	137	130
Robbenthran	127	128	127
Japanes. Leberthran	—	—	120
Baumwollsamensöl	102	111	108
Sesamöl	103	112	108
Hederichöl	—	—	105
Rüböl	99	105	101
Aprikosenkernöl	99	102	100
Delphinthran	—	—	99·5
Mandelöl	96	102	98
Erdnussöl	87·3	103	96
Senföl	—	—	96
Ricinusöl	83	85	84·5
Olivenöl	81	84·5	82·8
Olivenkernöl	—	—	81·8
Unguadiaöl	—	—	81·7
Meerschweinthran	—	—	76·8
Klauenöl	—	—	70·3
Knochenöl	66	70	68
Meerschweinthran (flüss. Theil) . .	30·9	49·6	40·2
Delphinthran (flüss. Theil)	—	—	32·8

Verseifungszahlen der Oele. Die Verseifungszahlen von Rüböl, Hederichöl, und Ricinusöl liegen unter 180, die der anderen Oele im Mittel bei 193, so dass diese Zahl zur Erkennung der genannten Oele dienen kann.

Säurezahlen, Acetylzahlen und mittlere Moleculargewichte der Fettsäuren aus fetten Oelen nach Benedikt und Ulzer¹⁾.

Fettsäuren aus	Nicht acetyliert		Acetyliert		
	Säurezahl	Moleculargewicht	Säurezahl	Verseifungszahl	Acetylnzahl
Arachisöl	198·8	282·2	193·3	196·7	3·4
Cottonöl	199·8	280·8	195·7	212·3	16·6
Crotonöl	201·0	279·1	195·7	204·2	8·5
Hanföl	199·4	281·3	196·8	204·3	7·5
Leinöl	201·3	278·7	196·6	205·1	8·5
Mandelöl	201·6	278·3	196·5	202·3	5·8
Mohnöl	200·6	279·7	194·1	207·2	13·1
Nussöl	204·8	273·9	198·0	205·6	7·6
Olivenöl	197·1	284·6	197·3	202·0	4·7
Pfirsichkernöl	202·5	277·0	196·0	202·4	6·4
Ricinusöl	177·4	316·2	142·8	296·2	153·4
Rüböl	182·5	307·4	178·5	184·8	6·3
Sesamöl	200·4	279·9	192·0	203·5	11·5

¹⁾ Dingl. 249, 271.

Die erste Columne dieser Tabelle enthält die Säurezahlen der nicht acetylierten Fettsäuren, aus welchen nach der Formel $M = 56 \cdot 100 : S$ die in der zweiten Columne stehenden mittleren Moleculargewichte berechnet sind. Die Säurezahlen des Rüböles und Ricinusöles sind auffallend niedrig. Es steht dies in voller Uebereinstimmung mit den von Valenta¹⁾ ermittelten Verseifungszahlen dieser Oele. Der Grund dieser Erscheinung liegt in dem hohen Moleculargewicht der darin enthaltenen Fettsäuren, der Brassicasäure und Ricinusölsäure.

Die dritte, vierte und fünfte Columne enthalten die Säurezahlen, Verseifungs- und Acetylzahlen der acetylierten Fettsäuren. Die Betrachtung der Acetylzahlen lehrt, dass nur das Ricinusöl mit der Zahl 153,4 einen grossen Gehalt an Oxyfettsäuren besitzt, dass aber auch andere Oele, insbesondere Cottonöl, Mohnöl und Sesamöl, nicht ganz zu vernachlässigende Mengen solcher Säuren enthalten.

Die Bestimmung der Acetylzahl giebt somit insbesondere bei der Untersuchung von Ricinusöl werthvolle Daten, indem sie ermöglicht, die Abwesenheit von Verfälschungen zu constatiren und die Quantität beigemischter Oele genau zu bestimmen, da schon ein Zusatz von nur fünf Procent eines anderen Oeles die Acetylzahl um 7,5 Einheiten erniedrigt.

Die Identificirung von Cottonöl kann durch Bestimmung der Acetylzahl leicht bewirkt werden.

Nachweis von Verfälschungen der Oele. Bei der Prüfung eines Oeles auf Verfälschungen hat man selbstverständlich nur auf Zusätze Rücksicht zu nehmen, welche niedriger im Preise stehen. Da die Preisverhältnisse wechselnde sind, muss man in zweifelhaften Fällen Informationen einziehen.

Der Nachweis der meisten Verfälschungen wird durch die Anwendung der zur Identificirung der Oele benutzten Methoden gelingen. Die genaueren Vorschriften zur Untersuchung eines jeden einzelnen Oeles müssen in Specialwerken nachgelesen werden, hier sei nur noch, des Beispiels halber, das sehr vielen Verfälschungen ausgesetzte Olivenöl eingehender besprochen.

Prüfung des Olivenöles auf Verfälschungen. Die gebräuchlichsten Verfälschungen des Olivenöles sind: Baumwollsamensöl (Cottonöl), Arachisöl (Erdnussöl), Sesamöl, Rüböl und Mohnöl.

Alle genannten Zusätze erhöhen die Jodzahl beträchtlich. Die Jodzahl des reinen Olivenöles wurde nie höher als zu 84,5 gefunden.

Ein Zusatz von Rüböl wird durch die Erniedrigung der Verseifungszahl erkannt.

Sesamöl, Cottonöl und Mohnöl erhöhen das specifische Gewicht. Zur Erkennung von Sesamöl in Olivenöl schreibt Baudouin folgende

¹⁾ Monatshefte f. Ch. VIII, 40.

sehr zuverlässige Probe vor. Man übergießt ein kleines Stückchen ($\frac{1}{2}$ —1 dg) Zucker mit Salzsäure von 1,18 spec. Gewicht und schüttelt mit dem doppelten Volumen Oel. Die kleinsten Mengen Sesamöl geben nach kurzer Zeit eine rothe Färbung, nach dem Absitzen ist die wässrige Schicht roth gefärbt. Manche Sorten unverfälschten Olivenöles geben nach längerem Stehen ebenfalls eine röthliche Färbung, die aber mit der durch Sesamöl hervorgerufenen nicht zu verwechseln ist. In allen Fällen thut man gut, den Vergleich mit reinem Olivenöl zu machen, dem man 5 Proc. Sesamöl zugesetzt hat.

Cottonöl giebt sich durch den erhöhten Schmelzpunkt der Fettsäuren und durch die kaffeebraune Färbung zu erkennen, welche beim Schütteln der Probe mit dem gleichen Volumen Salpetersäure von 1,40 specifischem Gewicht eintritt.

Erdnussöl. Die aus der Probe abgeschiedenen Fettsäuren werden in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich bei Gegenwart von Erdnussöl die Arachinsäure in Krystallen von charakteristischem Perlmutterglanz aus.

V. Feste Fette und Wachsarten.

Feste Fette und Wachsarten enthalten meist geringe Mengen fester, aus dem Rohmaterial stammender Substanzen, wie Hautfragmente, Pflanzentheile, Schmutz, zuweilen sind sie auch mit anderen festen Körpern, wie Kreide, Thon, Stärke versetzt. Man fasst alle diese Beimengungen unter dem Namen „Nichtfette“ zusammen und bestimmt sie, indem man 10—20 g Fett in einem Kölbchen mit Chloroform (oder Aether, Schwefelkohlenstoff) extrahirt, sodann durch ein getrocknetes, gewogenes Filter gießt und den Rückstand so lange auswäscht, bis ein Tropfen des Filtrates keinen Fettfleck mehr hinterlässt. Dann trocknet man das Filter bei 100° und wägt. Bei Fetten, welchen keine absichtlichen Zusätze gemacht sind, beträgt der Gehalt an Nichtfetten selten über 2 Proc., meist weniger.

Der Rückstand wird nach den gewöhnlichen Methoden qualitativ weiter untersucht; hinterbleibt beim Einäschern eines Theiles desselben reichlich Asche, so sind anorganische Beimengungen vorhanden. Bleibt ein reichlicher organischer Rückstand, so prüft man denselben durch Befeuchten mit Jodtinctur auf Stärke (Blaufärbung).

Die Bestimmung des Gehaltes an Wasser, freier Fettsäure, Seife und unverseifbarer Substanz wird wie bei den flüssigen Fetten ausgeführt.

Zur Bestimmung des Säuregehaltes durch Titration verwendet man 5—10 g Fett.

Der Gehalt an unverseifbarer Substanz bildet einen wichtigen Unterschied zwischen den Fetten und den Wachsarten. Während die

Fette als Triglyceride vollständig verseifbar sind, scheiden die aus Fettsäureestern der höheren Fettalkohole (Cetylalkohol, Cerylalkohol, Myricylalkohol) bestehenden Wachsorten diese Alkohole aus, wenn man die durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Lösung mit Wasser verdünnt.

Die aus festen Fetten oder Wachsorten gewonnene unverseifbare Substanz kann somit aus Kohlewasserstoffen (vornehmlich Paraffin) oder aus Fettalkoholen bestehen; auch ist auf das Vorkommen von Cholesterin Rücksicht zu nehmen, dessen Menge meist gering ist und nur beim Wollschweissfett bedeutender wird.

Um die Natur des unverseifbaren Antheils zu erkennen, kocht man denselben 1—2 Stunden mit dem gleichen Gewichte Essigsäureanhydrid im Rückflusskühler. Es können dabei drei Fälle eintreten:

1. Es erfolgt vollständige Lösung, die sich auch beim Erkalten nicht trübt: Fettalkohole.

2. Die Substanz löst sich beim Kochen vollständig auf, die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei: Cholesterin.

3. Die Substanz mischt sich nicht mit dem Essigsäureanhydrid, sondern schwimmt in der Hitze als ölige Schicht auf demselben und kann nach dem Erkalten abgehoben werden: Paraffin oder Ceresin.

Man kann den Kolbeninhalt sodann in Wasser eingiessen, die Ausscheidung durch wiederholtes Auskochen mit Wasser vollständig von Essigsäure befreien und die Verseifungszahl des eventuell noch durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten Productes bestimmen.

Wie die folgende Uebersicht zeigt, liegen die Verseifungszahlen der in Betracht kommenden Essigsäureester genügend weit auseinander, um einen Schluss auf die Natur der unverseifbaren Substanz ziehen zu können:

Paraffin und Ceresin	0,
Cetylalkohol	197,5
Cerylalkohol	128,1
Myricylalkohol	112,2
Cholesterin	135,5.

Cholesterin lässt sich ferner an einigen charakteristischen Farbenreactionen erkennen. Löst man z. B. eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz in Chloroform und lässt diese Flüssigkeit auf concentrirte Schwefelsäure fließen, so bildet sich an der Berührungsstelle eine rothe Zone, beim Schütteln wird die ganze Flüssigkeit roth.

Bestimmung des Harzgehaltes.

a) Qualitativ: Fichtenharz oder Colophonium findet sich nicht selten mit festen Fetten vermischt. Es ist nahezu vollständig verseifbar und bleibt in Folge dessen nach Abscheidung der Fettsäuren mit diesen ge-

mischt. Durch einen Harzzusatz werden die spec. Gewichte, die Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fette bedeutend erhöht, indem Colophonium im Mittel 1,100 spec. Gewicht hat und sein Schmelzpunkt über 100° liegt.

Fettsäurefreie Gemische von Fett und Harz geben nur das letztere an 70procentigen Weingeist beim Erwärmen zum grossen Theile ab. Verdünnt man mit Wasser, setzt einige Tropfen Salzsäure hinzu und vereinigt den Niederschlag durch Erwärmen, so kann man denselben an seinem Ansehen, Geruch und Consistenz leicht als Harz erkennen.

Nach Morawski¹⁾ ist Storch's Reaction (S. 464) auch zum Nachweis von Harz geeignet. Die Fettsäuren werden in einer geringen Menge Essigsäureanhydrid gelöst, abgekühlt und mit Schwefelsäure von 1,53 spec. Gewicht vorsichtig versetzt. Es entstehen intensive roth- bis blau-violette, bald verschwindende Färbungen.

Quantitativ. Gladding²⁾ hat eine sehr brauchbare Methode zur Bestimmung des Harzes in diesen Mischungen mit Fettsäuren angegeben, welche in der von Hübl und Stadler³⁾ vorgeschlagenen zweckmässigen Modification in folgender Weise ausgeführt wird:

0,5—1 g des Harzfettsäuregemisches werden mit ca. 20 ccm Alkohol in einer verschlossenen Flasche bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und unter Zusatz von Phenolphthaleïn mit Lauge genau neutralisirt. Dann bringt man die Flüssigkeit in ein Becherglas, spült mit Wasser nach, verdünnt auf ca. 200 ccm und setzt nun soviel Silberlösung hinzu, bis alles ausgefällt ist. Der Niederschlag wird, vor Sonnenlicht geschützt, abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und sodann im Soxhlet'schen Apparate mit Aether extrahirt. Hat man richtig gearbeitet, so läuft der Aether gelb, höchstens hellbraun ab, ist er dunkelbraun, so ist die Probe zu wiederholen. Der ätherische Auszug wird, wenn nöthig, filtrirt und mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, von welcher man ihn sodann mittelst Scheidetrichters trennt. Man filtrirt von etwa suspendirtem Chlorsilber ab, wäscht den Scheidetrichter und das Filter mit Aether nach, bringt vorsichtig zur Trockne und wägt das bei 100° getrocknete Harz.

Die Resultate sind für die Zwecke der technischen Analyse genügend genau, doch wird der Harzgehalt etwas zu hoch gefunden, indem geringe Mengen ölsauren Silbers vom Aether gelöst werden. Gladding hat darauf Rücksicht genommen, indem er eine diesbezügliche Correctur anbringt, doch hat seine Methode andere grosse Mängel. Will man auf die Löslichkeit des ölsauren Silbers Rücksicht nehmen, so kann man auch die Vor-

1) Mitth. des technol. Gewerbe-Museums 1888.

2) Z. anal. Ch. 21, 585.

3) Benedikt, Analyse der Fette p. 125.

schrift von Grittner und Szilasi¹⁾ benutzen, welche der Hübl-Stadler'schen gegenüber nur den Nachtheil hat, dass die Extraction mit Aether nicht in sehr bequemer, jeden Verlust ausschliessender Weise im Soxhlet'schen Apparate, sondern im Kolben vorgenommen wird.

Grittner und Szilasi¹⁾ lösen die harzhaltigen Fettsäuren in 80procentigem Alkohol, neutralisiren mit Ammoniak und versetzen mit einer 10procentigen, alkoholischen Lösung von salpetersaurem Kalk, wodurch Palmitinsäure, Stearinsäure und ein Theil der Oelsäure gefällt werden. Das Filtrat wird mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, wobei sich der Rest der Oelsäure und das Harz als Silbersalze ausscheiden, welche dann im Kolben mit Aether extrahirt werden. Die filtrirte Aetherlösung wird wie oben weiter behandelt, also mit verdünnter Salzsäure geschüttelt u. s. w. Von dem Gewichte des Harzes zieht man für je 10 ccm zur Extraction verwendeten Aethers 0,0016 g, entsprechend der in Lösung gegangenen Oelsäure ab.

Eigenschaften der festen Fette und Wachsarten.

Zur Unterscheidung der einzelnen Fette und Wachsarten, zu ihrer Identificirung und zur Untersuchung von Gemischen bieten schon die äusseren Eigenschaften, wie Farbe, Consistenz, Grad der Durchsichtigkeit, Geruch und Geschmack häufig sehr werthvolle Anhaltspunkte. In vielen Fällen erhält man Aufschluss durch die Bestimmung des spec. Gewichtes, des Schmelz- und Erstarrungspunktes des Fettes oder besser der daraus abgeschiedenen Fettsäuren, ferner durch die quantitativen chemischen Reactionen. Desshalb sollen die wichtigeren diesbezüglichen Zahlen hier Platz finden.

Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fettsäuren nach v. Hübl³⁾.

Fettsäuren aus	Schmelzpunkt	Erstarrpunkt
Oleomargarin	42·0° C.	39·8° C.
Palmöl	47·8	42·7
Lorbeeröl	27·0	22·0
Talg	45·0	43·0
Wollschweissfett	41·8	40·0
Cacaobutter	52·0	51·0
Muscatbutter	42·5	40·0
Butterfett	38·0	35·8
Cocosnussöl	24·6	20·8

¹⁾ Chem. Z. 10, 325.

²⁾ Chem. Z. 10, 325.

³⁾ Für die talgähnlichen Fette s. auch den Abschnitt über Stearinkerzen.

Tabelle über die spec. Gewichte der festen Fette.

Namen des Fettes	Spec. Gew. bei 15° C.		Spec. Gew. bei 98—99° C. Was- ser von 15.5° C. = 1000.
	Nach Hager ¹⁾	Nach Dietrich ²⁾	Nach Allen
Butterfett	0.938—0.940	—	867.7
Oleomargarin	0.924—0.930	—	859.2
Schweinefett	0.931—0.932	—	860.8
Rindstalg	0.925—0.929	0.952—0.953	862.6
Hammeltalg	0.937—0.940	0.961	—
Japanwachs	0.977—0.978	0.975	875.5
Cacaoöl	0.950—0.952	0.980—0.981	857.7
Palmöl	—	—	858.6
Palmkernöl	—	—	873.1
Bienenwachs, gelbes . .	0.959—0.962	0.963—0.964	822.1
„ weisses	0.919—0.925	0.973	—
Carnaubawachs	—	—	842.2
Walrath	—	0.960	808.6
Ceresin, weiss	0.905—0.908	0.918	—
„ halbweiss	0.923—0.924	0.920	—
„ gelb	0.925—0.928	0.922	—
Colophonium	1.100	1.104—1.108	—
Stearin	0.964	—	830.5
Oleïn	—	—	848.4

Schmelz- und Erstarrungspunkte der festen Fette nach Allen.

	Schmelz-P.	Erstarr.-P.
	in ° C.	in ° C.
Palmöl	25—36	20—36
Cacaobutter	30—34	20.5
Muscatbutter	45	41—42
Sheabutter	28	23—35
Mahwabutter	45	—
Stillingialtg	—	30—32
Baumwollenstearin	32	—
Cocosöl	20—28	16—18
Palmkernöl	30	24—26
Japanwachs	50—53	42—52
Myricawachs	40—44	39—43
Rindertalg	36—49	33—48
Schweinefett	28—45	27—44
Butterfett	29—35	20—30
Oleomargarin	34—40	18—38
Presstalg	54—58	—
Walrath	43—49	43—48
Bienenwachs	62—64	60—62
Chinesisches Wachs	81—83	80—81
Carnaubawachs	83—85	81—82

1) Wagner's Jahr.-Ber. 1879, 1160.

2) Ibid. 1882, 1028.

Verhalten der festen Fette bei den quantitativen chemischen Reactionen.

Die Hehner'schen Zahlen liegen bei den meisten festen Fetten bei 95—96, die Reichert'schen unter 0,5, die Verseifungszahl bei ca. 196. Abweichungen, welche für die Erkennung und Beurtheilung einzelner Fette dienen können, kommen vor:

1. Bei der Hehner'schen Zahl: Butterfett (im Mittel 87,5), Wacharten (über 100).

2. Bei der Reichert'schen Zahl: Butter (14), Cocosfett (3,7).

3. Bei der Verseifungszahl: Butterfett (Mittel 227), Cocosöl (Mittel 255), Palmkernöl (257,6), sämtliche Wacharten, z. B. Bienenwachs (97—107), Carnaubawachs (79), Walrath (108,1).

Jodzahlen der festen Fette.

Namen des Fettes	Jodzahl		
	Minimum	Maximum	Mittel
Baumwollenstearin	—	—	89·6
Gänsefett	—	—	71·5
Schweinefett	56	63	59
Macassaröl	—	—	53
Knochenfett des Handels	46·3	55·5	52
Palmöl	50·3	53·9	51
Oleomargarin	47·5	55·3	50
Savarrifett	—	—	49·5
Lorbeeröl	—	—	49
Rindertalg	40	44	42
Hammeltalg	32·7	46·2	42
Wollschweissfett	—	—	36
Cacaobutter	34	37·7	36
Muscatbutter	—	—	31
Butterfett	19·5	38·6	30
Palmkernöl	10·3	17·5	14
Ucuhubafett	—	—	9·5
Cocosnussöl	7·9	9·4	9
Japanwachs	—	—	4·2

Beispiel. In welcher Weise die quantitativen Reactionen zur Analyse von Oelgemischen verwendet werden können, mag an folgendem Beispiel gezeigt werden.

Unter der Bezeichnung Tournanteöl kam eine Imitation des echten Tournanteöles in den Handel, welches aus reinem Olivenöl mit durchschnittlich 26 Proc. freier Fettsäure besteht.

Die Probe hatte 0,933 spec. Gewicht bei 17,5°

Säurezahl	54,9	Verseifungszahl	186,4
Jodzahl	91,0	Acetylzahl	54,9
Acetylsäurezahl		172,0.	

Bei der qualitativen Prüfung ergab sich die Anwesenheit von Cottonöl (Bräunung beim Schütteln mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht) und die Abwesenheit von Rüböl, Sesamöl, Erdnussöl. Die Probe war vollständig verseifbar, enthielt somit kein Mineralöl.

Die hohe Acetylzahl und das bedeutend erhöhte spec. Gewicht deuten auf die Gegenwart von Ricinusöl.

Fettsäuren aus reinem Ricinusöl haben die Acetylzahl 153,4, die beobachtete Acetylzahl ist 54,9, folglich enthält das Fett unter Vernachlässigung der kleinen Acetylzahlen der Beimengungen 5490 : 153,4, d. i. ungefähr 35 Proc. Ricinusöl.

Die Gegenwart von Ricinusöl wird ferner durch die herabgedrückte Verseifungszahl bestätigt.

Die hohe Säurezahl kann nur von zugemischter, technischer Oelsäure herrühren. Dieselbe hat durchschnittlich die Säurezahl 200, folglich sind $5490 : 200 = 27,5$ Proc. freie Oelsäure vorhanden.

Die Jodzahlen des Ricinusöles (84,5), der technischen Oelsäure (84) und des eventuell auch noch vorhandenen Olivenöles (82,5) liegen so nahe aneinander, dass sie im Durchschnitt zu 84 angenommen werden können. Die Jodzahl des Cottonöles ist durchschnittlich 108. Aus der Jodzahl des Gemisches ergibt sich demnach der Cottonölgehalt (x) nach der Gleichung:

$$\frac{108}{100}x + (100 - x)\frac{84}{100} = 91$$

somit $x = 29$ Proc. Cottonöl.

Addirt man die gefundenen Procentgehalte an Oelsäure, Cottonöl und Ricinusöl zusammen, so fehlen noch 8,5 Proc. auf 100. Da nun das Oel den Geruch des echten Tournanteöles zeigt, so besteht dieser Rest wahrscheinlich aus dem Neutralfett von Tournanteöl, da dessen freie Fettsäure schon in der Oelsäure mitgerechnet ist. Auf 8,5 Proc. neutrales Olivenöl kommen aber im echten Tournanteöl, welches 26 Proc. freie Fettsäuren enthält, 2,1 Proc. freie Fettsäuren, welche dem Tournanteöl zuzurechnen, von dem gefundenen Oelsäuregehalt abzuziehen sind.

Die Analyse ergab demnach:

Ricinusöl	36	Proc.
Cottonöl	29	-
Tournanteöl	10,6	-
Technische Oelsäure	24,4	-
	<u>100,0</u>	

Oder abgerundet:

Ricinusöl	35	Proc.
Cottonöl	30	-
Tournanteöl	10	-
Oelsäure	25	-

Türkischrothöl.

Von

Prof. Dr. R. Benedikt.

Die Türkischrothöle des Handels sind mehr oder weniger dickflüssig, sie sind durchsichtig, in dünneren Schichten gelb, in dickeren braun gefärbt.

Vorprüfung. Die Probe soll mit Wasser eine vollständige Emulsion liefern, die erst nach längerem Stehen Oeltropfen ausscheiden darf. Gute Oele lösen sich in Ammoniak klar auf und geben bei nachherigem Zusatz von Wasser keine Trübung. Die Vorprüfung wird durch das Probefärben ergänzt, welches aber nur in sehr geübten Händen verlässliche Resultate giebt.

Gesamtmfett. Circa 4 g der Probe werden in einer dünnwandigen, halbkugelförmigen Glasschale von ca. 125 ccm Inhalt, welche man vorher sammt einem kleinen Glasstabe gewogen hat, mit allmählich zugesetzten 20 ccm Wasser angerührt. Ist die Flüssigkeit trübe, so lässt man nach Zusatz eines Tropfens Phenolphthaleinlösung Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction zufließen, worauf sich alles löst. Unterlässt man diesen Zusatz von Ammoniak, so erhält man häufig zu hohe Resultate. Nun vermischt man mit 15 ccm mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure, fügt 6—8 g Stearinsäure hinzu und erhitzt so lange zum schwachen Sieden, bis sich das Fett klar abgeschieden hat, lässt erkalten, hebt den erstarrten Kuchen mit dem Glasstabe ab und stellt ihn auf Fliesspapier.

Die Lauge wird auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis sich die in der Schale verbliebenen Fettpartikelchen zu 1—2 Tropfen gesammelt haben. Man nimmt die Schale vom Wasserbade weg und kann nun die Fetttropfen durch Neigen der Schale leicht an die Glaswand bringen, wo sie sofort erstarren und anhaften. Man giesst die Lauge ab, spült mit Wasser aus, bringt den Kuchen in die Schale zurück und erhitzt ihn so lange über einer ganz kleinen Flamme, welche den Boden der Schale nicht berührt, bis beim Umrühren mit dem Glasstabe, welches

man keinen Augenblick unterbricht, kein knatterndes Geräusch mehr auftritt und eben weisse Dämpfe zu entweichen beginnen. Man lässt erkalten, wägt und bringt das Gewicht von Schale, Glasstab und Stearinsäure in Abzug.

Neutralfett. Circa 30 g der Probe werden in 50 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm Ammoniak und 30 ccm Glycerin versetzt und 2 Mal mit je 100 ccm Aether ausgeschüttelt. Man befreit den Aether durch Schütteln mit Wasser von ganz geringen Mengen in ihn übergegangener Seifen, destillirt ihn ab, bringt den Rückstand in ein gewogenes Becherglas, trocknet zuerst im Wasserbade, dann im Luftbade und wägt.

Lösliche Fettsäuren (Fettschwefelsäuren). Der Werth eines Türkischrothöles hängt ausser vom Gesamtfettgehalt wesentlich vom Gehalt an Ricinolschwefelsäure, dem sauren Schwefelsäureester der Ricinusölsäure, $C_{18}H_{33}O_2 \cdot OSO_3H$ ab. Zur Bestimmung dieser und ähnlicher in Wasser löslichen Fettschwefelsäuren verfährt man wie folgt:

5—10 g der Probe werden in einem Druckfläschchen in 25 ccm Wasser gelöst, mit 25 ccm rauchender Salzsäure versetzt und im Oelbade eine Stunde auf 130—150° erhitzt. Dann verdünnt man mit Wasser, entleert in ein Becherglas und filtrirt die Fettschicht ab. Dies gelingt am leichtesten, wenn man vorher eine nicht gewogene Menge Stearinsäure hinzugesetzt, aufgekocht und wieder erkalten gelassen hat. Im Filtrat wird die Schwefelsäure durch Fälln mit Chlorbarium bestimmt, davon die in Form von Sulfat vorhandene (s. unten) Schwefelsäure abgezogen und der Rest durch Multiplication mit dem Factor 4,725 auf Fettschwefelsäure umgerechnet.

Schwefelsäure. Zur Bestimmung der in Form von schwefelsaurem Ammon oder Natron vorhandenen Schwefelsäure wird das in Aether gelöste Oel einige Male mit wenigen ccm gesättigter, schwefelsäurefreier Kochsalzlösung ausgeschüttelt, die Auszüge vereinigt, verdünnt, filtrirt und mit Chlorbarium gefällt. Auch kann man den Gesamtschwefelgehalt des Oeles durch Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter nach Liebig bestimmen und dann den Gehalt an Fettschwefelsäuren oder an Sulfaten aus der Differenz finden.

Ammoniak und Natron. 7—10 g Oel werden in etwas Aether gelöst und vier Mal mit je 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:6) ausgeschüttelt. Die vereinigten sauren Auszüge werden zur Bestimmung des Natrons auf dem Wasserbade eingedampft, durch stärkeres Erhitzen (auf dem Sandbade) von überschüssiger Schwefelsäure befreit und der Rückstand endlich durch Glühen unter Zusatz von kohlensaurem Natron in schwefelsaures Natron übergeführt und gewogen.

Zur Bestimmung des Ammoniaks extrahirt man das Oel in gleicher Weise mit verdünnter Schwefelsäure, destillirt mit überschüssigem Aetz-

kali und fängt das Ammoniak in einer abgemessenen Menge titrirter Salzsäure auf, deren Ueberschuss man nach Beendigung der Operation zurücktitriert.

Abstammung des Oeles. Zur Entscheidung der Frage, ob das Product aus reinem Ricinusöl erzeugt ist oder nicht, stellt man sich nach der oben gegebenen Vorschrift, jedoch unter Hinweglassung der Stearinsäure, einige Gramme des Gesamtfettes dar und bestimmt dessen Jodzahl und Acetylzahl. Wird die Acetylzahl bei 140 oder höher, die Jodzahl nicht viel niedriger als 70 gefunden, so liegt reines Ricinus-Türkischrothöl vor; ist eine der beiden Zahlen oder beide viel kleiner, so ist das Türkischroth aus einer Mischung von Ricinusöl mit anderen Oelen oder auch aus Olivenöl, Cottonöl, Oelsäure u. dgl. allein erstellt.

Seife.

Von

Prof. Dr. Rudolf Benedikt.

Der wesentliche Bestandtheil der Seifen ist neutrales fettsaures Kali oder Natron im hydratisirten Zustande. Die Kaliseifen sind weich (Schmierseifen), die Natronseifen hart.

Die Natronseifen sind entweder Kernseifen, geschliffene oder gefüllte Seifen. Die Kernseife wird durch Kochen des Fettes mit Natron- oder Kalilauge und Aussalzen mit Kochsalz (welches sich dabei mit den Kaliseifen zum grössten Theil in Natronseifen und Chlorkalium umsetzt) dargestellt, und die in krümeligen Massen ausgeschiedene Seife durch passende Operationen vereinigt und gereinigt. Sie ist die reinste Seife und besitzt den geringsten Wassergehalt. Die geschliffene Seife wird durch Kochen der Kernseife mit Wasser oder schwacher Natronlauge bereitet, wobei die Seife Wasser aufnimmt. Die gefüllte Seife wird meist aus Cocosnussöl mit oder ohne Zusatz von anderen Fetten hergestellt. Bei ihrer Bereitung unterbleibt das Aussalzen, daher bleibt die ganze Glycerinmenge, ferner die Salze, welche dem Aetznatron beigemischt sind, die sonstigen Verunreinigungen und die ganze in der Natronlauge enthaltene Wassermenge in der Seife.

Auch die Kaliseifen dürfen nicht ausgesalzen werden, da sie sich dabei in Natronseifen umsetzen würden. Sie enthalten daher neben fettsaurem Kali noch Glycerin, überschüssiges Kalihydrat oder Fett, Salze oder Verunreinigungen.

Die Eigenschaften der Seifen variiren, je nachdem die eine oder die andere Fettsäure, Kali oder Natron vorwiegt, und die Praxis muss entscheiden, welche Seife für einen speciellen Zweck die besten Resultate giebt. Für viele Verwendungen in der Industrie werden mit fremden Beimengungen versetzte Seifen den reinen Seifen vorgezogen, so setzt man Wasserglas, Soda, Borax oder Thonerdenatron zur Erhöhung der Alkalität zu. Sehr verbreitet sind ferner die Harzseifen, welche durch

gleichzeitiges Verseifen von Fett und Fichtenharz oder Colophonium hergestellt werden.

Ausser diesen wirksamen Bestandtheilen enthalten die Seifen häufig noch andere Substanzen, die entweder nur zur Gewichtsvermehrung dienen, somit als Verfälschungen zu betrachten sind (Kreide, Schwerspath, Thon, Stärke etc.), oder dazu bestimmt sind, dem Product ein gefälliges Aussehen zu geben oder dasselbe zu parfümiren. Hierher sind Farbstoffe unorganischer und organischer Natur, ätherische Oele, Nitrobenzol und jene Zusätze zu rechnen, welche die Seife transparent machen, wie Zucker und Glycerin.

Will man ein Urtheil über den Werth einer Seife gewinnen, so bestimmt man vor Allem ihren Gehalt an Wasser, Alkali und Fettsäuren. Die Untersuchung gestaltet sich sehr einfach, wenn der Seife keine fremden Substanzen absichtlich zugesetzt sind. Dann kann das nach der unten angegebenen Vorschrift bestimmte „Gesammtfett“ direct als „Fettsäuren“ in Rechnung gezogen werden, auch wird man sich dann mit der Ermittlung des Gesamt-Alkaligehaltes zufrieden geben.

I. Wasserbestimmung.

Für diese und alle folgenden Bestimmungen entnimmt man die Probe nicht der Oberfläche des Stückes, sondern schneidet sie in Form einer Scheibe oder eines Cylinders (z. B. mit Hülfe eines Korkbohrers) aus der Mitte heraus.

Bei der Bestimmung des Wassergehaltes ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Seifen schmelzen, wenn man sie direct in einen auf 100° geheizten Raum bringt, und sich sodann mit einem dünnen Häutchen überziehen, welches kein Wasser mehr hindurchlässt. Man erhält gute Resultate nach einer der drei folgenden Methoden.

1. Man trocknet 8—10 g der feinstgeschabten Seife, um das Zusammenschmelzen zu verhüten, erst bei 60—70°, dann bei 100—105° bis zum constanten Gewicht. Die Operation kann zweckmässig auf einem grossen Uhrglase vorgenommen werden, welches man zur Wägung mit einem zweiten, luftdicht aufgeschliffenen bedeckt (Löwe¹).

2. Man wägt ein Becherglas von ca. 100 ccm Inhalt, dessen Boden bis zu einer Höhe von ca. 1,3 cm mit ausgeglühtem Quarzsand bedeckt ist, sammt einem Glasstabe, wägt sodann ca. 5 g Seife ein, giesst 25 ccm Alkohol hinzu und erwärmt unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade und zuletzt im Trockenkasten bei 110° bis zur Gewichtsconstanz (Gadding²).

¹) Wagner's Jahr.-Ber. 1879, 512.

²) Chem. Z. 7, 568.

3. Am raschesten und für technische Zwecke hinreichend genau kommt man in folgender Weise zum Ziele: 5—10 g der fein zertheilten Probe werden in einen weiten Porzellantiegel gebracht und dieser in einem Sandbade mit einer kleinen Flamme erhitzt, wobei man beständig umrührt und die grösseren Klumpen mit einem Glasstabe zertheilt, dessen Ende mit der Feile gekerbt und rauh gemacht ist. Die Operation dauert meist 20—30 Minuten, sie ist zu Ende, wenn sich nach Entfernung der Flamme eine über den Tiegel gehaltene Glasplatte nicht mehr beschlägt. Ein Anbrennen der Seife, welches sich sogleich durch den dabei auftretenden charakteristischen Geruch zu erkennen geben würde, ist sorgfältig zu vermeiden.

Der Wassergehalt von Seifen, die freies Aetznatron, Alkohol, grössere Mengen Glycerin etc. enthalten, kann nicht durch die Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Erhitzen ermittelt werden, er ergibt sich nach Bestimmung aller anderen Bestandtheile aus der Differenz.

II. Bestimmung des Alkaligehaltes.

1. **Gesamtalkaligehalt.** Unter dem Gesamtalkaligehalt einer Seife versteht man jene in Gewichtsprocenten ausgedrückte Alkalimenge, welche in Form alkalisch-reagirender, durch verdünnte Salzsäure leicht zersetzbarer Salze oder im freien Zustande vorhanden ist. In normalen Seifen ist das ganze Alkali an Fettsäuren gebunden, doch kommen zahlreiche Producte in den Handel, welche Soda, Borax, Wasserglas oder geringe Mengen freies Alkali enthalten. Durch solche Zusätze kann eine in vielen Fällen erwünschte Verschärfung oder Modificirung der Wirkung der Seife erzielt werden.

Zur Bestimmung des Gesamtalkaligehaltes löst man 10—30 g der zerschnittenen Seife in heissem Wasser und fügt einige Tropfen Methylorangelösung und eine gemessene Menge Normalschwefelsäure hinzu, und zwar um einige Cubikcentimeter mehr, als zur vollständigen Zersetzung der Seife nöthig wäre. Man kocht, bis sich die Fettsäuren als vollkommen klare Schicht an der Oberfläche angesammelt haben, lässt erkalten und filtrirt.

Das ganze Filtrat oder ein aliquoter Theil desselben wird mit Natronlauge zurückeritirt. Die Differenz zwischen der angewandten und der durch diese Titration gefundenen Schwefelsäuremenge entspricht dem Gesamtalkaligehalt.

Aus dem Ergebniss der Titrirung wird bei technischen Analysen der procentige Alkaligehalt der Seife unter der Voraussetzung berechnet, dass harte Seifen nur Natron, weiche nur Kali enthalten. Will man den

Gehalt der Probe an jeder einzelnen Base erfahren, so löst man eine geringere Menge der Seife in Wasser auf, filtrirt wenn nöthig, zersetzt die Lösung mit Salzsäure, hebt die Fettsäuren ab, filtrirt und dampft die wässrige Lösung zur Trockene ein.

Der Rückstand wird zur Zerstörung geringer Mengen organischer Substanz gelinde geglüht und das erhaltene Gemenge von Kalium- und Natriumchlorid gewogen. Hinterbleibt beim Glühen schwer verbrennliche Kohle, so extrahirt man den Rückstand mehrmals mit siedendem Wasser und dampft die filtrirten Auszüge in einer gewogenen Schale ein. Sodann löst man in wenig Wasser und führt das Chlorkalium in gewohnter Weise in Kaliumplatinchlorid über.

2. Freies und an Fettsäuren gebundenes Alkali. Circa 30 g der Seife werden in säurefreiem Alkohol (wenn nöthig, durch Destillation über Kalihydrat gereinigt) gelöst und abfiltrirt. Soda, Borax und Wasserglas bleiben im Rückstande, die Lösung enthält nur freies und an Fettsäuren gebundenes Alkali. Tritt bei nunmehrigem Zusatz von einigen Tropfen Phenolphtaleinlösung Röthung ein, so ist freies Alkali vorhanden, dessen Menge durch Titration mit Salzsäure bestimmt wird.

Die neutralisirte Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt und zur Bestimmung des an Fettsäuren gebundenen Alkalis nach Zusatz von Methylorange mit Salzsäure bis zur Rothfärbung titirt.

Sollte sich die alkoholische Lösung bei Zusatz von Phenolphtalein nicht röthen, so kann, wenn die Seife aus Oelsäure bereitet war, freie Fettsäure vorhanden sein, deren Menge durch Titration mit Natronlauge bestimmt werden kann.

3. Kohlensaures, kieselsaures, borsaures Alkali. Der beim Auflösen in Alkohol verbleibende Rückstand wird mit siedendem Wasser ausgezogen. Man filtrirt ab und bestimmt entweder im ganzen Filtrate oder in einem aliquoten Theil desselben den Alkaligehalt durch Titration mit Methylorange als Indicator.

Aus der Flüssigkeit kann dann weiter nach dem Ansäuern mit Salzsäure etwa vorhandene, aus Wasserglas stammende Kieselsäure durch Eindampfen abgeschieden und in gewöhnlicher Weise in wägbare Form gebracht werden. Das nach Abscheidung der Kieselsäure erhaltene Filtrat kann man zur Prüfung auf Borsäure verwenden, indem man einen damit befeuchteten Streifen Curcumapapier in mässiger Wärme trocknet.

Enthält der in Alkohol unlösliche Rückstand der Seife neben Soda noch Borax oder Wasserglas, so kann man zur Ermittlung der Sodamenge mit einem aliquoten Theil des Rückstandes eine directe Kohlensäurebestimmung ausführen.

III. Bestimmung der Fettsäuren und anderer fettähnlicher Bestandtheile.

Die Bestimmung des Fettsäuregehaltes wird am raschesten und für die Zwecke der Praxis mit genügender Genauigkeit in der Weise ausgeführt, dass man eine je nach der Empfindlichkeit der zur Verfügung stehenden Wage grössere oder kleinere Seifenmenge (5—50 g) in einer mit einem kleinen Glasstabe gewogenen halbkugelförmigen Glas- oder Porzellanschale in wenig Wasser löst und mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure kocht, bis die Fettsäuren in vollkommen klarer Schicht, in welcher sich keine weissen Pünktchen mehr zeigen, obenauf schwimmen. Dann lässt man erkalten, wobei die Fettsäuren meist erstarren. Bleiben sie flüssig, so setzt man eine der in Arbeit genommenen Seifenmenge mindestens gleich grosse, gewogene Menge Paraffin, Stearinsäure oder Wachs hinzu und bringt die Flüssigkeit nochmals zum schwachen Sieden. Der erstarrte Kuchen wird an zwei einander entgegengesetzten Punkten seiner Peripherie mit dem Glasstabe durchstochen und die wässrige Flüssigkeit abgossen. Man schmilzt die Fettsäuren noch zweimal mit reinem Wasser um, erhitzt nach dem Abgiessen des letzten Waschwassers unter beständigem Rühren so lange, bis das durch den entweichenden Wasserdampf verursachte knisternde Geräusch aufgehört hat und sich eben Dämpfe der Fettsäuren zu entwickeln beginnen, lässt erkalten und wägt (L. Mayer).

Andere ziehen es vor, den erstarrten Fettsäurekuchen abzuheben, mit Fliesspapier abzutrocknen und sodann zu wägen, oder die Fettsäuren durch Ausschütteln mit Aether zu sammeln.

In das Resultat der Analyse von Salzen oder Salzmischungen werden bekanntlich nicht die Gehalte an Säuren, sondern an deren Anhydriden eingestellt, z. B. N_2O_5 und nicht $HN O_3$; in gleicher Weise muss auch die direct ermittelte Fettsäuremenge auf Anhydride umgerechnet werden. Für ganz genaue Bestimmungen müsste man zu diesem Zwecke das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren kennen, welches man nach S. 455 ermitteln kann. Sei dasselbe gleich M, die gefundene Fettsäuremenge in Procenten a, so ergibt sich der in die Analyse einzustellende Gehalt (F) an „Fettsäuren“ (richtiger Fettsäureanhydriden) aus der Proportion:

$$F : a = M - 9 : M.$$

Man begeht jedoch selten einen einigermassen merklichen Fehler, wenn man annimmt, dass 100 Theile der Fettsäuren 96,75 Theile Anhydride geben.

Die in eben beschriebener Weise aus den Seifen durch Zerlegung ihrer Lösungen abgeschiedene Fettsubstanz ist nur dann als „Fettsäuren“

in Rechnung zu ziehen, wenn die Seife frei von Neutralfett, Harz und unverseifbaren Substanzen ist, im entgegengesetzten Falle ist sie als „Gesamtfett“ zu bezeichnen. Um den Fettsäuregehalt zu bestimmen, muss man den Gehalt an der Beimengung ermitteln und von der Menge des Gesamtfettes abziehen.

Die Untersuchung des Gesamtfettes auf seinen Gehalt an Neutralfett, Harz u. s. w. geschieht nach den S. 459 ff. und 471 ff. angegebenen Methoden zur Untersuchung der Fette.

Demnach wird man einen Gehalt an Neutralfett, wenn, wie dies bei gewöhnlichen Seifen der Fall ist, keine unverseifbaren Substanzen vorhanden sind, durch Ausschütteln der Seifenlösung mit Aether oder Petroleumäther ermitteln.

Auf diese Weise wird die unverseifbare Substanz in wägbare Form übergeführt und dann noch auf ihren Gehalt an Kohlenwasserstoffen, Fettalkoholen und Cholesterin¹⁾ untersucht.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Neutralfett und unverseifbaren Bestandtheilen kann man die Menge des Neutralfettes durch Bestimmung der Verseifungszahl der durch Ausschütteln mit Aether extrahirten Masse ermitteln.

Die Bestimmung des Harzgehaltes des von unverseiften Bestandtheilen getrennten Säuregemenges wird nach S. 473 ausgeführt.

Will man über die Natur des Fettes Aufschluss erlangen, aus dem die Seife bereitet wurde, so scheidet man die Fettsäuren aus einer grösseren Menge der Probe ab, verseift sie zur Zerlegung etwa vorhandenen Neutralfettes am besten noch einmal mit alkoholischer Kalilauge und prüft die neuerdings abgeschiedenen, getrockneten und filtrirten Fettsäuren auf ihren Erstarrungspunkt. Auch die Jodzahl, Verseifungszahl, Acetylzahl der Fettsäuren geben häufig werthvolle Anhaltspunkte.

IV. Bestimmung von nicht fett- oder seifenähnlichen Beimengungen.

Glycerin, Zucker. Zur Bestimmung des Glyceringehaltes nicht transparenter Seifen (Cocoseifen, Schmierseifen) löst man ca. 5 g der Probe in Wasser, scheidet die Fettsäuren ab, neutralisirt das saure Filtrat mit Aetzkali und oxydirt sodann mit Permanganat. (Siehe Abschn. „Kerzen“ in Bd. I.)

Von transparenten „Glycerinseifen“ nimmt man nur ca. 1 g. Doch kann die Bestimmung des Glyceringehaltes in solchen Seifen nur dann

¹⁾ Fettalkohole finden sich in den Seifen, wenn Bienenwachs, Carnaubawachs, Spermacet etc. bei der Bereitung zugesetzt wurden. Cholesterin bildet einen Bestandtheil der aus Wollfett hergestellten Seifen.

nach der Permanganatmethode vorgenommen werden, wenn kein Zucker vorhanden ist, welcher nicht selten zur Erzeugung transparenter Seifen benutzt wird.

Der Nachweis und auch die quantitativen Bestimmungen des Zuckers in der von den Fettsäuren getrennten, mit Alkali genau neutralisirten Flüssigkeit geschieht durch Polarisation oder mit Fehling'scher Lösung. Die gleichzeitige Anwesenheit von Glycerin stört die Bestimmung nach keiner dieser beiden Methoden.

Gewöhnlich begnügt man sich mit dem qualitativen Nachweis von Zucker in transparenten Seifen und verzichtet dann auch auf die Glycerinbestimmung. Will man beide Bestandtheile quantitativ bestimmen, so verfährt man nach einer der in der Weinanalyse gebräuchlichen Methoden zur Trennung und Bestimmung dieser beiden Substanzen.

Stärke und **Dextrin** bleiben zurück, wenn man die Seife mit Alkohol extrahirt. Bei Gegenwart von Dextrin löst man zweckmässig zuerst in wenig Wasser und fällt dann mit Alkohol aus. Zur quantitativen Bestimmung von Dextrin nimmt man die Operation in einem mit Glasstab gewogenen Becherglase vor, rührt nach dem Alkoholzusatze so lange um, bis sich das Dextrin als klebrige Masse an die Wände des Gefässes und an den Glasstab angesetzt hat, giesst die Flüssigkeit ab, wäscht einige Male mit Alkohol, trocknet bei 100° und wägt.

Stärke wird in dem in Alkohol unlöslichen Rückstande an der Blaufärbung erkannt, die beim Befeuchten mit Jodlösung eintritt. Oder man betrachtet den Rückstand mit dem Mikroskope.

Zur quantitativen Bestimmung der Stärke oder anderer in Alkohol unlöslicher organischer Substanzen wäscht man den Rückstand mit Alkohol, trocknet ihn bei 100° und wägt. Sodann bestimmt man die Aschenmenge und zieht sie von dem erst ermittelten Gewichte ab.

Anorganische, in Wasser unlösliche Bestandtheile werden den Seifen entweder als Farbstoffe, als Verfälschungen oder zu anderen Zwecken (z. B. Sandseife) beigesetzt. Sie werden in dem in Wasser unlöslichen Rückstand nach dem gewöhnlichen Gange der qualitativen und quantitativen Analyse entdeckt und gewichtsanalytisch bestimmt.

Cellulosefabrikation.

Von

Dr. A. Frank, Charlottenburg.

Die Zellstofffabrikation bezweckt die Reindarstellung technisch verwertbarer Zellfasern aus solchen vegetabilischen Stoffen, in welchen die Zellen mit anderen, für den Lebensprocess und Aufbau der Pflanzen wichtigen Körpern so durchsetzt sind, dass eine Abscheidung der letzteren durch einfache chemische oder mechanische Mittel, wie durch Lösen, Rötten, Hecheln oder Brechen nicht zu erzielen ist. Die der reinen Cellulose auf- und anlagernden Substanzen, welche man generell als Incrusten bezeichnet, müssen daher durch Einwirkung kräftiger chemischer Agentien unter gleichzeitiger Anwendung hoher Temperatur und hohen Druckes zunächst in lösliche Form gebracht und so von der widerstandsfähigeren reinen Zellfaser getrennt werden.

Als vegetabilisches Rohmaterial dienen hauptsächlich Hölzer, welche viele Zellen von langgestreckter Form enthalten, also in erster Reihe Nadelhölzer, daneben auch das Holz der Pappel, Aspe, sowie das des amerikanischen Tulpenbaumes. — Zur Aufschliessung des Holzes werden — abweichend von den in agriculturchemischen Laboratorien zur quantitativen Bestimmung der Cellulose üblichen Methoden — nur solche Verfahren angewandt, welche mit geringstem Arbeitsaufwand eine Massenproduction ermöglichen; es sind dies zur Zeit:

- A. Aufschliessung durch Kochen mit Aetznatronlauge unter hohem Druck für sog. Natroncellulose.
- B. Aufschliessung durch Kochen mit gemischten Lösungen von Aetznatron und Schwefelnatrium unter hohem Druck für sog. Sulfatcellulose.
- C. Aufschliessung durch Kochen unter Druck mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure allein, oder mit sauren schwefligsauren Salzen, namentlich saurem schwefligsaurem Kalk für sog. Sulfitcellulose.

Da die bei der Natronmethode fallenden Kochlaugen und concentrirten Waschwasser neben grossen Mengen gelöster organischer Stoffe noch viel

Natronsalze und caustisches Natron enthalten, so verbietet sich deren Ableitung in die öffentlichen Flussläufe aus Wohlfahrts-, polizeilichen, wie aus wirtschaftlichen Gründen. Die Kochflüssigkeiten werden deshalb behufs Zerstörung der organischen Substanz und Wiedergewinnung der Soda eingedampft und calcinirt. Die erhaltene Schmelze wird dann in gleicher Weise, wie dies bei Soda üblich, in Shank'schen Kästen oder anderen Apparaten ausgelaugt und die causticirte Lauge für neue Kochungen verwendet. Der bedeutende Verlust von Soda, welcher bei jeder dieser Operationen eintritt, muss selbstredend durch neues Material ersetzt werden. Das Streben, diese Ausgabe möglichst zu verringern und die bekannte Thatsache, dass Schwefelnatrium in Bezug auf Causticität dem Natronhydrat gleichwirkend ist, veranlassten Dahl, das Manco an Aetznatron zu ergänzen, indem er der an organischen Stoffen reichen Kochlauge beim Eindampfen schwefelsaures Natron — Sulfat — beifügte, welches dann beim Calciniren zu Schwefelnatrium reducirt und theilweise auch in kohlen-saures Natron umgewandelt wurde.

Die chemische Controle der in den verschiedenen Fabrikationsstadien resultirenden Laugen und Schmelzen findet in gleicher Weise statt wie die Untersuchung der Rohsoda und der Laugen bei der Sodafabrikation (Bd. I.).

In gleicher Art wie bei der Natroncellulose wird auch die bei der Verarbeitung von Stroh und Esparto zu Papierstoff abfallende unreine Natronlauge durch Eindampfen und Calciniren wieder zu Soda gemacht und zeitweilig der analytischen Controle unterzogen.

Sulfitcellulose. Während bei dem Natronverfahren die chemischen Hilfsstoffe den Cellulosefabriken fertig zugeführt werden, muss die Sulfitcellulosefabrikation deren Darstellung in einer mit der Fabrik verbundenen chemischen Abtheilung selbst ausführen, da die nur wenige Procent schweflige Säure enthaltenden Lösungen weitere Transporte nicht tragen und auch die Wiedergewinnung der beim Kochprocess etc. entweichenden, der Umgegend aber schädlichen schwefligen Säure am vortheilhaftesten mit Herstellung reiner Sulfitlösungen verknüpft wird. Wie schon Eingangs erwähnt, beruht die Darstellung der sog. Sulfitcellulose auf der Behandlung des Holzes — in Europa wendet man fast ausschliesslich das der Fichte an — mit einer Lösung von sauren schwefligsauren Salzen, welche vortheilhaft noch einen weiteren Ueberschuss von schwefliger Säure gelöst enthält. Es ist zwar durch Versuche festgestellt, dass auch durch eine wässrige Lösung von reiner schwefliger Säure die Cellulose von den Inkrusten getrennt werden kann, doch hat dies Verfahren bisher in der Praxis noch wenig Anwendung gefunden. — Als Basis für die sauren Sulfitsalze dient zumeist der Kalk, oder auch ein Gemenge von Kalk und Magnesia, wie es die Natur als Dolomit bietet. Reiner Magnesit, welchen

man wegen der leichten Löslichkeit des Magnesiummonosulfits früher wohl in einzelnen Fabriken anwandte, ist kaum noch in Gebrauch, seitdem man gelernt hat, Calciumsulfidlösungen mit einem so ausreichenden Ueberschuss von freier schwefliger Säure herzustellen, dass die früher sehr unbequeme Ausscheidung von Calciummonosulfid auf der Faser und in den Apparaten nicht mehr stattfindet.

Zur Darstellung der Lösungen von sauren Sulfiten dienen im Wesentlichen zwei Methoden und zwar:

I. Einleiten von Schwefligsäuregasen am Boden eines Thurmes, der mit Stücken von kohlen saurem Kalk, oder Dolomit gefüllt ist, über die von oben, den aufsteigenden Gasen entgegen, ein Wasserstrom herabrieselt.

II. Einleiten von SO_2 -Gasen in Kalkmilch, die durch Löschen einer nach dem Volum und Gehalt der herzustellenden Lösung genau berechneten Menge von gebranntem Kalk, oder Dolomit bereitet, sich in mehreren übereinander angeordneten Absorptionsgefässen befindet. Letzterem Verfahren gebührt gegenüber dem Thurmsystem der Vorzug, da es neben einer nahezu vollkommenen Ausnutzung der SO_2 -Gase eine wirksamere, säurereichere Sulfitlösung giebt und unabhängig ist von den uncontrolirbaren Verhältnissen des Thurmbetriebes, die sowohl nach Aussentemperatur und Luftdruck, als nach der Beschaffenheit der im Thurm überschüssig vorhandenen Kalksteine wechseln.

Bereitung des Schwefligsäuregases. Hierzu dient wie bei der Schwefelsäurefabrikation entweder Schwefel oder Schwefelkies. Anwendung von flüssiger comprimierter SO_2 ist meist zu kostspielig und nur in solchen Fabriken am Platze, die wegen mangelhafter Einrichtung oder Betriebsleitung nicht im Stande sind, direct aus Schwefelmaterial Sulfitlösungen in quantitativ und qualitativ genügender Weise zu produciren.

Bei der flüssigen schwefligen Säure sind grobe Verunreinigungen nicht bekannt und auch nicht gut möglich, es genügt für die Prüfung daher das Verdampfen einer Probe aus einem mit Hähnen verschlossenen U-förmigen Glasrohr.

Schwefelkies wird nach dem bei Schwefelsäurefabrikation (Bd. I.) angegebenen Verfahren untersucht, ebenso der nicht in Secundaqualität mit 98—99 Proc. Gehalt angewandte Schwefel. Die Untersuchung der rohen Kalksteine und Dolomite, sowie des gebrannten Kalkes und Dolomites finden nach bekanntem Verfahren (Bd. I.) d. B. statt. Kalkmaterialien die in Summa mehr als 8 Proc. fremde Bestandtheile — Sand, Silicate, Metalloxyde — und speciell mehr als 1,2 Proc. Eisenoxyd enthalten, sind für Herstellung von Sulfitlösungen ungeeignet.

Verbrennung von Schwefel und Schwefelkies zu SO_2 . Obwohl dieser Process in ähnlicher Weise geführt wird wie bei der Schwefelsäurefabrikation, bedarf er einer besonderen Ueberwachung insofern, als jede

Bildung von Schwefeltrioxyd SO_3 , welche dem Schwefelsäurefabrikanten durchaus willkommen ist, hier einen Verlust an den für vorliegenden Zweck allein nutzbaren Schwefligsäureverbindungen herbeiführt.

Bei Schwefelkiesöfen gehen meist 15—18 Proc. des Gesamtschwefels durch Oxydation der SO_2 zu Schwefelsäure für den Betrieb verloren, bei Anwendung von Schwefel in geeigneten Oefen beträgt dieser Verlust höchstens 1—1½ Proc. Da sich die Absorption der SO_2 aus den von der Verbrennung kommenden Gasgemengen um so günstiger gestaltet, je höher dieser Procentgehalt ist, so empfiehlt es sich, an SO_2 möglichst reiche Gase zu produciren, um so mehr als die Gegenwart von Sauerstoff, die bei der Schwefelsäurefabrikation nothwendig ist, hier nur schadet. Lassen sich nun auch in Kiesöfen nicht gut Gase erzeugen, die mehr als 8—8,5 Volumprocent SO_2 enthalten, so können in richtig construirten Oefen für Schwefelverbrennung Gase bis zu 16 Proc. Gehalt gewonnen werden, ohne dass eine Sublimation von Schwefel stattfindet.

Die Untersuchung der Stärke der SO_2 -Gase, welche nach der Reich'schen Methode erfolgt, wird deshalb mit der Bestimmung der darin enthaltenen Mengen SO_3 nach dem von Frank angegebenen Verfahren verbunden, indem man die in der Absorptionsflasche mittelst Durchleiten von SO_2 entfärbte Jodflüssigkeit mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatron aus- titirt.

Da $\text{H}_2 \text{SO}_3 + \text{J}_2 + \text{H}_2 \text{O} = \text{H}_2 \text{SO}_4 + 2 \text{HJ}$ ergeben, so sind bei Anwendung von 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljod in der Absorptionsflüssigkeit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatron zur Absättigung nöthig, jeder Mehrverbrauch von Natronflüssigkeit zeigt einen entsprechenden Gehalt der Gase von SO_3 an. — Selbstverständlich kann die Untersuchung der Absorptionsflüssigkeit auch nach üblicher Aufeinanderfolge einer grösseren Anzahl von SO_2 -Gasanalysen gemacht werden, wobei es nur nöthig ist, die Menge der successiv einge- messenen Jodlösung zu notiren.

Eine weitere sichere, wenn auch nicht quantitative Erkennung der Schwefelsäurebildung in den Kiesbrennern liefert die Bekleidung der Kalksteinfüllung der Thürme mit schwefelsaurem Kalk (Vergypung), die sich von dem dort ebenfalls stattfindenden Monosulfitabsatz leicht unterscheidet. Ergiebt die Untersuchung der Ofengase hohen SO_3 -Gehalt, so ist, um Betriebsstockungen vorzubeugen, auch eine öftere Prüfung der Thurmfüllung nothwendig. Die beim Kiesofenbetriebe fallenden Abbrände sind wie bei der Schwefelsäurefabrikation (Bd. I.) angegeben zu untersuchen.

Bei Betrieb mit Schwefel in guten Oefen bleibt als Rückstand nur die geringe Menge Asche zurück. Die Controle des Gesamtausbringens bei der Sulfitlaugenbereitung findet nach dem dafür von Frank angegebenen Verfahren in der Weise statt, dass einerseits das sämmtliche, während eines bestimmten Zeitraumes verbrannte Schwefelmaterial bekannter Zu-

sammensetzung genau gewogen, und andererseits die producirte Sulfitlösung gemessen und auf ihren Gesamtgehalt an schwefeliger Säure untersucht werden. Da 1 kg Schwefel theoretisch 2 kg SO_2 liefert, so müssen sich bei theoretisch vollkommener Ausbeute für je 100 kg Schwefel, die als Schwefelmaterial verbrannt sind, in den Lösungen 200 kg schweflige Säure finden. Sind nun während der Untersuchungsperiode z. B. 10000 kg Kiese mit 44 Proc. = 4400 kg Schwefel abgeröstet und damit gewonnen 150 cbm Sulfitlösung mit einem Gesamt- SO_2 -Gehalt von 4,1 Proc., so repräsentiren diese $150 \times 41 = 6150$ kg $\text{SO}_2 = 3075$ kg Schwefel, und stellt sich danach die Ausnutzung des abgerösteten Kiesel wie $4400 : 3075 = 100 : x =$ rund 70 Proc. Bei Anwendung von Schwefel und Kalkmilch in richtig construirten Apparaten stellt sich die in gleicher Weise constatirte Ausnutzung auf 95—97,5 Proc. — Selbstverständlich darf während solcher Controlversuche die Zuführung der von den Kochern abgeblasenen SO_2 nach den Thürmen resp. Absorptionsgefäßen nicht stattfinden.

Untersuchung der Sulfitlösungen — sog. Sulfitlaugen. Bei dieser für rationellen Betrieb unentbehrlichen Prüfung handelt es sich speciell um die richtige Zusammensetzung der Sulfitlösungen in Bezug auf ihren Gehalt

A. an Gesamtschwefligsäure, von dem

B. der mit der Basis zu neutralem Monosulfit vereinigte Antheil als gebundene schweflige Säure und

C. der nicht chemisch gebundene Antheil als: freie, active schweflige Säure bezeichnet wird. Obwohl bei Aufschliessung der Incrusten die eigentliche Action nur der freien schwefligen Säure zufällt, so ist ein gewisser Gehalt an neutralem Monosulfit doch nöthig, um die beim Kochprocess durch Oxydation gebildeten Schwefelsäuren aufzunehmen und deren Einwirkung auf die Cellulose — Schwärzung — zu verhüten, während im Austausch für die Schwefelsäure eine entsprechende Menge schweflige Säure aus dem Monosulfit zur Verstärkung der Kochflüssigkeit wieder abgegeben wird. Für Sulfitlösungen normaler Zusammensetzung hat es sich als für deren Wirkung günstigstes Verhältniss gezeigt, wenn darin auf 1 Th. gebundene schweflige Säure 2 Th. freie active enthalten sind.

Die Untersuchung der Sulfitlaugen findet jetzt in den meisten Fabriken nach der von Frank¹⁾ angegebenen Methode statt. Dieses Verfahren beruht auf der schon bei Prüfung der Schwefligsäuregase durch Jod erörterten Bildung äquivalenter Mengen von Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure, da aber 1 Th. der so gebildeten Säure wieder an die in der Sulfitlösung stets vorhandenen Basen tritt, so wird beim Zurücktitriren der Probe mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatron für vorhandene freie Säure nicht die

¹⁾ Papier-Ztg. 1887, 137.

doppelte Zahl der vorher gebrauchten Cubikcentimeter Jod, sondern um so viel weniger davon erfordert werden, als die Lösung selbst an Basis enthält, und lässt sich aus diesem Minderverbrauch direct die Menge der Basis resp. der mit ihr in der Lauge zu Monosulfit verbundenen SO_2 berechnen. Zieht man letztere Zahl dann von der durch die Jodtitration gefundenen Gesamt- SO_2 ab, so erhält man die Menge der freien activen SO_2 .

Ausführung des Versuches. In einen 250 ccm-Messkolben, welcher etwa 200 ccm luftfreies, destillirtes, oder durch ein vorher benetztes Filter sorgfältig filtrirtes, reines, kaltes Condenswasser enthält, werden 5 ccm Sulfitlösung mittelst Pipette gegeben, die Mischung gut durchgeschüttelt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt, nochmals geschüttelt und von dieser Verdünnung 50 ccm = 1 ccm Originalsulfitlösung in einer Porzellanschale, nach Zusatz von Stärke, bis zur schwachen Bläuung rasch austitirt, sodann wird durch Zusatz einer geringen Menge von gelöstem unterschwefligsauren Natron die durch Jodüberschuss bewirkte Bläuung beseitigt und die farblose Flüssigkeit unter Benutzung von Phenolphthaleïn als Indicator mit $\frac{1}{10}$ Normalnatron bis zum Eintritt röthlicher Färbung auf Neutralität zurücktitirt. Die nöthige Berechnung zeigt das nachfolgende Beispiel.

Für 1 ccm Originallösung (in 50 ccm) sind verbraucht 10,8 ccm $\frac{1}{10}$ Jod, zum Zurücktitiren auf Neutralität waren erforderlich 18,1 ccm $\frac{1}{10}$ Normalnatron, es ergibt sich also, dass nach Abzug der aus 10,8 ccm Jod entstandenen Jodwasserstoffsäure zur Sättigung der aus freier, ungebundener SO_2 entstandenen Schwefelsäure noch nöthig waren 18,1—10,8 = 7,3 ccm $\frac{1}{10}$ Natron und bleibt daher für diejenige Menge SO_2 , welche sich in Form von Schwefelsäure wieder mit der vorhandenen Basis vereinigt hat, 10,8—7,3 = 3,5 ccm $\frac{1}{10}$ Jod.

Daraus berechnet sich nun Zusammensetzung resp. Gehalt von 1 ccm = 1000 mg Volumen:

Gesamtgehalt an SO_2 : 10,8 ccm $\frac{1}{10}$ Normaljod,
à 3,2 mg SO_2 = 34,56 mg = 3,456 Proc.

Davon entfallen auf freie active SO_2 :

7,3 ccm à 3,2 mg SO_2 = 23,36 mg = 2,336 Proc.,

auf an Kalk gebundene SO_2 :

3,5 ccm $\frac{1}{10}$ Jod à 3,2 mg SO_2 = 11,20 mg = 1,120 Proc.,

und da 3,2 SO_2 äquivalent sind 2,8 Ca O,

so entsprechen 3,5 ccm 9,8 mg Ca O = 0,98 Proc. Ca O.

Diese Berechnung für 1 ccm auf 1 ccm übertragen, ergibt darin ohne Weiteres 34,56 kg schweflige Säure und 9,8 kg Kalk.

Für den Effect der Lauge, wie für die Richtigkeit der SO_2 -Bestimmungen ist es zunächst irrelevant, ob die gebundene SO_2 mit Kalk oder mit Magnesia vereinigt ist; sind beide Basen gleichzeitig vorhanden, so wird ihr Mengenverhältniss nach bekannten analytischen Methoden be-

stimmt. Die in den Lösungen ursprünglich enthaltenen schwefelsauren Salze bleiben bei der Titration ganz ausser Betracht, wie sie auch technisch von geringer Bedeutung sind; will man sie bestimmen, so verwendet man dafür 5 ccm Originallösung, die man in ein Becherglas mit verdünnter Salzsäure einlaufen lässt und, nachdem die SO_2 durch kräftiges Kochen verjagt ist, in bekannter Weise mit Chlorbarium ausfällt, glüht und wägt. Hat man nur Kalk in der Lauge, so kann man auch durch Verdampfen von 5 ccm Sulfitlauge, unter Zusatz von Schwefelsäure und nachheriges schwaches Glühen bestimmen, ob die Lauge neben an SO_2 gebundenem Kalk noch Calciumsulfat enthalten hat, da in letztem Falle der Rückstand mehr wiegt, als die aus der Jodtitration berechnete Zahl ergibt. — Die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Sulfitlauge mittelst Bauméspindel ist für Ermittelung der Zusammensetzung ohne Werth.

Untersuchung der Kochlauge nach Beendigung des Kochens. In den Fabriken bestimmt man die Ausnutzung der Lauge resp. Fortschreiten und Ende des Kochprocesses, indem man 1 ccm der Lauge, reichlich mit Wasser verdünnt, mit $\frac{1}{100}$ Normaljod bis zur Bläuung zugefügter Stärke versetzt. Diese Methode ist jedoch wenig verlässlich, da zahlreiche andere in der Kochlauge vorhandene organische Stoffe auf Jodlösung ebenso wirken wie SO_2 . Für genaue Bestimmung des SO_2 -Gehaltes in Kochlauge muss ein Quantum unter Zusatz von Phosphorsäure im Kohlensäurestrom unter starkem Kochen abdestillirt werden. Handelt es sich um die oft wichtige rasche Bestimmung der mit den Kochlauge noch abfließenden Mengen unveränderter schwefeliger Säure, so eignet sich dafür am besten die von Frank eingeführte Fällung der schwefeligen Säure mit einer Lösung von Zuckerkalk. Man nimmt für diesen Zweck 100 ccm der Kochlauge und setzt derselben eine gesättigte klare Lösung von Aetzkalk in concentrirter Zuckerlösung tropfenweise zu, bis eingetauchtes Lackmuspapier sich bläut, kocht dann rasch auf und filtrirt die dunkel gewordene Lösung von dem sich rasch absetzenden Niederschlage von Calciummonosulfit, sammelt letzteren auf einem kleinen Filter und wäscht mit wenig Wasser aus; das noch feuchte Filter wird sorgsam abgenommen und zusammengedreht in einen 250 ccm-Messkolben gesteckt. Nach Zufügung von Wasser und etwas Salzsäure wird dann unter kräftigem Umschütteln gelöst und bis zur Marke aufgefüllt. Von der erhaltenen klaren, etwas gelblichen Lösung werden 10 oder 25 ccm direct abpipettirt und mit Jod zur Bestimmung des SO_2 -Gehaltes titirt. Die so gefundene Menge erhöht man, als Correctur für das in der abfiltrirten Lauge gelöste Monosulfit, noch im Verhältniss von 100 : 95.

Die Untersuchung kalkhaltigen Monosulfiteschlammes, welche bei dem Frank'schen Verfahren der Laugenreinigung und SO_2 -Wiedergewinnung erhalten werden, erfolgt nach dem bei Untersuchung der Sulfitlauge erläuterten Princip.

Für die Prüfung der fertigen Cellulose auf Lignose, Lignin etc. wird auf den Artikel des Herrn Herzberg über Papierprüfung verwiesen. Um bei Flecken und Trübungen in der Cellulose zu erkennen, ob dieselben von aus zu kalkreichen Sulfitlaugen beim Kochen niedergefallenem Monosulfit herrühren, betupft man die betreffenden Stellen mit einer schwach angesäuerten Lösung von $\frac{1}{100}$ Normaljod; reine Cellulose wird dadurch gelb gefärbt, während um alle von Monosulfit herrührenden Knoten und Flecken sofort ein weisser Hof entsteht.

Literatur:

Papier-Zeitung von Carl Hofmann, Berlin, Jahrgang 1886—1890. Wagner's Jahresbericht f. 1887, 1888, 1889.

Papier.

Von

W. Herzberg,

Vorsteher der Abtheilung für Papierprüfung an der königlichen mechanisch-technischen Versuchsanstalt zu Berlin.

Die Papierprüfungsmethoden lassen sich im Wesentlichen in 2 Gruppen zerlegen, in mechanische und chemisch-physikalische.

Zu den ersteren gehört die Bestimmung der absoluten Festigkeit und des Widerstandes gegen Zerknittern, zu den letzteren die Feststellung des Aschengehaltes, der Faserstoffe, des Holzschliffs, der Leimfestigkeit und Art der Leimung, des Gehalts an freier Säure, sowie die Bestimmung der Dicke und des Gewichts pro qm.

1. Bestimmung der absoluten Festigkeit.

Das Papier hat in der Maschinenrichtung seine grösste, in der Querrichtung seine geringste Festigkeit; man prüft desshalb die Festigkeit in beiden Richtungen und zieht aus den erhaltenen Resultaten das Mittel.

Das Dasymeter von Horack, das wohl in Fabriken etc. noch vielfach angewendet wird, soll hier nicht näher besprochen werden, weil die mit demselben erlangten Werthe in Folge der mangelhaften Construction des Apparates vollständig unbrauchbar sind¹⁾.

Der beste der bis jetzt bekannten Apparate für den obigen Zweck ist der Wendler'sche Zugfestigkeitsprüfer, der auch in der amtlichen Prüfungsanstalt fast ausschliesslich Verwendung findet²⁾.

¹⁾ Abbildung und Beschreibung des Apparates finden sich in: Hoyer, Das Papier.

²⁾ Ausführliche Mittheilungen in: Mittheilungen der Technischen Versuchsanstalten 1887, Ergänzungsheft S. 30. Beschreibung des früher benutzten und auch wohl hier und da noch in Gebrauch befindlichen Apparates von Hartig-Reusch, ebendasselbst 1884 und 1887 und Papier-Zeitung 1881.

Der Wendler'sche Zugfestigkeitsprüfer (Fig. 50) zur Bestimmung der Festigkeit sowie der Dehnung des Papiers besteht im Wesentlichen aus 4 Haupttheilen; dieselben sind:

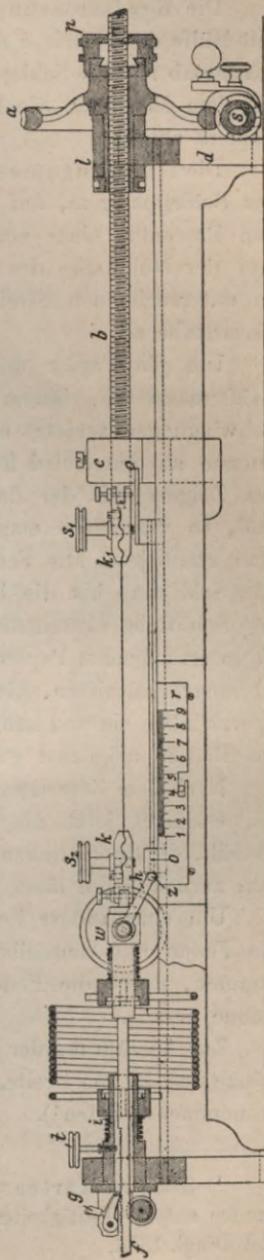
1. Der Antrieb
2. Die Einspannvorrichtung
3. Die Vorrichtung für die Kraftübertragung und
4. Die Vorrichtung für die Kraft- und Dehnungsmessung.

Der Antrieb erfolgt durch ein Handrad *a*. Der Zapfen dieses Rades dreht sich in dem Lager *l*, welches mit dem Bett *d* aus einem Stück hergestellt ist. In diesem Zapfen, welcher ausgebohrt ist, wird die Schraube *b*, welche mit dem Schlitten *c* fest verbunden ist und mit deren Hülfe die Fortbewegung des Schlittens ermöglicht wird, geführt. Am Handrade befindet sich eine Mutter, bestehend aus der Hülse *p* und zwei Gewindebacken, welche durch einen Kurvenschub geöffnet beziehungsweise geschlossen werden können, je nachdem die Bewegung des Schlittens direct mit der Hand, oder mit Hülfe des Handrades bewirkt werden soll.

Die Einspannvorrichtung besteht aus 2 Klemmen *k* und *k*₁, welch' erstere am Wagen *w*, letztere am Schlitten *c* befestigt ist. Zwischen den Backen dieser Klemmen wird der zu untersuchende Papierstreifen eingespannt. Die Backen der Klemmen sind normal zur Zugaxe wellenförmig ausgearbeitet und mit Leder gefüttert, um ein Rutschen des Streifens in den Klemmen zu verhindern. Die Backen selbst werden durch Schrauben *s*₁ und *s*₂ zusammengepresst.

Die Kraftübertragung geschieht bei diesem wie bei den meisten derartigen Apparaten mittelst Spiralfedern, deren der Wendlersche zwei von 9 resp. 20 kg Maximalkraftleistung besitzt. Die Feder wird an einem Ende durch die Hülse *i* gehalten, welche mit dem Bett *d* fest verbunden ist; am anderen durch den Wagen *w*. Die Zahnstange *f* ist mit dem Wagen *w* fest verbunden und wird durch die Hülse *i* geführt.

Fig. 50.



Mit dem Bett durch Schrauben verbunden sind die Sperrklinken *g*, welche in die Zähne der Zahnstange greifen und, sobald das Papier gerissen, die Feder am Zurückschnellen hindern.

Die Kraftmessung geschieht in folgender Weise: Der Wagen schiebt mit Hülfe des Hebels *h* den Schleppzeiger *z* vor sich her über den Kräftemaassstab *r*. Der Schleppzeiger besitzt eine Nullmarke, unter welcher man auf dem Maassstab die Bruchbelastung in Kilogr. nach dem Zerreißen des Papiers abliest.

Die Dehnungsmessung erfolgt durch die gegenseitige Verschiebung des Schleppzeigers, auf welchem der Dehnungsmaassstab *o*, getheilt nach den Procenten einer normalen Streifenlänge von 180 mm, angebracht ist, und der Nullmarke des Schlittens. Man liest nach dem Zerreißen des zu untersuchenden Streifens direct die Dehnung in Procenten auf dem Maassstabe ab.

Um ein Papier mit diesem Apparate zu prüfen, justirt man den Kräftemaassstab, indem man die Sperrklinken aufhebt, die Feder in Schwingungen versetzt und wenn dieselbe in Ruhe, den Schleppzeiger behutsam an den Hebel heranschiebt; man sehe nun zu, ob die Nullmarke des Zeigers mit der des Maassstabes übereinstimmt; ist dies nicht der Fall, so verschiebe man letzteren so lange, bis die Marken sich decken. Man stellt jetzt die Feder mittelst der Schraube *t* fest und verschiebt den Schlitten, bis die beiden Nullmarken des Dehnungsmaassstabes und des Schlittens übereinstimmen. Jetzt nimmt man einen Streifen von dem zu untersuchenden Papier in den früher für die Normalstreifen angegebenen Grössenverhältnissen, klemmt denselben ein, löst die Schraube *t*, legt die Sperrklinken ein und kann jetzt mit der Untersuchung beginnen, indem man das Rad in möglichst gleichmässige und langsame Umdrehungen versetzt.

Nach dem Zerreißen des Streifens liest man Belastung sowie Dehnung ab, entlastet jetzt die Feder, indem man den Wagen mit der Hand festhält, die Sperrklinken auslöst und nun den Wagen mit der Feder langsam zurückgleiten lässt.

Um eine andere Feder einzusetzen, nimmt man den Wagen, drückt die Feder mit demselben in Richtung nach der Schraube *t* etwas zusammen, dreht die Feder um 90° und zieht den Wagen mit der Zahnstange heraus.

Zur Ausführung der Versuche dienen Streifen des Papiers von 180 mm Länge und 15 mm Breite, die zu je 5 aus den beiden erwähnten Richtungen entnommen werden¹⁾.

¹⁾ Siehe A. Martens, Ueber den Einfluss der Länge und Breite der Probe-streifen auf die Festigkeitsresultate beim Papier in den erwähnten Mittheilungen und Dingl. 1886.

Um das Resultat nun von dem Querschnitt unabhängig zu machen, benützt man nach dem Vorgange von Prof. Reuleaux und Hartig als Maass für die Festigkeit des Papiers die Reisslänge; es ist dieses die Länge eines Streifens von beliebiger Breite und Dicke, bei welcher er in Folge seines eigenen Gewichtes abreißen würde, wenn er an einem Ende aufgehängt wäre.

Es sei x die gesuchte Reisslänge, G das Gewicht des zerrissenen Streifens von 0,18 m Länge in Grammen, zu dessen Zerreißen K Kilo nöthig waren, so ist:

$$\frac{0,18}{G} = \frac{x}{K} \text{ d. h. } x = \frac{0,18}{G} \cdot K^1).$$

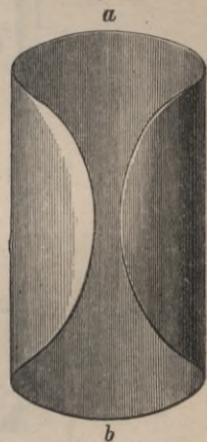
Der Apparat arbeitet sehr genau.

Ist aus irgend einem Grunde die Maschinenrichtung des Papiers nicht bekannt, so schneidet man ein kreisförmiges Stück desselben heraus und lässt es einige Augenblicke auf Wasser schwimmen. Nach dem Herausnehmen krümmt es sich zusammen, wie Fig. 51 zeigt. Es giebt dann der Durchmesser a b die Maschinenrichtung an²⁾.

2. Bestimmung des Widerstandes gegen Zerknittern.

Das Waschen des Papiers, wie man diesen Versuch in der Praxis sehr treffend bezeichnet, giebt ein vorzügliches Gesamturtheil über die Güte eines Papiers, indem sich schlechte Rohmaterialien, viel Füllstoffe etc. durch leichtes Brechen des Papiers verrathen. Man knittert hierzu einen halben Bogen des zu untersuchenden Papiers zusammen und reibt ihn so lange zwischen den Handballen, bis er Löcher aufweist. Durch Zerreiben einer Anzahl guter und schlechter Papiersorten verschafft man sich sehr bald ein sicheres Urtheil über die Qualität derselben³⁾.

Fig. 51.



3. Bestimmung des Aschengehaltes.

Für sehr genaue Bestimmungen verbrennt man ein Stück Papier von bekanntem Gewicht in einem tarirten Porzellantiegel, niemals aber Platin-

¹⁾ Ausführliches siehe die Originalabhandlung von Prof. Hartig, Papier-Zeitung 1881.

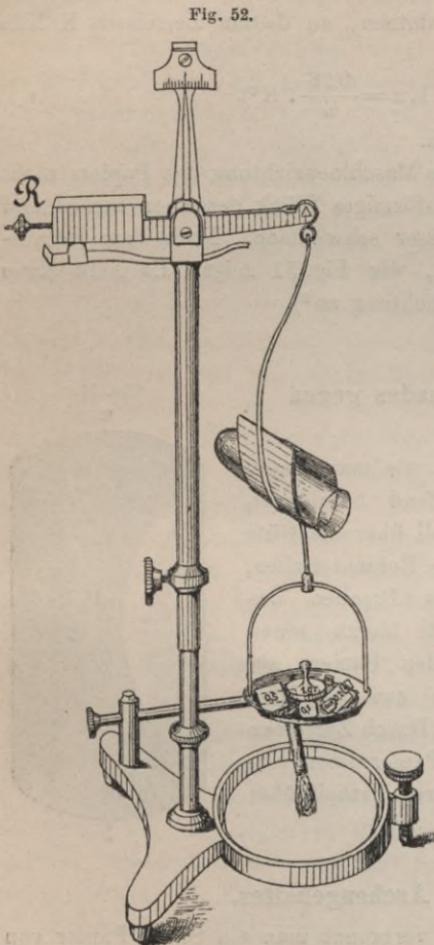
²⁾ Näheres über diesen Versuch: Papier-Prüfung vom Verfasser. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen 1885.

³⁾ Siehe die erwähnten Verhandlungen.

tiegel und bestimmt das Gewicht des Rückstandes, der so lange gegläht werden muss, bis er keinen Gewichtsverlust mehr aufweist.

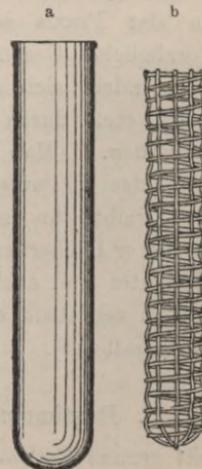
In der Praxis, der es auf so genaue Bestimmungen wie obige nicht ankommt, hat sich die Reimann'sche Substitutions-Aschenwaage eingebürgert, die bis auf 0,25% genaue Resultate giebt.

Fig. 52 giebt eine Skizze derselben.



Der eine Arm des Waagebalkens ist mit einem constanten Gewicht aus einem Stück gearbeitet, der andere trägt zwei Waageschalen, von denen die obere zum Auflegen eines Glasröhrchens, siehe Fig. 53 a, die untere für Gewichte bestimmt ist. Da die Waage ohne Glasrohr bei einer Belastung von 21 g sich im Gleichgewicht befindet, so wähle man das Röhrchen so aus, dass es dem Gewicht von 19 g recht nahe kommt, ohne jedoch diese Grenze zu überschreiten. Auf die untere

Fig. 53.



Waageschale bringt man an Gewichten 2 g und zwar ein Grammgewicht als solches und den Rest in Deci- und Centigrammstücken.

Eine etwaige Differenz gleicht man entweder mit der zu diesem Zweck angebrachten Regulirungsschraube *R* aus, oder, wenn diese nicht ausreicht, durch Aufhängen von Reiterchen.

Der Gang der Aschenbestimmung ist nunmehr folgender.

Nachdem die Waage mit dem aufgelegten Glasröhrchen so aufgestellt ist, dass die Zunge nach rechts und links um gleich viel Theilstriche ausschlägt, wird das Grammgewicht von der untersten Schale entfernt und statt dessen so viel Papier aufgelegt, dass die Waagenzunge wieder gleichmässig um den Nullpunkt der Scala spielt. Diese Menge Papier, 1 g schwer, wird zusammengerollt, in ein Platinnetz gesteckt, wie es Fig. 53 b zeigt und nun verascht.

Ist die Veraschung beendigt, so steckt man das Platinnetz in das Glasröhrchen und schüttet die Asche in das letztere; ein geringes Klopfen mit dem Netz gegen die Wände des Glases genügt, um den Rückstand ohne jeden Verlust in das Röhrchen überzuführen.

Das Röhrchen, welches jetzt die Asche des Papiers enthält, wird nunmehr auf die obere Waageschale gelegt und ebenso das Grammgewicht, welches beim Abwägen des Papiers von der Schale fortgenommen wurde, auf diese zurückgebracht.

Die Zunge der Waage wird nun naturgemäss nach der Seite der beiden Waageschalen zu ausschlagen, und zwar um so mehr, je grösser das Gewicht der Asche ist. Um dieses zu bestimmen, muss das Gleichgewicht der Waage wieder hergestellt werden und geschieht dieses in der Weise, dass von den kleinen Gewichten allmählich so viel entfernt werden, dass der Ausschlag der Zunge nach beiden Seiten des Nullstrichs der Scala ein gleich grosser ist. Die Summe dieser Gewichte ergibt das Gewicht der Asche; in Centigrammen abgelesen, bedeuten diese den Procentgehalt des Papiers an unverbrennlichen Producten.

4. Mikroskopische Untersuchung der im Papier enthaltenen Faserstoffe.¹⁾

Die wichtigsten im Papier enthaltenen Fasern sind: Leinen, Hanf, Baumwolle, Holz- und Strobcellulose, Espartostoff, Jute und Holzschliff; nur auf diese soll hier Rücksicht genommen werden. Man entnimmt zur Prüfung kleine Stücke des Papiers an verschiedenen Stellen eines Bogens, kocht sie mit ganz verdünnter Kali- oder Natronlauge, bis man beim Umrühren einen dicken Brei erhält. Diesen bringt man auf ein Drahtnetz, wäscht ihn mit Wasser aus und betrachtet einen Theil desselben in wässriger Jodkalium-Jodlösung durch das Mikroskop. Man beobachtet dann:

I. Citronengelbe Fasern: Holzschliff und Jute.

¹⁾ Siehe Mikroskopische Papierprüfung vom Verfasser im 3. Sonderheft 1887 der oben erwähnten Mittheilungen.

II. Farblose oder nahezu farblose Fasern: Holz-, Stroh- und Espartocellulose.

III. Braungefärbte Fasern: Leinen, Hanf und Baumwolle.

Holzschliff. Derselbe wird fast ausschliesslich aus Nadelhölzern hergestellt und ist ausser an der Gelbfärbung noch an den behöften Poren zu erkennen, die dem Beobachter als 2 nahezu concentrische Kreise erscheinen (Fig. 54).

Fig. 54.



Jute. Unter dem Namen Jute versteht man die Bastzellen verschiedener *Corchorus*-Arten, die in Ost- und Westindien heimisch sind. Erkannt wird die Faser daran, dass die Wände der Zellen ungleichmässig verdickt sind und daher das Lumen derselben bald weit, bald nur als eine dunkle Linie erscheint (Fig. 55).

Fig. 55.



Fig. 56.



Holzcellulose. Diese, ebenso wie der Holzschliff bei uns meist aus Nadelhölzern hergestellt, erkennt man an den behöften Poren, die aber weit weniger deutlich hervortreten als beim Holzschliff. Die grossen einfachen Poren sind stets sehr deutlich (Fig. 56).

Strohcellulose. Dieselbe ist sehr leicht an den charakteristisch geformten Oberhautzellen zu erkennen, die wellenförmig gerändert sind (Fig. 57a). Die grössere Menge der Zellen bilden die Bastzellen (Fig. 57b) und die an den Enden abgerundeten sehr dünnwandigen Parenchymzellen (Fig. 57c).

Fig. 57.

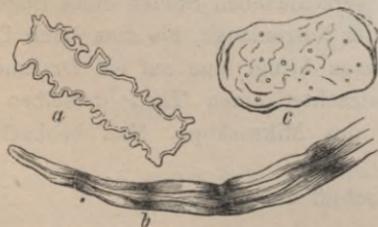


Fig. 58.



Espartocellulose. Dieselbe wird gewonnen aus dem in Afrika und Spanien in grossen Mengen vorkommenden *Stipa tenacissima*.

Die Oberhaut- und Bastzellen sind denen des Strohs zum Verwechseln ähnlich gebaut (Fig. 58 a u. b); aber es fehlen die dünnwandigen Parenchymzellen und als charakteristisch für den Espartostoff sind kleine zahnförmige Zellen, die den Blättern der oben erwähnten Pflanzen entstammen (Fig. 58 c). Alle anderen bisher angegebenen Unterschiede zwischen Stroh und Esparto sind hinfällig.

Leinen. Es sind hierunter die Bastzellen von *Linum usitatissimum* zu verstehen. Die Zellen sind schmal und walzenförmig und sind dicht mit knotenartigen Anschwellungen versehen. Das Lumen ist sehr eng und erscheint meist nur als dunkle Linie, die oft nur mit den stärksten Vergrößerungen zu beobachten ist (Fig. 59).

Fig. 59.

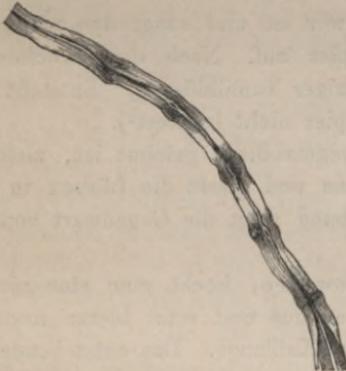


Fig. 60.



Hanf. Die Bastzellen von Hanf sind denen des Leinen sehr ähnlich; nur sind sie durchschnittlich etwas dicker, haben einen etwas grösseren Hohlkanal und zeigen oft eine sehr starke Längsstreifung. Es ist sehr schwer, sie mit Sicherheit von Leinen zu unterscheiden.

Baumwolle. Die Samenfäden der Baumwollstaude sind leicht an der schlauchartigen, zusammengeklappten Form der Zelle zu erkennen.

Fig. 61.



Das Lumen derselben ist sehr weit und die Zellwand häufig gitterförmig gestreift. Zuweilen ist die Zelle spiralig gewunden, eine Erscheinung, die bei der rohen Baumwolle stets und sehr deutlich zu beobachten ist (Fig. 61).

5. Holzschliff.

Will man den Holzschliff ohne das Mikroskop nachweisen, so bedient man sich hierzu folgender Reagentien.

Eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Phloroglucin in Alkohol färbt holzschliffhaltiges Papier tiefroth; eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Anilin färbt dasselbe goldgelb.

Diese beiden Reagentien sind allen anderen vorzuziehen¹⁾.

6. Leimung.

Zur Bestimmung der Leimfestigkeit benützt man eine Eisenchloridlösung, die 1,531 Proc. Eisen enthält. Man bringt einen Tropfen hiervon auf das zu untersuchende Papier, lässt ihn so viele Secunden darauf wirken, als das Papier g pro qm schwer ist und saugt den nicht eingedrunghenen Rest schnell mit Fliesspapier auf. Nach dem Trocknen bestreicht man die Rückseite mit wässriger Tanninlösung. Entsteht sofort eine schwarze Färbung, so ist das Papier nicht leimfest²⁾.

Um zu prüfen, ob das Papier vegetabilisch geleimt ist, zieht man einen Theil mit absolutem Alkohol aus und giesst die Lösung in destillirtes Wasser. Eine entstehende Trübung zeigt die Gegenwart von vegetabilischem Leim an.

Um den thierischen Leim nachzuweisen, kocht man eine nicht zu kleine Menge des Papiers mit Wasser aus und setzt hierzu nach dem Abgiessen etwas Quecksilberchlorid und Kalilauge. Das entstehende gelbe Quecksilberoxyd wird beim weiteren Kochen bei Anwesenheit von thierischem Leim schwarz, indem es zu metallischem Quecksilber reducirt wird.

Indessen ist diese Reaction wenig empfindlich.

7. Bestimmung der freien Säure.

Es handelt sich hier nur darum, die Anwesenheit einer freien Säure überhaupt nachzuweisen; soll die Art derselben bestimmt werden, so ist eine chemische Analyse nöthig.

Man nehme von dem zu prüfenden Papier ungefähr 5 je 1 qm grosse Stücke, ziehe dieselben durch destillirtes Wasser und schichte sie abwechselnd mit hellrothem Congopapier. Ist in dem Papier freie Säure

¹⁾ Ueber andere, aber weniger charakteristische Reagentien siehe Papier-Zeitung 1885, No. 13, von Prof. Ihl.

²⁾ Siehe die Originalarbeit von Leonardi, Papier-Zeitung 1885 und Chemisch-technisches Repertorium von E. Jacobsen 1886.

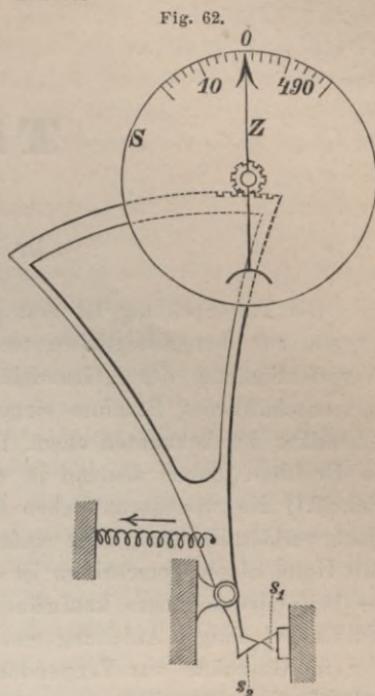
vorhanden, so wird das Congopapier nach einiger Zeit blaue Flecke aufweisen. Lackmuspapier kann man zu diesem Zweck nicht verwenden, da dieses schon durch den im Papier vorhandenen Alaun roth gefärbt wird¹⁾.

8. Bestimmung der Dicke.

Für oberflächliche Bestimmungen genügt es, mehrere Lagen des Papiers übereinander zu legen, dieselben zusammenzudrücken und die Dicke des Stosses zu messen. Der Quotient aus der erhaltenen Zahl und der Zahl der Bogen giebt die Dicke des Papiers an.

Für genaue Bestimmung eignet sich ein Dickemesser, von dem in Fig. 62 eine Skizze gegeben ist; derselbe gestattet eine Angabe bis 0,002 mm.

Gegen die feststehende Schneide s_1 wird eine zweite s_2 , welche s_1 nur in einem Punkte berührt, durch eine schwache Feder gedrückt. s_2 trägt ein Zahnradsegment, das einen Zeiger Z über eine Scala dreht, die in 500 Theile getheilt ist. Ein Theil entspricht 0,002 mm. Es empfiehlt sich stets, das Mittel aus mehreren Bestimmungen zu nehmen.



9. Bestimmung des Gewichts pro qm.

Man entnimmt wenn möglich aus fünf verschiedenen Bogen Stücke von je ein qdm Grösse, steckt die selben in ein Trockengläschen und setzt sie so lange einer Temperatur von etwas über 100° aus, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen dasselbe Resultat ergeben. Das Gewicht der fünf Stücke mit 20 multiplicirt, giebt des Gewicht des Quadratmeters. Das Entnehmen der Proben aus verschiedenen Bogen ist wegen der Ungleichmässigkeit des Papiers nothwendig.

Dieses sind ganz kurz die wichtigsten Methoden zum Prüfen von Papier. Ausführlichere Mittheilungen findet man in dem „Leitfaden für Papierprüfung“ vom Verfasser 1888. Verlag von Julius Springer in Berlin.

¹⁾ Siehe die Originalarbeit vom Verfasser: Ueber den Nachweis von Chlor und freien Säuren im Papier. Die erwähnten Mittheilungen 1885.

Tinte.

Von

Dr. Böckmann.

Die Tintenprüfung ist erst seit der im Jahre 1888 in den „Mittheilungen aus den Königlichen technischen Versuchungsanstalten“ erfolgten Veröffentlichung der „Grundsätze für amtliche Tintenprüfung“ in ein wissenschaftliches Stadium eingetreten. Schluttig und Dr. Neumann, Chemiker der bekannten chem. Fabriken für Tinten von Aug. Leonhardi in Dresden, haben alsdann in einer im Auftrage ihrer Firma verfassten Schrift¹⁾ die wissenschaftlichen Grundlagen zu einer sicheren und dabei doch verhältnissmässig sehr einfachen Beurtheilung der Tinten mitgetheilt. Mit Hülfe dieser Vorschriften ist es — abgesehen von der Eisenbestimmung — beispielsweise dem kaufmännischen Bureau-Personal einer chemischen Fabrik bei einiger Anleitung und Uebung sehr wohl möglich, die Prüfung der im Geschäfte zur Verwendung gelangenden Tinten auf Brauchbarkeit selbständig vorzunehmen.

Die alten, heutzutage so gut wie gar nicht mehr angewendeten Eisengallustinten stellten trübe, schwarze Flüssigkeiten dar, in welchen gerbsaures Eisenoxyduloxyd in feinsten Vertheilung durch ein Verdickungsmittel (Gummi arabicum etc.) schwebend erhalten war. Im Gegensatze hierzu sind die modernen Eisengallustinten klare, filtrirbare Lösungen, gerbsaures Eisenoxydul enthaltend, dessen Niederschlag in der Flüssigkeit durch Zusatz geeigneter Chemikalien²⁾ verhindert wird und welches eben in

1) „Die Eisengallustinten“. Grundlagen zu ihrer Beurtheilung. Von Osw. Schluttig und Dr. G. S. Neumann. Mit 2 Holzschnitten, einer schwarzen und zwei farbigen Tafeln. Dresden 1890. v. Zahn u. Jaensch.

2) Die von Aug. Leonhardi im Jahre 1855 erfundene „Alizarintinte“ bekam zu diesem Zwecke einen Zusatz von Indigoschwefelsäure und ferner von holzessigsaurem Eisen, um das Schimmeln zu verhüten. (Alizarin enthielt sie nicht.) Sie ist als erste moderne Eisengallustinte aufzufassen.

Folge seiner Löslichkeit in die Papierfaser selbst eindringt (nicht nur auf der Oberfläche derselben sich ablagert) und dort durch Neutralisation der freien Säure beim Trocknen und durch Oxydation an der Luft in gerbsaures Eisenoxyduloxyd sich verwandelt. Die alten Eisengallustinten besaßen eine nur sehr mangelhafte Leichtflüssigkeit und erzeugten auf den Federn nach kurzer Zeit dicke Krusten. Man liess die Galläpfelaufgüsse erst für sich schimmeln, um die Schwärze der Schriftzüge zur möglichsten Intensität zu steigern. Später gelangte man zur Erkenntniss, dass es sich beim Schimmeln der Gerbsäurelösungen um Bildung von Gallussäure handele, und so entstanden aus den eigentlichen Gerbsäure- oder Tannintinten die Gallussäuretinten.

Die verschiedenen Färbungen der Eisengallustinten (blaugrün, schwarzblau, schwarz, röthlich, violett) werden jetzt meist durch Zusatz entsprechender Theerfarben¹⁾ hervorgerufen und dementsprechend führen die Eisengallustinten bei verschiedener Färbung auch verschiedene Bezeichnung, wobei es allgemein üblich ist, die mit grüner Farbe aus der Feder fließenden Tinten nach dem Leonhardi'schen Producte „Alizarintinte“ zu nennen, mögen sie Indigolösung enthalten oder nicht.

Ueber den Chemismus der Tintenbildung haben Schluttig und Neumann (l. c.) sehr interessante Versuche angestellt, aus welchen hervorgeht, dass die entstehende bekannte Färbung auf dem Phenolcharakter des Tannins und der Gallussäure beruht und dass phenolartige Körper mit Eisensalzen auf Papier fixirbare, kräftige Färbungen dann liefern, wenn sie entweder zwei freie Hydroxylgruppen in Orthostellung oder eine freie Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe, ebenfalls in Orthostellung zu einander enthalten. Aber diese Orthostellung genügt allein nicht, um mit Eisensalzen Färbungen von der für Eisengallustinte verlangten Widerstandsfähigkeit zu liefern, sondern es ist hierzu noch unumgänglich nothwendig die Anwesenheit dreier freier und benachbarter Phenolhydroxyle, welche also als die charakteristische tinctogene Atomgruppierung anzusehen sind. Lediglich die mit letzteren phenolartigen Körpern und Eisensalzen erhaltenen Färbungen besitzen genügende Wasserbeständigkeit, während die Färbungen der erstgenannten Phenole verschwinden, wenn man sie nach erfolgtem Trocknen einige Tage mit Wasser behandelt.

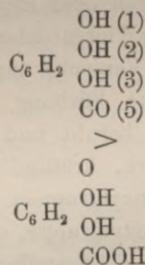
Nur die freien Phenolhydroxyle, nicht aber die Kernwasserstoffe nehmen an der chemischen Reaction wesentlichen Antheil. Substitution der letzteren übt aber auf die Nüance der Färbung einen bedeutenden Einfluss aus. So färbt Pyrogallol mit fast schwarzer Farbe mit einem Stich in's Braune, Tribrompyrogallol aber mit blauer, sodann Gallussäure mit blauschwarzer, Monobromgallussäure aber mit schwarzblauer und Dibromgallussäure mit

¹⁾ Näheres hierüber siehe bei Tintenprüfung, S. 511.

blauer Farbe an. Weiter lehrt das Verhalten des Gallussäuremethyl- und Aethylesters, dass das Carboxyl in der Gallussäure thatächlich nicht tinctogen wirkt, da diese Ester beinahe noch intensiver anfärben als die Gallussäure selbst. Dagegen wird durch Substitution des Hydroxylwasserstoffes durch Radicale die Fähigkeit der phenolartigen Körper, mit Eisensalzen beständige und fixirbare Färbungen zu liefern, aufgehoben. Triacethylgallussäure, Triäthylpyrogallol, Pentaacetyltannin giebt gar keine Färbung mit Eisenvitriol.

Hämatoxylin — als Derivat des Pyrogallols — giebt mit Eisenvitriol eine sehr kräftige, schwarze und dauerhafte Färbung, während die entsprechende Chromverbindung gleich dem Blauholzfarbstoff als solchem wenig beständig ist.

Sehr auffallend ist die Thatsache, dass die durch Tannin mit Eisenvitriol hervorgerufene Färbung von sehr geringer Intensität ist. Wenn Tannin wirklich reine Digallussäure ist, so ist nicht einzusehen, warum es so schwach anfärbt, da man doch von einem Pyrogallolderivat mit 5 freien Phenolhydroxylen, von denen mindestens 3 benachbart



sind (siehe beistehende Constitutionsformel), eine sehr intensive Färbung erwarten sollte.

Schluttig und Neumann (l. c.) heben deshalb mit Recht hervor, dass man das Tannin durchaus nicht als diejenige Gallussubstanz ansehen darf, welche vor allen anderen befähigt wäre, mit Eisensalzen schwarze Schriftzüge zu liefern. Im Gegentheil, unter den Derivaten der Gallussäure gehört das Tannin mit zu den am wenigsten hierzu befähigten Körpern. Allerdings ist die Verwendung der anderen Gallussäurederivate zur Tintenfabrikation wegen des hohen Herstellungspreises und der Schwierigkeit ihrer Beschaffung, z. Th. auch wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser vorderhand ausgeschlossen. Dagegen ist die Ansicht, dass die Galläpfel — und zwar ohne Unterschied der einzelnen Sorten — das einzig zulässige Gerbsäurerohmaterial für die Bereitung einer Eisengallustinte von documentarischem Werthe seien, eine irrige. Denn es giebt verschiedene Extracte, wie diejenigen der Knopperrn und des Sumachs, welche wirksamer als Tannin sind, während von den übrigen

eisenbläuenden Gerbstoffen Dividivi, Myrabolanen und Valonea dem Tannin fast gleichwerthige Extracte liefern.

Schluttig und Neumann (l. c.) verstehen unter Tinte eine zum Schreiben geeignete Flüssigkeit, welche

1. eine klare, filtrirbare Lösung ist, keine Suspension darstellt;
2. leichtflüssig ist und längere Zeit bleibt, d. h. leicht aus der Feder fließt, weder stockt, noch tropft oder auf dem Papiere breitläuft;
3. längere Haltbarkeit im Glase besitzt, d. h. im Tintenfasse
 - a) nur langsam geringen Satz,
 - b) auf der Oberfläche keine hautartigen Ausscheidungen, keinen Wandbeschlag und nie Schimmel bildet;
4. an einer guten Feder nur einen geringen lackartig glatten, nicht aber locker krustenartigen Ansatz erzeugt;
5. keinen hervortretenden Geruch besitzt;
6. nicht zu sauer ist und gutes Papier nicht durchdringt;
7. eine intensive Farbe besitzt, die weder in der Flüssigkeit noch auf dem Papiere heller wird oder ganz bleicht (im letzteren Falle vom Eintritt der völligen Trockenheit an gerechnet, denn feuchte Linien erscheinen stets dunkler als trockene);
8. Schriftzüge liefert, welche nach dem Trocknen nicht klebrig sind.

Diese Eigenschaften soll jede gute Tinte besitzen, sei sie Schreib- oder Copirtinte.

Von den Schreibtinten ist weiter zu verlangen, dass sie

9. Schriftzüge liefern, welche nach achttägigem Trocknen weder durch Wasser noch Alkohol — selbst bei tagelanger Behandlung damit — derartig entfernt werden können, dass sie unleserlich werden.

Hinsichtlich der Beständigkeit ihrer Schriftzüge gegenüber Luft und Licht theilen die genannten Verfasser die Schreibtinten ein in

- a) unvergängliche oder Klasse I und
- b) vergängliche oder Klasse II.

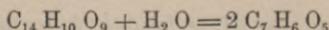
Die unvergänglichen Tinten sind die sogenannten Eisengallustinten von dokumentarischem Werthe; sie müssen ausser den bis jetzt genannten Eigenschaften

10. einen bestimmten Minimalgehalt an Eisen und
11. einen genügenden Gallusgehalt besitzen, d. h. Schriftzüge liefern, welche nach dem Trocknen innerhalb acht Tagen in tiefes Schwarz übergehen und dann selbst nach mehrtägiger Behandlung mit Wasser und Alkohol noch einen bestimmten Grad von Schwärze behalten.

Die sub 1, 3, 4, 5, 6 aufgeführten Forderungen an die Tinten der Klasse I sind in den Eingangs erwähnten „Grundsätzen für amtliche Tinten-

prüfung“ nicht erwähnt, während speciell gerade 1 und 3 für die Beurtheilung einer Tinte von einschneidendster Bedeutung ist.

Bei der amtlichen Untersuchung, wie sie die mit der chemisch-technischen Versuchsanstalt verbundene Abtheilung für Tintenprüfung ausführt, wird ein Minimalgehalt von 30 g Gerbsäure und 4 g metallisches Eisen (= 20 g Eisenvitriol) im Liter vorausgesetzt. Schluttig und Neumann schlagen als Minimalgehalt an Eisen 6 statt 4 g vor und ersetzen nach der Gleichung



6,6 Th. Tannin durch 7,7 Th. krystallisirte Gallussäure¹⁾ (entspr. 6,9 Th. wasserfreier), wodurch die Schriftzüge tiefere Schwärze annehmen. Die genannten Chemiker nehmen eine Tinte von der Zusammensetzung:

23,4 g Tannin,
7,7 - Gallussäure (kryst.),
30,0 - Eisenvitriol,
10,0 - Gummi arabicum,
2,5 - HCl, entspr. Salzsäure und
1,0 - Carbolsäure

als Typus für Eisengallustinten an und vergleichen mit ihr alle zu prüfenden Tinten. Diese Typentinte soll nicht etwa das Ideal einer Eisengallustinte darstellen, sondern im Gegentheil quasi die unterste zulässige Grenze für die Güte einer Tinte der Klasse I bezeichnen.

Die Bereitung dieses Typus geschieht in der Weise, dass man Tannin und Gallussäure in etwas erwärmtem (bis etwa 50°) Wasser löst und dieser soweit als zulässig verdünnten Lösung dann die Gummilösung, die Salzsäure, die Eisenvitriollösung und die Carbolsäure zusetzt. Nachdem auf 1 Liter aufgefüllt und gut gemengt worden ist, lässt man mindestens vier Tage an mässig warmem Orte (10—15°) stehen und zieht darauf die klare Lösung von dem inzwischen entstandenen geringen Bodensatze (Unreinigkeiten des Tannins und in Folge Kalkgehaltes des Gummis mit Eisenvitriol gebildeter Gyps) ab. Eine Fällung des Tannins durch die Salzsäure ist, wenn man die Flüssigkeiten vorsichtig in möglichster Verdünnung mengt, bei diesen Quantitäten nicht zu befürchten. Filtration ist hierbei thunlichst zu vermeiden, da nach v. Schröder²⁾ Filtrirpapier nicht unbedeutende Mengen Gerbsäure absorbirt; lässt sich die Filtration nicht vermeiden, so empfiehlt v. Schröder zu diesem Zwecke das „feinste weisse Filtrirpapier“ (37 × 46 cm) von H. Trommsdorff in Erfurt, da dieses nur geringe Absorptionsfähigkeit für Gerbstoff besitzt.

¹⁾ Wegen der Schwerlöslichkeit der Gallussäure in kaltem Wasser (1:130 bei 15°) kann man keine grössere Menge Tannin durch dieselbe ersetzen.

²⁾ Dingl. 269, Heft I.

Die eigentliche Tintenprüfung.

(Nach Schluttig und Neumann l. c.)

A. Tinten der Klasse I.

1. Vorprüfung. Man öffnet die Tintenflasche vorsichtig, indem man jedes Schütteln vermeidet, pipettirt etwa 10—15 ccm Tinte heraus und verschliesst die Flasche sofort wieder durch einen Kork zwar luftdicht, aber so lose, dass sie später ohne jedes Rütteln wieder entkorkt werden kann. Darauf lässt man die Tintenflasche drei Tage lang an einem 10—15° warmen Orte ruhig stehen. Die herauspipettirten 10—15 ccm Tinte werden am ersten Tage zur Prüfung auf Nachdunkeln (siehe 3) verwandt. Vorher jedoch ist zu erledigen:

2. Die Herstellung eines Typus von derselben Färbung wie die Tinte. Der auf S. 510 beschriebene Typus einer normalen Eisengallustinte besitzt eine schwache bläulich-graue Färbung und muss noch nachgefärbt werden, um als Vergleichsobject für eine zu prüfende käufliche Tinte dienen zu können. Denn nur gleichartig und gleichkräftig gefärbte Tinten können mit einander hinsichtlich ihres Vermögens, schwarz nachzudunkeln, verglichen werden. Wollte man eine Tinte, welche mit blauer Farbe aus der Feder fließt, mit einer grün gefärbten vergleichen, so würde man ebenso leicht grobe Fehler begehen können, wie bei der Vergleichung einer hellen mit einer dunklen Tinte. Deshalb muss der Typus jedesmal genau so wie die zu prüfende Tinte gefärbt werden.

Zu diesem Zweck hält man sich mehrere verschiedenartig und verschieden stark gefärbte Typen vorrätig und mengt diese dann zur Erzeugung des gewünschten Farbentones mit einander. Die Verfasser benutzen vier Compositionen. Die angewendeten Farben sind:

Blau = Bayrisch-Blau DSF der Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin,

Roth = Nacarat S derselben Fabrik,

Grün = Säure-Grün VBSPo von K. Oehler in Offenbach,

Braun = Kastanienbraun derselben Fabrik.

Beispielsweise erhält man einen mittelkräftig

	blau	grün	roth	schwarz fließenden Typus
durch	2,2 g	1,0 g	—	2,5 g Blau
	—	2,5 g	—	0,5 g Grün
	—	—	2,5 g	— Roth
	—	—	—	3,5 g Braun

pro Liter.

Durch Vermehrung oder Verminderung dieser Farbensätze (letztere am schnellsten erreicht durch Mengen mit dem ungefärbten Typus), sowie

durch Combination dieser verschiedenen gefärbten Typen mit einander lassen sich in kurzer Zeit alle gewünschten Nüancen erzielen.

3. Prüfung auf Schwarzwerden der Schriftzüge (Nachdunkelungsvermögen). Ein Stück besten weissen Schreibpapieres (Papierklasse I, Stoffklasse I, Festigkeitsklasse I, Normalformat I, Marke „Jungfrau“ No. 1/1014 weiss von F. W. Abel in Magdeburg) wird in einen unter einem Winkel von 45° geneigt aufgestellten Papier-Spann-Rahmen (zu beziehen in Holz oder Eisen vom mechanischen Institut von Oscar Leuner an der Technischen Hochschule in Dresden) straff und glatt wie ein Trommelfell gespannt. Nun pipettirt man mit Hülfe eines mit Marke versehenen Glasröhrchens eine bestimmte Menge Tinte heraus. Dieses Glasröhrchen hat eine lichte Weite von 3,5 mm und eine Länge von 250 mm. Die Marke ist 62 mm vom unteren Ende entfernt, so dass die herauspipettirte Quantität Tinte 0,6 g wiegt. Das untere Ende bleibt zweckmässiger Weise scharfkantig, weil dadurch die Tinte nicht abtropft, während das obere, mit dem Finger zu verschliessende, an den Rändern rund geschmolzen wird.

Damit das Glasröhrchen in allen Fällen bequem und sicher unter demselben Winkel aufgesetzt werden kann, ist ein auf einer Leitschiene hin und her zu schiebendes Gestell am Apparate vorhanden. Indem man das Glasröhrchen in die Rinne dieses Gestelles legt, kann man es leicht in allen Fällen in dieselbe Lage (unter 45° zur Papierfläche) bringen. Die überschüssige, auf dem Papier herunterrinnende und von diesem nicht aufgenommene Tinte sammelt sich in einer Rinne.

Saugt man die Tinte in diesem Röhrchen bis zur Marke an und lässt sie dann auf dem Papier durch Lüften des Fingers heruntergleiten, so entsteht ein ca. 6 mm breiter und 270 mm langer Streifen. Hierbei hat man zu beachten, dass keine Luftblasen auf dem Streifen hängen bleiben, weil sonst beim Eintrocknen an ihrer Stelle ein dunkler, zu falschen Ergebnissen führender Fleck entstehen würde.

Hat man so mit den betreffenden Tinten die gewünschte Zahl Streifen¹⁾ dargestellt, so lässt man den Rahmen mit dem Papierbogen so lange in derselben Lage, bis die Tinte auf dem Streifen vollkommen eingetrocknet ist. Der Streifen fällt im Allgemeinen um so schmaler aus, je grösser die Copirfähigkeit der Tinte ist. Um diese, wenn auch nur geringe Fehlerquelle zu vermeiden, verdünnen Schluttig und Neumann die Tinten vor Herstellung der Streifen sämmtlich mit dem gleichen Volumen destillirten Wassers. In dieser verdünnten Tinte geht auch die Bildung des Oxydationsproductes (d. h. das Nachdunkeln) schneller vor sich (was namentlich bei den eine grössere Concentration besitzenden „Schreib- und Copirtinten“

¹⁾ In obigem Apparate können bequem 34 (zur Noth auch 39) Streifen Platz finden.

wünschenswerth ist), und die Farbzusätze wirken weniger störend als in unverdünnter Tinte. Besonders tritt dieser vortheilhafte Unterschied bei den sofort schwarz aus der Feder fließenden Tinten hervor.

Sobald die Streifen vollständig trocken geworden sind, wird der Bogen aus dem Rahmen gespannt und acht Tage lang in einem Raume von Zimmertemperatur, in reiner, besonders von Säuren freien Luft und bei zerstreutem Tageslichte offen dem Einflusse der Luft ausgesetzt. Es ist darauf zu achten, dass der Bogen während dieser Zeit beständig unbedeckt bleibt, da der Oxydationsprocess sofort beeinträchtigt wird, wenn der Bogen durch einen anderen zeitweilig (besonders bald nach dem Eintrocknen) bedeckt wird.

Zur Vollendung des Oxydationsprocesses sind durchschnittlich acht Tage erforderlich, häufig aber sieht man bereits während dieser Zeit Unterschiede in der Intensität des Nachdunkelns sich herausbilden. Besonders scharf kann man den Grad der Dunkelheit zweier Streifen beobachten, wenn man den Papierbogen gegen das zerstreute Tageslicht hält.

Nach Ablauf der acht Tage zerschneidet man das Papier, welches die Streifen des Typus und der zu prüfenden Tinte abwechselnd, und zwar mehrmals nebeneinander enthält, in Bänder rechtwinkelig zur Längsrichtung der Streifen und taucht in allen Fällen eines dieser Bänder in Wasser, ein zweites in Alkohol von 85 Proc., ein drittes in Alkohol von 50 Proc. und lässt sie darin mehrere Tage. Zeigt sich dann, dass bei einem der so behandelten Streifen derjenige der Tinte heller geworden ist, als der des Typus, so ist die betreffende Tinte als nicht genügend widerstandsfähig, d. h. als entweder zu arm an Gallussubstanzen oder auch als zu sauer zu verwerfen.

Dieses nachträgliche Behandeln der trockenen Tinte mit Wasser resp. (entsprechend der verschiedenen Natur der als Zusätze verwendeten Theerfarbstoffe, die durch diese Manipulation gelöst und entfernt werden sollen) mit Alkohol ist von besonderer Wichtigkeit. Es giebt Aufschluss darüber, ob das eingetretene Nachdunkeln nur von Substanzen herrührt, welche drei benachbarte freie Phenolhydroxyle enthalten, also eigentliche „Gallussubstanzen“ sind, oder ob es etwa zum Theil oder ganz von jenen Orthodioxo-Derivaten und Orthooxycarbonsäuren herrührt, welche mit Eisen salzen ebenfalls auf Papier fixirbare, aber nicht wasserbeständige Färbungen liefern (vgl. S. 507).

Je grösser der Gehalt einer Tinte an freier Säure und je stärker dieselbe ist, desto langsamer dunkeln die Schriftzüge nach, und es ist auch eine Tinte zu verwerfen, welche zwar an und für sich den genügenden Gehalt an Gallussubstanzen besitzt, daneben aber so sauer ist, dass sie nur zu schwach oder zu langsam nachdunkelt.

4. Prüfung auf Haltbarkeit im Glase. Eine gut abgelagerte Tinte soll sich in festverschlossener Flasche mindestens ein Jahr halten, ohne

dass sie an den Seitenwänden eine Kruste ansetzt, vorausgesetzt, dass sie während dieser Zeit nicht zu stark abgekühlt wird. Bei einer sonst völlig tadellosen Tinte kann es jedoch vorkommen, dass sich in der Versandflasche am Boden und an den Seitenwänden Beschläge von Ausscheidungen bilden, wenn die Tinte in Folge plötzlich gesteigerten Bedarfes zu jung aus der Fabrik verschickt wurde, oder wenn sie zeitweilig an zu kaltem Orte gestanden hat. Eine aus derartigen Ursachen erfolgende Ausscheidung muss aber 3 Tage nach Ankunft der Flaschen beendet sein. Deshalb die Vorschrift (siehe unter 1. Vorprüfung S. 511), die lose verkorkte Flasche 3 Tage stehen zu lassen bis zur Vornahme der Prüfung auf Haltbarkeit. Ein nach Ablauf dieser Zeit noch entstehender Bodensatz ist nicht mehr eine Folge der Jugend, sondern nur die einer fortschreitenden Zersetzung. Letztere wird auch unter allen Umständen durch die sog. Blätterbildung an der Oberfläche angezeigt, während ein Wandbeschlag niemals allein, sondern stets gleichzeitig mit Blätterbildung oder Bodensatz auftritt. Man darf ihn wohl als Uebergang zwischen beiden Arten der Ausscheidung betrachten.

Von der auf Haltbarkeit zu prüfenden Tinte werden nach 3 tägigem ruhigen Stehen der Flasche 50 ccm aus der Mitte der Flüssigkeit herauspipettirt. Dieses Probenehmen geschieht sofort nach dem Oeffnen der Flasche. Die Probe wird alsdann durch ein kleines Faltenfilter aus feinstem weissen Filtrirpapier filtrirt, wobei man Sorge tragen muss, dass die durchfiltrirende Flüssigkeit nicht übermässig mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommt. Man wird daher alles Tropfen zu vermeiden suchen und den Trichter so stellen, dass er mit der Spitze in das Filtrat taucht. Von diesem Filtrate pipettirt man dann genau 25 ccm in eine vollkommen reine und trockene Flasche aus weissem Glase, welche 500 ccm fasst, cylindrische Form und geraden Boden besitzt. Die Höhe derselben beträgt 185 mm, ihr Durchmesser 72 mm. Die Mündung wird lose durch eine Kappe aus Fliesspapier bedeckt, damit nicht Staub etc. in das Innere gelangen kann.

Eine so beschickte Flasche, in welcher die Flüssigkeit etwa 12 mm hoch steht, wird nun in einem Raume aufgestellt von Zimmertemperatur, in reiner, säure- und ammoniakfreier Luft und an zerstreutem Tageslicht. Die Flasche wird mehrere Tage beobachtet. Will man sie zur näheren Besichtigung in die Hand nehmen, so hat man jede schüttelnde Bewegung sorgfältig zu vermeiden, da sonst etwa an der Oberfläche gebildete hautartige Ausscheidungen niedersinken, als Bodensatz zum Vorschein kommen und dadurch falsche Deutung finden würden.

Eine Tinte der Klasse I muss sich unter den beschriebenen Verhältnissen in 25 ccm Probe mindestens 14 Tage lang völlig intact erhalten. (Der auf S. 510 erwähnte Typus für Eisengallustinten zeigt während der ersten 3 Wochen keine Spur von Veränderung.)

5. Leichtflüssigkeit. Man kann dieselbe (ebenso wie das Nachdunkelungsvermögen, S. 512) am einfachsten durch Probeschreiben ermitteln. Häufig wird einer Tinte vorgeworfen, dass sie schlechte Schreibfähigkeit besitze, dass sie bald stocke, bald breitlaufe, während hierbei nicht die Tinte, sondern die Schreibfeder oder in der Regel das Papier Schuld ist. Eine derartige mangelhafte Beschaffenheit des Papiers wird recht empfindlich durch vergleichendes Probeschreiben mit Brenzcatechin-Eisenvitriollösung nachgewiesen, während andere Flüssigkeiten kaum Unterschiede bemerken lassen. Man findet mittelst dieser Reaction bei gewissen, sogar besseren Papiersorten auf ein und demselben Bogen einzelne Stellen, auf welchen die Tinte schmiert und breitläuft oder auch stockt, während der übrige Theil des Papiers tadellos ist.

Ausser diesen Proben kann man aber schon aus der Form der bei der Prüfung auf Schwarzwerden der Schriftzüge (S. 512) hergestellten Tintenstreifen einen Schluss auf den Flüssigkeitsgrad der Tinte ziehen. An der Stelle nämlich, wo das Glasrohr auf den Papierbogen aufgesetzt wurde, also am Kopf des Streifens, bemerkt man eine ovale Verbreiterung desselben. Bei einer sehr leichtflüssigen Tinte besitzt jener Kopf bedeutend grösseren Umfang, und die Breite des Streifens nimmt nach unten zu ab. Bei den Schreib- und Copirtinten ist im Allgemeinen der Streifen etwas schmaler als bei den Schreibtinten.

6. Durchschlagkraft. Diese Beobachtung lässt sich ausser an den Schriftproben ebenfalls sehr bequem an jenen Streifen anstellen, wobei man den Typus als Maassstab verwendet.

7. Klebrigkeit der Schriftzüge. Man beschreibt ein Stück Normalpapier (S. 512) mit der fraglichen Tinte und dem Typus, und zwar abwechselnd mehrere Zeilen untereinander, und vergleicht die Klebrigkeit nach dem Trocknen durch Aufdrücken der Hand oder eines Stückes Papier. Die Schriftzüge copirfähiger Eisengallustinten dürfen zwar nicht so schnell eintrocknen, wie die der nicht copirfähigen, eine wirkliche Klebrigkeit darf indessen auch bei den Copirtinten nicht bemerkbar sein.

8. Copirfähigkeit. Man will oft constatiren, dass eine reine sog. Schreib- oder Buchtinte so gut wie gar nicht, eine Copirtinte aber mehr oder minder stark copirt, wozu man am besten die nach No. 3 S. 512 hergestellten trocken gewordenen Tintenstreifen des Typus und der fraglichen Tinte in Bänder rechtwinkelig zur Längsrichtung der Streifen zerschneidet und ein solches Band, mit feuchtem, vier- bis achtfach zusammengefaltetem Copirpapier bedeckt, fünf Minuten lang unter der Copirpresse liegen lässt. Die Unterschiede in der Copirfähigkeit treten in den verschiedenen Lagen des Copirpapiers, diejenigen im dunkleren oder helleren Zurückbleiben dagegen auf dem Schreibpapiere ungemein schwach und deutlich hervor. Indem man das eine dieser Bänder 1 Stunde nach

Herstellung der Streifen, ein anderes 24, ein drittes 48 Stunden nachher copirt, kann man beobachten, ob die Copirfähigkeit verschiedener Tinten mit der Zeit gleich schnell abnimmt oder nicht. Die Unterschiede machen sich bei diesen Streifen bedeutend schärfer als bei gewöhnlichen Schriftzügen bemerkbar.

9. Der Identitätsnachweis zweier Tintenproben, welche sich äusserlich gleichen, wird ausser durch Vergleichung der specifischen Gewichte, der Veraschungsrückstände und der Haltbarkeit im Glase durch Behandlung der nach No. 3 hergestellten, rechtwinkelig zur Längsrichtung zerschnittenen Streifen mit Wasser, 50- und 85 proc. Alkohol und durch Vergleichung der Copirfähigkeit der Streifen auf derartigen Bändern durch fünfminutenlanges Pressen unter feuchtem, sechsfach gefaltetem Copirpapier, sowohl nach einer Stunde, als auch nach ein und zwei Tagen seit Herstellung der Streifen geliefert. Zweckmässig stellt man auch Streifen auf Fliesspapier her und vergleicht die entsprechenden Färbungen und Zeichnungen. Bei gerichtlichen Untersuchungen dienen diese zum Identitätsnachweis hergestellten Copien sammt den entsprechenden Streifen als Beweismaterial.

10. Der Eisengehalt, die einzige den Händen des Chemikers unbedingt zu überweisende Prüfung, wird nach bekannten Methoden, aber nur dann ausgeführt, wenn alle übrigen Prüfungen ein befriedigendes Resultat ergaben. Oder man kann auch umgekehrt zuerst den Eisengehalt feststellen und bei zu niedrigem Befunde desselben jede fernere Prüfung als überflüssig wegfallen lassen.

B. Tinten der Klasse II.

Die Prüfung derselben erstreckt sich (ebenfalls nach Schluttig und Neumann l. c.) auf: dreitägige Haltbarkeit im Glase, Verhalten der Schriftzüge nach dem Trocknen gegen Wasser und Alkohol, Flüssigkeitsgrad, Durchschlagkraft und Klebrigkeit (genau wie bei den Tinten der Klasse I zu bestimmen).

Untersuchung gerbsäurehaltiger Pflanzenstoffe.

Von

Dr. C. Counciler,

Professor der Chemie a. d. kgl. Forstakademie in Münden.

I. Gerbstoffbestimmung.

Vielleicht hat die quantitative Analyse in keinem anderen Falle mit so grossen Schwierigkeiten zu ringen, wie bei der Bestimmung des Gerbstoffs. Die gerbenden Substanzen sind chemisch meist noch nicht genügend gekannt, um eine Abscheidung und Wägung derselben entweder im freien Zustande oder in Form wohl charakterisirter Verbindungen zu ermöglichen. Da aber die Technik durchaus einer quantitativen Bestimmung des Gerbwerts bedarf, sind zahllose Methoden der Gerbstoffbestimmung aufgetaucht. Den Anforderungen der exacten Wissenschaft genügt keine einzige derselben. Dagegen kann man für die Praxis brauchbare Resultate erhalten, wenn man „Gerbstoff“ definirt als „das, was gerbt, d. h. diejenigen organischen Substanzen, welche aus Lösungen durch Haut aufgenommen werden und deren Trockensubstanzgewicht vermehren“. Es werden hierbei in den meisten Fällen mehrere verschiedene chemische Verbindungen sein, welche man unter dem Gesamtnamen „Gerbstoff oder gerbende Substanz“ bestimmt.

Die Versuchsstationen führen derartige quantitative Analysen entweder titirend nach der Löwenthal'schen (von v. Schroeder verbesserten) oder nach der gewichtsanalytischen Methode aus. Zu diesen ist in neuerer Zeit noch eine dritte Methode getreten, die von Gantter. — Man bringt den Gerbstoff in Lösung und ermittelt entweder den Chamäleonverbrauch (Löwenthal, Gantter) oder den Trockensubstanzgehalt (gewichtsanalytische Methode) eines aliquoten Theils der Lösung vor und nach dem Ausfällen des Gerbstoffs mittelst Hautpulver. In beiden Fällen wird der Gerbstoff aus der Differenz berechnet.

A. Löwenthal'sche Methode, neuerdings verbessert durch v. Schroeder¹⁾.

Princip. Der in Lösung gebrachte Gerbstoff wird durch Chamäleonlösung von bekanntem Wirkungswerthe oxydirt. Aus der Quantität des Chamäleonverbrauchs wird auf die Menge des vorhandenen Gerbstoffs geschlossen. — Da die gerbstoffhaltigen Lösungen im Allgemeinen auch solche reducirende Substanzen enthalten, welche nicht Gerbstoffe sind, wird zuerst der Chamäleonverbrauch (a) der ursprünglichen Lösung, sodann derjenige eines gleichen Volumens der mittelst Hautpulver von Gerbstoff befreiten Lösung (b) festgestellt. Die Differenz (a—b) ergibt den Chamäleonverbrauch, welcher der vorhandenen Gerbstoffmenge entspricht.

Erforderliche Chemikalien.

1. Chamäleonlösung. 10 g reinstes übermangansaures Kali werden in destillirtem Wasser zu 6 l gelöst.

2. Indiglösung. 30 g festes indigschwefelsaures Natron werden lufttrocken in 3 l verdünnte Schwefelsäure (1:5 Volum) gebracht, dazu 3 l destillirtes Wasser gegeben und stark geschüttelt, bis die Lösung erfolgt; alsdann wird filtrirt.

Bei jeder Titration werden 20 ccm dieser Indiglösung zu $\frac{3}{4}$ Liter Wasser zugefügt; diese reduciren ca. 10,7 ccm der Chamäleonlösung 1.

3. Hautpulver. Muss weiss, fein wollig sein und darf an kaltes Wasser keine Bestandtheile abgeben, welche Chamäleonlösung reduciren. Zur Sicherheit führt man eine blinde Bestimmung mit 3 g Hautpulver aus.

4. Reinstes Tannin (siehe unter: Feststellung des Titers).

Jede grössere Fabrik chemisch-pharmaceutischer Präparate liefert Chamäleon, indigschwefelsaures Natron, Hautpulver und Tannin.

Ausführung des Titirens.

Zu der Indiglösung und Gerbstoff enthaltenden, auf $\frac{3}{4}$ l verdünnten Flüssigkeit lässt man aus einer Geissler'schen Glashahnbürette die Chamäleonlösung fliessen.

¹⁾ Bericht über die Verhandlungen der Commission zur Feststellung einer einheitlichen Methode der Gerbstoffbestimmung. Nebst einer kritischen Originaluntersuchung über die Löwenthal'sche Methode von Prof. Dr. J. v. Schroeder 1885; im Auszuge: Fresenius' Zeitschr. XXV (1886) S. 121—132.

Vergl. auch Neubauer's Untersuchungen in: Die Schälung der Eichenrinden zu jeder Jahreszeit, von W. Wohmann, C. Neubauer und C. Lotichius, 1873.

Ferner: F. Kathreiner, Dingl. 227, S. 481 u. f. F. Simand, Dingl 244, S. 391 u. f.; 246, S. 133—140.

a) Tröpfelmethode. Nach Neubauer stellt man den Hahn der Bürette so ein, dass die Chamäleonlösung langsam tropfenweise (beiläufig ca. 1 Tropfen in der Secunde) in die zu titirende Lösung fällt; während des Eintropfens rührt man fortwährend heftig mit einem Glasstabe um, bis eine helle grüne Färbung eingetreten ist. Jetzt dreht man den Hahn ab, setzt in einzelnen, sich ganz langsam folgenden Tropfen Chamäleonlösung zu, rührt um und fährt damit fort, bis die Lösung den letzten grünlichen Schimmer verliert und rein gelb wird.

b) Eincubikcentimeterverfahren. Nach v. Schroeder lässt man immer auf einmal 1 ccm Chamäleonlösung einfließen und rührt nach jedem Zusatz 5—10 Secunden stark um. Ist die Flüssigkeit hellgrün geworden, so lässt man vorsichtig nur 2—3 Tropfen auf einmal zufließen, rührt um und fährt damit fort, bis die Flüssigkeit rein goldgelb erscheint.

Das starkwandige Becherglas, welches die zu titirende Lösung enthält, stellt man auf eine weisse Porzellanplatte, um das Ende der Reaction scharf erkennen zu können.

Man hüte sich sorgfältig vor dem Uebertitiren, da ein Zurücktitiren nicht möglich ist.

Bei der Ausführung einer Gerbstoffbestimmung muss man möglichst genau dieselben Bedingungen einhalten, wie bei der Titerstellung.

Der Chamäleonverbrauch ist eine Function mehrerer Variablen, namentlich ist er abhängig von der Zeit, d. h. der Geschwindigkeit, mit welcher die Chamäleonlösung der zu titirenden Lösung zugemischt wird.

Hat man also nach der „Tröpfelmethode“ den Wirkungswerth einer Chamäleonlösung festgestellt, so muss man nach derselben Methode arbeiten, wenn es sich darum handelt, mit dieser Lösung unter Zugrundelegung des gefundenen Titers (s. w. u.) eine Analyse auszuführen.

Feststellung des Titers der Chamäleonlösung.

Ein möglichst reines Tannin des Handels wird folgendermaassen geprüft. Man löst 2 g lufttrocken zu 1 l und bestimmt den gesammten Chamäleonverbrauch von 10 ccm dieser Lösung (unter Zusatz von Indigolösung, deren bekannter Reductionswerth abgezogen wird, siehe oben).

Ferner bestimmt man den Chamäleonverbrauch nach dem Behandeln mit Hautpulver [50 ccm der Tanninlösung werden (in einem gut schliessenden Glasgefäss mit Glasstopfen) mit 3 g eingeweichtem und zuvor wieder gut ausgepresstem Hautpulver unter öfterem Umschütteln etwa 18 bis 20 Stunden behandelt, dann filtrirt man und titirt wieder 10 ccm].

Beträgt der Chamäleonverbrauch des Hautfiltrats nicht mehr als

10 Proc. des Gesammtchamäleonverbrauchs, so ist das Tannin zur Titerstellung brauchbar. Durch Trocknen bei 100° bis zum constanten Gewicht bestimmt man den Wassergehalt desselben und berechnet aus dem bereits gemachten Versuch („Gesammtchamäleonverbrauch“, s. o.) den Titer nach Trockensubstanz des Tannin; der so erhaltene Titer giebt, mit 1,05 multiplicirt, den wahren Titer.

Dass man den Titer nach Tannin, nicht nach Oxalsäure u. dgl. stellt, hat darin seinen Grund, dass sich bei diesem die Abhängigkeit des Chamäleonverbrauchs von der Ausführung (Schnelligkeit u. s. w.) des Titirens in gleicher Weise zeigt, wie bei den der Analyse zu unterwerfenden Gerbstofflösungen, während dies bei Oxalsäure, schwefelsaurem Eisenoxydul u. s. w. nicht der Fall ist.

Gang der Gerbstoffanalyse.

1. Bereitung der Gerbstofflösungen.

a) Extracte löst man in heissem Wasser und filtrirt, wenn nöthig.

b) Rohen Gerbmaterien (Rinden, Früchten, Hölzern u. s. w.) entzieht man den Gerbstoff am zweckmässigsten mittelst des Tharander Extractionsapparates (s. w. u.). Man bringt die abgepresste Flüssigkeit nach dem Erkalten auf 1 l bei Aichungstemperatur und filtrirt, wenn dieselbe nicht gänzlich klar ist, einen aliquoten Theil.

Zu einer Analyse verwende man

20 g Gerbmaterial, wenn voraussichtlich ca. 5—10 Proc.,

10 g - - - - - 10—20 -

5 g - - - noch mehr Procente Gerbstoff in der zu

analysirenden Substanz enthalten sind. Die gerbstoffreichsten Substanzen (Quebrachoextract mit 66 und mehr Procent-Gehalt u. dgl.) können in noch geringerer Quantität (3 g) zur Analyse genommen werden.

Anm. Die Musterziehung ist bei Gerbmaterien ziemlich schwierig. Am besten lässt sich natürlich aus einem bereits gemahlten und gut gemischtem Material Muster ziehen. Dagegen kann man durch ungeschickte Probeentnahme aus demselben Raummeter Eichenspiegelrinde Muster von 5 und von 10 Proc. Gerbstoffgehalt bekommen. Ueber die zweckmässigste Art, Proben zu entnehmen, sind verschiedene Vorschriften, u. A. von Fr. Kathreiner, gegeben worden.

2. Titiren der Gerbstofflösungen.

Den Gehalt einer wässrigen Lösung an Gerbstoff bestimmt man nach der Löwenthal - v. Schroeder'schen Methode durch Titiren von 10 ccm Lösung (vergl. S. 519) vor und nach dem Ausfällen mit Hautpulver (3 g auf 50 ccm Lösung, wie bei der Feststellung des Titers).

Die Gerbstofflösung muss einen derartigen Gehalt haben, dass 10 ccm derselben 4—10 ccm Chamäleonlösung reduciren (nicht mehr oder noch weniger, da zwischen Gerbstoffgehalt und Chamäleonverbrauch nicht vollständige Proportionalität herrscht).

Extractionsapparate. Aus der grossen Zahl derselben seien hier nur erwähnt:

a) die v. Schroeder'sche Presse¹⁾;

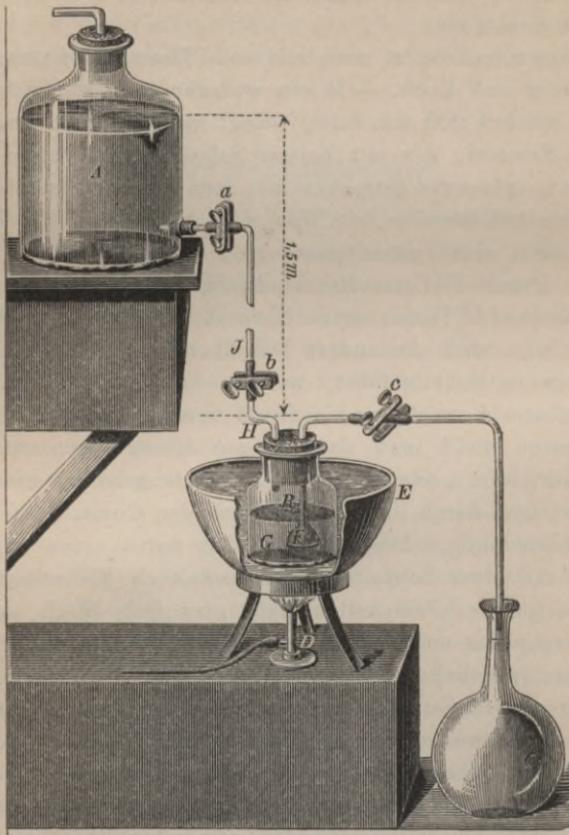
b) die Real'sche Presse; bei beiden ist der Haupttheil aus Zinn hergestellt; die letztere diente früher als Hilfsmittel zur Bestimmung des leichtlöslichen Gerbstoffs.

Weit bequemer arbeitet man mit dem Tharander Extractionsapparat von v. Schroeder und Koch. — In ein weitmündiges, starkwandiges Glas *B* (s. Fig. 63), welches 200 ccm fasst, bringt man zunächst eine etwa 1 cm hohe Schicht Seesand, der mit heisser Salzsäure und darauf mit Wasser völlig extrahirt, später gut getrocknet ist; sodann das zu extrahirende Gerbmateriale *G*, feuchtet dasselbe mit Wasser an, füllt dann das Gefäss *B* mit Wasser und setzt einen genau passenden, doppelt durchbohrten Gummistopfen auf. Durch die eine Durchbohrung geht eine 2 mal rechthöckig gebogene Glasröhre *H*, deren eines Ende dicht unter dem Gummistopfen abgeschnitten ist; durch die andere Durchbohrung ist ein ebenfalls rechthöckig gebogenes Rohr geführt, welches fast bis auf den Boden des Extractionsgefässes *B* reicht und sich am unteren Ende bauchig erweitert (*F*). Am besten stellt man dasselbe aus einem sogenannten Glocken-trichterrohr her, wie solches für Gasentwicklung häufig gebraucht wird; man steckt selbiges durch die Durchbohrung des Gummistopfens und biegt es sodann rechthöckig. Die Glocke *F* hat unten einen vorspringenden Rand und ist mit einer doppelten Lage Beuteltuch (Müllergaze) dicht um-bunden, so dass zwar Flüssigkeiten, nicht aber feste Stoffe aus *B* nach *F* passiren können. Das untere Ende von *F* ragt bis in den Seesand hinein. Man stellt das gänzlich gefüllte und mit dem die Röhre *H* und den Trichter *F* tragenden Gummistopfen geschlossene Extractionsgefäss *B* auf Filtrirpapier in das von einem Dreifuss getragene Wasserbad *E*, befestigt den Gummistopfen sicher mittelst eines Champagnerknotsens, füllt auch das Rohr *H* mit Wasser und verbindet es bei *b* durch einen Gummischlauch mit dem Druckrohr *J*, welches aus dem mindestens 2 l Wasser fassenden Reservoir *A* mit Wasser gefüllt wird. *a* und *b* sind mit je 2 Schrauben versehene Quetschhähne, welche den Wasserzfluss zu reguliren oder nach Bedarf abzustellen gestatten. Die Druckhöhe der Wassersäule betrage ca. 1½ m. — Durch den mit ebenfalls 2 Schrauben tragendem Quetschhahn

¹⁾ Bericht über die Verhandlungen der Commission betr. Gerbstoffbestimmung, S. 66.

versehenen Gummischlauch bei *c*, der zunächst geschlossen ist, kann das Trichterrohr mit dem rechtwinklig gebogenen, in den Literkolben *C* mündenden Abflussrohr in Verbindung gesetzt werden. — Dieser Apparat gestattet die gesonderte Bestimmung des leicht und schwer löslichen Gerbstoffes, ohne dass man nöthig hat, das Gerbmateriale in einen anderen Apparat zu bringen; nachdem dasselbe bei geöffnetem Quetschhahn *a* und *b*, während *c* geschlossen ist, dem Druck der angegebenen Wassersäule

Fig. 63.



15 Stunden lang ausgesetzt gewesen ist, hat man nur nöthig, den Quetschhahn bei *c* zu öffnen und den Abfluss so zu reguliren, dass das 1 l fassende Gefäß *C* in 2 Stunden bis zur Marke gefüllt ist. Dasselbe enthält alsdann den leichtlöslichen Gerbstoff. Man stellt sodann bei *c* den Abfluss ab, erhitzt das Wasserbad *E* durch die untergesetzte Flamme *D* bis zum Sieden und presst nunmehr den schwerer löslichen Gerbstoff (in Lösung) ab.

Will man den Gesamtgerbstoff bestimmen, so wird gleich vor dem Beginne des Abpressens das Wasserbad *E* zum Sieden erhitzt.

Die Löwenthal'sche Methode in der hier beschriebenen Form kann zur Lösung vieler für die Praxis wichtiger Fragen dienen und hat sich mit Recht sehr eingebürgert. Leider werden jedoch sehr häufig Löwenthal'sche Procente mit Gewichtsprocenten verwechselt. Wenn die Analyse in einer Fichtenrinde 10 Proc. Gerbstoff nach Löwenthal findet, so heisst dieser aus dieser Fichtenrinde extrahirbare Gerbstoff reducirt (unter den bekannten Bedingungen) soviel Chamäleon, wie wenn 10 Proc. Tannin in dieser Rinde enthalten wären. Dagegen kann das betr. Material 17 Gewichtsprocente enthalten. Dass man nicht Sumach mit Fichtenrinde durch Nebeneinanderstellen der Procente Löwenthal's vergleichen könnte, war längst bekannt. Dagegen glaubte man, Sumach mit Sumach u. s. w., überhaupt verschiedene Muster derselben Art Gerbmateriale mit einander auf Grund der Löwenthal'schen Zahlen vergleichen zu können. Neuere Untersuchungen der Wiener Versuchsstation¹⁾ wiesen indess die Unrichtigkeit dieser Voraussetzung nach. Das Verhältniss zwischen Löwenthal'schen Procenten und Gewichtsprocenten ist auch bei ein und demselben Gerbmateriale kein constantes, namentlich zeigen sich bei Eichen- und Fichtenlohe sehr starke Differenzen bezw. Variationen.

Aehnliches geht aus den Untersuchungen von Zeumer hervor, der im Laboratorium von Schroeder's arbeitete²⁾.

B. Gewichtsanalytische Methode.

I. Verfahren der Wiener Versuchsstation.

F. Simand³⁾ hat zuerst unter Anwendung von feinem Hautpulver (bezw. demselben gleichwerthigen Hornschläuchen) genauere gewichtsanalytische Bestimmungen, zunächst von Eichengerbstoff, ausgeführt.

Anfang 1886 veröffentlichten F. Simand und B. Weiss⁴⁾ folgende gewichtsanalytische Methode der Gerbstoffextract-Analyse.

1. Wasser- und Aschengehalt werden in 2—3 g Extract bestimmt, indem man zuerst bei 100° bis zum constanten Gewicht trocknet, sodann vorsichtig einäschert. Man löst alsdann soviel Extract in heissem

¹⁾ „Der Gerber“ 1887, S. 2 u. fgd.: Neue Methode der Gerbstoffbestimmung in Gerbmateriale, verbunden mit dem Nachweise eines principiellen Fehlers der sogenannten Löwenthal'schen Methode.

²⁾ Thar. forstl. Jahrbuch 1886, Bd. 36, S. 141—211.

³⁾ Dingl. 1882, 246, S. 41, 42.

⁴⁾ „Der Gerber“ 1886, No. 272, S. 1—3; No. 274, S. 26—28; No. 275, S. 39—41.

Wasser zu 1 l, dass in 100 ccm der erkalteten und wieder auf 1 l gebrachten, klar filtrirten Lösung 1—1,2 g Trockensubstanz enthalten ist.

2. Die in heissem Wasser löslichen Körper bestimmt man alsdann durch Eindampfen von 100 ccm der klar filtrirten Lösung auf dem Wasserbade in einer Platinschale, Trocknen bei 100° und Wägen. Durch Abziehen der Aschenmengen erhält man die lösliche organische Substanz: gerbende Stoffe plus Nichtgerbstoff. — Zieht man von der zu 1 l gelösten Extractmenge Wasser und Asche (nach 1) ab, so erfährt man die entsprechende Quantität löslicher und unlöslicher organischer Substanz. Die Differenz beider ergibt

3. Die in heissem Wasser unlösliche organische Substanz.

4. Bestimmung des Nichtgerbstoffes. Dieselbe wird ausgeführt mittelst des Procter'schen Hautfilters in der durch die Wiener Versuchstation verbesserten Form¹⁾. Eine nicht zu dünnwandige, beiderseits offene, an den Rändern abgeschmolzene Glasröhre, 12 cm hoch und 2,5 cm weit, verschliesst man an einem (dem unteren) Ende durch einen nicht weit in die Röhre hineinreichenden Stopfen und füllt in diese das Hautpulver gleichmässig, ziemlich fest, sodass dasselbe namentlich an der Wand gleichmässig, ohne merkbare Lücken anliegt. Es werden etwa 6 g Hautpulver verwendet; die oberen 3 cm der Röhre bleiben leer. In dieses obere Ende passt luftdicht ein Gummistopfen, welcher in der Mitte durchbohrt ist. Durch diese Bohrung steckt man, bis wenig unter dem Stöpsel heraus, den kurzen Schenkel einer engen, 2 Mal rechtwinkelig gebogenen Glasröhre, deren horizontaler Theil nur kurz ist (bis 4 cm), wogegen der wieder abwärts gehende Schenkel doppelt so lang ist als die Hautröhre und ein Stückchen Gummischlauch an seinem unteren Ende trägt. Nachdem das obere Ende der Hautröhre mit dem luftdicht passenden Gummistopfen verschlossen ist, richtet man, ohne weiter den Stöpsel zu bewegen, das Heberrohr so, dass dessen Ende ca. $\frac{1}{2}$ cm über dem Hautpulver steht, entfernt den unteren Stöpsel und stellt das so erhaltene Filter in ein enges, mit der Hautröhre gleich hohes Becherglas. In dieses füllt man die gerbstoffhaltige Lösung, lässt stehen, bis sie im Innern der Röhre bis an den Heber gestiegen ist, was nach 1—2 Stunden erfolgt, senkt dann, ohne das Hautrohr ganz aus der Flüssigkeit herauszuheben, das Heberrohr so weit in die farblose, innen stehende Flüssigkeit ein, dass dessen Ende immer noch etwas über der obersten Hautpulverschicht steht, und saugt durch den Schlauch langsam und gleichmässig die Flüssigkeit über die Biegungen des Rohres, bis der Heber von selbst zu wirken anfängt. Man setzt zunächst ein Becherglas unter, bei welchem ein Strich mit dem Schreiberdiamant den Raum von 30 ccm markirt; die

¹⁾ „Der Gerber“ 1887, S. 137.

ersten 30 ccm werden weggegossen, die folgenden 100 ccm eingedampft und bis zur Gewichtsconstanz bei 100° getrocknet.

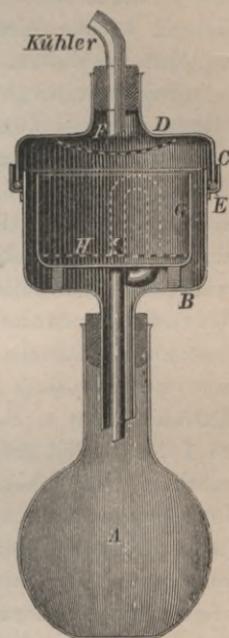
Man wägt, bestimmt den Aschengehalt und wägt wieder. Die Differenz beider Wägungen ergibt die nicht gerbenden Substanzen.

5. Die gerbenden Substanzen findet man, wenn man von den in heissem Wasser löslichen Körpern (2) den Nichtgerbstoff (4) abzieht.

Neuerdings hat die Wiener Versuchsstation dies Verfahren auch auf rohe Gerbmateriale (Rinden, Hölzer u. s. w.) anwendbar zu machen gesucht¹⁾. Hierbei stellt man sich, wie bei den Extracten, durch Erschöpfen des betr. Materials mit heissem Wasser ebenfalls eine Lösung her, die in 100 ccm 1—1,2 g Trockensubstanz enthält. Mit dieser filtrirten Lösung operirt man dann genau in der gleichen Weise wie mit der Extractlösung von gleicher Concentration (s. oben). Zur Extraction hat die Wiener Versuchsstation 2 Apparate vorgeschlagen, die auf demselben Principe basiren, wie der Drechsel'sche Extractionsapparat.

1. (Fig. 64.) *A* ist ein weitmündiger, mehr als 1 l fassender Kolben; in diesen ist durch eine Bohrung des Stöpsels der Mantel *B* gesteckt, gefertigt aus Kupferblech, innen verzinnt. Ein niedriger kupferner Ring *C* ist am oberen Rande des Mantels angelöthet; in die dadurch gebildete Rinne paßt der Deckel *D*, ebenfalls aus innen verzinntem Kupferblech hergestellt. Ein in der Rinne untergelegter Kautschukring *E* und zwei an diametral einander gegenüberliegenden Stellen befindliche Bajonettverschlüsse gestatten ein dampfdichtes Aufsetzen des Deckels an den Mantel. Oben schliesst den Deckel ein Korkpfropfen, durch welchen ein ziemlich weites Glasrohr zum Rückflusskühler führt. Inwendig ist an dem Deckel eine runde Zinnplatte *F* angelöthet, die rings gegen die Mitte zu etwas abwärtsgebogen und mit etwa linsengrossen Oeffnungen versehen ist, damit die condensirten Wassertropfen nach allen Seiten herabfallen. In dem von Mantel und Deckel gebildeten Raume steht auf drei Füßen das Gefäss *G* zur Aufnahme des Materials. Dieses Gefäss, sowie das von einer Oeffnung

Fig. 64.



¹⁾ Neue Methode der Gerbstoffbestimmung in Gerbmateriale, verbunden mit dem Nachweise eines principiellen Fehlers der sogen. Löwenthal'schen Methode, unter Mitwirkung von Dir. W. Eitner, F. Simand, J. Meerkatz bearbeitet von Berthold Weiss. „Gerber“ 1887, No. 296 (1. Jan.), S. 1—6.

im Boden ausgehende heberförmige Ausflussrohr und der nahe über dem eigentlichen Boden befindliche, fein durchlöchernte Siebboden *H* sind aus Zinn hergestellt. Das Gefäss *G* ist so gross, dass es bequem das erforderliche Quantum Lohe fasst; wird ein reichhaltigeres Material extrahirt, so setzt man ein gleiches, aber etwa 2 cm niedrigeres Gefäss ein. (Bezugsquelle: Stefan Baumann, Wien VIII, Florianigasse 11.)

Der 2. Apparat, aus Glas gearbeitet, fusst wesentlich auf dem gleichen Princip und bietet keine besonderen Vortheile, ist vielmehr leichter zerbrechlich.

Meist wird die gewogene Menge Material am Abend eingefüllt, über Nacht mit soviel Wasser, als das Gefäss ohne Ablaufen fasst, stehen gelassen und am andern Tage durch Erhitzen des Wassers in *A* extrahirt, bis die Flüssigkeit farblos abläuft. — Nach Eitner, Weiss und Gen. sollen von Fichten- und Eichenrinde, Quebrachoholz u. s. w. 50 bis 60 g, von Knoppfern, Valonea u. s. w. 20 bis 25 g extrahirt werden; hierbei soll man, unbeschadet der Richtigkeit der Resultate, die gerbstoffhaltige Lösung kochen können. Diese letztere Behauptung stimmt nicht überein mit den Resultaten, welche Neubauer¹⁾ u. A. für Eichenrinde erhielten.

Schwerer wiegt noch der Umstand, dass nach dem angegebenen Verfahren jederzeit Verluste an Gerbstoff dadurch entstehen, dass aus so concentrirten Lösungen, die in der Siedehitze bereitet sind, schwerlöslicher Gerbstoff beim Erkalten sich abscheidet. Wenn man z. B. nach dem Verfahren der Wiener Versuchsstation 50 bis 60 g Fichtenrinde extrahirt, erhält man eine in der Hitze klare Lösung, die sich jedoch während des Erkaltes trübt und schwerlöslichen Gerbstoff absetzt. Die Wiener Versuchsstation filtrirt diesen offenbar ab, statt ihn zu bestimmen. Manche andere Gerbmaterien geben nach diesem Verfahren eine noch grössere Quantität schwerlöslichen Gerbstoff als Fichtenrinde. Extrahirt man z. B. 40 g einer Cayotarinde von ca. 14 Proc. Löwenthal zu 1 l, so erhält man unter Umständen beim Erkalten über 1 g (Trockensubstanz) eines Absatzes, der grossentheils schwerlöslicher Gerbstoff ist. In einem derartigen Falle konnte ich eine Gewichtsanalyse des Absatzes (nach längerer Behandlung desselben mit erneuten Mengen Wasser) vornehmen; ich fand 0,780 g gerbende Stoffe = 1,95 Proc. der das ursprüngliche Ausgangsmaterial bildenden 40 g Cayotarinde. Selbst die Extraction von nur 20 g Cayota zu 1 l ist nicht ausführbar, ohne dass ein grosser Theil des Gerbstoffes sich beim Erkalten absetzte. Filtrirt man diesen einfach ab und bestimmt die gerbenden Substanzen nur im Filtrat, so verliert die ganze Arbeit selbstredend den Charakter einer quantitativen Analyse.

¹⁾ Die Schälung von Eichenrinden u. s. w. S. 48.

Die Wiener Versuchsstation hat deshalb concentrirtere Lösungen zur Untersuchung gewählt, weil kleine Wägungsfehler oder Verluste alsdann ohne grossen Einfluss auf das Resultat sind; eine Differenz in der Trockensubstanzbestimmung um 8 mg bedeutet z. B. bei einem Eichenholzextract erst eine Differenz im Gerbstoffgehalte von ca. 0,3 Proc. Irrt man sich bei dem Löwenthal'schen Verfahren nur um 0,1 ccm im Chamäleonverbrauch, so macht man einen eben so grossen Fehler. Eine Uebereinstimmung zweier Titrationsen bis auf 0,1 ccm nach Löwenthal ist jedoch schwer zu erreichen, ein gewichtsanalytisches Verfahren dagegen kann selbst von einem geübten Praktiker (Gerber u. s. w.) leicht bis auf 8 mg genau ausgeführt werden.

Da man aber bei der Bereitung solcher concentrirter Lösungen häufig eine Menge Gerbstoff verloren gehen lassen (abfiltriren) muss, wird der eben angeführte Vorzug grösserer Genauigkeit völlig illusorisch.

v. Schroeder¹⁾ hat durch ganze Reihen von Versuchen überzeugend nachgewiesen, wie bei Gerbstoffbestimmungen sehr bedeutende Differenzen entstehen können durch wechselnde Ausscheidungen schwerlöslichen Gerbstoffs, sowie durch Gerbstoffabsorption seitens des Filtrirpapiers. Stellt man sich z. B. Lösungen von Extracten her, so wird bei im Uebrigen gleichmässigem Verfahren die Menge des Unlöslichen um so grösser gefunden, je concentrirtere Lösungen man anwendet, da sich *ceteris paribus* aus concentrirten Lösungen mehr schwerlöslicher Gerbstoff ausscheidet als aus verdünnten. Dies geht auch aus folgenden, von mir genau nach der Methode der Wiener Versuchsstation, unter Anwendung des von derselben verbesserten Hautfilters, durchgeführten Analysen hervor²⁾:

Name des Gerbmateri- als	An- gewandte Menge in g	Gerbende Stoffe	Nicht- gerbstoffe	Wasser	Asche	Unlösliches	Gerbstoff- gehalt nach Löwenthal
		Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Quebrachohol- extract	a) 15	60·16	6·07	18·73	0·66	14·38	—
	b) 3	73·50	5·33	18·73	0·66	1·78	—
Fichtenloh- extract	a) 21·4975	21·05	22·89	44·10	2·04	9·92	11·13
	b) 11·018	22·51	24·87	44·10	2·04	6·48	12·14
Eichenholz- extract, System Gondolo	a) 26·4745	23·44	15·15	57·97	1·01	2·43	—
	b) 10·1465	22·82	15·97	57·97	1·01	2·23	—
Hemlockrinden- extract, Marke „Löwe“	a) 12·4735	32·20	14·98	45·67	1·37	5·78	—
	b) 7·9505	33·61	15·26	45·67	1·37	4·09	21·47

¹⁾ Dingl. 269, S. 38 u. fgd.

²⁾ Forstl. Blätter 1889, S. 47. Bemerkte sei noch, dass nach den Untersuchungen verschiedener Analytiker z. B. Mitrowitzer Eichenholzextract bei Anwendung verdünnter Lösungen (9–12 g pro l) gar nichts Unlösliches, bei Verwendung concentrirter Lösungen 0,5 und mehr Procent Unlösliches ergibt.

v. Schroeder hat daher ein anderes Verfahren der gewichtsanalytischen Gerbstoffbestimmung angewendet, bei welchem man den vorhandenen Gerbstoff vollständiger in Lösung bekommt.

II. Gewichtsanalytisches Verfahren v. Schroeder's.

v. Schroeder¹⁾ wendet Lösungen an, welche viel verdünnter sind als die bei dem Wiener Verfahren gebrauchten, nämlich nur von der Concentration, wie sie bei der Titration nach Löwenthal verwendet werden (s. S. 520); die Herstellung der Lösungen ist also die gleiche wie bei dem verbesserten Löwenthal'schen Verfahren (s. o.). Man bringt die Lösung bei der Aichungstemperatur des Gefäßes auf 1 l, filtrirt, dampft 100 ccm auf dem Wasserbade ein, trocknet bis zur Gewichtskonstanz bei 100° und wägt. So erhält man die Gesamtmenge der in Lösung befindlichen Stoffe. Man äschert den Rückstand ein und bestimmt das Gewicht der Asche, welches abgezogen wird; hierdurch erhält man das Gewicht der organischen Stoffe in 100 ccm Lösung (= G + N). — Addirt man die Gesamtmenge der gelösten Stoffe und die Wassermenge der zu untersuchenden Substanz und zieht die Summe von 100 ab, so ergibt sich indirect das „Unlösliche“ bezw. Ungelöste.

Dann digerirt man 200 ccm der filtrirten Lösung zunächst mit 10 g gereinigtem Hautpulvers²⁾ $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang unter häufigem Umschütteln, filtrirt durch ein Leinwandfilter, presst ab und behandelt das Filtrat noch 20—24 Stunden lang mit 4 g Hautpulver. Hierauf wird zuerst durch ein kleines Leinwandfilter, sodann durch gutes Filtrirpapier filtrirt. 100 ccm Filtrat werden eingedampft, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gewogen und die Menge der Asche gewogen, die dann abgezogen wird. So erhält man die organischen Nichtgerbstoffe (N); von diesen muss immer die geringe Menge der aus dem Hautpulver gelösten organischen Stoffe, die bei einem gleichen Versuche mit destillirtem Wasser in Lösung geht, abgezogen werden.

Zieht man vom Gesamtgewicht der gelösten organischen Stoffe (G + N) das Gewicht der „Nichtgerbstoffe“ (N) ab, so erhält man das Gewicht (G) der „gerbenden Stoffe“.

Ich habe mich durch eine grosse Zahl von nach diesem Verfahren ausgeführten Versuchen von dessen Brauchbarkeit überzeugt; keine andere Methode hat mir so constante und sichere Resultate ergeben.

Sehr wesentlich ist hierbei die Anwendung besten, gereinigten Hautpulvers. Auch das vorzüglichste Product des Handels genügt hier noch

¹⁾ Dingl. 269, S. 38 u. flgd.

²⁾ Siehe weiter unten.

nicht, man muss es sich selbst weiter reinigen, am besten nach der von R. Koch gegebenen Vorschrift¹⁾. Man wäscht allerbestes käufliches Hautpulver aus in einer weiten, unten mit durchbohrtem Korke geschlossenen Glasröhre, die etwa 100 g locker eingefülltes Hautpulver fasst, und in der dann noch ein Raum von etwa 200 ccm frei bleibt. Dieser nimmt das zum Auswaschen verwendete Wasser auf. Das Wasser wird nach Bedarf von oben aufgegossen, dringt durch das Hautpulver, löst dabei die leicht löslichen organischen Substanzen auf und fließt dann wieder ab durch die in dem durchbohrten Korke steckende Glasröhre. 2 l Wasser genügen für 100 g Hautpulver.

Nach dem Abtropfen des Wassers presst man den Rest desselben so gut als möglich durch Auswinden passender (kleinerer) Mengen Hautpulver in einem trockenen Leinentuch ab, zerkleinert die sich bildenden Ballen, lässt bei gewöhnlicher Temperatur an luftigem Orte trocknen und mahlt dann noch einmal durch. — R. Koch giebt an, dass ein Hautpulver, welches ungereinigt 0,020 g pro 50 ccm lösliche organische Substanzen abgab (7 g mit 100 ccm Wasser behandelt), nach der Reinigung vorstehender Art nur noch 0,006 g pro 50 ccm lösliche organische Substanz hatte (bei gleicher Behandlung).

C. Gantter's Methode

steht in der Mitte zwischen den beiden vorigen. Bei ihr wird mit Chamäleon titriert; die erhaltenen Resultate lassen jedoch einen Rückschluss auf die Gewichtsprocente zu. Es scheint, dass diese Methode sich eignet für Laboratorien, welche nur gelegentlich Gerbstoffbestimmungen ausführen, da sie leichter eingeübt und gleichmässig gehandhabt werden kann, als z. B. die verbesserte Löwenthal'sche Methode. Doch kann sie sich an Genauigkeit nicht messen mit dem gewichtsanalytischen Verfahren (B), welches im Streitfalle immer den Ausschlag geben muss.

Gantter titriert die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Gerbstofflösung in der Siedehitze mit Chamäleonlösung, die etwa 4 g Salz pro Liter enthält, bis ein starker, beim Kochen bleibender Niederschlag entstanden ist; er setzt dann titrierte Oxalsäure zu, bis klare Lösung erfolgt und titriert, wie gewöhnlich, den Oxalsäureüberschuss mit Chamäleon zurück.

Man erhält nach Gantter's Verfahren durchaus nicht constante Resultate, wenn man nicht ganz genau nach einer bestimmten Schablone verfährt. Zweckmässig ist es, Substanzen von bereits bekanntem Gerb-

¹⁾ Deutsche Gerberzeitung 1890, No. 54.

stoffgehalt wiederholt zur Einübung nach Gantter zu analysiren; wer hierbei nicht zu constanten Resultaten gelangt, muss eine andere Methode anwenden.

v. Schroeder und Pässler¹⁾ wandten folgendes Verfahren an. Benutzte Lösungen:

1. Chamäleonlösung. 4 g Chamäleon auf 1 Liter.

2. Verdünnte Schwefelsäure 1:5 Vol.

3. Oxalsäurelösung. Nahezu 8 g auf 1 Liter. Man ermittelt den Wirkungswerth dieser Oxalsäurelösung gegen die Chamäleonlösung (1). 1 ccm entspricht sehr nahe 1 ccm Chamäleonlösung.

4. Eine Lösung von reinstem Tannin, die 2 g wasserfreies Tannin in 1 Liter enthält.

Da eine grössere Säuremenge den Chamäleonverbrauch vergrössert, wird auf 1 mg Tannin immer 0,5 ccm der verdünnten Schwefelsäure zugesetzt.

Man stellt den Wirkungswerth des Chamäleons gegen die Tanninlösung fest, indem man 25 ccm der letzteren mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (2) versetzt, zum Sieden erhitzt und cubikcentimeterweise die Chamäleonlösung zusetzt. Nach jedem Zusatze wird höchstens 1 Minute lang gekocht. Bei dieser Kochdauer wird der entstehende Niederschlag anfangs schnell, dann langsamer gelöst, später färbt sich die Flüssigkeit dauernd braun, und bei weiterem Zusatz von je 1 ccm Chamäleon bleibt nach dem Kochen von 1 Minute erst ein geringer, später ein starker Niederschlag zurück. Bei einiger Uebung ist dieser Punkt wohl zu treffen. Man notirt den Chamäleonverbrauch (I), setzt Oxalsäurelösung (3) bis zur Entfärbung zu und titirt wieder bis zur Röthung mit Chamäleon. — Vom Gesamtchamäleonverbrauch zieht man die der angewandten Oxalsäure entsprechende Zahl Cubikcentimeter ab und erhält so das Endresultat (II); (I) muss 1—2 ccm mehr sein als (II). Bei ordnungsmässigem Arbeiten wird 1 ccm Chamäleonlösung genau oder doch fast genau 1 mg Tannin entsprechen.

Nach Feststellung des Titers kann die Chamäleonlösung benutzt werden, um in gleicher Weise Gerbstofflösungen von unbekanntem Gehalte zu analysiren. Hierbei muss man immer sorgfältig gleichmässig verfahren, weil sonst die stark mitreducirenden Nichtgerbstoffe ungleichmässig das Resultat beeinflussen würden.

Die zu titirende Flüssigkeit erhitzt man in einem Kochkolben von etwa 350 ccm Inhalt über der Gasflamme bis zum Sieden, aber nicht länger. Man nimmt nun den Kolben vom Feuer und lässt die Chamäleonlösung möglichst gleichmässig zu einzelnen Cubikcentimetern zufließen. Nach jedem Zusatz wird etwas (bis 5 Sekunden lang) umgeschüttelt. Die zuerst eintretende Röthung verschwindet immer langsamer. Verschwindet

¹⁾ Dingl. 277, Heft 8.

sie innerhalb 5 Sekunden nicht mehr, so erhitzt man den Kolben wieder über der Flamme zum Sieden. Man setzt nun wieder Chamäleonlösung zu, wie sonst, erhitzt jetzt aber, sobald der Niederschlag erscheint, nach jedem Zusatz bis 1 Minute lang über der Flamme. So fährt man fort, bis ein starker Niederschlag innerhalb der Kochdauer von genau 1 Minute keine Abnahme mehr zeigt. Man notirt nun den Chamäleonverbrauch (I), welcher 1—2 ccm mehr betragen soll, als der Verbrauch beim Endresultat (II), giebt dann, ohne weiter zu kochen, noch 5 ccm Chamäleonlösung zu, schüttelt um und setzt allmählich unter Umschwenken Oxalsäure zu, bis die Lösung völlig klar wird.

Hierauf titirt man den Ueberschuss von Oxalsäure mit Chamäleon zurück und schliesst, wenn die Röthung eine halbe Minute lang deutlich bleibt. Hat man übertitirt, so lässt sich der Ueberschuss an Chamäleon leicht durch Oxalsäure entfernen, während bei Löwenthal's Methode in solchem Falle der Versuch verloren ist.

Die Concentration der Lösungen ist dieselbe wie bei Löwenthal's Verfahren (etwa 2 g gerbende Substanzen auf 1 Liter), man extrahirt also von Eichen- und Fichtenrinde 20 g, Valonea, Knoppere und Myrobalanen 7—5 g, Dividivi etwa 5 g auf 1 Liter. Von diesen Lösungen titirt man 10 ccm (A) unter Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure. Von den Hautfiltraten werden ebenso 10 ccm (B) unter Zusatz der gleichen Menge Säure titirt. Vom Gesamtchamäleonverbrauch (A) wird der Chamäleonverbrauch des Hautfiltrates (B) abgezogen, wie bei Löwenthal's Verfahren; wie bei diesem, wird das Hautfiltrat hergestellt, indem man 50 ccm der Lösungen 18—24 Stunden lang mit 3 g Hautpulver behandelt.

Um die Gantter'schen Procente in Gewichtsprocente umzurechnen, muss man dieselben mit einem Factor multipliciren. Solche Factoren können, wie dies in der Natur der Sache liegt, immer nur einen annähernden Werth ergeben. v. Schroeder hat diese Factoren vorläufig nach seinen Versuchen berechnet; dieselben sind bald grösser, bald kleiner als 1, nämlich

für Eichenrinden	1,031
- Fichtenrinden	1,009
- Valoneen	1,268
- Eichenholzextracte	1,261
- Dividivi	1,206
- Knoppere	1,156
- Algarobilla	1,154
- Myrobalanen	1,143
- Sumach	1,139
- Mimosenrinden	0,822
- Quebrachoholz	} 0,781
- Quebrachoextracte	

Prof. v. Schroeder bemerkt ausdrücklich: „Wir halten diese Zahlen keineswegs noch für maassgebend, da sie sich auf Grund zahlreicherer Bestimmungen entsprechend zuverlässiger ableiten würden. Sie genügen aber, um zu zeigen, dass man zum Ziele kommen kann.“

D. Eine noch einfachere Methode

nur zur annähernden Bewerthung von Gerbmaterialien, die für den Praktiker meist reichlich genügt, hat v. Schroeder angegeben. — Eine gewogene Menge (für jede Art Gerbmaterial vorgeschrieben, 50 g, 100 g etc.) des zu untersuchenden, bis zu einem bestimmten Feinheitsgrade zerkleinerten Materials wird mit kaltem Wasser (1 l) in einem weitmündigen, fest zu verschliessenden Pulverglase 24 Stunden digerirt. Man filtrirt und bestimmt das specifische Gewicht durch eine Beaumés spindle von sehr feiner Theilung. Die Resultate, welche man unter gehöriger Berücksichtigung der Temperatur erhält, sind über Erwarten befriedigend. Für jedes Gerbmaterial sind besondere Tabellen zur Bestimmung des Gerbstoffgehaltes aus den Hundertstel-Beaumégraden von v. Schroeder gegeben worden¹⁾; bezüglich der Einzelheiten verweise ich auf die Originalabhandlungen.

Einfache Bewerthung von Eichenrinde: Deutsche Gerberzeitung 1889, No. 70, 72; Fichtenrinde: ebenda, No. 97, 98; Mimosenrinde: No. 103, 104; Valoneen: 1890, No. 46, 47; Myrobalanen: ebenda, No. 49, 50; Sumach: No. 52, 53; Dividivi: No. 58, 59; Algarobilla: No. 64. Correction der Ablesungen nach der Temperatur: No. 96.

Sämmtliche zu dieser einfachen Bewerthung der Gerbmaterialien nöthigen Utensilien incl. Mühle sind von Ernst Lange, Lithograph, Freiberg in Sachsen, zu beziehen.

II. Feuchtigkeit.

5—10 g Substanz (bei Extracten 2—3 g) trocknet man bei 110^o bis zum constanten Gewicht und berechnet aus dem Gewichtsverlust den Gehalt an Feuchtigkeit in Procenten.

Da die Gerbmaterialien nach Jahreszeit, Luftfeuchtigkeit u. s. w. einen wechselnden Wassergehalt zeigen, gehört die Feuchtigkeitsbestimmung nothwendig zur Analyse eines Gerbmaterials. Um die Resultate zweier

¹⁾ Prof. v. Schroeder's „Spindelmethode“ ist jetzt in einem besonderen Werke beschrieben: „Einfache Methode zur Bewerthung der Gerbmaterialien. Praktische Anleitung für Gerber zur Untersuchung der Gerbmaterialien von Prof. v. Schroeder in Tharand. Mit 8 Holzschnitten und 8 Tabellen. Durch den Verfasser zu beziehen. Preis 2 Mk.“

Analytiker, gefunden für dasselbe Material, vergleichen zu können, muss man die für Gerbstoff gefundenen Zahlen auf den gleichen Feuchtigkeitsgehalt umrechnen. Der Procentgehalt an Gerbstoff, angegeben auf 100 Th. Trockensubstanz, hat oft wenig Werth für die Technik. Neuerdings rechnet man oft die für Gerbstoff gefundenen Procentzahlen um auf einen „durchschnittlichen Wassergehalt“. Nach Versuchen von v. Schroeder¹⁾ beträgt derselbe für Sumach 12 Proc., Eichenlohe 13 Proc., für Fichtenrinde, Mimosenrinde, Valonea und Quebrachholz 14,5 Proc., Algarobilla, Dividivi 13,5 Proc., Rove 15, Knoppfern 16,5 Proc. u. s. w.

III. Bestimmung der zuckerähnlichen (säurebildenden) Stoffe.

Man fällt aus den zu untersuchenden, wie gewöhnlich durch Extraction oder directe Lösung erhaltenen gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten den Gerbstoff durch essigsaures Blei, entbleit mit schwefelsaurem Kalium oder Natrium und bestimmt im Filtrate die zuckerähnlichen Stoffe (als Traubenzucker zu berechnen) nach Allihn oder Soxhlet.

¹⁾ Deutsche Gerberzeitung 1888, No. 61.

Leder.

Von

Ferdinand Simand,

Adjunct der k. k. Versuchs-Anstalt für Lederindustrie in Wien.

In diesem Abschnitte sollen die Hilfsstoffe der Gerberei, insofern sie nicht an anderer Stelle enthalten sind, behandelt und die Methoden zu ihrer Bewerthung besprochen werden; weiter finden jene Verfahren Erwähnung, die uns in den Stand setzen, beim Gerbereibetriebe eine gewisse Controle zu üben; endlich soll der Gang der Untersuchung beim fertigen Producte, dem Leder, angeführt werden.

Hilfsstoffe der Gerberei.

Das Wasser¹⁾. Für die Zwecke der gesammten Rothgerberei (Lohgerberei) soll dasselbe möglichst frei von kohlensauren Erdalkalisalzen sein. Diese bedingen beim Auslaugen der Gerbmateriellen einen nicht unwesentlichen Verlust an Gerbstoff; bei der Unterledergerberei (Sohlleder etc.) darf das benutzte Wasser keine grossen Mengen an Chloriden enthalten, die Sohlleder werden sonst nicht fest genug, wie es der Consum verlangt. So ist z. B. ein Gehalt von beiläufig 1 g Chloriden im Liter (0,7 g Na Cl und 0,3 g Mg Cl₂) in dieser Hinsicht von sehr bemerkenswerthem Einflusse, die Leder bleiben weich. Sulfate wirken günstig, mehr oder weniger schwellend. In der Weissgerberei (Glacéledergerberei) soll nur Wasser möglichst frei von Erdalkalicarbonaten zur Verwendung gelangen; diese wirken hier insofern höchst schädlich, als z. B. beim Wässern nach dem Haaren aus dem kalkhaltigen Aescher in der Narbe der Felle sich kohlensaurer Kalk niederschlägt, der bei den späteren umständlichen Reinmachearbeiten nur schwer wieder zu entfernen ist. Diese Kalkflecken zeigen sich an den fertigen ungefärbten Fellen als matte Stellen, Kalkschatten, an den gefärbten Ledern gewöhnlich

¹⁾ F. Simand: Das Wasser in der Gerberei, „Gerber“, Bd. 15, No. 361.

als lichtere Flecken, da dort die Farbe weniger greift. Beim Auskochen der Farbbölzer, Beeren etc., deren Farbstoff vorzugsweise noch immer zum Färben der Glacéleder Anwendung findet, hat man auch hier durch die Carbonate Verluste. Wasser, das zum Weichen von aufgetrockneten Häuten und Fellen dienen soll, kann Fäulnisfermente enthalten; durch solches Wasser wird das Weichen bedeutend beschleunigt, frischem Weichwasser setzt man daher mit Vorliebe etwas alte Weichbrühe (Weichwasser) zu. Bei der Verwendung solchen Fäulnisfermente enthaltenden Wassers ist jedoch grosse Vorsicht zu gebrauchen, die Einwirkung kann sich sonst auch auf die eigentliche Lederhaut, insbesondere die Narben erstrecken und diese zerstören, wodurch am fertigen Leder Schäden auftreten, die im Reissen oder Brechen der Narben, als Schattenflecken auf demselben (Schattenflecken anderer Art als Kalkschatten) bei Glacéleder im Stippig-, Piquirtsein (kleinere oder grössere Punkte und Stellen, die sich durch zerstörte Narben scharf markiren) etc. bei Oberleder sich kennzeichnen. Wasser aus Brunnen oder Wasserleitungen ist im Allgemeinen in dieser Beziehung besser als Wasser aus Flussläufen. Während der eigentlichen Gerbung soll Wasser, welches fäulnisserregende Stoffe enthält, möglichst vermieden werden.

Aetzkalk. Der zur Verwendung gelangende Kalk soll ein fetter sein. Bestimmung des Gehaltes an Ca O siehe Bd. I.

Schwefelnatrium. Das in den Handel gebrachte Salz ist von hellweingelber bis dunkelbrauner Farbe, von der Formel $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$; die verschiedenen Handelssorten sind sehr wenig verunreinigt. Den Gehalt an Na_2S ermittelt man durch Titiren mit einer ammoniakalischen $\frac{1}{10}$ normalen Zinksulfatlösung unter Zuhilfenahme von Kobaltpapier (Tüpfelmethode) oder durch Titiren einer mit Phenolphthaleïn versetzten Lösung mit $\frac{1}{2}$ Normal-Salzsäure bis zum Verschwinden der rothen Reaction. Man erhält in letzterem Falle nur genau die Hälfte des an Schwefel als Na_2S gebundenen Natriums. ($\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHS} + \text{NaHO}$.)

Gaskalk, Grünkalk, wo dieser noch zur Verwendung gelangt, da Leuchtgas nur mehr selten mit Aetzkalk gereinigt wird, wird filtrirt und mit ammoniakalischer Zinklösung titirt. Die vorzugsweise wirkende Substanz ist $\text{Ca}(\text{HS})_2$.

Schwefelarsenverbindungen: Gelber Arsenik = Auripigment, rother Arsenik = Realgar. Den Gehalt ermittelt man nach bekannten Methoden.

Zur Prüfung auf gelöste Eiweisskörper im Weichwasser oder Aescher kann man das von A. Jolles¹⁾ kürzlich angegebene Verfahren sehr gut benutzen: Weich- oder Aescherbrühe wird filtrirt, mit klarer Chlorkalk-

¹⁾ Z. anal. Ch. 1890, Bd. 29. S. 406.

lösung versetzt und angesäuert, es entsteht ein flockiger Niederschlag. Director W. Eitner benutzt diese Reaction zur Bestimmung der gelösten Eiweisskörper in obengenannten Brühen, verwendet jedoch an Stelle des Chlorkalks das Natriumhypochlorit.

Gerbe-Materialien und Gerbe-Extracte. Ueber Gerbstoffbestimmung siehe S. 517.

Zur Unterscheidung der Extracte kann man sich auf den grösseren Gehalt der Rinden-Extracte an Asche, die beim Schmelzen mit Alkalien eine intensive Schmelze giebt, sonach beträchtliche Mengen von Mangan enthält, weiter auf das grössere Verhältniss der auf gewichtsanalytischem Wege gefundenen Gerbstoffzahlen gegenüber den nach der Löwenthal'schen Methode gefundenen stützen. Holzextracte, die hier hauptsächlich im Gegensatze zu Rindenextracten in Betracht kommen, enthalten beträchtlich weniger Asche, die mit Alkalien geschmolzen kaum eine Spur Mangan anzeigt. Die auf gewichtsanalytischem Wege und nach der Löwenthal'schen Methode gefundenen Gerbstoffprocente liegen bei diesen Extracten nahe aneinander¹⁾. Die Löwenthal'sche Methode leistet zu diesem Zwecke Vorzügliches. Quebrachoholzextract lässt sich noch leicht daran erkennen, abgesehen von seinem übrigen Verhalten, dass auf 100 Th. wasserlöslichen aschenfreien Extract 90 und mehr Theile gerbende Substanzen (nach der gewichtsanalytischen Methode) kommen; Sumachextract hat einen eigenthümlichen theeähnlichen Geruch; Chestnut-Oakextract (Kastanieneiche) zeigt Fluorescenz des Hautfiltrats; Mimosa-rindenextract giebt in sehr verdünnter klar filtrirter Lösung mit einem Tropfen Barytwasser, den man nahe der Oberfläche sachte einfallen lässt, einen grünbläulichen, rasch rothbraun werdenden Niederschlag.

Unschlitt. Ueber die Untersuchung bezüglich Reinheit siehe Seite 476. Es muss vollständig frei von Schwefelsäure sein; weiter soll ein grosser Theil des Stearins durch Pressen bei höherer Temperatur daraus entfernt sein, denn dieses dringt bei der gewöhnlichen Art und Weise des Schmierens nicht in das Leder ein und kommt, da es den grössten Theil des Abstoffes ausmacht, für den Gerber nicht zur Geltung. Der abgepresste Theil, Weichtalg genannt, der beinahe gleich mit dem zur Kunstbuttererzeugung verwendeten Margarin ist, soll einen Schmelzpunkt nach Pohl um 30 Proc. herum haben. Für Ledersorten (Blankleder, Riemenleder), die eingebrannt werden (durch Eintauchen bezw. Durchziehen der möglichst trockenen Leder in das geschmolzene Fett gefettet werden) ist ein Unschlitt mit hohem Schmelzpunkt (Schöpsentalg) ebenso gut, wenn nicht besser verwendbar.

¹⁾ B. Weiss: Untersuchungen über Eichenrinden, „Gerber“ Bd. 11, No. 263. F. Simand u. B. Weiss: Zur Gerbstoffextractanalyse, „Gerber“ Bd. 12, No. 274. v. Schroeder: Einfache Methoden zur Bewerthung der Gerbematerialien. Eigenverlag.

Japantalg, Fischtalg soll nicht viel oder gar keine leimartigen, von der Darstellung herrührenden Substanzen enthalten (die ganzen Fische werden macerirt und warm gepresst, der daraus gewonnene Thran setzt bei niedriger Temperatur den Fischtalg ab). Man erwärmt gelinde 25 g mit beiläufig 150 ccm Petroläther, filtrirt, wäscht den Rückstand öfter nach, trocknet und wiegt. Es kommen 6 Proc., auch mehr dieser Nichtfette vor, je weniger davon, desto verwendbarer ist er; man kann sie practisch entfernen, wenn man den Fischtalg in einem Kessel auf 60° C. längere Zeit erwärmt und nach dem Absetzen derselben das geschmolzene Fett abzieht. Schmelzpunkt liegt meistens bei 35°, Schmelzpunkt der Fettsäuren bei 41°, Dégrasbildner (siehe bei Dégras) kommt bis zu 9 Proc. vor.

Thran. Ich unterlasse eine Aufzählung der verschiedenen Sorten, da eine genaue sichere Unterscheidung derselben unmöglich ist und erwähne nur, dass man hauptsächlich unterscheidet:

1. Speckthrane, aus dem Speck der Seesäugethiere, Robbenthrene, Walthrane; zu ersteren gehört die bekannte dänische Marke „3 Kronenthran“ (von brauner Farbe).

2. Leberthrane, aus den Lebern von Fischen. Dorschthran, Eishalleberthran = Haakjarringsthran.

3. Thran, durch Pressen der ganzen Fische gewonnen. Sardellenthran = Japanthran.

4. Thrane aus Abfällen, Knochen etc.

Die Farbe der Thrane unterscheidet man usuell in: Dunkel, braun, braunblank (hellbraun), blank (gelb) und hellblank (hellgelb).

Während die Farbe der Fettsäuren der Sorten ad 1, 2 und 3 gelb bis braungelb ist, sind die Fettsäuren der Sorten ad 4 ziemlich dunkel (braun). Der Geruch der Thrane dieser Gruppe ist unangenehm.

Von allen Farbenreactionen der Thrane mit Reagentien ist folgende allein, die halbwegs sichere Unterscheidungsmerkmale giebt: Giebt man einige Tropfen Thran auf ein Uhrglas und lässt mittelst eines Glasstabes vom Rande einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure zufließen, den man sogleich verrührt, so tritt bei Speckthranen eine gelbbraune bis braune, bei den Leberthranen, mit Ausnahme des Haakjarringthrans, eine rothbraune Färbung auf, letzterer wird intensiv methylviolett; nach einiger Zeit werden die Thrane missfarbig. Man kann auch die Thrane in der 6 bis 8fachen Menge CS_2 in einem Probirgläschen lösen und beiläufig einige Tropfen etwas verdünnte H_2SO_4 (90 proc.) zugeben, ohne zu schütteln. Auf dem Wege, den die einzelnen H_2SO_4 -Tropfen genommen, färbt sich der CS_2 in oben angegebenen Farben, besonders schön gelingt die Reaction beim Haakjarringthran. Schüttelt man die mit H_2SO_4 versetzte Lösung und lässt die Probirgläschen über Nacht stehen, so färbt sich bei Dorsch-

leberthranen der CS_2 schön kirschroth. Robbenthrane zeigen nur eine gelbliche Färbung mit schwachem röthlichen Scheine. Sehr schön gelingt die Reaction bei lichten Thranen. Alte Waare (mehrjährige) von letzterer Thransorte zeigt die methylviolette Farbenreaction nicht mehr, der Thran und die CS_2 -Lösung derselben färben sich rothviolett bis rothbraun, wie bei den übrigen Fischthranen, d. h. Leberthranen. Die unter ad 3 und 4 angeführten Thrane werden mit conc. H_2SO_4 dunkelbraun, missfarbig. Die Dichte der Thrane bei $15^\circ C.$ schwankt von 0,914 (Thran aus Abfällen) bis 0,935 (Thunfisch-, Sardellenthran); der Brechungsexponent (mit Abbe's Refractometer bestimmt) von 1,471—1,481, im Allgemeinen entspricht der grösseren Dichte der grössere Brechungsexponent; der Schmelzpunkt der Fettsäuren liegt zwischen 10 und $34^\circ C.$, den Thranen mit grösserer Dichte entspricht gewöhnlich auch ein höherer Schmelzpunkt der Fettsäuren.

Die Dichte und der Brechungsexponent setzen uns schon in den Stand zu entscheiden, ob ein Thran mit Harzölen oder Mineralölen (Vaselinölen) oder einem Gemische beider verfälscht ist; innerhalb gewisser Grenzen (10—15 Proc.) kann man auch einen Schluss ziehen, wie viel davon ein Thran enthält, indem man annimmt, die Dichte und der Brechungsexponent des Gemisches sind das Mittel aus den Dichten und Brechungsexponenten der gemischten Oele.

Harzöle, welche hier in Betracht kommen, nämlich nicht zu dünnflüssige, haben eine Dichte von 0,980—0,996, der Brechungsexponent = 1,532—1,552, bei Vaseline liegen diese Zahlen zwischen 0,890—0,910 beziehungsweise 1,490—1,509. Das Verfälschen von Thranen mit Harz- und Vaselineölen wird immer mit einem beträchtlichen Procentsatze vorgenommen, das Erkennen ist dadurch sehr erleichtert. Durch Harzöl wird die Dichte und der Brechungsexponent erhöht, z. B. Dichte = 0,9630, Brechungsexponent = 1,513, Verfälschung = 49,6 Proc. Harzöle; Vaselineöl setzt die Dichte herunter, der Brechungsexponent steigt, wenn auch nicht so stark wie bei Harzöl, z. B. Dichte = 0,9140, Brechungsexponent = 1,476, Verfälschung = 28,5 Proc., Vaselineöl mit der Dichte 0,899 und dem Brechungsexponente 1,490. Zur Ermittlung der Dichte stellt man sich eine Alkoholmischung her, in der luftfreie Kügelchen des Vaselineöles oben schweben. Die Dichte des Alkohols gleicht der Dichte des Vaselineöles.

Beim Einkauf von Thranen wird nicht selten nach der Anzeige an einer Oelspindel (gewöhnlich der Fischer'schen) abgeschlossen. Ein Gemisch aus beiläufig $\frac{2}{3}$ Vaselineöl und $\frac{1}{3}$ Harzöl giebt nun auch die mittlere Thrandichte (0,925), der Brechungsexponent liegt aber schon bei nur 25 Proc. Zusatz dieses Gemisches bei oder über der höchsten Anzeige bei reinen Thranen (1,481). Ist aus der Dichte und dem Brechungsexponenten kein sicherer Schluss zu ziehen, ob ein Thran verfälscht ist

oder nicht, so schreitet man zur Verseifungsprobe, die übrigens immer angezeigt ist (10 g Thran, 3 g NaHO in 5 ccm H_2O und 40–50 ccm Alkohol). Die Seife löst sich, wenn erheblichere Menge an Verfälschung vorhanden war, nicht vollständig in alkoholhaltigem Wasser (1:15), ist wenig, besonders von Vaselineöl beigemischt, so ist die Lösung ziemlich klar; man zerlegt mit verdünnter HCl oder H_2SO_4 und wäscht die Fettsäuren etc. auf dem Filter mit heissem Wasser aus, löst einen Theil derselben in der 3–4 fachen Menge Alkohol, worin sich, wenn eben mit wenig Vaselineöl etc. verfälscht war, alles lösen wird (ist viel davon zugesetzt, so ist durch die angegebene Alkoholmenge nicht alles in Lösung zu bringen) und versetzt bis zur schwach alkalischen Reaction mit NH_3 ; es entsteht eine verschiedene Trübung, wenn selbst nur ein Paar Procente an Unverseifbarem im Thrane enthalten sind und es zeigen sich nur einzelne Flocken oder die Lösung bleibt klar, wenn der Thran rein war. Verdünnt man die getrübe Seifenlösung mit dem gleichen Volumen Wasser, so scheiden sich die unverseifbaren Oele nach längerer Zeit an der Oberfläche in Tröpfchen ab.

Will man die Menge des Unverseifbaren genauer wissen, als es nach Obigem durch annähernde Rechnung aus der Dichte und dem Brechungs-exponente gefunden werden kann, so bestimmt man es nach Nitsche mit der Abänderung, dass man die Glycerinseife in einen Scheidetrichter giesst, den Kolben mit nicht zu hoch flüchtigem Petroläther (bis $70^\circ C.$) unter tüchtigem Schütteln nachwäscht, beiläufig 100 bis 150 ccm, sodann die Seifenlösung mit dem Petroläther im Scheidetrichter durch einige Minuten stark durchmischt. Nach mehrstündigem Absitzenlassen entfernt man Glycerinseife und wäscht die Petrolätherlösung mit der Vorsicht aus, dass man die ersten zwei- oder dreimal, um eine sich nur sehr schwer wieder trennende Mischung zu vermeiden, nicht stark schüttelt, sondern nur im Kreise herumschwenkt. Die Resultate sind nach dieser Abänderung sehr befriedigend.

Auch folgendes Verfahren giebt genaue Zahlen: 10 g Thran werden wie oben verseift, in Wasser gelöst, der grösste Theil des überschüssigen Alkali mit HCl abgestumpft und mit Bariumchlorid in der Kälte die Barytseife gefällt. Diese wird auf der Wasserluftpumpe abgesaugt, etwas übertrocknet und in einem Kolben mehrmals mit Aceton ausgezogen; nach dem Abtreiben derselben bleibt Unverseifbares und etwas Wasser zurück, man löst ersteres in wenig Petroläther und trennt im Scheidetrichter.

Als sehr brauchbare Methode muss auch die von Horn¹⁾ mit der Abänderung von Grittner²⁾ für grösseren Gehalt an Unverseifbarem (nach seinen Zahlen über 50 Proc.) angegeben werden.

¹⁾ Z. angew. Ch. 1888, 458.

²⁾ Z. angew. Ch. 1890, 261.

Von den zwei zuerst angegebenen Verfahren ist die Anwendung der Methode von Nitsche für Thrane, die mehr als 50 Proc. Verfälschung nach Dichte und Brechungsexponent zu schliessen, enthalten, die Baryt, seifenmethode für solche Thrane, die weniger enthalten, angezeigt.

Der Gehalt an Dégrasbildner (siehe Dégras) schwankt von 0,1 Proc. (Haakjarringsthran) bis 6 Proc. (Thunfischthran, bei einige Jahre altem Thrane bis zu 8 Proc.). Den Thranen mit höherer Dichte, grösseren Brechungsexponenten, höher schmelzenden Fettsäuren entspricht auch ein grösserer Gehalt an Dégrasbildner, z. B.

Haakjarringsthran (aus Eishäuleber selbst dargestellt):

Dichte = 0,9161,

Brechungsexponent = 1,472,

Schmelzpunkt der Fettsäuren = 10,5—11,0° C.,

Dégrasbildner = 0,15 Proc.

Thunfischthran (einige Jahre alt):

Dichte = 0,9323,

Brechungsexponent = 1,481,

Schmelzpunkt = 31,0—31,5°,

Dégrasbildner = 7,9 Proc.

Die Asche der Thrane, wenn überhaupt welche vorhanden, soll eisenfrei sein¹⁾.

Da die Thrane ein sehr verschiedenes Verhalten zeigen, war voraussehen, dass die sonst bei Fetten und Oelen ziemlich gleichmässiger Zusammensetzung mit Erfolg angewandten chemischen Untersuchungsmethoden bei diesen nicht so ohne Weiteres zum Ziele führen würden. Wahrscheinlicher war es jedoch, wenn man den von Muter²⁾ angegebenen Weg einschlug und nur jene Fettsäuren untersuchte, die in Aether lösliche Bleisalze geben.

Ich wandte das bezeichnete Verfahren bei 3 sich wesentlich von einander unterscheidenden Thransorten an und bestimmte vorerst die Jodzahlen nach Hübl der lösliche Bleisalze gebenden Fettsäuren.

	Dichte	Brechungs- exponent	Dégras- bildner	Schmelzpunkt der Fettsäuren
1) Haakjarringsthran	0·9161	1·472	0·15	10·5—11·0° C.
2) Robbenthran (u. zwar 3-Kronenthran)	0·9243	1·475	0·78	14·5—15·0° C.
3) Thunfischthran (einige Jahre alt) .	0·9323	1·481	7·90	31·0—31·5° C.

Nach dem Verseifen wurden in Abweichung von Muter die Fettsäuren und der Dégrasbildner abgeschieden und mit Petroläther getrennt (siehe Dégras, der Dégrasbildner nimmt auch Jod auf); die aus der Petrol-

¹⁾ F. Siemand: Ueber eisenhaltige Thran- und Dégrassorten, „Gerber“, Bd. 16, No. 384.

²⁾ The Analyst 1889, 61, durch Z. angew. Ch. 1889, 261.

ätherlösung gewonnenen Fettsäuren wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit Alkali bis zum geringen Vorwalten (Phenolphthaleinpapier) versetzt, nach Zugabe von Wasser wurde unter längerem Erwärmen der Alkohol entfernt und mit Bleizucker die Bleiseife gefällt, die mit Aether ausgezogen und mit HCl zerlegt wurde. Die geringen, den Fettsäuren beigemengten Aethermengen wurden möglichst unter Luftabschluss entfernt und zur Bestimmung der Jodzahl zwischen 0,3—0,4 abgewogen; dazu ist zu bemerken, dass ein beträchtlicher Ueberschuss an Jodlösung, beiläufig 40—50 Proc. der addirten Jodmenge, gegeben werden und die Einwirkung mindestens 5—6, besser 24 Stunden dauern muss, um constante Zahlen zu erhalten.

Die in Aether löslichen, Bleiseifen ergebenden Fettsäuren obiger Thrane addirten Jod.

1. aus Haakjarringsthran:

bei 24 stündiger Einwirkung	98,0 g Jod
3 - - - nur	93,6 -

2. aus Robbenthran:

bei 24 stündiger Einwirkung	102,8 g Jod
3 - - - nur	96,9 -

3. aus Thunfischthran:

bei 24 stündiger Einwirkung	94,3 g Jod.
3 - - - nur	91,4 -

Der Titer wurde vor und nach den 24 Stunden bestimmt.

Nach dem Vorstehenden lässt sich Leinöl, wenn es zu Zeiten, wo es wesentlich billiger ist wie Thran, demselben in erheblicheren Mengen zugesetzt wird (20 Proc.), leicht erkennen.

Ein Zusatz von Baumwollsamööl bewirkt vermöge des hohen Schmelzpunktes seiner Fettsäuren eine beträchtliche Erhöhung desjenigen der Fettsäuren eines damit versetzten Thranes; da nun im Allgemeinen die Thrane mit hohem Fettsäureschmelzpunkte neben hoher Dichte auch einen beträchtlichen Gehalt an Dégrasbildner aufweisen, den Baumwollsamööl nicht enthält, so wird man aus geringem Dégrasbildnergehalt, geringerer Dichte, wenn nicht älteres Baumwollsamööl verwendet wurde, dabei hohem Schmelzpunkt der Fettsäuren auf die Anwesenheit desselben schliessen können. Hauptverfälschungsmittel bleiben aber immer die Harz- und Vaselineöle.

In Thrangemischen ist es sehr schwierig, wenn nicht unmöglich, mit Sicherheit die einzelnen Bestandtheile anzugeben.

Unter Seelöwenthran versteht man Harzöle (gewöhnlich ordinärster Sorte, Dichte 0,996), die mit 10—30 Proc. eines intensiv riechenden Thranes zur Herstellung des Thrangeruches versetzt werden.

Vaselinöle, Mineralöle¹⁾ sollen bei 15° C. nie eine Dichte unter 0,900 haben, beim Abkühlen auf tiefere Temperaturen (— 10°) durch 1—2 Stunden nur dickflüssig werden und in keinem Falle beträchtliche Mengen von Paraffin ausscheiden, sie müssen frei von Schwefelsäure sein, die man durch Ausschütteln mit warmem Wasser und Glasperlen ermittelt. Verfälschungen mit Harzölen erkennt man an der höheren Dichte und dem um so höheren Brechungsexponenten.

Dégras²⁾. Unter dem allgemeinen Namen „Dégras“ versteht man ein nur aus Thran bei der Sämischgerbung, für Zwecke der Lederindustrie, hergestelltes wasserhaltiges Product, das bei einem Wassergehalte von 20 Proc. mindestens 12 Proc. eines stickstoffhaltigen, diesen Hilfsstoff streng charakterisirenden, sich der Hauptmenge nach erst beim Sämischprocesse bildenden Körpers, des „Dégrasbildners“, enthält. Der Dégras wird entweder durch starkes Auspressen der mit Thran gewalkten Felle und Häute gewonnen, Moëllon, (französische oder Pressmethode) oder aber, derselbe wird durch Behandeln mit kohlen sauren Alkalien und eine dadurch gebildete Emulsion aus den Ledern ausgewaschen und aus letzterer (der Afterlauge) mit H_2SO_4 der Dégras, Weissgerber-Dégras, erst ausgeschieden (deutsche Methode); selbstverständlich können beide Methoden mehr oder weniger ineinander übergehen. Der Moëllon ist immer mehr oder weniger flüssig, der Weissgerber-Dégras vogelleimartig, durch den Gehalt an Seife (auf wasserfreies Product bezogen 3—4 Proc.) und den grösseren Gehalt an Lederfasern. Der Dégras ist entweder Nebenproduct oder Hauptproduct des Sämischprocesses, in letzterem Falle arbeitet man dann nur nach der Pressmethode.

Bestimmung des Dégrasbildners. 20—25 g Dégras werden mit 5—6 g in 10 ccm Wasser gelöstem Aetznatron und 50—60 ccm Alkohol verseift, die Seife, wenn man in einer Schale arbeitet, mit heissem Wasser in einen Erlenmeyerkolben gespült und mit HCl die Fettsäuren und der Dégrasbildner abgeschieden. Man erwärmt, bis die Fettsäuren obenauf schwimmen und sich letzterer in Klumpen geballt hat. Nach dem Abkühlen, wobei die Fettsäuren erstarren, giesst man die Unterlauge ab und wäscht unter Erwärmung gut bis zur Entfernung der Chlorreaction aus. Die Unterlauge und die Waschwässer, die nicht unbeträchtliche Mengen an Dégrasbildner gelöst enthalten, werden neutralisirt (NH_3 oder Na HO) und auf geringes Volumen (100) ccm eingedampft, in der Kälte mit Säure der gelöste Dégrasbildner abgeschieden, filtrirt, gut ausgewaschen, etwas über-

¹⁾ F. Simand: Ueber Vaselineöle als Lederschmiermittel, „Gerber“, Bd. 16, No. 384.

²⁾ F. Simand: Zur Dégrasanalyse, „Gerber“, No. 388—391; Jean: Moniteur scientifique, Bd. 15, S. 889.

trocknet und mit den Fettsäuren und dem Dégrasbildner im Erlenmeyerkolben vereinigt. Die Fettsäuren löst man in kochendem Petroläther (100—120 ccm bis 70° vollständig flüchtig), die Lösung giesst man nach dem Klarabsitzen entweder vorsichtig, direct oder durch ein Filter ab, man wäscht mehrere Male mit je 50 ccm Petroläther unter gelindem, längerem Erwärmen nach, löst den rückständigen Dégrasbildner in Alkohol, filtrirt und trocknet nach dem Abtreiben desselben bei 105° C.

Eigenschaften des Dégrasbildners. Im rohen Zustande bildet er eine schwarzbraune Masse, im reinen Zustande, so weit er bis jetzt rein erhalten werden konnte, ist er von hellbrauner Farbe, er ist amorph- und stickstoffhaltig; in verdünnten Aetzalkalien und Ammoniak ist er sehr leicht löslich und fällt beim Ansäuern als heller, flockiger Niederschlag beinahe vollständig wieder aus, da er in Wasser schwer löslich ist (Löslichkeit beiläufig 1:4000), in heissem, besonders säurehaltigem Wasser ist er löslicher; die Alkaliverbindung lässt sich nicht vollständig aussalzen. Er ist weiter löslich in Alkohol, Eisessig, Anilinöl, wenig löslich in Aether, unlöslich in Petroläther, Benzol, der Körper schmilzt nicht; er kommt vorzugsweise in grösseren Mengen nur im echten Sämisch-Dégras vor, bildet sich sonach beim Sämischprocess, er ist jedoch in beinahe allen Thranarten in grösserer oder geringerer Menge enthalten, in alten Thranen mehr wie in jungen, in dunklen Sorten in grösserer Menge wie in hellen, jedoch nie so viel wie im Dégras.

Bestimmung des Wassergehaltes im Dégras. 25 g Dégras werden in eine mit einem kurzen als Glasstab zu benützenden Thermometer tarirte Porzellanschale eingewogen, dazu 50—100 g Thran gegeben, damit die Masse dünner wird und ohne zu spritzen die Wasserdämpfe entweichen lässt, und auf 105° C. erwärmt, bis keine Gasblasen mehr entweichen. Der Gewichtsverlust ist Wasser. Bemerken will ich dazu, dass mit dem Wasser auch etwas flüchtige Stoffe mitgehen (organische Säuren etc.) und der Gehalt etwas zu hoch gefunden wird, der Fehler überschreitet jedoch kein halbes Procent. Der Thran oder jedes beliebige andere Oel, das man zu der Wasserbestimmung verwendet, muss vorher einige Zeit auf 105° C. erhitzt werden eventuell unter Zugabe von Wasser, um sicher zu sein, dass alle flüchtigen Stoffe daraus entfernt sind; man hält sich etwas so erhitzten Thran (oder sonstiges Oel) vorrätig¹⁾.

¹⁾ Nebenbei erwähne ich, dass man nach derselben Methode den Wassergehalt in Seifen schnell bestimmen kann. Man nimmt beiläufig 5 g Seife in eine tarirte Porzellanschale wie oben, übergiesst mit 100 g Oel, Vaselineöl ist weniger gut geeignet, und erhitzt auf 105°, Gewichtsverlust ist Wasser. Ist die Seife hart, und möchte sich selbe im Fette sehr langsam lösen, so übergiesst man nach dem Einwiegen dieselbe mit ein Paar Grammen Wasser, lässt einige Zeit stehen, bis die Seife aufgeweicht ist und giebt erst dann die gewogene Menge

Der Wassergehalt schwankt bei den Producten nach französischer Methode von 15—25 Proc. und bei Weissgerber-Dégrassorten zwischen 20—40 Proc.

20 Proc. bei Moëllon und 30 Proc. bei Weissgerber-Dégras kann als die oberste Grenze des normalen Wassergehaltes bezeichnet werden. Wasserfreie Waare kommt nicht im Handel vor.

Zur Bestimmung des Aschengehaltes wiegt man sich 25 g in einer Platinschale ab, stellt diese auf eine Asbestplatte und vertreibt das Wasser durch Erhitzen unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe, den man nach Beendigung dieser Operation mit einem Stücke Filtrirpapier vom anhaftenden Fette schliesslich reinigt; man zündet dann an diesem Filtrirpapiere als Docht den Thran an, verbrennt ihn und äschert schliesslich ein. Die Aschenmenge beträgt beim Dégras nach der Pressmethode einige hundertel Procente, bei Weissgerber-Dégras einige Procente (bis 3 Proc.)¹⁾.

Zu diesen Bestimmungen habe ich nur noch beizusetzen, dass für den Fall, als durch unachtsames Arbeiten Ammon- oder Natronsalze beim „Dégrasbildner“ geblieben wären, was sich durch ausscheidende Krystalle erkennen lässt, man denselben in wenig Ammoniak unter Zusatz von Wasser löst, mit Salz- oder Schwefelsäure im geringen Ueberschusse wieder aus der Lösung fällt, den flockigen Niederschlag auf ein gewogenes oder tarirtes Filter bringt, mit kaltem Wasser sehr gut auswäscht, trocknet und wiegt. Ueber die Wasser- und Aschenbestimmung lässt sich weiter nichts bemerken.

Dichtebestimmung des wasserfreien Dégras. Erwärmt man Moëllon oder Weissgerber-Dégras vorsichtig auf 105° bis zur Entfernung des Wassers, behandelt den Rückstand mit Petroläther (bei letzterem muss man zur Entfernung der Seife mit HCl-haltigem Wasser schütteln, die HCl entfernt man durch Waschen), filtrirt, so erhält man nach dem Abtreiben desselben die Fette des Dégras. Dieselben sind bei gewöhnlicher

Oel zu. In einer Kernseife, welche schon längere Zeit lagerte, fand ich nach dieser Methode, wobei längere Zeit auf 130° C. erhitzter Thran als Lösungsmittel der Seife verwendet wurde, folgende Zahlen:

a) Abgewogene Seifenmenge	= 8,98 g	13,4% Wasser
b) " "	= 4,46 -	13,0% -
Auf 120° C. erhitzt, erhielt ich:	= 13,9 -	bezw. 13,6% -

Bei Anwendung von Vaselineöl, worin sich die Seife nicht vollständig löste, wurde gefunden: Abgewogene Seifenmenge = 7,05 g, 12,8% Wasser.

¹⁾ Die Asche von Moëllon besteht zum grössten Theil aus Kalk und Sand, vom Weissgerberdégras neben Sulfaten aus beträchtlichen Mengen Calciumcarbonat, von Kalkseife herrührend. Dégrasasche darf kein Eisen bezw. Eisen-seife enthalten.

Temperatur stets flüssig und scheiden erst nach längerer Zeit bei einigen feste Bestandtheile ab. Mit dem Gehalte an Dégrasbildner steigt die Dichte sehr rasch, der Brechungsexponent weniger:

	Dichte	Dégrasbildner	Brechungs- exponent	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Asche
1.	0,9603	16,65 Proc.	1,474	30,5—31° C.	0,078 Proc.
2.	0,9749	18,53 -	1,480	33,5—34° C.	0,025 -
3.	0,9785	18,39 -	1,478	34,5—35° C.	0,0624 -
4.	0,9915	23,83 ¹⁾ -	1,486	34—34,5° C.	0,019 -

Die bei 2 und 4 zur Fabrikation verwendeten Thrane hatten die Dichte von 0,9269, Dégrasbildner = 1,18 Proc., Schmelzpunkt der Fettsäuren = 31—31,5° C. bzw. 0,9294, 1,47 Proc. und 31—31,5° C. — Dem Dégrasbildner selbst kommt eine Dichte = 1,27 zu.

Einer Probe Handelswaare mit 7 Proc. Dégrasbildner, aus beiläufig $\frac{1}{3}$ echtem, wasserfreiem Moëllon und $\frac{2}{3}$ Thran und Wollschweissfett (annähernd zu gleichen Theilen) bestehend, entsprach nur die Dichte von 0,9465.

Alle echten Producte enthalten grössere oder geringere Mengen an Lederfasern (Moëllon bei 20 Proc. Wasser bis 0,16 Proc., Weissgerber-Dégras bis 5,7 Proc. bei 30 Proc. Wasser), eine Bestimmung ist jedoch von weniger Werth, es genügt der mikroskopische Nachweis.

Der Dégrasbildner kommt im Dégras als eine chemische und zwar als eine fettähnliche Verbindung vor, die wie die Fette im Petroläther leicht und in Alkohol schwer löslich ist; nach dem Verseifen scheidet sich derselbe mit Säuren als ein in Alkohol leichtlöslicher, den Fettsäuren in dieser Beziehung ähnlicher Körper ab; von den Fettsäuren unterscheidet er sich durch seine Unlöslichkeit in den meisten übrigen Lösungsmitteln derselben. Der amorphe Dégrasbildner oder dessen höchst wahrscheinlich ebenfalls amorphe, im Dégras enthaltene Verbindung hat gerbende Eigenschaften. Die Wirkung des echten Dégras wird zur vollen Geltung daher nur bei jenen Ledern kommen, die zähe gegerbt sind und Fasern enthalten, welche noch, ich möchte sagen, etwas roh und denselben aufzunehmen im Stande sind; das fertige Leder wird grosse Milde zeigen, sämischlederähnlich sein.

Zur absoluten Bewerthung echter, hauptsächlich nach der Pressmethode erhaltener Dégrassorten kann man den folgenden Weg einschlagen: Als Grundwerth stellt man sich den jeweiligen Marktpreis von 100 kg einer guten Mittelsorte Robbenthran (z. B. 3-Kronenthran) auf, zu diesem Grundwerthe schlägt man für je 1 Proc. Dégrasbildner bei 20 Proc. Wasser-

¹⁾ Diese Zahlen rühren von einer Probe (Wasser 16,38 Proc., Dégrasbildner 20,05 Proc.) der I. Oesterr. Dégrasfabrik in Jungbunzlau (Böhmen) her und sind die höchsten Zahlen, die ich gefunden.

gehalt 65 Kr. = 1,15 Mk. (empirisch bestimmt) zu. Ich bin dabei von folgender Erwägung ausgegangen: Der Dégrasfabrikant hat schon beim Thran, dann beim Sämischproceſſe Verluste, diese dürften durch die 20 Proc. Wasser aufgewogen werden, d. h. aus 100 Thran wird man beiläufig 100 Dégras mit 20 Proc. Wassergehalt erhalten, alle übrigen Fabrikations- und sonstigen Spesen müssen aus dem Producte: Dégrasbildnergehalt \times 65 Kr. gedeckt werden, je mehr Dégrasbildner, desto grösser ist dieses Product, desto werthvoller die Waare.

Hat die untersuchte Probe nicht 20 Proc. Wasser, so wird schliesslich der erhaltene Werth auf diesen Gehalt umgerechnet: z. B. Wassergehalt einer Probe = 16,38 Proc., Dégrasbildner = 20,05 Proc. Wieviel ist diese Waare bei einem Thranpreise von 30 fl. werth?

Grundwerth =	30 fl.
Dégrasbildnergehalt	
bei 20 Proc. Wasser = $19,18 \times 65$ Kr. rund	12,50 fl.
	42,50 fl.

Der Werth mit 20 Proc. Wasser ist daher 42,50 fl., mit 16,38 Proc. Wasser rund 44 fl.

Eine andere Probe ergab: Wasser = 21,0 Proc., Dégrasbildner = 14,56 Proc. Der Werth dieser Waare ist bei obigem Thranpreise 39 fl.

Neben sehr wenigem echten Dégras kommen im Handel eine grosse Anzahl theils gekünstelter, theils mit billigen Fetten verfälschte Producte vor. Man kann unterscheiden:

1. Sorten, welche unter Zuhilfenahme von echtem Dégras, hauptsächlich Weissgerber-Dégras, durch Zusatz von Thran, Unschlitt, Palmutter, wegen der schöneren Farbe etc. hergestellt wurden. Der Gehalt an Dégrasbildner kann bei 20 Proc. Wasser 10 Proc. erreichen; sie kommen selten im Handel vor. Absolute Werthbestimmung wie bei echten Producten, nur wird der Grundwerth entsprechend dem aus dem gefundenen Dégrasbildner gerechneten wahrscheinlich zugesetzten, echten Dégras (angenommen bei 20 Proc. Wasser 16 Proc. Dégrasbildner) vermindert; z. B. es wurde gefunden 8 Proc. Dégrasbildner, entsprechend 50 Proc. Dégraszusatz; für 100 Dégras haben wir 20 Proc. Verluste gerechnet, für 50 daher nur 10 Proc., der Grundwerth wird sonach mit 27 fl. eingestellt, dazu $8 \times 65 = 5,20$ fl. giebt 32,20 fl. Fabrikationskosten dieser Unterfabrikanten, mit 5 Proc. vom Werthe veranschlagt, gäben einen Werth von rund 34 fl.

2. Sorten, welche aus etwas echtem Dégras (hier vorzüglich Dégras nach der Pressmethode erhalten, seltener Weissgerberdégras), dann aber viel billigem Wollschweissfett, weiter Vaselineöl, Thran bestehen. Hierher gehören Handelswaaren der bedeutendsten Firmen; der Dégrasbildner erreicht nie 10 Proc., sondern liegt bei 3—7 Proc. Werthbestimmung wie bei 1, nur ist von dem gefundenen Werthe die Differenz zwischen dem

Thranpreise und dem Preise des Wollfettes beziehungsweise Vaselineöles nach den gefundenen Mengen abzuziehen. Z. B. eine Probe besteht bei 20 Proc. Wasser aus 3,9 Proc. Dégrasbildner = 25 Proc. echtem Dégras, 30 Proc. Wollschweissfett, 10 Proc. Vaselineöl, der Rest (15 Proc.) ist Thran. Der rohe Werth wäre nach 5 procentigem Zuschlage rund 27 fl., davon ab: Preisdifferenz zwischen 30 Proc. Wollschweiss (zu 20 fl. pro 100 kg) und ebenso viel Thran = 3 fl., ebenso zwischen 10 Proc. Vaselineöl (zu 25 fl. pro 100 kg) = 0,50 fl. giebt für den absoluten Werth 23 $\frac{1}{2}$ fl.

3. Sorten, die ganz ohne Zuthat von echtem Dégras aus Thran, den man mit dem Sauerstoffe der Luft oder anderen sauerstoffabgebenden Mitteln zu oxydiren versuchte, erzeugt werden. Gehalt an Dégrasbildner höchstens 2 Proc. Diesen Kunstproducten werden bis zu 60 Proc. Wollschweissfett, Vaselineöl, Harzöl, Kolophonium etc. zugesetzt. Absoluter Werth = Summe der Werthe der einzelnen Bestandtheile unter Berücksichtigung der geringen Dégrasbildnermenge, vermehrt um 5 procentige Fabrikationsspesen¹⁾.

Hierher gehören auch jene Producte, die nur aus Wollschweiss, wenig Thran und Wasser bestehen.

Neben kleineren Erzeugern sind auch hervorragende Firmen zu finden, die derartige Kunstproducte unter dem Namen und dem Preise echter Waare schwindelartig auf den Markt werfen.

Wasser- und Aschenmenge werden wie oben ermittelt.

In neuerer Zeit soll auch Dégras vorkommen, dem bis zu 20 Proc. Chlormagnesium zugesetzt wurde. Diese Verfälschung ist übrigens leicht aus der Aschenmenge zu erkennen und zu bestimmen.

Bestimmung des Dégrasbildner: 5—10 g des zu untersuchenden Dégras, eventuell auch mehr, wenn man wenig Verfälschungsmittel vermuthet, werden in einem Kolben verseift, die Fettsäuren mit Salzsäure abgeschieden, gewaschen und zur Trennung von dem etwa vorhandenen „Dégrasbildner“ mit Aether oder warmem Petroläther behandelt; Rückstand: „Dégrasbildner“, der in Alkohol gelöst und wie oben bestimmt wird.

Bestimmung des Wollfettes: Aus der Aetherlösung wird der Aether in einem gewogenen Kolben abgetrieben, der Rückstand mit der gleichen bis 1 $\frac{1}{2}$ fachen Menge²⁾ Essigsäureanhydrid 1—2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, mit Wasser versetzt und zur Entfernung der Essigsäure mehrere Male mit Wasser ausgekocht; man trocknet nachher und löst die acetylierten Fettsäuren, den Essigsäure-Cholesteryläther etc. in der

¹⁾ Die Behandlung von Thranen mit Luft unter Erwärmen ist nebenbei erwähnt eine unnütze Arbeit, denn derartige Thrane neigen weniger zum Ausharzen; in vielen Gerbereien wird der Thran vor dem Gebrauche auch „ausgekocht“, d. h. unter Luftzutritt erhitzt.

²⁾ R. Benedikt: Analyse der Fette und Wachsarten, S. 114.

15 fachen Menge Alkohol, 75—150 ccm, in der Kochhitze, kühlt ab; es scheidet sich der in der Kälte sehr schwer lösliche und beinahe vollständig wieder-ausfallende Essigsäure-Cholesteryläther ab, welcher abfiltrirt und noch 2 mal in der 15 fachen Menge Alkohol in der Hitze gelöst wird, zum möglichst vollständigen Entfernen des Vaselineöles, so dass auf die ursprünglich abgewogene Substanz ca. die 40—50 fache Menge Alkohol kommt. Den Essigsäure-Cholesteryläther löst man in Aether, treibt den Aether ab und wiegt.

Die gefundene Zahl wird mit dem Faktor 7 (Mittel aus einer Reihe von untersuchten Wollschweissfetten) multiplicirt, um die erhaltene Wollfettmenge zu erhalten.

Kennzeichen für Wollfett in einem Fettgemische sind auch: die glänzende und nicht krystallinische Oberfläche der Fette beziehungsweise der Fettsäuren, das schwierige Erkennen, ob die Fettsäuren geschmolzen sind oder nicht (Pohl), der bestimmte, streng charakterisirte Geruch, besonders beim Reiben auf der Hand, die schwere Löslichkeit in der 3—4 fachen Menge Alkohol in der Kälte und das Ausfällen eines beträchtlichen Niederschlages mit Ammoniak aus der filtrirten alkoholischen Lösung.

Bestimmung des Vaselineöles, Harzöles: Aus der Alkohollösung welche die Fettsäuren (acetylirt), das Vaselineöl und das Harz enthält, wird der Alkohol nahezu ganz abgetrieben, mit Aetznatron verseift, mit Glycerin versetzt (Nitsche)¹⁾ und mit Petroläther das Vaselineöl, Harzöl ausgeschüttelt; dasselbe enthält immer grössere oder geringere Mengen Seife, die man entfernt, indem man nach dem Abtreiben des Petroläther mit Wasser durchschüttelt, etwas schwefelsaure Magnesia zugiebt zur Bildung der Magnesiaseife und abermals mit Petroläther auszieht.

Bestimmung des Kolophoniums. Die rückständige Seifenlauge zerlegt man mit Salzsäure, wäscht aus, löst die Fett- und Harzsäuren in Alkohol, treibt in einem gewogenen Kolben den Alkohol ab und wiegt; in einem aliquoten Theil bestimmt man nun die Harzsäuren nach v. Hübl und Stadler²⁾. Das Silbersalz beider wird mit Aether extrahirt, es löst sich harzsaures Silber, das man mit Salzsäure zerlegt.

Conservirte Eidotter, Fasseier. Die bei der Albuminfabrikation aus Hühnereiern gewonnenen Dotter werden für Zwecke der Glacéledergerberei, vorzugsweise mit Kochsalz am Verderben gehindert, in den Handel gebracht. Man hat auch versucht, dieselben auszutrocknen, doch scheint das Verfahren zu kostspielig gewesen zu sein, denn es hielt sich

¹⁾ R. Benedikt: Analyse der Fette und Wachsarten, S. 106.

²⁾ R. Benedikt: Analyse der Fette und Wachsarten, S. 119.

dieses Präparat nicht lange auf dem Markte. Die Zusammensetzung war auf wasserfreie Substanz bezogen¹⁾:

Eieröl	= 61,61 Proc.
Phosphorsaures Salz	= 3,62 -
Chloride	= 1,45 -
Eiweisskörper	= 33,32 -

Die im Handel vorkommenden Fasseier schwanken im Wassergehalte, der durch Trocknen von 5 g bei 100—105° erhalten wird, zwischen 46 und 53 Proc., der Kochsalzgehalt durch Einäschern der getrockneten 5 g, Auslaugen und Titriren mit $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung bestimmt, liegt zwischen 10—15 Proc.; sonstige Asche ist von 1,5—2,5 Proc. enthalten, ätherlösliche Stoffe, Eieröl, kommen auf wasser- und aschenfreie Substanz bezogen, 58—62 Proc. vor.

Fasseier mit einem angenommenen Wassergehalte von 50 Proc. und 15 Proc. reinem Na Cl, worin 0,7—0,8 Proc. natürlich vorkommende Chloride inbegriffen, sollen daher nach Obigem annähernd folgende Zusammensetzung haben:

Wasser	= 50,00 Proc.
Na Cl	= 15,00 -
Andere Aschenbestandtheile	= 2,00 -
Eieröl	= 20,00 -
Eiweisskörper	= 13,00 -
	100,00

Die conservirten Eidotter müssen von schöner hellorange gelber Farbe und ganz gleichmässig, der Geruch muss angenehm sein.

Controlle beim Gerbereibetriebe. Brühmesser. Dieser bedient man sich zur vergleichenden Bestimmung der Stärke von Gerbebrühen (aussergewöhnliche Brühen z. B. die der Eintreibfarben lässt man ausser Betracht). Dieselben sind aus Metall, besser Glas und haben entweder eine ganz beliebige Gradeintheilung oder sind wie die an der Versuchsanstalt für Lederindustrie in Wien gebrauchten gläsernen so getheilt, dass je ein Theilstrich (ein Grad) einem Dichteunterschiede von 0,001 entspricht, z. B. 25° Brühmesser = 1,025 Dichte. Neuerer Zeit kommen auch solche Brühmesser vor, denen die Gradeintheilung nach Beaumé zu Grunde liegt, bei stärkerer Brühe ist die Gradanzeige jedoch nicht mehr proportional der Dichte. Aus der Brühmesseranzeige einen Schluss auf den Gerbstoffgehalt zu ziehen, ist schwer möglich, wäre überhaupt nur bei ganz frischen Brühen durchzuführen.

¹⁾ Condensirtes Eigelb, „Gerber“, Bd. I. No. 32.

Gerbsäurebestimmung in Brühen erfolgt nach J. Meerkatz¹⁾. Säurebestimmung in Gerbbrühen.

1. Verfahren nach H. K. Procter²⁾. Diese einfache, jedoch ziemliche Unterschiede gebende Methode beruht darauf, dass man aus einer Bürette zu der die verschiedenen Säuren enthaltenden klar filtrirten Brühe so lange Kalkwasser von bekanntem Gehalte zufließen lässt, bis eine bleibende Trübung von Kalktannat entsteht. Die Brühen dürfen nicht zu dunkel sein, müssen sonach eventuell verdünnt werden, die Kohlensäure, welche in allen Gerbebrühen enthalten wird, soweit sie nicht beim Schütteln entweicht, mit titrirt. Man kann letztere durch Zugabe von Kochsalz und starkes Schütteln vorher entfernen.

2. Verfahren nach B. Koberstein und F. Simand³⁾. a) Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren. (Nach Wladika und eigenen Erfahrungen vorzugsweise Essigsäure⁴⁾). 100 ccm Gerbebrühe werden unter öfterem Nachfüllen von destillirtem Wasser auf 300 ccm destillirt und je 100 ccm davon mit Natron- oder Barytlösung titrirt; die Stärke derselben wählt man so, dass 1 ccm annähernd 0,020 g Essigsäure entspricht. Die gefundene Säuremenge wird naturgemäss auf Essigsäure gerechnet.

b) Bestimmung der nichtflüchtigen organischen Säuren. (Nach Wladika³⁾ und eigenen Erfahrungen vorzugsweise Milchsäure). Beiläufig 80—100 ccm Brühe werden mit 3—4 g reinem frischgeglühten Magnesiumoxyd zur vollständigen Entfernung des Gerbstoffes etc. und Absättigen der freien Säuren einige Stunden unter häufigem, tüchtigem Schütteln behandelt, oder besser nach Simand⁴⁾ nach dem Zugeben von MgO bis zum beginnenden Kochen erhitzt; in der kalten filtrirten Lösung, die beinahe farblos ist und gerbstofffrei sein muss, bestimmt man nach Entfernung des Kalkes die gelöste Magnesia, welche den gesammten in der Brühe enthaltenen Säuren entspricht, die Differenz aus Gesamtsäuren und den flüchtigen Antheilen derselben rechnet man auf Milchsäure. Die in den Gerbebrühen enthaltenen Mengen Magnesia können vernachlässigt werden, wenn sie aus 100 ccm nur 0,050 g $Mg_2P_2O_7$ oder weniger ergeben. Man kann sich übrigens für ein und dieselbe Gerberei den Gehalt ein für alle Mal, d. h. für eine gewisse Zeit bestimmen.

c) Bestimmung der Schwefelsäure. Hat man auf diese Rücksicht zu nehmen, so dampft man 10—50 ccm, je nach dem Gehalte an

¹⁾ Bestimmung der gerbenden Substanzen in sauren Brühen, „Gerber“, Bd. 15, No. 350.

²⁾ Sitzungsberichte der chem. Gesellschaft zu Newcastle on Tyne 27. März 1879.

³⁾ Dingl. 1885, Bd. 256.

⁴⁾ „Der Gerber“, Bd. 14, No. 323.

H_2SO_4 ein, glüht zur Zerstörung von organischen Substanzen, durchfeuchtet mit kohlenensäurehaltigem Wasser und bringt zur Trockne. Man trennt das aus den Salzen der organischen Säuren gebildete $MgCO_3$ vom $MgSO_4$ durch Filtration und bestimmt im Filtrate nach Entfernung des Kalkes die der Schwefelsäure entsprechende Magnesiummenge; das auf dem Filter bleibende $MgCO_3$ (dem $CaCO_3$ beigemischt sein kann) löst man in HCl und ermittelt die den organischen Gesamtsäuren entsprechende Magnesia. Hat man eine Correctur wegen der in den Gerbebrühen gelöst befindlichen Magnesia anzubringen, so wird sie bei Gegenwart von H_2SO_4 zu gleichen Theilen auf diese und die Milchsäure vertheilt. Ein Inlösungsbleiben von $MgCO_3$ in den CO_2 -haltigen Brühen ist nicht zu befürchten, wenn einerseits, wie angegeben, tüchtig geschüttelt oder aber bis zum beginnenden Kochen erhitzt wird. Das verwendete MgO soll kein CaO enthalten, man findet sonst die Säuremenge zu gering, muss man aber solch' nicht ganz reines MgO dennoch verwenden, so bestimmt man sich durch einige Versuche mit gewogenen Mengen den Fehler.

Zum Schlusse der erwähnten Abhandlung hatte der Verfasser darauf hingewiesen, dass eine Methode in Ausarbeitung begriffen, welche es ermöglichen soll, nach Entfernung des Gerbstoffes etc. (mittelst Spodium) das schwach oder nicht gefärbte Filtrat direct zu titriren. Diese Idee hat R. Koch zur Ausarbeitung seiner folgenden Methode verwendet.

3. Verfahren nach R. Koch¹⁾. Man misst 20 ccm filtrirter Brühe in ein möglichst lang und enghalsiges Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, versetzt mit 10 bis 20 ccm frischer Eiweisslösung (20 g Eiweiss in $\frac{1}{2}$ Liter gelöst und filtrirt). Hierauf lässt man bis nahe zum Sättigungspunkte Natron- oder Barytlösung von bekanntem Gehalte zufließen, sodann wird zur Ausscheidung des Eiweisses erwärmt, filtrirt und 20 ccm titirt, „bis eben Dunkelfärbung der vorher hellen Flüssigkeit eintritt oder, wie bei Fichtenbrühen, eine grüne Farbe zum Vorschein kommt“. Kurze Zeit später²⁾ zieht Koch eine Leimlösung der Eiweisslösung vor, da sich dieses Fällungsmittel als unpraktisch gegenüber einer Leimlösung erwiesen hat. Die Leimlösung (6—7 g Gelatine pro Liter bezw. entsprechend verdünnt) muss in der gehörigen Verdünnung zur Anwendung kommen (für die meisten Brühen genügen 2 g Gelatine pro Liter), so dass sich der Niederschlag rasch absetzt und leicht zu filtriren ist. 20 ccm filtrirte Brühe werden mit 20 ccm Leimlösung von gehöriger Stärke versetzt und ein Theil des Filtrates titirt, „bis man an einen Punkt kommt, wo ein intensives Dunkelwerden eintritt, beziehungsweise bei Fichtenbrühe

¹⁾ Dingl. Bd. 264.

²⁾ Dingl. Bd. 265.

eine grüne Farbe auftritt“. Auf von Leimlösung (Eiweisslösung) verbrauchte Natron- oder Barytlösung ist Rücksicht zu nehmen.

Zu dieser Methode wäre zu bemerken, dass der Endpunkt mit Ausnahme von Fichtenbrühe nur von sehr Geübten zu treffen ist, während des Gerbereibetriebes schwerlich von einem Arbeiter, sondern nur von einem Chemiker ausgeführt werden kann; die in den Brühen enthaltene Kohlensäure wird theilweise mit titirt, Essigsäure bestimmt Koch nach der unter 2 angegebenen Methode.

4. Verfahren nach F. Simand. Die oben erwähnte Spodiummethode wird derart ausgeführt, dass 50 ccm Brühe von 4—5° Brühemesser (Dichte 1,004—1,005, stärkere Brühen werden verdünnt), mit 5 g frisch geglühtem, reinem, von Aschenbestandtheilen etc. befreitem, auch sonst im Laboratorium zum Entfärben benutztem Spodium am Rückflusskühler 5 Minuten zum Kochen erhitzt werden. Nach dem Abkühlen und Ausspülen des Kühlers wird filtrirt und mit kochendem Wasser auf 500 ccm nachgewaschen. Sollte etwas feines Spodium durchgehen, so filtrirt man, nachdem man vorher zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure am Wasserbade auf nahe 100° erwärmt, abgekühlt und zur Marke aufgefüllt hat, und titirt 200 ccm = 20 ccm Brühe mit Phenolphthalein als Indicator mit einer Natron- oder Barytlösung, wovon 1 ccm annähernd 0,01 g Essigsäure entspricht; die Endreaction ist in der nahezu farblosen Lösung sehr deutlich. Jedes Spodium nimmt jedoch etwas weniger Säure auf, beziehungsweise hält es trotz gutem Auswaschen zurück, man bestimmt sich für jede frische Partie Spodium diesen durch eine Constante auszugleichenden Fehler, der übrigens auch ganz vernachlässigt werden könnte.

Im Gerbereibetriebe ist es wichtig zu wissen, welche Säuren die Brühen enthalten, da Milchsäure z. B. ein beträchtlich grösseres Schwellvermögen wie Essigsäure besitzt (Schwefelsäure schwellt noch stärker), bei Sohlleder daher durch erstere ein schöneres Gewicht erzielt wird. Bei einem grösseren nur mit crouponirten Häuten (nur dem Kernstücke) durchgeführten Gerbeversuche wurden bei der Schwellung mit Essigsäure (Gesamtsäure 1,6 Proc. C_2H_4O vom nassen Blössengewicht) 47,8 Proc. und bei der Milchsäure (Gesamtsäure 1,6 Proc. $C_3H_6O_3$ vom nassen Blössengewicht) 51,4 Proc. Ledergewicht auf grüne Haut bezogen erhalten. Bei der Schwellung mit Schwefelsäure (Gesamtsäure 1,6 Proc. vom nassen Blössengewicht) ergaben sich 53,7 Proc:

Kohlensäure schwellt auch, wenn auch nur sehr wenig; da weiters nur in gesunden Gerbebrühen, in denen ein Bestandtheil der Nichtgerbstoffe nach Kohnstein¹⁾ in Säuren unter Bildung von Kohlendioxyd über-

¹⁾ Beitrag zur Kenntniss der säurebildenden Stoffe in den Gerbebrühen, „Gerber“, Bd. 12, No. 293, auch „Deutsche Gerberzeitung“ 1890, No. 67 ff.

geführt wird, sich beträchtliche Mengen davon vorfinden können, so ist die Menge derselben mit Vortheil zur Erkennung von guten, gährenden zum Unterschiede von abgestandenen Brühen zu benutzen. Aus 100 ccm frisch geschöpfter Brühe (selbstverständlich nicht filtrirt) wird durch Kochen CO_2 ausgetrieben und in vorgeschlagenen Peligotapparaten, die mit ammoniakalischer Bariumchloridlösung beschickt sind, aufgefangen. Der ausgeschiedene BaCO_3 wird unter möglichstem Luftabschlusse auf ein gewogenes Filter gebracht, gewaschen und bei 105°C . getrocknet. Neun aufeinanderfolgende gesunde Sohllederfarben enthielten:

No. 1	$\text{CO}_2 = 0,183 \text{ g pro } 100 \text{ ccm Brühe,}$
- 2	- = 0,163 - - - - -
- 3	- = 0,143 - - - - -
- 4	- = 0,144 - - - - -
- 5	- = 0,108 - - - - -
- 6	- = 0,164 - - - - -
- 7	- = 0,138 - - - - -
- 8	- = 0,150 - - - - -
- 9	- = 0,150 - - - - -

Durchgerbung. Betrachtet man den mit einem scharfen Messer hergestellten Schnitt (senkrecht zur Oberfläche des Leders erhalten), so muss derselbe gleichmässig gefärbt und nicht durch parallele Schichten zur Oberfläche ungleich sein. Aus gewissen Gründen (Festigkeit, Gewicht) ist es, und hier habe ich vorzugsweise die Sohlledergerberei im Auge, jedoch nöthig, die Leder noch weiter zu gerben, um einen „satten“, mit Gerbstoff gesättigten, daher möglichst dunklen Schnitt zu erhalten. Den Schnitt bei Sohlledern beobachtet man im Kern, auf dem Rücken, etwas vor dem Schweifende oder, wo dies nicht angeht, am Rande der Haut links und rechts der Schweifstelle (an den Kratzen); man schneidet ein beiläufig $\frac{1}{2}$ mm dickes, 2—3 cm langes Stückchen durch die ganze Lederdicke ab und legt dasselbe in 20 proc. Essigsäure¹⁾. Ist das Leder vollständig gar, so wird es zwar in der Richtung der Lederdicke etwas aufquellen, der Schnitt wird aber ein gleichmässiges Ansehen beibehalten, ist es noch nicht vollständig durchgerberbt, so quellen jene Partien, die noch nicht sattgerberbt sind, also normal die innersten auf und werden nach 15' durchscheinend, das trockene Leder zeigt dann einen ungleichen Schnitt, von der Aas- und Narbenseite dunklere Streifen, im Innern lichter. Aber auch Leder, das trocken gleichmässigen Schnitt aufweist, kann in der Essigsäure Ungare zeigen, besonders solche Leder, die in verhältnissmässig

¹⁾ W. Eitner: Ueber die Erkennung der Qualität des Transmissionsriemen-Leders, „Technische Blätter“ 1871, IV. Heft.

kurzer Zeit mit nicht oder wenig sauren Brühen gegerbt sind; solche Leder sind gewöhnlich, um ein halbwegs festes Product zu erzielen, tüchtig in der Dickenrichtung zusammengedrückt (gerollt, gehämmert).

Untersuchung von Leder.

Bezüglich des Glacéleder muss ich auf die im „Gerber“ 1878 Bd. 4 erschienenen Artikel über die „sieben Rosen der Glacéledergerberei“ (1. Kern im Gegensatze zu Schwamm, 2. Saft und Kraft, 3. Glanz dagegen Blindheit, 4. Molligkeit — Blech, 5. Zähigkeit — Mürbe, 6. Zug — Steifheit und 7. Weisse — Graulichkeit) und die in den Bänden 5 und 6 1879 und 1880 veröffentlichten „sieben Rosen der Glacélederfärberei“ (1. Farbenfeuer — Mattigkeit, 2. Egalität und Unegalität, Flecken, 3. moderne und unmoderne Nüancirung, 4. Farbensattheit — Farbhunger, 5. Narbenzähigkeit — Zäherblöcken, Reissen der Narben an zahlreichen Stellen beim Dehnen über einen scharfkantigen Gegenstand, 6. Narbenzartheit — Narbenrauhheit und 7. Reinheit der Fleischseiten — Durchschlagen der Farben) verweisen, in denen in einer erschöpfenden Weise alle jene Momente besprochen sind, die bei der Begutachtung eines guten weissen oder gefärbten Glacéleders massgebend und oben nur in Schlagworten wieder gegeben sind, da es nicht möglich ist, speciell bei dieser Ledersorte kurz richtige Kennzeichen der Güte anzugeben.

Sämischleder soll sich mollig, tuchartig angreifen, dabei bei einem gewissen Zuge grosse Zähigkeit aufweisen; man schneidet, wenn ich mich so ausdrücken darf, tangentiell mit einem scharfen Messer oder einer Schere beiläufig 5—6 cm links oder rechts der Schweifstelle ein und versucht dieses Stückchen abzureissen.

Für Oberleder gelten im Allgemeinen dieselben Regeln bezüglich Weichheit und Zähigkeit, wie bei den vorher erwähnten Ledern. Fettgehalt soll nicht über 25 Proc. sein. — Riemenleder muss mit einer gewissen Geschmeidigkeit und Biegsamkeit grosse Zähigkeit verbinden, die Geschmeidigkeit muss um so grösser sein, je kleinere Riemenscheiben passirt werden. Leder, welche beim Reissen langfaserigen Bruch zeigen, sind nach dem Gesagten besser zu Riemen zu gebrauchen, als solche, welche dabei kurze Fasern aufweisen, satt durchgegerbte Leder sind weniger gut geeignet als etwas mager in der Gerbung gehaltene. Riemenleder soll sich nicht zu stark dehnen, beziehungsweise sollen Riemen vor dem Gebrauche gestreckt werden, wozu eigene Maschinen verwendet werden. — Blankleder soll gewisse Standhaftigkeit, dabei doch eine gewisse Biegsamkeit zeigen, nicht zu weich sein. Ueber Wasserbestimmung (durch Trocknen von 10 g bei 100—105° erhalten, schwankt um 12 Proc.)

und Aschenbestimmung (Einäschern von 10 g, einige zehntel Procente) wäre nichts zu sagen.

Bestimmung des Fettgehaltes. In einem Soxhlet'schen o. dergl. Extractionsapparate werden 25 g Leder mit Petroläther ausgezogen und das Fett gewogen. Dabei ist zu bemerken, dass für den Fall, als echter Dégras zum Schmieren der Leder (Oberleder, Riemenleder) genommen wurde, der Gehalt etwas zu gering gefunden wird, da sich Dégrasbildner oder dessen im Dégras vorkommende Verbindung nach und nach an die Lederfaser bindet; im extrahirten Fette findet man aus diesem Grunde auch selten grössere Mengen Dégrasbildner; derselbe kann bezüglich seiner Herkunft nach früher angegebenen Kennzeichen, so weit dies hier überhaupt möglich ist, auf seine Zusammensetzung untersucht werden.

Von allen Sorten Unterleder (Sohlleder im weitesten Sinne des Wortes) verlangt man bei grosser Festigkeit einen gewissen Grad von Elasticität, dabei soll Wasser sehr langsam und in geringen Mengen aufgenommen werden; die Abnutzung durch Reibung soll nicht unverhältnissmässig gross sein¹⁾.

Wassergehalt liegt zwischen 10—16 Proc. (10 g werden bei 100—105° C. getrocknet) und zwar ist bei jenen Ledern, die bei höherer Temperatur getrocknet werden (z. B. österreichischen Terzen) derselbe 10 bis 13 durchschnittlich 12 Proc, bei an der Luft ausgetrockneten Ledern 14—16 Proc.

Der Aschengehalt schwankt, je nachdem geschwitztes, mit Schwefelnatrium-Kalkbrei behandeltes oder geäschertes Leder, je nachdem Leder ohne allen Belag oder mit einem Belag aus Pfeifenthon etc., der übrigens selten viel mehr als ein halbes Procent ausmacht, vorliegt, je nach der Gerbart (Asche aus den Gerbmaterialeien) etc. zwischen 0,3—1,7 Proc. 12—57 Proc. dieser Asche entfallen auf Ca O und man kann aber nur ganz allgemein sagen, dass den gekälkten Ledern auch der grössere Kalkgehalt der Asche entspricht; Mg O enthält die Lederasche 7—17,5 Proc. (wegen Beschwerung mit Magnesiumsalzen wichtig). Man verascht 10 g Leder im Porzellantiegel.

Bestimmung des Volumgewichtes. Je grösser bei gleicher Zurichtung (gewalzt oder ungewalzt) und sonst gleichem Verhalten das Gewicht der Volumeinheit Leder (nicht Lederfasern) ist, desto besser, dies ist praktische Erfahrung, hat sich das Sohleleder bewährt. Man schneidet sich mit einem scharfen Messer aus dem gleichstarken Kerne genau rechteckige Stücke von beiläufig 8 : 9 cm Seitenlänge und bestimmt, indem man

¹⁾ Wie die Amerikaner in Philadelphia die Sohleleder prüfen wollen, „Gerber“, Bd. 2 No. 41, und W. Eitner: Ueber die Experimente mit Sohleleder auf der Weltausstellung zu Philadelphia, „Gerber“, No. 53—55.

an 3—4 Stellen mittelst einer Schubleere mit Nonius misst, Länge und Breite; die Dicke ermittelt man an 8—10 Stellen des Umfanges mit einem Mikrometer. Die Volumgewichte gewalzter Leder, auf gleichen Wassergehalt bezogen, liegen zwischen 0,900—1,078. Taucht man oftmals Lederstücke, jedesmal kurze Zeit (10 Sekunden) in Wasser, so nehmen sie eine gewisse Menge Wasser an; lässt man sodann die Leder längere Zeit (48 Stunden) in Wasser liegen, so haben sie die Maximalmenge an Wasser aufgenommen, dabei wurden die aus den Ledern sich lösenden Stoffe vernachlässigt. Folgende kleine Tabelle nach W. Eitner¹⁾ zeigt diese Verhältnisse.

Ledersorte	Volumgewicht	Spec. Gew. der Lederfasern	Wasseraufnahme nach 20 Eintauchungen	Totale Wasseraufnahme
Secunda Hemlock, gewalzt	0·8821	1·415	38·99%	47·84%
do.	0·9805	1·409	38·99	46·50
Prima Hemlock, gewalzt	1·0323	1·401	32·09	41·71
Amerikan. Eichen, gewalzt	0·9256	1·428	47·81	63·84
Amerikan. Vache, gewalzt	0·8701	1·428	62·55	65·45
Deutsches Eichen-Zahmsohlleder, gewalzt	1·0346	1·438	32·35	39·18
do. ungewalzt	0·9346	1·438	44·16	47·03
Deutsches Eichen-Wildsohlleder, gewalzt	0·9756	1·453	29·68	41·71
Oester. Valonea-Terzen, ungewalzt . . .	1·0937	1·471	26·21	44·87
Oester. Pfundleder, gehämmert	1·1643	1·473	8·31	24·34
Oester. Fichten-Vache, ungewalzt . . .	0·7969	1·413	66·43	66·43

Legt man gemessene und gewogene Lederstücke 4 Tage in destillirtes Wasser von Zimmertemperatur, das man oftmals wechselt, so giebt der Gewichtsverlust, selbstverständlich auf trockenes Leder bezogen, den Auslaugeverlust; übergiesst man Lederstückchen (gefettete Leder müssen vorher mit Petroläther entfettet werden) vom beiläufigen Gewichte 0,2 bis 0,3 g mit warmem Wasser von 60° C., bis keine nennbaren Stoffe sich mehr lösen, so bezeichnet man die Menge dieser als Auswaschverlust. 30 g fettfreies Leder werden 6—7 mal, jedesmal mit warmem Wasser 1—2 Stunden an einem warmen Orte stehen gelassen und die Flüssigkeit in einen halben Liter abgegossen. Von der filtrirten Lösung werden 100 ccm eingedampft und eingäschert. Der Auswaschverlust beträgt von 4—16½ Proc.; der Auslaugeverlust von 2½—15 Proc. Liegen beide Zahlen nahe aneinander und sind beide dabei ziemlich gross, z. B. Auswaschverlust = 16,49 Proc., Auslaugeverlust 15,16 Proc., so ist in dem Leder nur unnützer, das Gewicht vermehrender Gerbstoffextract enthalten. Versetzt man 300 ccm der den Auswaschverlust enthaltenden Brühe mit 3—4 g Mg O, erhitzt zum beginnenden Kochen und dampft nach dem Erkalten und Filtriren wieder

¹⁾ „Gerber“, Bd. 2, No. 55.

100 ccm ein, so erhält man nach dem Einäschern jene Stoffe, die von Mg O nicht niedergeschlagen werden (von 1,7—6,5 Proc.). Auf 100 Th. des aschenfreien Auswaschverlustes entfallen 25—50 Th. dieser von Mg O nicht fällbaren Stoffe und zwar ist dieses Verhältniss bei vorzugsweise Fichtengerbung 100 aschenfreier Auswaschverlust zu 40—50, bei Eichen- gerbung 100:30—40¹⁾, bei der Gerbart der österreichischen Valonea knopperrn - Terzen 100:35—45, bei vorherrschend Quebrachogerbung 100:20. Unter diesen sind die natürlich vorkommenden zuckerähnlichen und die etwa absichtlich dem Leder einverleibten Mengen Traubenzucker etc. enthalten. Nimmt man 25 ccm alkalische Seignettesalz- und 25 ccm Kupfersulfatlösung, erhitzt zum Kochen und giebt 50 ccm der von Gerbstoff etc. befreiten Lösung zu und kocht 5 Minuten, so wird durch das ausgeschiedene Kupferoxydul, welches wegen mit niedergeschlagenem $Mg(OH)_2$, das aus dem durch Säuren der ursprünglichen Auslaugebrühe entstandenen Magnesiumsalz stammt, nochmals in HCl aufgelöst, mit H_2S gefällt und als Cu_2S bestimmt werden muss, die Menge der Fehling'sche Lösung reduzierenden Körper angegeben; sie beträgt von 0,2—1,3 Proc. auf Traubenzucker gerechnet. 100 Th. von Mg O nicht fällbare Stoffe enthalten sonach 9—21 Proc. Traubenzucker.

Ein Sohlleder ist nach Obigem um so besser, je grösser, wie schon erwähnt, bis zu einer gewissen Grenze dessen Volumgewicht ist, dabei darf die Volumsänderung des lufttrockenen Leders gegenüber dem kalt ausgelaugten und ebenfalls lufttrocken gemachten nicht bedeutend und zwar soll das Volumen in letzterem Falle immer etwas kleiner sein (bis zu 7 Proc. des ursprünglichen Volumens). 4—5 Proc. Volumsänderung zeigen die besten Leder. Besteht die Volumsänderung in einer Vergrösserung des ausgelaugten Leders, so kann man überzeugt sein, dass das Volumgewicht, ebenso Festigkeit durch übermässiges Walzen, Hämmern erhalten wurde, das Leder trotzdem schwammig ist. Die Dicke des Leders nimmt beträchtlich, 10 Proc. und mehr zu. Auswasch- und naturgemäss der Auslaugungsverlust sollen nicht bedeutend sein, höchstens 14 bezw. 12 Proc. bei mit Früchten etc. gegerbten Ledern (Valoneaknoppernterzen) und 12 bezw. 8—9 Proc. bei mit Rinden hergestellten Ledersorten (Eichensohlleder, Fichtenterzen).

Beschwerung von Sohlleder, Blankleder, Riemenleder, auch Ziegenleder. Dazu wird verwendet: 1. Chlorbarium, schwefelsaure Magnesia und erst im Leder durch Umsetzung gebildeter schwefel-

¹⁾ Diese Verhältnisse werden bestätigt durch seinerzeit veröffentlichte Zahlen: („Gerber“, Bd. 13, No. 310) auf 100 Gewichtstheile kalt erhaltenen Fichtenrindenextract wurden 39,46—48,66, auf 100 Theile ebensolchen Eichenrindenextract 31,67—39,25 gefunden.

saurer Baryt (Beschwerung nach Wallo). Erkennung und Bestimmung aus der Asche, wobei zu bemerken, dass bei Gegenwart von $\text{Ba Cl}_2 + 2 \text{ aq.}$ auch etwas Ba SO_4 durch schwefelsaure Salze des Leders vorkommt. 2. Traubenzucker, häufiger Stärkesyrup (= Glucose, Gullöche, Krystallsyrup, Lederappretur etc). Der Nachweis geschieht entweder mit Fehling'scher Lösung, wobei zu beachten, dass beinahe jedes Leder, beziehungsweise jedes Gerbematerial in den mit Mg O nicht fällbaren Stoffen Fehling'sche Lösung reducirende Körper enthält, oder nach H. Molisch¹⁾ mit α -Naphtol oder Thymol (siehe auch S. 218). „Werden beispielsweise 0,5 ccm einer Zuckerlösung mit 2 Tropfen einer 15—20 proc. alkoholischen α -Naphtol-lösung versetzt und hierauf concentrirte Schwefelsäure im Ueberschuss hinzugefügt (dieselbe Menge), so entsteht beim Schütteln sofort eine prachtvolle tiefviolette Färbung. Verdünnt man mit Wasser, so fällt nach einiger Zeit ein blauvioletter Niederschlag heraus. Verwendet man anstatt α -Naphtol bei sonst gleichem Verfahren Thymol, so entsteht eine zinnober-rubin-carminrothe Färbung und bei nachheriger Verdünnung mit Wasser ein carminrother, flockiger Niederschlag.“ Die Empfindlichkeit ist eine ganz ausserordentliche. Quantitativ²⁾ bestimmt man die reducirenden auf Traubenzucker zu rechnenden Körper, wie oben angegeben, mit alkoholischer Kupferlösung³⁾. Die Menge des im Leder enthaltenen Syrups, die natürlich, nachdem nur Glucose mit im Mittel $\frac{1}{3}$ Traubenzucker zur Verwendung gelangt, beträchtlich grösser als die gefundene Traubenzuckermenge sein wird, findet man nach folgenden Betrachtungen: Auf je 100 aschenfreien Auswaschverlust kommen im Maximum 50 Th. von Mg O nichtfällbare Stoffe (bei 5 Proc. Beschwerung mit Stärkesyrup ist dieses Verhältniss schon 100:63) oder Gerbstoff etc. ist mit den letzteren in gleichen Mengen vorhanden; schlägt man sonach zu den fällbaren Körpern die gleiche Menge oder, wenn man die Gerbung deutlich erkannt, die denselben entsprechenden, von Mg O nicht fällbaren Körper dazu und zieht diese Summe von dem gesammten Auswaschverlust ab, so ist der Rest mindestens die Beschwerung mit Traubenzucker. Weiter muss man bedenken, dass jedes Leder Fehling'sche Lösung reducirende Körper enthält, im Mittel 0,75 Proc.; vermindert man die ohnehin schon etwas zu niedrige Traubenzuckerzahl um diese Con-

1) Sitzungsberichte der k. k. Akademie der Wissenschaften zu Wien, 1886; „Zeitschr. des allgem. österr. Apotheker-Vereins 1886, 24. Jahrg. No. 28, Bd. 93, Abth. II.; „Gerber“, Bd. 12, No. 292.

2) „Gerber“, Bd. 11, No. 267.

3) Mg O reisst aus Stärkesyruplösung kleine Mengen nieder; so fand ich, dass bei der gewöhnlichen Stärke (0,3 g in 100 ccm) und je 1 g Mg O für 100 ccm, 4,28, 5,96 und 6,42% von dem Syrup niedergeschlagen wurden, die Zuckermengen nahmen ab von 34,92 auf 32,73, von 52,78 auf 50,18 und von 35,78 auf 32,74%, der dadurch entstehende Fehler ist jedoch zu vernachlässigen.

stante und verdreifacht den Rest, so giebt das Product auch die Beschreibung an. Liegen beide Zahlen nahe aneinander (letztere ist gewöhnlich etwas grösser), so war das Leder mit Traubenzuckersyrup beschwert (das Mittel aus beiden Zahlen stellt man in Rechnung); ist letztere Zahl beträchtlich grösser, so enthielt das Leder entweder festen Traubenzucker oder einen Syrup mit beträchtlich mehr Gehalt an Traubenzucker. Zu entscheiden, ob ein Leder beschwert ist oder nicht, ist nach dem Vorstehenden nicht schwer; schwieriger ist es zu entscheiden, wieviel Beschwerung ein Leder enthält, bei einiger Uebung wird man jedoch auf 1—2 Proc. genau die wirkliche Beschwerungsmenge angeben können.

Liegt eine Beschwerung mit Mineralsalzen ($\text{Ba Cl}_2 + 2 \text{ aq.}$, $\text{MgSO}_4 + 7 \text{ aq.}$) und Zucker vor, wie es in der Mehrzahl der Fälle ist, so bestimmt man aus der Asche die Mineralsalze im Auswaschverlust. Eine Beschwerung mit Extract, wie sie neuester Zeit geübt wird, zeigt sich bei grossem Volumgewicht des Leders durch einen übergrossen Auswaschverlust und damit beinahe gleichen Auslaageverlust (kalt).

Art der Gerbung. Zu unterscheiden, mit welchen Gerbmaterien ein Leder gegerbt, ist für den Nichtfachchemiker schwer, mit Sicherheit lässt sich nur erkennen, ob ein Leder mit Fichtenrinde gegerbt ist. Beim Behandeln des Auswaschverlustes mit Mg O (wie oben) zeigt sich die Flüssigkeit an der Oberfläche intensiv grün, die Farbe verschwindet, wenn aller Gerbstoff etc. ausgefällt ist¹⁾. War das Leder nur mit Fichtenrinde gegerbt, so zeigt sich die Flüssigkeit kurze Zeit nach dem Zugeben von Mg O und Umschütteln hellgrau, silbergrau gefärbt, welche Färbung bald in ein Gelbbraun übergeht; ist Fichtenrinde nur zur Angerbung benützt worden, so tritt die grüne Färbung erst nach einiger Zeit auf, nachdem schon ein mehr oder weniger gefärbter Niederschlag sich ausgeschieden. Die übrigen gebräuchlichen Gerbmaterien zeigen im Allgemeinen Niederschläge mit Mg O , die die Farben der gepulverten Gerbmaterien, besser die Farbe der getrockneten zerriebenen Extracte derselben zeigen, also gelbbraun bei Valonea, mehr braun bei Knoppeln, braungelb mit grünlichem Stich bei Myrobalanen, bei denen übrigens auch der Geruch charakteristisch ist, rothbraun bei Eiche, braun bis braunroth bei Fichte. Natürlich ist die Farbe der Leder auch dem entsprechend.

Anhang. Verwerthung der Abfälle der Gerberei.

¹⁾ Versetzt man reine Fichtenbrühe aus einer Gerberei mit Bleizucker so lange ein Niederschlag entsteht, filtrirt, entfernt den Ueberschuss von Blei mit H_2S , engt ein und schüttelt mit Aether aus, so erhält man neben Milchsäure den erwähnten, ziemlich schwierig in Wasser löslichen Körper, der mit Alkalien intensiv dunkelgrün wird; lässt man diese alkalische Lösung längere Zeit an der Luft stehen, so erscheint beim Ansäuern eine kirschrothe Färbung; die neutralisirte Lösung kann man als Wächterflüssigkeit benützen.

Weichwässer zur Berieselung von Wiesen und Feldern.

Hautabfälle (Streckfleisch etc.) mit Stalldünger gemischt ($\frac{1}{3}$) und mit ausgebrauchter Lohe ($\frac{2}{3}$) abwechselnd zu Composthaufen geschichtet, mit Aschenbrühe, auch Weichwasser begossen für schwere Böden.

Lederabfälle zu Kunstleder, indem sie durch Zusammenkleben zu Platten gearbeitet werden, die ein Muster aufgedrückt erhalten können; Sohllederabfälle an Drähten aufgereiht zu Thürvorlegern; verkleinert als Dungmaterial (10 und mehr Procent Stickstoff).

Fette Lederabfälle werden mit Benzin extrahirt, das gewonnene Fett für Lederzurichtung oder, wo es grösstentheils aus Unschlitt besteht, für Seifensiederzwecke benützt, der Rückstand auf Dünger verarbeitet.

Abstossfett wird ebenfalls am praktischesten extrahirt und das Fett wieder verwendet.

Futterstoffe.

Von

Dr. A. Stutzer,

Vorsteher der agriculturchemischen Versuchsstation zu Bonn.

I. Untersuchung von Samen und Früchten, von gewerblichen Producten und Abfällen.

1. Probenahme. Die richtige Ausführung der Probenahme der zur Untersuchung bestimmten Substanz ist wie bei allen Untersuchungen von Handelswaren und Rohstoffen von ganz besonderer Wichtigkeit.

Die Probenahme findet in nachstehend beschriebener Weise statt und zwar in Gegenwart von zwei unparteiischen Zeugen, entweder (soweit es Handelsfuttermittel betrifft) auf der Eisenbahnstation beim Ausladen der Waare, oder spätestens zwei Tage nach Empfang derselben.

a) Bei **Oelkuchen** sind von verschiedenen Stellen mindestens 12 ganze Kuchen zu entnehmen. (Wurden die Kuchen im zerbrochenen Zustande geliefert, so ist eine 12 Kuchen ungefähr entsprechende Menge zu verwenden.) Diese Kuchen werden durch den vollkommen gereinigten Oelkuchenbrecher oder auf sonst geeignete Weise in etwa wallnussgrosse Stücke zerschlagen und ist aus dieser zerkleinerten Masse nach ihrer gründlichen Mischung ein Muster von $1\frac{1}{2}$ bis 2 kg zu entnehmen.

Eine weitergehende Zerkleinerung der Probe soll nicht stattfinden.

b) Bei **Körnern, Mehlen, Kleien, Schrot** und dergl. sind mittelst eines geeigneten Probeziehers, welcher in der Längsrichtung der liegenden Säcke einzuführen ist oder, falls ein solcher nicht vorhanden ist, mittelst eines Löffels oder einer kleinen Schaufel (nicht mit der Hand) aus 15 Proc. der Säcke oder mehr, mindestens aber aus 5 Säcken (bei weniger als 5 Säcken aus jedem Sack) Probe zu ziehen und zwar aus verschiedenen Schichten (nicht lediglich aus der Mitte).

Sollten diese Einzelproben 1—2 kg wesentlich überschreiten, so müssen dieselben auf einem reinen, horizontal ausgebreiteten Papierbogen sorgfältig gemischt, die Mischung in eine etwa 2—3 cm hohe Schicht ausgebreitet und ein entsprechender Ausschnitt im Gewicht von 1—2 kg aus der aus-

gebreiteten Masse zur Probe herangezogen werden. Hierbei ist besonders darauf zu achten, dass auch die feineren Theile, welche, wie z. B. Sand, nach der Durchmischung sich weniger in den obersten Schichten der ausgebreiteten Probe, dagegen mehr in den untersten, direct das Papier berührenden vorfinden, nicht zurückgelassen werden. In der Probe vorkommende Klumpen und Zusammenballungen sind nicht zu zerdrücken.

Nasse oder beschädigte Säcke müssen von dieser Probenahme ausgeschlossen werden, aus denselben ist eine gesonderte Probenahme zu bewerkstelligen. Es ist auch zulässig, die vorgeschriebene Anzahl Säcke zu stürzen, auf einer reinen Unterlage den Inhalt zu mischen, die Mischung in eine ca. 1 Fuss hohe Schicht zu formen und daraus an verschiedenen, mindestens 20 Stellen (nicht vom Rande) mittelst einer Schaufel in der oben beschriebenen Weise Probe zu ziehen.

In wichtigen Differenzfällen empfehlen wir diese Art der Probenahme.

Liegt die Waare in losen Haufen, so ist sie ebenfalls zunächst in eine ca. 1 Fuss hohe Schicht zu formen und daraus wie oben angegeben, Probe zu ziehen.

Die entnommene Durchschnittsprobe wird in 3 Th. getheilt, jede mindestens $\frac{1}{2}$ kg schwer. Bei allen Handelsfuttermitteln empfängt eine der Proben diejenige landwirthschaftliche Versuchsstation, welche die Analyse ausführen soll. Eine zweite Probe wird auf Verlangen des Verkäufers diesem zugeschickt. Die dritte bleibt im Besitz des Käufers, um bei etwaigen späteren Meinungsverschiedenheiten als Beweismittel dienen zu können.

Der Verschluss der Proben hat jedenfalls unter dem Siegel eines der Zeugen und möglichst in Blechdosen oder Glasflaschen zu erfolgen, letzteres namentlich, sofern die Bestimmung der Feuchtigkeit, wie z. B. in Körnern, Kleien von Belang sein kann. Unter allen Umständen muss über diese Probenahme ein Protokoll aufgenommen werden, welches von dem Käufer der Waare und den zwei Zeugen zu unterschreiben ist. Die meisten landwirthschaftlichen Versuchsstationen geben auf Verlangen besondere gedruckte Probenahmeformulare, um die Aufnahme des Protokolls möglichst zu erleichtern.

Dieses Attest über die richtige Probenahme empfängt ebenfalls die Versuchsstation.

2. Vorbereitung der Proben im Laboratorium. Nachdem die angekommene Probe unter Vermerk des Siegels, der Verpackung etc. in's Analysenbuch eingetragen ist, wird zunächst das Gewicht der gesammten Probe ermittelt und notirt. Die Hälfte der Probe schüttet man in saubere, trockene, luftdicht verschliessbare Flaschen, und bewahrt diesen Theil der Probe 3 Monate lang an einem kühlen, trocknen Orte auf, damit,

wenn nöthig die Untersuchung mit dem unveränderten Material wiederholt werden kann. Die andere Hälfte dient zur sofortigen Untersuchung.

Zunächst wandert die Probe zum Botaniker. In vielen Fällen ist die botanisch-mikroskopische Untersuchung der Handelsfuttermittel von grösserem Werth für den Käufer, wie eine chemische Analyse, und beschäftigen alle grösseren Versuchsstationen besondere Botaniker. Kleineren Versuchsstationen und den Handelschemikern ist es durchaus anzurathen, bei Untersuchung verdächtig erscheinender Futtermittel die Ansprache solcher speciell eingübter Botaniker bei grösseren Versuchsstationen nicht zu unterlassen. Der Botaniker besichtigt zunächst die unveränderte Probe und entnimmt, wenn nöthig, einzelne kleine Theile derselben. Nachdem die Probe gemahlen ist, wird auch das Mehl zur mikroskopischen Prüfung benutzt.

Zum Mahlen dient eine gute Gewürzmühle. Für grössere Laboratorien kann ich Excelsiormühlen, welche von Michael Flürscheim in Gaggenau (Baden) oder vom Grussonwerk in Buckau-Magdeburg geliefert werden, empfehlen. Für Substanzen, die besonders fein gemahlen werden müssen, leistet die Reibmaschine von H. Dreufs in Halle a. S. sehr gute Dienste.

Als Siebe benutze man gelochte Bleche. Die Lochweite betrage 1 mm. Für gewisse Futtermittel ist eine Lochweite von 0,5 mm erforderlich. Die käuflichen Siebe sind ziemlich theuer und oft reparaturbedürftig. Zweckmässiger ist es, grössere gelochte Bleche von der erforderlichen Lochweite aus einer Fabrik zu kaufen und nach Bedarf vom Klempner geeignete Siebe daraus herstellen zu lassen.

Die von den Einsendern gewünschten Bestimmungen umfassen in der Regel die Ermittlung des Gehaltes an Fett, Rohprotein, stickstofffreien organischen Stoffen, Feuchtigkeit und Mineralstoffen. Bisweilen wird aus der Gruppe der stickstofffreien organischen Stoffe speciell die Ermittlung der sogen. Rohfaser (Holzfaser, Rohcellulose) gefordert, auch wird zuweilen nach dem Gehalte der Futtermittel an verdaulichem Eiweiss, Fett und Kohlehydraten gefragt, andere Bestimmungen, z. B. von einzelnen Mineralstoffen, kommen dagegen selten vor.

3. Fett. Fett oder Rohfett werden alle durch Aether extrahirbaren Bestandtheile der Futtermittel genannt ohne Rücksicht auf ihre chemische Constitution, weil es leider bisher an einer zuverlässigen Methode fehlt, um die neben den eigentlichen Fetten gleichzeitig mit extrahirten Farbstoffe etc. quantitativ von den Fetten zu trennen. Selbstverständlich hat für die Ernährung ein solches „Fett“, je nachdem mehr oder weniger wirkliche Fette darin enthalten sind, einen sehr verschiedenen physiologischen Werth und lässt sich nur durch Fütterungsversuche feststellen, wieviel von dem Aetherextract eines Futtermittels vom thierischen Organismus verwerthet und resorbirt werden kann.

a) Das Abwägen und Trocknen der Substanz. Zum Abwägen des Untersuchungsobjectes wählt man, wie bei anderen analytischen Arbeiten, zweckmässig kleine Uhrschaalen, auf denen die Tara bis auf 3 Decimalen mittelst eines Diamanten eingeschrieben ist; die 4. Decimale wird bei jeder einzelnen Wägung ermittelt und zur Fettbestimmung stets 5 g Substanz abgewogen. Diese 5 g werden bei einer Temperatur von 95 bis 99° C. 2 Stunden lang getrocknet. Das Trocknen geschieht in einem mit Wasser geheizten Trockenofen, damit die Temperatur niemals über + 100° C. steigen kann. Leinkuchen und andere Futterstoffe, welche trocknende (verharzende) Oele enthalten, müssen unbedingt in einer Atmosphäre von Wasserstoff (oder trockner Kohlensäure oder gereinigtem Leuchtgas) erwärmt werden. Für andere Futtermittel ist die Anwendung indifferenten Gase nicht durchaus nöthig. Als Trockenapparate wählt man luftdicht verschliessbare kupferne Behälter, welche so gross sind, dass später auch das Trocknen des in kleinen Kolben befindlichen extrahirten Fettes darin vorgenommen und eine Anzahl Extractionskolben von der unten beschriebenen Grösse darin bequem Platz finden können. Für diese Zwecke sind verschiedene Apparate in den Versuchsstationen im Gebrauch. Beispielsweise verweise ich auf den Apparat von Foerster (Landw. Versuchsstationen Bd. 37, S. 57). Die abgewogene Substanz trocknet man in kleinen tarirten Bechergläschen von ungefähr 30 ccm Rauminhalt, ermittelt den Gewichtsverlust und verbindet auf diese Weise mit der Fettbestimmung die Feststellung des Wassergehaltes. Falls eine Wasserbestimmung nicht erforderlich ist, wird die abgewogene Substanz in kleine Papierhülsen gebracht und in diesen getrocknet. In den unteren Theil der Papierhülse stopft man eine geringe Menge entfetteter Baumwolle, schüttet die Substanz ein und verschliesst die Hülse wieder lose mit Baumwolle, um ein Herausfallen der Substanz beim Niederlegen der Hülse zu vermeiden. Die letztere wird aus entfettetem Filtrirpapier hergestellt, indem man ungefähr 15 cm lange und 10 cm breite Papierabschnitte über ein Glasrohr von annähernd 20 mm Durchmesser in der Weise wickelt, dass an der einen Seite des Glasrohrs ein Theil des Papiers über das Rohr hinausragt. Die Papierrolle wird in einen Halter eingeklemmt, mittelst eines dünnen Bindfadens das überragende Papier fest zusammengebunden und nun das Glasrohr herausgezogen.

b) Der Extractionsapparat. Zur Extraction der getrockneten Substanz dient der Apparat auf S. 565.

No. 1 ist ein Erlenmeyer'sches Kölbchen, für die Aufnahme des Aethers bestimmt, 25—35 g schwer, 75—90 ccm fassend.

No. 2. Ein Glasrohr von 35—38 mm innerem Durchmesser und bis zum Ansatzrohr 20—22 cm lang. Das Ansatzrohr ist unten schief abgesehen, 7 cm lang, innerer Durchmesser = 6 mm.

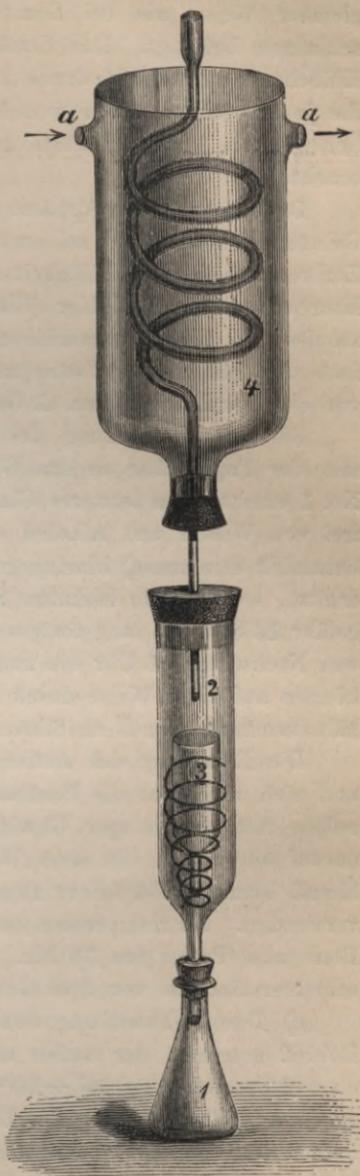
No. 3. Ein wie No. 2 geformtes Glasrohr, welches zur Aufnahme der zu extrahirenden Substanz dient, frei in einem spiralförmig gewundenen Draht von verzinntem Eisen hängend und bis zum Ansatz 12 cm lang, bei einem inneren Durchmesser von 26—28 mm. Das Ansatzrohr ist 3 cm lang, von 3 mm innerem Durchmesser.

No. 4 ist ein gläserner Kühler mit Kühlschlange 20 cm hoch, von 9 cm innerem Durchmesser.

Ganz unerlässlich ist es, die aus dem Kühlwasser herausragende Oeffnung des Glasrohrs mit einem seitlich gebogenen Chlorcalciumrohr in der Weise zu verbinden, dass jeder Eintritt von Wasserdunst in den Kühler absolut vermieden, und das im Laufe der Zeit am unteren Ende sich etwa verflüssigende Chlorcalcium nicht in den Kühlapparat gelangen kann. Selbstverständlich ist eine öftere Erneuerung des Chlorcalciums unerlässlich.

Glas 1 und 2 sind mit Korkstopfen, Glas 4 mit einem Gummistopfen verschlossen. Der Apparat wird auseinander genommen, indem man 1 von 2 und 3 von 4 in der Weise trennt, dass der Korkstopfen am Rohr von 2, resp. von 4 bleibt. Der Kühler hängt in einem mit einem runden Ausschnitt versehenen Brett und kann man eine beliebige Anzahl Kühler in dieser Weise auf dem an einer Wand oder an einem Gestell befestigten Brette in einer Reihe aufstellen, verbindet die oberen Tubi (a) mittelst Gummirohr mit den nächstfolgenden. Die Kühlung geschieht in der Weise, dass man in den ersten Kühler kaltes Wasser einleitet und das Wasser fortwährend durch sämtliche Apparate hindurchfliessen lässt. Sind häufig eine grössere Anzahl von Fettextraktionen vorzunehmen, so ist die Aufstellung eines grossen gemeinschaftlichen Kühlers aus starkem Eisen-

Fig. 65.



blech vorzuziehen, welcher Kühler an den Seiten sorgfältig vernietet und mit Mennigekitt verstrichen ist. Im Boden des Kühlers befinden sich eine Anzahl runder, mit Tubus versehener Oeffnungen. In letztere werden in gleicher Weise wie bei dem Glaskühler die Gummistopfen und Kühl-schlangen befestigt. Das Erwärmen des auf einem Drahtnetz stehenden KÖlbchens 1 geschieht durch kleine leuchtende Gasflammen und werden die je mit einem Hahn versehenen kurzen Brenner an einem gewöhnlichen, von kurzen Füßen getragenen eisernen Gasleitungsrohr angebracht.

Der beschriebene Apparat hat sich beim Verfasser durch vieljährigen Gebrauch bewährt und zeichnet sich durch möglichste Einfachheit, geringe Zerbrechlichkeit und Billigkeit aus. Am theuersten sind die mit 3 Tubulatoren versehenen Kühler (Glocke 3 Mk., Schlange 1,75 Mk., Gummistopfen und Verbindungsschlauch 0,25 Mk.), die Gläser 2 und 3 sind einfach und billig. Der Fettapparat oder einzelne Theile desselben werden von der bekannten Firma C. Gerhardt in Bonn geliefert.

Bei der Beschickung des Apparates wird die getrocknete Substanz mit der Papierhülse in das Glasrohr No. 3 gebracht, das Gewicht von No. 1 ermittelt, in letzteres Glasgefäß 50—60 ccm Aether (welcher völlig frei von Wasser und Alkohol und zu diesem Zweck zuvor mit Natrium behandelt sein muss) hineingegossen, Glas 1 mit 2 verbunden, der Aether erhitzt, so dass ein lebhaftes Sieden stattfindet und diese Extraction ungefähr 14 Stunden lang fortgesetzt. Wir pflegen in unserem Laboratorium von Nachmittags 6 Uhr bis zum andern Morgen 8 Uhr zu extrahiren, und können auf diese Weise durch Zuhülfenahme der Nacht die Analysen verhältnismässig schnell ausführen.

Die Reinigung des Aethers muss jeder Chemiker selbst vornehmen und sich nicht auf die Beschaffenheit der Handelswaare verlassen. Man nehme Aether vom spec. Gewicht 0,722 und lasse so lange Natriummetall darauf einwirken, bis kein Wasserstoff mehr entwickelt wird und das Metall blank bleibt. Sehr zweckmässig ist es, Natrium in Drahtform zu verwenden. Natriumpressen bewährter Construction liefert C. Gerhardt in Bonn zum Preise von 75 Mk. Der mit Natrium behandelte Aether muss selbstverständlich vor dem Gebrauch durch Destillation gereinigt werden.

c) Die Behandlung des Aetherextractes. KÖlbchen 1 wird vom Rohr 2 getrennt, der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt, das KÖlbchen 2 Stunden lang bei $+ 90^{\circ}$ bis 95° getrocknet, im Exsiccator erkalten gelassen und gewogen. Bei Untersuchung von Leinmehl und ähnlichen Substanzen, welche trocknende, an der Luft sich verändernde Oele enthalten, muss das Trocknen des Aetherextractes unbedingt in einem mit trockenem Wasserstoff (oder mit trockener Kohlensäure oder gereinigtem Leuchtgas) gefüllten Behälter geschehen. Hierzu dient der vorhin er-

wähnte kupferne Topf. Die gefundene Gewichtszunahme des Glases 1 mit 20 multiplicirt, giebt den Procentgehalt des Futtermittels an Fett. Das trockene Aetherextract soll in wasserfreiem Aether schnell und klar sich lösen. Zum Abdestilliren des Aethers kann ich einen vom Klempner Adam Müller in Darmstadt angefertigten Destillationsapparat sehr empfehlen. Dieser kaum 50 ccm Raum beanspruchende Apparat hat eine sehr praktische, gefällige Form. Es kann der Aether aus 3 Extractionskölbchen gleichzeitig abdestillirt werden. (Preis incl. Wasserbad, Kühlschlange etc. 34 $\frac{1}{2}$ Mk.) Alle Korke, die man bei der Extraction und Destillation verwendet, müssen von bester Qualität sein und empfiehlt es sich, die in den Korken enthaltene, durch Aether extrahirbare Substanz soweit zu entfernen, dass dieselbe bei der Fettbestimmung nicht störend einwirken kann. Man lässt zu diesem Zweck im Glase 1 des zusammengesetzten Apparates vor dem eigentlichen Gebrauch 36 bis 48 Stunden lang Aether sieden, ohne in No. 3 eine Substanz hineingebracht zu haben. Gute Korke bleiben auch bei häufigen Extractionen länger als ein Jahr brauchbar, ohne undicht zu werden.

4. Die Bestimmung der freien Fettsäuren. Das Aetherextract, welches man in der soeben beschriebenen Weise gewinnt, enthält neben Neutralfetten (und geringen Mengen von Farbstoff, Harz u. dergl.) fast immer freie Fettsäuren. Dieselben werden in folgender Weise durch $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge titirt.

Bereitung der Titerflüssigkeit. 5,6 g chemisch reines Kalihydrat wird in reinem 96 proc. Aethylalkohol (oder besser in reinem Methylalkohol, welcher haltbarer ist) gelöst, die Lösung mit demselben Alkohol zu 1 Liter verdünnt und in dieser Flüssigkeit durch Titiren mit irgend einer Säure von genau bekanntem Gehalt der Neutralisationswerth der ersteren festgestellt. Selbstverständlich müssen hierbei alle benutzten Flüssigkeiten genau dieselbe Temperatur haben, am besten möglichst annähernd + 15° C. Bei der weiter unten erwähnten Bestimmung der Esterzahl ist eine alkoholische Halbnormalkalilauge nöthig, welche man in analoger Weise bereitet (28 g KOH pro Liter).

Das in einem kleinen Kölbchen befindliche, gewogene Aetherextract wird in ungefähr 25 ccm reinem Aether und 25 ccm Alkohol gelöst und einige Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung als Indicator zugesetzt. Ist alles Fett gelöst, was sofort geschehen muss, so titirt man mit der alkoholischen Kalilösung bis zur bleibenden Rosafärbung. Aus der Menge des verwendeten KOH und der Menge des Aetherextractes wird die „Säurezahl“ und die Menge der „freien Fettsäure“ berechnet. Unter Säurezahl versteht man diejenige Anzahl von Milligrammen KOH, welche zur Neutralisation von 1 g Aetherextract erforderlich war. Ferner ist es üblich, die Fettsäure als „Oelsäure“ ($C_{18}H_{34}O_2$)

anzugeben; 0,0056 g KOH ($\frac{1}{10}$ -Normal.) entsprechen = 0,0282 g Oelsäure. Berechnet wird die gefundene Oelsäure in Procenten

- a) auf 100 Th. des betreffenden Futtermittels
 b) - - - Fett (Aetherextract).

In seltenen Fällen ist ausserdem eine Ermittlung der in Futtermitteln enthaltenen flüchtigen, freien Fettsäuren nöthig. Um diese zu finden, werden 10 g des nicht getrockneten Futtermittels in einem Kolben mit 100 ccm wasserfreiem Aether übergossen, der Kolben gut verschlossen, die Flüssigkeit häufiger geschüttelt, nach Verlauf von 3 Stunden 25 ccm derselben mit einer Pipette herausgenommen und nach Zusatz von 25 ccm Alkohol mit $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge titirt. Die Berechnung auf Säuregehalt ist die gleiche wie vorhin angegeben. Die Menge der flüchtigen Säuren ergibt sich nun aus der Differenz zwischen dieser und der vorigen Bestimmung der Fettsäuren im getrockneten Aetherextracte.

5. Die Ermittlung der Esterzahl des Fettes. Unter „Ester“-Zahl eines Fettes versteht man die Angabe derjenigen Menge Kalihydrat, in Milligrammen KOH ausgedrückt, welche zur völligen Verseifung von 1 g Neutralfett erforderlich ist. 1 Molecül Fettsäureglycerid hat bekanntlich zur Verseifung 3 Molecüle KOH nöthig. Zur Bestimmung benutzt man die bei der Ermittlung der freien Fettsäuren des Aetherextractes vorhin erhaltene, durch $\frac{1}{10}$ -Normalkali neutralisirte Flüssigkeit, spült diese, wenn nöthig, in einen grösseren Kolben über und setzt 25 ccm alkoholische Halbnormalkalilösung hinzu. Diese Mischung verbleibt eine Viertelstunde lang in einem Wasserbade, in welchem das Wasser in vollem Sieden sich befindet. Nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung wird die alkalische Flüssigkeit mit Halbnormalsalzsäure titirt, bis die Rosafärbung verschwunden ist. Aus dem Verbrauch beider Titerflüssigkeiten berechnet man, wieviel KOH zur Verseifung von 1 g Neutralfett nöthig war.

Die „Verseifungszahl“ der Fette ergibt sich durch Addition der Säurezahl + Esterzahl. Erst in neuerer Zeit hat man begonnen, in den Futtermitteln diese Zahlen zu ermitteln und lassen sich vorläufig zuverlässige Durchschnittswerthe für eine grössere Reihe von Futtermitteln noch nicht angeben. Nicht in allen Fällen decken sich diese Zahlen mit den bei Untersuchung reiner Oele ermittelten Ziffern.

6. Die Ermittlung der Jodzahl des Fettes. Die Bemerkung am Schluss des vorigen Abschnittes gilt auch bezüglich der Jodzahl. In den Aetherextracten der Futtermittel sind bisher verhältnissmässig selten die Jodzahlen bestimmt. Man wird in Zukunft ihnen mehr Aufmerksamkeit widmen müssen, da es scheint, dass die Jodzahl in vielen Fällen uns einen Maassstab für die Beurtheilung der Frische eines Futtermittels zu geben im Stande ist.

Die Ermittlung der Jodzahl in den Aetherextracten der Futtermittel geschieht in derselben Weise wie bei der Untersuchung fetter Oele, und müssen wir demgemäss auf den Abschnitt „Fette“ S. 452 dieses Buches verweisen.

7. Rohprotein. Die Bestimmung des Rohproteins geschieht allgemein in der Weise, dass man in den Futtermitteln nach der modificirten Methode Kjeldahl den Stickstoff ermittelt und die gefundene Zahl mit dem Factor 6,25 multiplicirt, indem man annimmt, dass die Proteinstoffe 16 Proc. Stickstoff enthalten. Durch neuere Untersuchungen wurde constatirt, dass diese Annahmen nicht ganz richtig sind, da die Vegetabilien neben Protein häufig andere stickstoffhaltige Stoffe enthalten und wurde andererseits nachgewiesen, dass es Proteinstoffe mit einem Gehalt von 14,7 bis 18,4 Proc. Stickstoff giebt. Für manche Samen und Kraftfutter würde der Factor 6 richtiger als 6,25 sein, indess ist es kaum durchführbar, für jedes Futtermittel einen besonderen Factor der Berechnung des Proteingehaltes zu Grunde zu legen und empfiehlt es sich, dem allgemeinen Gebrauche zu folgen, bis eine grössere Anzahl von Proteinstoffen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung genauer untersucht sind. Dagegen ist es möglich, die Proteine von anderen, in Futtermitteln vorkommenden stickstoffhaltigen Verbindungen (Alkaloiden, Amiden, Nitraten, Glycosiden etc.) zu trennen und erlaube ich mir weiter unten ein als brauchbar anerkanntes Verfahren mitzuthemen.

Die Bestimmung des in Futtermitteln enthaltenen Stickstoffs geschieht nach der modificirten Kjeldahl'schen Methode, indem man 1 g der Untersuchungssubstanz in einen Kochkolben von 350 ccm Rauminhalt bringt, 25 ccm reine (salpeterfreie!) Schwefelsäure von 66° Bé., sowie 2 Tropfen metallisches Quecksilber hinzugiesst, den Kolben mit einem leichten Glasstopfen verschliesst und die Flüssigkeit kocht, bis sie farblos geworden ist. Das Verfahren und die Apparate, welche beim Abdestilliren des gebildeten Ammoniaks in Anwendung kommen, sind in dem Abschnitt „Handelsdünger“ näher beschrieben.

8. Trennung der Proteinstoffe von anderen stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Futtermittel. Die im vorigen Abschnitt beschriebene und früher allgemein übliche Bestimmung des Rohproteins ist als fehlerhaft anerkannt, weil wir auf diese Weise manche stickstoffhaltigen Bestandtheile der Futtermittel als Protein in Anrechnung bringen, welche zu den Proteinstoffen in gar keiner Beziehung stehen und einen ganz anderen physiologischen Werth besitzen. In neuerer Zeit hat ein vom Referenten in Vorschlag gebrachtes Verfahren zur Trennung der wirklichen Proteinstoffe vom stickstoffhaltigen „Nichtprotein“ sich bewährt, welches darauf beruht, dass die Proteinstoffe mit Kupferoxydhydrat in neutralen oder sehr schwach sauren Flüssigkeiten unlösliche Verbindungen bilden und gleich-

zeitig andere stickstoffhaltige Bestandtheile der Futtermittel in Lösung gebracht werden können.

Die Bereitung eines haltbaren Kupferoxydhydrates geschieht in folgender Weise: 100 g Kupfersulfat werden in 5 l Wasser gelöst und 2,5 ccm Glycerin zugesetzt. Dann fällt man das Kupferoxydhydrat mit soviel verdünnter Natronlauge, dass die Flüssigkeit alkalisch reagirt, filtrirt den Niederschlag ab, zerreibt ihn in einer Schale mit Wasser, welches pro Liter = 5 g Glycerin beigemischt enthält und entfernt durch wiederholtes Filtriren und Decantiren die letzten Spuren von Alkali. Der zuletzt wieder auf ein Filter gebrachte Niederschlag wird endlich mit Wasser, dem man 10 Proc. Glycerin zugesetzt hat, verrieben, so dass derselbe eine dickflüssige, mit einer Pipette aufsaugbare Masse bildet.

Zur Bestimmung des Proteinstickstoffs dient 1 g der zu untersuchenden Substanz. Dieselbe wird in einem Becherglase mit 100 ccm Wasser übergossen, zum Sieden erhitzt, beziehungsweise bei stärkemehlhaltigen Substanzen 10 Minuten lang im Wasserbade erwärmt, dann 10—15 ccm $\text{Cu O}_2 \text{H}_2$ im aufgeschlämmten Zustande mittelst einer Pipette hinzugefügt und nach dem Erkalten filtrirt. Zum Filtriren benutze ich mit Flusssäure ausgewaschenes Papier von Schleicher und Schüll No. 589 oder schwedisches Papier. Beide Sorten Filtrirpapier enthalten nur äusserst geringe Mengen Stickstoff, welche man in Abzug zu bringen hat. Häufig ist der N-Gehalt so gering, dass man ihn vollständig vernachlässigen kann. Der auf dem Filter befindliche Rückstand wird mit Wasser ausgewaschen, gut getrocknet und sammt dem Filter mit concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben von circa 350 ccm Rauminhalt aufgeschlossen. Bei Untersuchung von Samen, Oelkuchen und allen denjenigen Objecten, welche reich an phosphorsauren Alkalien sind, werden der Abkochung vor dem Zusatz von $\text{Cu O}_2 \text{H}_2$ einige Cubikcentimeter concentrirter Alaunlösung zugefügt. Die Alaunlösung bewirkt eine Zersetzung der phosphorsauren Alkalien in unlösliche phosphorsaure Thonerde und schwefelsaures Alkali, während ohne Beigabe von Alaun aus den phosphorsauren Alkalien in Gegenwart von $\text{Cu O}_2 \text{H}_2$ phosphorsaures Kupfer und freies Alkali, resp. ein alkalisch reagirendes Kaliphosphat entsteht, welches in Folge der alkalischen Beschaffenheit die vollständige Ausfällung der Proteinstoffe durch $\text{Cu O}_2 \text{H}_2$ hindert. Proteinkupfer ist nur in neutralen oder schwach sauren Flüssigkeiten unlöslich.

In den meisten Fällen dürfte es zweckmässig sein, die Menge der nicht dem Protein angehörenden N-Verbindungen (Amide etc.) aus der Differenz zwischen Gesamt-N und dem in vorstehender Weise ermittelten Protein-N zu bestimmen. Man kann selbstverständlich auch das Filtrat vom $\text{Cu O}_2 \text{H}_2$ -Niederschlage zur Bestimmung des Stickstoffs in Form von „Nichtprotein“ verwenden, indem man die Flüssigkeit bis auf ein geringes Volumen eindampft und dann mit Schwefelsäure aufschliesst.

9. Feuchtigkeit. 5 g des Futtermittels werden in einem kleinen Becherglase abgewogen und mehrere Stunden bei 100° getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

10. Ermittlung der Gesamtmenge an Mineralstoffen. (Aschenbestimmung.) Ein ungefähr 30 ccm fassender Platintiegel wird bis zu $\frac{1}{3}$ seines Volumens mit reinem Sand gefüllt, geglüht, nach dem Erkalten mit dem Sand tarirt, dann 5 g, resp. bei voluminösen Futtermitteln 2 g der zu untersuchenden Substanz hineingebracht, mittelst eines Stäbchens die Substanz mit dem Sand möglichst innig gemischt und zuerst bei sehr mässiger, nach dem Verkohlen bei stärkerer Hitze verascht. Um im Anfang eine gelinde Wärme erzeugen zu können, bedient man sich eines auf einem Bunsen'schen Brenner angebrachten Flammenverbreiters (sog. Sternbrenners). Sobald der Gehalt des Tiegels grau geworden ist, lässt man erkalten, mischt etwas reines salpetersaures Ammon hinzu und erhitzt nun nochmals mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Diese Methode ist dem sonst üblichen Verfahren, nach welchem man das Futtermittel, ohne Sand und ohne salpetersaures Ammoniak zuzufügen, glüht und Kohlensäure und unverbrannte Kohle besonders bestimmt, vorzuziehen, da durch die Beimischung von Sand die Luft grösseren Zutritt zu der Kohle hat, das Veraschen also schneller geschieht und andererseits durch das schmelzende Ammonitrat die bei dem Verkohlen sich bildenden Carbonate zersetzt und sonst kaum zu entfernende Reste von Kohle schnell verbrannt werden. Man hat nun eine von Kohlenstoff und Kohlensäure freie Asche. Durch das nach Zusatz von salpetersaurem Ammoniak stattfindende halbstündige Erhitzen werden die gebildeten Nitrate so vollständig zerstört, dass beim späteren Auflösen des Glührückstandes sich keine Spur Salpetersäure nachweisen lässt.

Nach einer anderen Methode werden 2 g Substanz in ein grosses tarirtes Platinschiffchen gebracht, dasselbe in eine weite Verbrennungsröhre geschoben und die Röhre unter fortwährendem, langsamem Durchleiten von Sauerstoff auf dem Verbrennungsofen erhitzt. Man erhält sehr schnell eine weisse, aber noch CO₂-haltige Asche, in welcher die CO₂ bestimmt werden muss. Wendet man ein Verbrennungsrohr an, in welchem mehrere Schiffchen Platz haben, so lassen sich in verhältnissmässig kurzer Zeit eine grosse Anzahl von Veraschungen ausführen, im Allgemeinen dürfte jedoch dem ersteren Verfahren zur Bestimmung der gesammten Mineralstoffe bei Handelsanalysen der Vorzug zu geben sein.

11. Die einzelnen Mineralstoffe. Das im vorigen Abschnitt zur Bestimmung „der Asche“ angegebene Verfahren lässt sich nicht anwenden, um einzelne Bestandtheile dieser Asche quantitativ zu ermitteln, da bei Anwendung starker Hitze die Gefahr nahe liegt, dass geringe Mengen von Chloralkalien sich verflüchtigen, ein Theil der Sulfate durch die Kohle zu Sulfiden reducirt und saure Phosphate in Pyrophosphate umgewandelt

werden können. Die hierdurch entstehenden Fehler sind zwar so gering, dass man sie bei Ermittlung des Gesamtgehaltes eines Futtermittels an Mineralstoffen nicht zu berücksichtigen pflegt, indem es hierbei meist nicht darauf ankommt, wenn der Aschengehalt einige hundertstel Procent zu niedrig gefunden wird, da man durch die Bestimmung der Gesamtmenge an Mineralstoffen in der Regel nur constatiren will, ob dieser Gehalt normal ist, dagegen muss zur Bestimmung einzelner Mineralstoffe bei der Veraschung selbstverständlich die grösste Sorgfalt angewendet und auch die kleinsten Fehlerquellen zu vermeiden gesucht werden.

Die Pflanzenstoffe und die zur Fütterung benutzten thierischen Abfallstoffe (Blutmehl, Fleischfuttermehl) enthalten in grösserer Menge: Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Kali, Natron, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure, Chloride, — in geringer Menge auch stets Phosphor und Schwefel in Form organischer Verbindungen, ausserdem sind sehr selten vorkommende Bestandtheile einiger Pflanzen: Mangan, Kupfer, Thonerde, Zink, Strontian, Baryt, Rubidium, Lithium, Brom, Jod, Borsäure. Die letzteren Stoffe pflegt man bei der gewöhnlichen Futtermittelanalyse nicht zu berücksichtigen und werden sie erforderlichen Falls nach den allgemein bekannten Methoden quantitativ bestimmt.

Zur Untersuchung und quantitativen Bestimmung der zuerst genannten elf Stoffe sind von dem lufttrocknen Futtermittel nöthig: 10 g zur Bestimmung von Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali, Natron und Kieselsäure, 5 g für Phosphorsäure, 10 g für Schwefelsäure und Chlor.

a) Bestimmung von Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Kieselsäure und Sand. 10 g werden in einer geräumigen Platinschale auf einem Sternbrenner gelinde erhitzt, so dass eine ganz allmähliche Verkohlung stattfindet. Sobald sich keine Dämpfe mehr entwickeln und die ganze Masse schwarz geworden ist, lässt man erkalten, extrahirt die Kohle wiederholt mit heisser, sehr verdünnter Salzsäure, bringt den Rückstand auf ein grosses, zuvor mit Salzsäure extrahirtes Filter, wäscht gut aus, breitet dann das Filter auf einer Glasplatte aus und bringt theils mit einem Löffel, theils mit Hülfe einer Spritzflasche die ausgewaschene Kohle in die Platinschale zurück. Nach dem auf dem Wasserbade vorgenommenen Trocknen erhitzt man den Rückstand, bis er weiss geworden ist, übergiesst nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure, vermischt die Flüssigkeit mit dem zuerst erhaltenen Auszuge, bringt sie in eine Porzellschale, dunstet auf dem Wasserbade unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zur Trockene ab, erwärmt eine Stunde lang im Luftbade auf 110°, übergiesst mit heissem Wasser, welches mit wenig Salzsäure angesäuert ist, filtrirt, wäscht den aus Sand, Kieselsäure und wenig Kohle bestehenden Rückstand aus und trocknet das Filter. Nach dem Trocknen lässt sich der Inhalt des Filters ohne Verlust an Substanz und nur mit Zurück-

lassung von wenig Kohle in eine Platinschale schütten; daselbst übergießt man ihn mit einer concentrirten Lösung von kohlen saurem Natron und mit wenig kieselsäurefreier Natronlauge, erwärmt eine halbe Stunde lang im Wasserbade, verdünnt mit Wasser, filtrirt die Flüssigkeit durch das bereits benutzte Filter und wäscht gut aus. Im Filtrat befindet sich die in der Pflanzensubstanz vorhanden gewesene **Kieselsäure**, welche nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure und dem Verdunsten zur Trockne wieder abgeschieden und quantitativ bestimmt werden kann, während auf dem Filter die dem Untersuchungsobject zufällig etwa anhängenden Sandkörnchen, die sich oft schwer vor der Untersuchung von der Substanz trennen lassen, nebst etwas Kohle zurückbleiben. Die Sandkörner können beispielsweise in Getreideabfällen durch die zum Mahlen dienenden Mühlsteine in das Futter hineingelangt sein. — Das Filter wird getrocknet, in einem Platintiegel durch Glühen Kohle und Filter verbrannt und das Unverbrennliche nach dem Erkalten und Wägen als **Sand** in Anrechnung gebracht.

Die vorhin nach Abscheidung von Sand, Kieselsäure und Kohle erhaltene Lösung wird auf 200 cem aufgefüllt. Die Hälfte dient zur Bestimmung von Eisenoxyd, Kalk, Magnesia (Flüssigkeit I), die andere Hälfte zur Ermittlung des Gehaltes an Kali und Natron (Flüssigkeit II).

Flüssigkeit I wird mit Ammoniak alkalisch, darauf mit Essigsäure sauer gemacht, das Eisenphosphat abfiltrirt (Filtrat a), auf dem Filter in verdünnter Salzsäure gelöst und die in ein besonderes Becherglas zu filtrirende Eisenlösung nochmals mit Ammoniak alkalisch und mit Essigsäure sauer gemacht; das Eisenphosphat wieder abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen (Filtrat b), getrocknet, mit dem Filter in einer Silberschale mit kohlen saurem Natronkali geschmolzen, die Schmelze mit heissem Wasser extrahirt, das zurückbleibende Eisenoxyd in ein Becherglas gebracht, in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak Fe_2O_3 ausgefällt. Die beiden Filtrate (a und b) werden vereinigt, zum Sieden erhitzt, resp. wenn nöthig die Flüssigkeit durch Eindampfen concentrirt und durch allmählichen Zusatz von oxalsaurem Ammoniak der Kalk gefällt, der oxalsaure Kalk abfiltrirt, ausgewaschen und der **Kalk** als schwefelsaure Verbindung oder als Calciumoxyd bestimmt. Das Filtrat vom Kalkniederschlag wird mit Ammoniak und Ammoniumphosphatlösung versetzt (bei Samenuntersuchungen ist Zusatz von Ammoniumphosphat unnöthig, da die Samen genügend Phosphorsäure enthalten!). Die phosphorsaure Ammoniakmagnesia wird abfiltrirt und aus der nach dem Glühen erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesia durch Multiplication mit 0,36 der Gehalt an **Magnesia** berechnet.

Die Flüssigkeit II wird heiss mit Chlorbariumlösung, etwas Eisenchlorid und soviel Ammoniak versetzt, dass die Flüssigkeit alkalisch reagirt,

der aus Ba SO_4 , Fe PO_4 und $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ bestehende Niederschlag nach dem Erkalten abfiltrirt, ausgewaschen, das Filtrat nach Zusatz von kohlensaurem und oxalsaurem Ammoniak längere Zeit im Wasserbade erwärmt, filtrirt, der aus Calciumoxalat und Bariumcarbonat bestehende Niederschlag ausgewaschen, das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand in einer Platinschale ganz schwach geglüht, um Ammoniaksalze zu vertreiben, nach dem Erkalten in wenig Wasser gelöst, etwas reines Quecksilberoxyd zugefügt, die Flüssigkeit abgedunstet, der Rückstand wieder schwach geglüht, in Wasser gelöst, durch Filtriren Magnesia, geringe Mengen noch vorhandenen Bariumcarbonats und event. Quecksilberoxyd abfiltrirt, ausgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure sauer gemacht, in einer Platinschale abgedampft und der Rückstand eine Stunde lang bei 110° getrocknet. Nach dem Erkalten wird das Gemenge von $\text{Na Cl} + \text{K Cl}$ gewogen, in Wasser gelöst, die Lösung in eine Glas- oder Porzellanschale gebracht, mit einer genügenden Menge Platinchlorid zur Trockne verdunstet, dann mit einer reichlichen Quantität 80proc. Alkohol übergossen, filtrirt, ausgewaschen und nun der auf dem Filter befindliche Rückstand durch heisses Wasser gelöst, die Lösung in einem tarirten Becherglase oder einer tarirten Glasschale auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand $\frac{1}{2}$ Stunde bei 100° im Luftbade getrocknet und gewogen. Aus dem $\text{K}_2 \text{Pt Cl}_6$ wird durch Multiplication mit 0,307 das K Cl berechnet, dieses letztere von der Gesamtmenge der Chloralkalien abgezogen, aus dem nun bekannten Gehalte an Na Cl durch Multiplication mit 0,53 das **Natron** und aus der gefundenen Menge $\text{K}_2 \text{Pt Cl}_6$ durch Multiplication mit 0,194 das **Kali** berechnet.

b) Bestimmung von Schwefelsäure und Chlor. In den meisten analytischen Büchern findet sich die Angabe, dass man die Schwefelsäure in der veraschten Pflanzensubstanz bestimmen soll und ist dies die Ursache, dass der grösste Theil der in den veröffentlichten Aschenanalysen mitgetheilten Zahlen für Schwefelsäure falsch ist, indem beim Erhitzen nicht unerhebliche Mengen SO_3 zu S-Metallen (z. B. Schwefelcalcium) reducirt und diese beim Uebergiessen mit Säuren in flüchtigen Schwefelwasserstoff und ein Metallsalz zerlegt werden. Die Bestimmungen von SO_3 und Cl in vegetabilischen Stoffen sind beispielsweise von Wichtigkeit, wenn es sich darum handelt, zu constatiren, ob in der Nähe von chemischen Fabriken oder Hütten die Pflanzen durch saure Gase beschädigt wurden (vgl. Bd. I, Abschnitt Brennmaterialien, Anhang „Hüttenrauch“).

Man verfährt dabei in folgender Weise:

30 g der getrockneten, gepulverten Pflanzenmasse werden in einer grossen Platinschale mit 30 ccm einer zehnprocentigen Sodalösung befeuchtet, wenn nöthig noch soviel Wasser zugefügt, dass ein dicker Brei entsteht, dieser getrocknet und die Substanz bei nicht zu starker Hitze verkohlt.

Das Erhitzen darf nicht auf einer Gasflamme geschehen, da das Leuchtgas fast immer schwefelhaltig ist, sondern über einer Spirituslampe. Die verkohlte Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die Kohle vollständig verascht, diese mit der Lösung vereinigt, durch Salzsäure die Flüssigkeit angesäuert, eingedampft und in üblicher Weise die Kieselsäure bei 110° C. abgeschieden. Den Rückstand nimmt man mit wenig stark verdünnter Salpetersäure auf, filtrirt, fällt durch salpetersauren Baryt die Schwefelsäure und in dem Filtrat dann durch salpetersaures Silber das Chlor.

Der ausgewaschene schwefelsaure Baryt wird mit dem Filter verascht, durch Salpetersäure befeuchtet, getrocknet, mit Soda geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgekocht und im Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure die Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt nochmals gefällt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die gleiche Reinigung des gefällten Chlorsilbers durch Schmelzen mit Soda ist nicht erforderlich, wenn die Flüssigkeit vollkommen frei von organischen Substanzen war. Durch Multiplication der gefundenen Menge $BaSO_4$ mit 0,343 erfährt man die Menge der SO_3 , während $AgCl$ mit 0,247 zu multipliciren ist, um den Chlorgehalt zu finden.

c. Bestimmung der Phosphorsäure. 5 g Substanz werden in einer Platinschale mit 20 ccm einer zehncprocentigen Sodalösung befeuchtet, die Mischung getrocknet und in der unter b beschriebenen Weise verascht, die Kieselsäure abgeschieden, der Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen und nach der Molybdänmethode die Phosphorsäure in üblicher Weise bestimmt. (Siehe Handelsdünger.)

12. Die stickstofffreien organischen Stoffe und die Rohfaser.

Die stickstofffreien organischen Stoffe der vegetabilischen Futtermittel (abgekürzte Bezeichnung dafür: Nfr.-Stoffe, im Gegensatz zu dem Rohprotein = Nh.-Stoffe) bestehen wesentlich aus Kohlehydraten und werden indirect bestimmt. Nachdem der Gehalt eines Futtermittels an Fett, Rohprotein, Feuchtigkeit und Mineralstoffen ermittelt und auf den Procentgehalt berechnet ist, wird das Fehlende als „Nfr. organische Stoffe“ in Ansatz gebracht.

Vielfach ist es üblich, in diesen letzteren noch den Gehalt an „Rohfaser“ besonders zu bestimmen, d. h. die in einer kochenden $1\frac{1}{4}$ procentigen Schwefelsäure und in kochender $1\frac{1}{4}$ procentiger Kalilösung, sowie in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Nfr. organischen Substanzen, welche aus einem Gemenge von Cellulose und incrustirenden ligninartigen Substanzen bestehen und wird dann der Gehalt eines Futtermittels an Nfr. organischen Stoffen minus Rohfaser als „Nfr. Extractstoffe“ bezeichnet.

Die Bestimmung der Rohfaser ist in folgender Weise auszuführen: 3 g Substanz werden im Extractionsapparate durch Aether vollständig entfettet und dann mit 200 ccm einer 1,25 proc. Schwefelsäure übergossen,

unter Ersatz des verdunstenden Wassers $\frac{1}{2}$ Stunde lang in einer Porzellanschale gekocht. Man hat hierzu besondere Porzellanschalen mit Marke. Die Flüssigkeit wird durch ein glattes Filter von starkem, durchaus nicht filzigem Papier filtrirt, der Rückstand auf dem Filter sofort mit Hülfe einer Spritzflasche in die Porzellanschale zurückbefördert und zweimal mit Wasser ausgekocht. Darauf wird in gleicher Weise mit $1\frac{1}{4}$ proc. Kalilauge und zweimal mit Wasser ausgekocht, das in den Flüssigkeiten suspendirte wie vorhin auf einem Filter gesammelt, zunächst mit Wasser gut ausgewaschen, dann mit Alkohol durchfeuchtet. Den Rückstand bringt man nun in eine gewogene halbkugelförmige Glasschale oder grosse Platinschale, verdunstet das zum Abspritzen des Filters benutzte Wasser, trocknet bei 100° C. und wägt. Der aus Rohfaser, Mineralstoffen und stickstoffhaltigen Substanzen bestehende Rückstand wird verascht und die Asche von dem Gewicht des Rückstandes abgezogen. In einer zweiten, in gleicher Weise hergestellten Quantität Rohfaser bestimmt man nach dem Behandeln mit Aether den Stickstoff, multiplicirt die gefundene Zahl für N herkömmlich mit 6,25 (dem Factor für Proteïn) und zieht dieselbe von dem Gewicht der aschefreien Rohfaser ab. Die Benutzung eines durchaus glatten Filtrirpapiers ist bei dieser Rohfaser-Bestimmung eine unerlässliche Bedingung. Ist die Untersuchungssubstanz reich an Proteïn, so kann man die Bestimmung der Rohfaser wesentlich beschleunigen, wenn man die 3 g der entfetteten Substanz zunächst mit $\frac{1}{2}$ Liter saurem Magensaft (vergl. folgenden Abschnitt) einige Stunden bei $+ 40^{\circ}$ stehen lässt und auf diese Weise den grössten Theil der Proteïnstoffe in Lösung bringt.

13. Die Verdaulichkeits-Bestimmungen der Nährstoffe. Die Ermittlung des Gehaltes der Futtermittel an Fett, Proteïn und stickstofffreien organischen Stoffen dient dazu, um Anhaltspunkte über den Nährwerth der verschiedenen Futtermittel zu gewinnen; es können diese Anhaltspunkte indess nur auf eine annähernde Genauigkeit Anspruch machen, weil die durch die Analysen gefundenen Rohnährstoffe unter verschiedenen Verhältnissen in sehr ungleicher Weise von den Thieren verdaut und verwerthet werden können. Ganz abgesehen von individuellen Zuständen der das Futter verzehrenden Thiere und von der mehr oder weniger zweckmässigen Zubereitung des Futters scheint die Verdaulichkeit der Rohnährstoffe ganz besonders von den chemischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung der Componenten dieser Rohnährstoffe beeinflusst zu sein und ist es wichtig, die einzelnen Bestandtheile der 3 Gruppen: Fett, Proteïn und der Nfr. organischen Stoffe chemisch genau zu untersuchen und Trennungs-Methoden für diejenigen zu einer solchen Gruppe gehörenden chemischen Verbindungen, welche einen verschiedenen physiologischen Werth besitzen, aufzufinden. Hinsichtlich der sehr wichtigen Gruppe der Proteïnstoffe ist eine solche Trennung gelungen, indem die Proteïnstoffe

(nicht das „Rohprotein“, sondern die reinen Proteine, siehe S. 569) durch die Einwirkung der Verdauungsfermente des thierischen Organismus in zwei stickstoffhaltige Verbindungen, resp. in zwei Gruppen stickstoffhaltiger Stoffe gespalten werden, von denen die eine verdaulich, die andere unverdaulich ist, und gebe ich nachstehend eine Methode zur quantitativen Trennung dieser beiden Bestandtheile der Proteinstoffe an. Es sei hierbei bemerkt, dass durch die vom Referenten ermittelte Methode der „künstlichen“ Verdauung diejenige Menge an verdaulichem Protein gefunden wird, welche unter möglichst günstigen Verhältnissen durch den thierischen Organismus verdauungsfähig ist. Dagegen sind wir in Bezug auf das Fett und die Nfr. organischen Stoffe bis jetzt noch nicht in der Lage eine analytische Methode zur genauen Beurtheilung des physiologischen Werthes ihrer Componenten zu besitzen. Wir müssen uns in dieser Beziehung lediglich an die Ergebnisse von Fütterungsversuchen halten. (Siehe die Wolff'schen Tabellen am Schluss des Artikels „Futtermittel“.)

Die Proteinstoffe werden durch sauren Magensaft (Pepsinlösung) und den alkalisch reagirenden Saft der Bauchspeicheldrüse in einen verdaulichen und in einen unverdaulichen Theil zerlegt und findet diese Zerlegung in solcher Weise statt, dass es möglich ist, die verdaulichen Stickstoff-Verbindungen von den unverdaulichen mit grosser Schärfe zu trennen und quantitativ zu bestimmen. Den verdaulichen Antheil der Proteinstoffe, berechnet aus dem gefundenen verdaulichen $N \times 6,25$ (Factor für Protein), nennt man: „verdauliches Eiweiss“, den unverdaulichen Theil, in gleicher Weise berechnet, unverdauliche Nh. Stoffe. Man behandelt die Untersuchungssubstanz zunächst mit saurem Magensaft, dann mit alkalischem Bauchspeichel.

Nachstehende Vorschriften über die Verdauung der Proteinstoffe entnehme ich meiner diesbezüglichen Publication in Z. phys. Chem., Bd. XI:

a) Die Vorbereitung der Untersuchungssubstanz.

Von sehr voluminösen Futtermitteln (Heu, Stroh und dgl.) wird genau 1 g, von weniger voluminösen Futtermitteln werden 2 g genau abgewogen, die abgewogene Substanz in eine aus Filtrirpapier gefertigte Papierhülle gebracht, welche unten mittelst Bindfaden fest zugebunden ist. Man bringt die Papierhülle in den Aether-Extractions-Apparat und extrahirt 5 bis 6 Stunden. Unterlässt man das Entfetten, so hat man bei der späteren Verdauung mit alkalischem Bauchspeichel ausserordentliche Schwierigkeiten betreffs der Filtration, indem die theilweise verdauten, theilweise verseiften Fette der Untersuchungssubstanz die Poren des Filters verstopfen und die Filtration eine übermässig lange Zeit in Anspruch nimmt.

Nach geschehener Extraction wird die Papierhülle aus dem Extractions-Apparat herausgenommen, getrocknet, geöffnet, und kann der Inhalt der

Hülse mit Hülfe eines Messers oder Federfahne ohne irgend welche Verluste in ein Becherglas von $\frac{1}{2}$ Liter Rauminhalt entleert werden.

b) Die Verdauung der Proteinstoffe durch Magensaft.

Die abpräparierte Schleimhaut frischer Schweinemagen wird mit einer Scheere in kleine Stücke zerschnitten und in einem Ballon oder einer weithalsigen Flasche mit Wasser und Salzsäure übergossen. Für jeden Schweinemagen verwende ich 5 Liter Wasser und 100 ccm einer Salzsäure, welche in 100 ccm = 10 g HCl enthält. Gleichzeitig werden zur Conservirung der Flüssigkeit pro Magen $2\frac{1}{2}$ g Thymol hinzugefügt, welches zuvor in Alkohol gelöst wird. Man lässt die Mischung unter bisweiligem Umschütteln 1 bis 2 Tage lang stehen, giesst sie dann durch ein Flannelsäckchen, ohne auszupressen, und filtrirt zunächst durch grobes und später nochmals durch möglichst dichtes Filtrirpapier. Der so zubereitete Magensaft bleibt monatelang unverändert wirksam. Es empfiehlt sich, die Schleimhäute mehrerer Magen (wir nehmen in der Regel 6) gleichzeitig zu extrahiren, da es vorkommen könnte, dass bei Verarbeitung eines einzelnen Magens dieser zufällig wenig Pepsin enthält.

Die zu untersuchende Substanz, welche in der vorhin angegebenen Weise zuvor entfettet wurde, wird mit $\frac{1}{4}$ Liter Magensaft übergossen und 24 Stunden lang auf + 37 bis 40° C. erwärmt, indem man gleichzeitig und zwar in Zwischenräumen von 1—2 Stunden je $2\frac{1}{2}$ ccm 10procentiger Salzsäure (jedemal also 0,1 Proc. HCl) unter Umrühren hinzufügt, bis der Gehalt der Flüssigkeit an HCl auf 1 Proc. gestiegen ist. Nun wird durch Asbest filtrirt. In dem mit Wasser ausgewaschenen Rückstande kann der Stickstoff direct bestimmt werden, falls man zu wissen wünscht, wieviel Stickstoff nur durch Magensaft verdaulich ist. Andernfalls verwendet man die ungelöst gebliebene Substanz im feuchten Zustande sofort zur Verdauung mit Bauchspeichel.

c) Herstellung eines für die Protein-Verdauung wirksamen Pancreas-Auszuges.

Vom Fett möglichst befreites Rinds-Pancreas wird in einer Fleischhackmaschine zerkleinert, mit Sand gut zerrieben und die zerriebene Masse 24—36 Stunden lang an der Luft liegen gelassen. Sodann mischt man die zerriebene Masse in einer Reibschale mit Kalkwasser und Glycerin, fügt als Conservierungsmittel etwas Chloroform hinzu, lässt die Mischung unter bisweiligem Umrühren 4—6 Tage lang stehen, presst das Unlösliche ab, filtrirt die Flüssigkeit zunächst durch ein lockeres, schnell durchlassendes Filter, erwärmt das Filtrat 2 Stunden lang auf 40° und

giesst die Flüssigkeit nun durch ein dichteres Filter. Auf je 1000 g fettfreies Rinds-Pancreas nehme man 3 Liter Kalkwasser und 1 Liter Glycerin vom spec. Gew. 1,23. Die nach dieser Vorschrift hergestellte Flüssigkeit bleibt lange Zeit unverändert wirksam, namentlich wenn man die klare Flüssigkeit mit einigen Tropfen Chloroform versetzt hat.

d) Die Ausführung der Bauchspeichel-Verdauung.

I. Vorbereitung.

Zur Herstellung der alkalischen Verdauungsflüssigkeit werden 250 ccm des Pancreasauszuges mit 750 ccm einer Sodalösung, enthaltend $2\frac{1}{2}$ g wasserfreies kohlen saures Natron, zusammengemischt. Man lässt diese Mischung im Wasserbade bei $+ 37$ bis 40° C. 1 bis 2 Stunden lang stehen, entfernt die bisweilen erfolgende geringe flockige Ausscheidung durch Filtriren der Flüssigkeit, welche nun zum Gebrauch fertig ist und beim längeren Erwärmen auf Bluttemperatur völlig klar und unverändert bleibt.

Da diese verdünnte alkalische Verdauungsflüssigkeit leicht zu Zersetzungen neigt, ist es nicht statthaft, dieselbe nach Verlauf von 24 Stunden noch zu verwenden, sondern es soll die verdünnte Flüssigkeit jedesmal unmittelbar vor dem Verdauungs-Versuch frisch bereitet werden.

II. Der Verdauungs-Versuch.

Die entfetteten und dann mit Magensaft behandelten Untersuchungsobjecte werden sammt dem Asbest-Filter, durch welches die saure Pepsinlösung abfiltrirt war, in ein Becherglas gebracht und mit 100 ccm der verdünnten alkalischen Verdauungsflüssigkeit übergossen. Zweckmässig bedient man sich hierbei einer kleinen Spritzflasche von cylindrischer Form, welche für je 100 ccm Rauminhalt markirt wurde. Die Dauer der Einwirkung bei 37 bis 40° C. ist auf ungefähr 6 Stunden zu bemessen, während welcher Zeit man die Flüssigkeit bisweilen umrührt. Dann wird filtrirt, mit Wasser gut ausgewaschen, das Filter nebst Inhalt vollständig getrocknet und der Stickstoff nach Methode Kjeldahl bestimmt. — Wir beginnen in der Regel früh Morgens mit dem Filtriren der sauren Verdauungsflüssigkeit (Magensaft), stellen inzwischen die verdünnte alkalische Verdauungsflüssigkeit her, erwärmen dann 6 Stunden lang mit letzterer die Untersuchungssubstanz und haben Nachmittags genügend Zeit, die alkalische Flüssigkeit zu filtriren und auszuwaschen. Die Benutzung einer Saugpumpe war nur selten nöthig, beispielsweise bei Baumwollsaatkuchen, Rapskuchen, Fleischfutttermehl. Zum Filtriren benutzen wir schnell filtrirendes, ausgewaschenes Filtrirpapier No. 589 von Schleicher & Schüll in Düren und zwar solches von $12\frac{1}{2}$ cm Durchmesser. Der Stickstoff-Gehalt dieses Papiers schwankte von

0,00005 bis 0,00010 g, bei Anwendung von 2 g Untersuchungssubstanz entspricht der Stickstoff-Gehalt beider Filter demnach nur einigen Tausendsteln Procent.

Die Erwärmung der Verdauungsflüssigkeiten geschieht in unserem Laboratorium in einfachen Wasserbädern aus starkem Eisenblech, 70 cm lang, 45 cm breit, 15 cm hoch, in welchen bequem 20 bis 25 Versuche gleichzeitig ausgeführt werden können.

II. Untersuchung von Grünfutter, Heu, Stroh und Spreu.

1. Probenahme. Ein grösserer Haufen des Futters wird mit Hilfe von Stangen, Rechen oder Schaufeln wiederholt durcheinander gemischt und von 10—15 verschiedenen Stellen je eine Handvoll entnommen, auf einer Häcksellade geschnitten und das Geschnittene mit der Hand gemischt. Von Grünfutter werden 2—3 Kilo sofort abgewogen und durch mehrtägiges Trocknen in einem grossen Trockenschranke soweit ausgetrocknet, dass sich das Futter ohne Schwierigkeit feiner zerkleinern lässt. Soll in dem Futter die Verdaulichkeit der Proteinstoffe ermittelt werden, so nehme man das Trocknen bei + 40 bis 50° C. vor. Bei Anwendung einer höheren Temperatur liegt die Gefahr vor, dass gewisse Eiweissstoffe coaguliren und schwerer verdaulich werden. Nachdem die Substanz aus dem Trockenschranke herausgenommen ist, lässt man sie 24 Stunden lang an der Luft liegen, bestimmt durch Wägen des lufttrocknen Futters den Wasserverlust, zerschneidet die Masse mit einer Scheere oder einer anderen Schneidvorrichtung und mischt nochmals gut durcheinander.

Von trocknen Futterstoffen (Stroh, Heu etc.) lässt man ca. $\frac{1}{2}$ Kilo der in der Häcksellade geschnittenen Substanz direct mit der Scheere zerkleinern und mischen und bewahrt das Futter in lufttrockenem Zustande auf.

Um diese zerschnittenen Futtermittel in eine zu den Bestimmungen geeignete Form zu bringen, wird ein Theil derselben in einer Mühle gemahlen, das Mehl durch ein Sieb mit 1 mm weiten Oeffnungen gebracht, dann in dünnen Schichten auf Papier ausgebreitet, 24 Stunden lang in einem trockenen, staubfreien Zimmer liegen gelassen, gut durcheinander gemischt und wird dieses zu den Analysen dienende lufttrockne Pulver in gut schliessenden Gläsern aufbewahrt. Ist das Mahlen der Substanz schwierig auszuführen, so kann man nicht umhin die zerschnittene Durchschnittsprobe nochmals bei 40° C. zu trocknen, unter Beachtung der hierbei durch Verdunstung des Wassers entstehenden Gewichts differenzen.

2. Bestimmung der Feuchtigkeit. Der Gehalt an Feuchtigkeit wird in vorstehender Weise und ausserdem in der gepulverten Substanz bestimmt und auf den ursprünglichen Feuchtigkeitsgehalt des Futters umgerechnet.

3. Die Bestimmung von Fett, Rohprotein, Trennung der Proteinstoffe von anderen stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Futtermittel, der Mineralstoffe und der verdaulichen Nährstoffe wird in derselben Weise vorgenommen wie unter I angegeben.

III. Untersuchung von Wurzeln und Knollen.

1. Probenahme. a) Rüben. Es werden 10—12 Stück von mittlerer Grösse ausgesucht, von anhängender Erde sorgfältig gereinigt, durch einen Längsschnitt und drei Querschnitte in 8 annähernd gleiche Theile zerlegt, von diesen je ein mittleres Stück (also weder der Kopf noch das Wurzelende) in dünne Scheiben geschnitten, dieselben gewogen und bei 40—50°C. getrocknet.

b) Von Kartoffeln nimmt man ebenfalls 10—12 Stück, reinigt dieselben gut und zerschneidet sie in Scheiben, welche in gleicher Weise getrocknet werden.

Die getrocknete Substanz wird gewogen, schnell gemahlen und in mit Kautschukstopfen verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

2. Bestimmung der Feuchtigkeit. Zur Ermittlung der Feuchtigkeit dienen 5 g der gepulverten Substanz, welche man, um das Austrocknen zu beschleunigen, zweckmässig mit einer geringen abgewogenen Menge ausgeglühten, trocknen Sandes mischt. Wie bei Grünfutter werden die ausgeführten Analysen schliesslich auf den ursprünglichen Feuchtigkeitsgehalt der saftreichen Rüben und Knollen umgerechnet.

3. Die Bestimmung von Fett, Rohprotein, Trennung der Proteinstoffe von anderen stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Futtermittel, der Mineralstoffe und der verdaulichen Nährstoffe wird in derselben Weise vorgenommen wie unter I angegeben.

4. Bestimmung der Salpetersäure. Die Rüben, Taback etc. enthalten oft erhebliche Mengen von Salpetersäure, welche man dadurch bestimmen kann, dass man die Salpetersäure in Ammoniak überführt und dann titirt. 10 g Substanz werden mit Wasser längere Zeit im Wasserbade digerirt, nach Angabe von Abschnitt I 4 (Seite 570) Kupferoxydhydrat hinzugesetzt, die Flüssigkeit filtrirt und das Unlösliche gut ausgewaschen. Das Filtrat wird in einer Porzellanschale mit einem Stückchen Kalihydrat versetzt und durch Eindampfen concentrirt, wobei aus etwa vorhandenen Amiden Ammoniak sich abspaltet und mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Dann lässt man erkalten, spült die Flüssigkeit in einen Erlenmeyer-Kolben über, bringt einige Stücke Aluminiumblech hinzu, verbindet die Kochflasche sofort mit einem Destillationsapparat, welcher andererseits mit einer 25 ccm titrirter Schwefelsäure enthaltenden Vorlage in der Weise in Verbindung steht, dass der Vorstoss des Destillationsrohres

in die Flüssigkeit eintaucht. Nach zwölf- bis fünfzehnstündigem Stehen wird der Kochkolben gelinde erwärmt, bis das Aluminium gelöst ist, das entstandene Ammoniak abdestillirt, in der vorgelegten Schwefelsäure aufgefangen, titirt und auf Salpetersäure berechnet. Nicht jedes Aluminium ist zur Reduction geeignet, und verweise ich in dieser Beziehung auf meine Mittheilung in Z. angew. Ch. 1890, 695 („Zur Bestimmung des Nitrastickstoff mittelst Aluminium“).

5. Bestimmung des specifischen Gewichts der Kartoffeln. 20 gut gereinigte, gewaschene und dann mit einem Tuche sorgfältig abgetrocknete Kartoffeln werden in ein ca. 5 l fassendes Glasgefäß gebracht und mit 2 l einer kalt gesättigten Kochsalzlösung übergossen. Man fügt nun soviel Wasser hinzu, bis die Hälfte der Kartoffeln an die Oberfläche gestiegen, die andere Hälfte zu Boden gesunken ist und bestimmt mit einem Aräometer oder einer Westphal'schen Wage das specifische Gewicht der Salzlösung, welche dem specifischen Gewichte der Kartoffeln entspricht. Eine andere einfache Methode, welche auf Messung des durch eine abgewogene Menge Kartoffeln verdrängten Wassers beruht, ist von Stohmann angegeben. Erforderlich sind dazu ein Glaszylinder von ungefähr $2\frac{1}{2}$ l Inhalt und zwei Metallplatten, welche man quer über den Glaszylinder legen kann. An der einen Metallplatte ist in der Mitte ein kurzes, an der anderen ein längeres Metallstäbchen angelöthet, dessen Spitze nadelförmig abgeschliffen ist. In den Glaszylinder bringt man zunächst soviel Wasser hinein, dass die nach unten zeigende Spitze des längeren Metallstäbchens eben von Wasser benetzt wird, welchen Punkt man mit grosser Schärfe beobachten kann. Dann werden 6 bis 8 abgewogene Kartoffeln in die Flüssigkeit gebracht, das längere Metallstäbchen durch das kürzere ersetzt und aus einer Bürette soviel Wasser zufließen gelassen, bis die Flüssigkeit die Nadelspitze berührt. Hat man vorher festgestellt, wieviel Cubikcentimeter Wasser erforderlich sind, um das Glasgefäß von dem durch die lange Nadelspitze angezeigten Niveau bis zur kürzeren Spitze zu füllen, so kann man aus dem absoluten Gewicht der Kartoffeln und dem Volumen des durch die Kartoffeln verdrängten Wassers das specifische Gewicht der Kartoffeln berechnen.

In Spiritusfabriken und grösseren Gutswirthschaften wird das specifische Gewicht in der Regel vermittelst einer hydrostatischen Wage ermittelt.

6. Die Berechnung der Trockensubstanz und des Stärkemehlgehaltes der Kartoffeln aus dem specifischen Gewicht ist bei Landwirthen und in Spiritusfabriken vielfach üblich und verweise ich auf die Tabellen zur Berechnung S. 376, bemerke jedoch, dass diese Methode unzuverlässig ist, indem der auf diese Weise gefundene Gehalt an Trockensubstanz um ± 1 Proc. und der Gehalt an Stärkemehl um ± 2 Proc. schwanken und von der gewichtsanalytischen Bestimmung abweichen kann.

Es wird daher ein Chemiker sich stets zuverlässigerer Methoden bedienen müssen, um in Kartoffeln die Menge der Trockensubstanz und des Stärkemehls zu bestimmen; dagegen kann die Tabelle für den Landwirth und Spiritusfabrikanten immerhin von Nutzen sein, um annähernd zu erfahren, ob eine Kartoffelsorte viel oder wenig Stärkemehl enthält.

Für stärkemehlarme Kartoffeln, deren specifisches Gewicht geringer als 1,080 ist, ist die Methode ganz unbrauchbar und sind daher für derartige Kartoffeln keine Zahlen für Trockensubstanz und Stärkemehl angegeben.

7. Gewichtsanalytische Bestimmung des Stärkemehls in Kartoffeln (vgl. auch S. 391 und 398). Die Methode beruht darauf, dass man mit Wasser verkleistertes Stärkemehl durch Malzdiastase in lösliche Verbindungen überführt, die dem Stärkemehl beigemengte Cellulose etc. durch Abfiltriren entfernt, die gelösten Kohlehydrate durch Salzsäure invertirt, den entstandenen Zucker mit Fehling'scher Lösung behandelt, das erhaltene Kupferoxydul abscheidet, in metallisches Kupfer überführt, letzteres wägt und aus dem Gewichte des Kupfers die Menge vorhandener Stärke berechnet. Wer häufiger Stärkemehlbestimmungen auszuführen hat, bereite sich eine concentrirte Diastaselösung nach folgender Vorschrift: 1000 g Grünmalz werden zerstoßen oder besser in einer Fleischhackmaschine zu Brei zerrieben, mit $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser und $1\frac{1}{2}$ Liter concentrirtem Glycerin übergossen, gemengt und einige Tage lang unter bisweiligem Umrühren stehen gelassen. Sodann wird die Flüssigkeit abgepresst und filtrirt.

Der Malzauszug muss an einem kühlen Orte aufbewahrt werden. — Sind im Laboratorium nur selten Stärkemehlbestimmungen auszuführen, so bedient man sich besser eines aus Trockenmalz jedesmal frisch zu bereitenden Auszuges, indem man 100 g Malz mit 1 Liter kaltem Wasser extrahirt. Das Verfahren bei der Stärkemehlbestimmung ist folgendes:

3 g der feinst zerriebenen Substanz werden in eine Papierhülse gebracht und im Aetherextractionsapparat entfettet. (Siehe Bestimmung des Fettes.) Nach geschehener Extraction lasse man die Papierhülse trocken werden und schütte den Inhalt und soviel von dem umhüllenden Papier, wie mit der Substanz in unmittelbare Berührung gekommen sein kann, in ein Becherglas. Das entfettete Mehl und das Papier wird mit 100 ccm Wasser übergossen und 30 Minuten lang im Wasserbade auf mindestens 90° C. erwärmt. Nun lasse man auf $60-65^{\circ}$ C. erkalten, füge 10 ccm der vorhin erwähnten Malzlösung hinzu, erwärme $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 60 bis 65° C. und erhitze wieder auf mindestens 90° (ungefähr eine Viertelstunde). Nachdem die Flüssigkeit auf $60-65^{\circ}$ erkaltet ist, fügt man abermals 10 ccm Malzlösung hinzu, erwärmt $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf $60-65^{\circ}$ C., kühlt nun ab, filtrirt und wäscht den Rückstand mit Wasser aus, bis das Gesamtvolumen der Flüssigkeit $\frac{1}{4}$ Liter beträgt.

Hiervon werden 200 ccm (entsprechend 2,4 g der ursprünglichen Substanz) in einen Halbliterkolben gebracht, 15 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 hinzugefügt und die Flüssigkeit 2 Stunden lang gekocht. Die Kochflasche verschliesst man mit einem durchbohrten Stopfen, in welchem ein 1 Meter langes Glasrohr eingefügt ist. Auf diese Weise wird die verdunstende Flüssigkeit grösstentheils wieder condensirt und ist die Anwendung eines besonderen Rückflusskühlers nicht durchaus erforderlich. Nun neutralisirt man mit Kalilauge, füllt nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit Wasser bis zur Marke auf und gebraucht 50 ccm zur Zuckerbestimmung. Ist die Flüssigkeit erheblich gefärbt, so empfehlen wir, vor dem Auffüllen 7—8 ccm Bleiessig zuzusetzen, mit Wasser aufzufüllen, zu filtriren und 200 ccm des Filtrates mit 40 ccm 1 procentiger Schwefelsäure zu mischen, um das Blei zu fällen. Das schwefelsaure Blei lässt man absetzen und nimmt aus der überstehenden klaren Flüssigkeit 60 ccm mit einer Pipette heraus. Die 50 (bezw. 60) ccm entsprechen 0,24 g ursprünglicher Substanz.

Zur Ausführung der Zuckerbestimmung werden die beiden getrennt aufbewahrten Flüssigkeiten, aus welchen sich die Fehling'sche Lösung zusammensetzt, im Verhältniss von 1 Vol. : 1 Vol. gemischt, hiervon 100 ccm in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt, 50 bis 100 ccm der Zuckerlösung hinzugefügt, die Flüssigkeit einmal aufgeköcht und dann sofort durch ein gewogenes Rohr mit Asbestfilter filtrirt, das ausgeschiedene Kupferoxydul mit Wasser ausgewaschen, das Wasser durch Alkohol und Aether verdrängt. Beim Filtriren benutze man eine Saugpumpe. Die Filtrirröhrchen bereite man wie S. 392 angegeben, wo auch die weitere Behandlung des abfiltrirten Kupferoxyduls beschrieben ist.

Da die verwendete Malzlösung ebenfalls lösliche Kohlehydrate enthält, ist der Gehalt der Malzlösung an Kohlehydraten festzustellen und die entsprechende Menge bei Berechnung des Analysenresultates in Abzug zu bringen.

Das früher vielfach übliche Titiren der Zuckerlösung mit Fehling'scher Lösung giebt durchaus unzuverlässige Zahlen und sind auch die durch die gewichtsanalytische Bestimmung des Kupfers als Kupferoxyd (indem man das Kupferoxydul auf ein Filter bringt, die Flüssigkeit abfiltrirt, auswäscht, trocknet, glüht und wiederholt mit Salpetersäure befeuchtet und mehrmals glüht) erhaltenen Zahlen weniger genau als die nach der beschriebenen Methode ausgeführte Bestimmung.

Zur Umrechnung des gefundenen Kupfers auf Zucker, beziehungsweise Stärkemehl bedient man sich der Allihn'schen Tabelle. Wir theilen umstehend diese für Dextrose berechnete Tabelle mit und bemerken, dass der Stärkemehlgehalt durch Multiplication der betreffenden, für Dextrose angegebenen Ziffer mit 0,9 gefunden wird.

8. Die Bestimmung des Zuckers in Rüben ist in einem besonderen Abschnitt dieses Buches ausführlich beschrieben. (Siehe S. 226.)

9. Topinambur wird in ähnlicher Weise wie Kartoffeln untersucht. Ausserdem ist specielle Rücksicht auf die in Wasser lösliche Zuckerart der Topinambur-Knollen zu nehmen.

IV. Untersuchung von Sauerfutter, Schlempe, Träber etc.

Ueber die zur Untersuchung abzuwägende Menge lässt sich eine allgemeine Angabe nicht machen, da dieselbe sich nach dem grösseren oder geringeren Wassergehalt des Futters richten muss. Ein Theil der Untersuchungsprobe wird zunächst mit Wasser extrahirt, in der Flüssigkeit der Gehalt an Säure durch Titiren bestimmt und auf Milchsäure berechnet. Sodann wird die wässrige Futtermasse bei 40—50° C. getrocknet, gemahlen und in gewöhnlicher Weise untersucht. Bei dünnen Schlempen ermittelt man das Litergewicht und giebt die durch die Analysen gefundenen Zahlen pro Liter und pro Kilo an.

Ermittlung des Dextrosezuckers aus den gewichtsanalytisch bestimmten Kupfermengen. Nach Allihn.

Kupfer	Dextrose												
mg	mg												
10	6.1	30	16.0	50	25.9	70	35.8	90	45.9	110	56.0	130	66.2
11	6.6	31	16.5	51	26.4	71	36.3	91	46.4	111	56.5	131	66.7
12	7.1	32	17.0	52	26.9	72	36.8	92	46.9	112	57.0	132	67.2
13	7.6	33	17.5	53	27.4	73	37.3	93	47.4	113	57.5	133	67.7
14	8.1	34	18.0	54	27.9	74	37.8	94	47.9	114	58.0	134	68.2
15	8.6	35	18.5	55	28.4	75	38.3	95	48.4	115	58.6	135	68.8
16	9.0	36	18.9	56	28.8	76	38.8	96	48.9	116	59.1	136	69.3
17	9.5	37	19.4	57	29.3	77	39.3	97	49.4	117	59.6	137	69.8
18	10.0	38	19.9	58	29.8	78	39.8	98	49.9	118	60.1	138	70.3
19	10.5	39	20.4	59	30.3	79	40.3	99	50.4	119	60.6	139	70.8
20	11.0	40	20.9	60	30.8	80	40.8	100	50.9	120	61.1	140	71.3
21	11.5	41	21.4	61	31.3	81	41.3	101	51.4	121	61.6	141	71.8
22	12.0	42	21.9	62	31.8	82	41.8	102	51.9	122	62.1	142	72.3
23	12.5	43	22.4	63	32.3	83	42.3	103	52.4	123	62.6	143	72.9
24	13.0	44	22.9	64	32.8	84	42.8	104	52.9	124	63.1	144	73.4
25	13.5	45	23.4	65	33.3	85	43.4	105	53.5	125	63.7	145	73.9
26	14.0	46	23.9	66	33.8	86	43.9	106	54.0	126	64.2	146	74.4
27	14.5	47	24.4	67	34.3	87	44.4	107	54.5	127	64.7	147	74.9
28	15.0	48	24.9	68	34.8	88	44.9	108	55.0	128	65.2	148	75.5
29	15.5	49	25.4	69	35.3	89	45.4	109	55.5	129	65.7	149	76.0

Kupfer	Dextrose												
mg	mg												
150	76.5	200	102.6	250	129.2	300	156.5	350	184.3	400	212.9	450	242.2
151	77.0	201	103.1	251	129.7	301	157.1	351	184.9	401	213.5	451	242.8
152	77.5	202	103.7	252	130.3	302	157.6	352	185.4	402	214.1	452	243.4
153	78.1	203	104.2	253	130.8	303	158.2	353	186.0	403	214.6	453	244.0
154	78.6	204	104.7	254	131.4	304	158.7	354	186.6	404	215.2	454	244.6
155	79.1	205	105.3	255	131.9	305	159.3	355	187.2	405	215.8	455	245.2
156	79.6	206	105.8	256	132.4	306	159.8	356	187.7	406	216.4	456	245.7
157	80.1	207	106.3	257	133.0	307	160.4	357	188.3	407	217.0	457	246.3
158	80.7	208	106.8	258	133.5	308	160.9	358	188.9	408	217.5	458	246.9
159	81.2	209	107.4	259	134.1	309	161.5	359	189.4	409	218.1	459	247.5
160	81.7	210	107.9	260	134.6	310	162.0	360	190.0	410	218.7	460	248.1
161	82.2	211	108.4	261	135.1	311	162.6	361	190.6	411	219.3	461	248.7
162	82.7	212	109.0	262	135.7	312	163.1	362	191.1	412	219.9	462	249.3
163	83.3	213	109.5	263	136.2	313	163.7	363	191.7	413	220.4	463	249.9
164	83.8	214	110.0	264	136.8	314	164.2	364	192.3	414	221.0		
165	84.3	215	110.6	265	137.3	315	164.8	365	192.9	415	221.6		
166	84.8	216	111.1	266	137.8	316	165.3	366	193.4	416	222.2		
167	85.3	217	111.6	267	138.4	317	165.9	367	194.0	417	222.8		
168	85.9	218	112.1	268	138.9	318	166.4	368	194.6	418	223.3		
169	86.4	219	112.7	269	139.5	319	167.0	369	195.1	419	223.9		
170	86.9	220	113.2	270	140.0	320	167.5	370	195.7	420	224.5		
171	87.4	221	113.7	271	140.6	321	168.1	371	196.3	421	225.1		
172	87.9	222	114.3	272	141.1	322	168.6	372	196.8	422	225.7		
173	88.5	223	114.8	273	141.7	323	169.2	373	197.4	423	226.3		
174	89.0	224	115.3	274	142.2	324	169.7	374	198.0	424	226.9		
175	89.5	225	115.9	275	142.8	325	170.3	375	198.6	425	227.5		
176	90.0	226	116.4	276	143.3	326	170.9	376	199.1	426	228.0		
177	90.5	227	116.9	277	143.9	327	171.4	377	199.7	427	228.6		
178	91.1	228	117.4	278	144.4	328	172.0	378	200.3	428	229.2		
179	91.6	229	118.0	279	145.0	329	172.5	379	200.8	429	229.8		
180	92.1	230	118.5	280	145.5	330	173.1	380	201.4	430	230.4		
181	92.6	231	119.0	281	146.1	331	173.7	381	202.0	431	231.0		
182	93.1	232	119.6	282	146.6	332	174.2	382	202.5	432	231.6		
183	93.7	233	120.1	283	147.2	333	174.8	383	203.1	433	232.2		
184	94.2	234	120.7	284	147.7	334	175.3	384	203.7	434	232.8		
185	94.7	235	121.2	285	148.3	335	175.9	385	204.3	435	233.4		
186	95.2	236	121.7	286	148.8	336	176.5	386	204.8	436	233.9		
187	95.7	237	122.3	287	149.4	337	177.0	387	205.4	437	234.5		
188	96.3	238	122.8	288	149.9	338	177.6	388	206.0	438	235.1		
189	96.8	239	123.4	289	150.5	339	178.1	389	206.5	439	235.7		
190	97.3	240	123.9	290	151.0	340	178.7	390	207.1	440	236.3		
191	97.8	241	124.4	291	151.6	341	179.3	391	207.7	441	236.9		
192	98.4	242	125.0	292	152.1	342	179.8	392	208.3	442	237.5		
193	98.9	243	125.5	293	152.7	343	180.4	393	208.8	443	238.1		
194	99.4	244	126.0	294	153.2	344	180.9	394	209.4	444	238.7		
195	100.0	245	126.6	295	153.8	345	181.5	395	210.0	445	239.3		
196	100.5	246	127.1	296	154.3	346	182.1	396	210.6	446	239.8		
197	101.0	247	127.6	297	154.9	347	182.6	397	211.2	447	240.4		
198	101.5	248	128.1	298	155.4	348	183.2	398	211.7	448	241.0		
199	102.0	249	128.7	299	156.0	349	183.7	399	212.3	449	241.6		

Mittlerer Nährstoffgehalt der gebräuchlichsten Handelsfuttermittel.
Nach Prof. Dr. Wolff.

(Siehe landwirthsch. Kalender von Mentzel & Lengerke.)

Art der Futtermittel	Wasser	Asche	Rohprotein	Rohfaser	Stickstofffreie Extractstoffe	Rohfett	Verdauliche Stoffe			
							Eiweiss	Kohle- hydrat	Rohfaser	Fett
							Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Diffusionsrückst., frisch . . .	89.8	0.6	0.9	2.4	6.1	0.2	0.6	5.1	2.0	0.2
„ gesäuert . . .	88.5	0.9	0.9	2.3	7.2	0.2	0.5	6.0	1.9	0.2
Rübenmelasse	18.0	10.3	11.8	—	59.9	—	11.8	59.9	—	—
Melasseschlämpe	90.0	3.1	2.8	—	4.1	—	2.8	4.1	—	—
Kartoffelschlämpe	94.4	0.7	1.4	0.6	2.7	0.2	1.4	2.6	0.6	0.2
Roggenschlämpe	91.0	0.5	2.3	0.9	4.8	0.5	1.8	4.6	0.5	0.4
Maisschlämpe	90.6	0.4	2.0	0.8	5.2	1.0	1.6	4.7	0.4	0.9
Bierträber	76.1	1.1	5.3	3.9	12.9	1.5	3.9	8.3	1.6	1.3
„ getrocknet	9.3	4.2	20.2	15.0	43.6	7.7	14.9	27.9	6.0	6.4
Malzkeime	11.8	7.6	23.3	12.4	42.8	2.1	19.1	37.7	11.8	1.0
Maiskeime	11.9	5.5	12.4	6.8	46.0	17.4	10.5	40.5	6.5	14.8
Grünmalz mit Keimen	47.5	1.7	6.5	4.3	38.5	1.5	5.2	34.7	2.2	1.2
Darmmalz, ohne Keime	7.5	2.3	9.4	8.7	69.8	2.3	7.5	62.8	4.4	1.8
Weizenkleie, feine	12.1	4.1	14.1	7.3	58.2	4.2	11.0	44.8	2.4	2.9
Weizenkleie, grobe	13.6	5.6	13.6	18.9	54.9	3.4	10.6	42.3	2.1	2.4
Roggenskeie	12.4	4.8	14.7	6.2	58.7	3.2	11.5	45.2	2.1	2.2
Buchweizenklee	20.9	2.6	11.6	28.3	33.8	2.8	7.7	23.7	8.5	2.0
Erbsenkleie (Schalen)	12.3	3.0	8.0	43.7	30.5	2.5	5.6	24.4	21.9	2.0
Erbsenmehl	11.4	3.5	23.7	4.5	54.5	3.5	20.9	52.5	2.9	2.8
Erbsenkleienmehl	12.3	4.2	13.1	31.1	37.8	1.5	9.2	30.2	15.6	1.2
Gerstekleie	12.0	4.1	14.8	19.4	45.6	4.1	11.5	34.2	9.0	3.6
Graupenabfall	12.1	6.9	11.1	15.7	50.7	3.5	8.8	42.5	7.8	2.3
Reisfuttermehl	11.5	5.3	9.9	2.7	63.3	7.9	7.6	63.2	1.8	6.4
Rapskuchen	12.4	7.3	28.3	16.8	24.3	10.9	22.6	18.2	1.7	8.7
Leinkuchen	11.8	7.3	28.7	9.4	32.1	10.7	24.7	25.7	4.1	9.6
Leindotterkuchen	11.8	6.9	33.1	11.6	27.4	9.2	26.5	21.9	4.7	8.3
Mohnkuchen	10.7	11.2	35.4	11.3	21.6	9.8	30.4	17.3	4.5	8.8
Hanf Kuchen	11.9	7.8	29.8	24.7	17.3	8.5	20.9	10.4	6.2	7.2
Buchelkuchen	16.1	5.2	18.2	23.9	28.3	8.3	13.5	17.0	5.2	6.6
„ geschält	12.5	7.7	37.1	5.5	29.8	7.5	31.2	23.5	2.0	6.8
Erdnusskuchen	10.0	4.6	47.5	5.2	24.9	7.8	43.2	24.4	0.8	6.7
Sonnenblumenkuchen	10.8	6.7	32.8	13.5	27.1	9.1	27.9	21.0	4.1	8.1
Palmkuchen	10.2	4.0	16.1	18.3	41.9	9.5	15.3	39.4	15.0	9.0
Entöltetes Palmmehl	10.5	4.0	17.5	20.2	44.0	3.8	16.6	41.4	16.6	3.6
Cocosnusskuchen	10.3	5.9	19.7	14.4	38.7	11.0	15.0	31.4	8.9	11.0
Sesamkuchen	11.1	10.9	37.2	7.5	20.5	12.8	33.5	13.2	2.3	11.5
Baumwollensamenkuchen, ger. geschält	9.8	6.8	28.3	18.4	29.0	7.7	21.2	15.7	2.2	6.7
„ geschält	8.9	7.2	43.6	5.7	19.7	14.9	36.9	18.7	—	13.1
Fleischfuttermehl	10.8	4.6	71.0	—	0.5	13.1	67.5	0.5	—	12.8

Die Nahrungsmittel.

Von

Dr. O. Mertens.

Milch.

Die Milch, ihren Bestandtheilen nach aus Wasser, Fett, Milchzucker, Casein, Albumin und Salzen bestehend, gehört zu den wichtigsten Nahrungsmitteln der Menschen, in Folge dessen aber auch zu den am häufigsten verfälschten.

Die am leichtesten auszuführende und deshalb auch am häufigsten vorkommende Verfälschung der Milch besteht in dem Verdünnen derselben mit Wasser. Hierzu wird nicht nur normale (ganze Milch), sondern auch theilweis oder ganz entrahmte (blaue) Milch benutzt. Sehr häufig wird ganze Morgenmilch mit halb entrahmter Abendmilch versetzt und als ganze Milch verkauft, ein Verfahren, das immerhin auch zu den Verfälschungen gerechnet werden muss. Alle sonstigen Substanzen, die noch zur Verfälschung der Milch angewandt werden sollen, wie Stärke, Zucker, Gyps, Kreide, Kalbsgehirn gehören wohl ganz oder wenigstens zum grössten Theil in das Reich der Fabel, dagegen sind Kalk und Ultramarin in letzter Zeit in der Milch nachgewiesen worden. Sollte wirklich das eine oder andere dieser Verfälschungsmittel angewandt werden, so würde es sich theils durch den vermehrten Rückstand resp. Aschengehalt zu erkennen geben, theils sich in der Ruhe am Boden der Gefässe abscheiden. Dagegen werden öfters Conservierungsmittel, wie Soda, Natron bicarbonicum, Benzoësäure und Borax benutzt, deren Nachweis am Schluss besprochen werden wird.

Die mittlere Zusammensetzung der Milch ist:

	nach J. König	nach Dietzsch
Wasser	87.41 Proc.	87.5
Casein und Albumin	3.41 -	4.0
Fett	3.66 -	3.0
Milchzucker	4.82 -	4.0
Salze	0.70 -	0.7
	<hr/> 100.00 Proc.	<hr/> 100.0

Das spec. Gewicht der normalen Kuhmilch schwankt von 1,029—1,034 und wird sich selten unter 1,027 resp. über 1,035 belaufen. Man ermittelt dasselbe entweder mit dem Pyknometer oder der Mohr-Westphal'schen Wage bei 15° C., am gewöhnlichsten aber mittelst des von Soxhlet construirten Normalaräometers, bei welchem die einzelnen Grade 8 mm von einander abstehen und in Folge dessen auch die Bestimmung der 4. Decimale gestatten. Ein sehr weit verbreitetes Instrument, das jedoch wegen des geringeren Abstandes seiner Grade nicht so genaue Resultate liefert, wie das oben erwähnte, ist das Quevenne-Müller'sche Lactodensimeter, dessen Einrichtung aus beistehender Zeichnung (Fig. 66) ersichtlich ist.

Fig. 66.

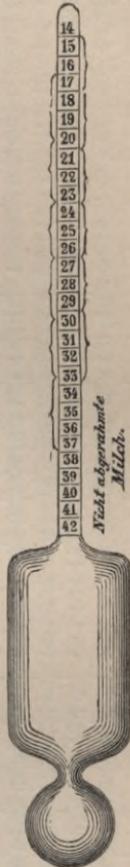
Die auf demselben rechts und links angegebenen Grade geben das specifische Gewicht für nicht abgerahmte (ganze) Milch und für abgerahmte (blaue) Milch und hieraus etwaige Verfälschungen mit Wasser an.

Die Zahlen bedeuten die 2 letzten Decimalen (von dreien), so dass also das spec. Gew. direct abgelesen werden kann. Da das Lactodensimeter für 15° C. justirt ist, so muss man entweder die Milch auf diese Temperatur bringen oder das bei anderer Temperatur ermittelte spec. Gewicht nach umstehenden von Müller berechneten Tabellen auf ersteres zurückführen.

Da in der Milch zuweilen Verdichtungserscheinungen auftreten, so empfiehlt es sich, einerseits die Bestimmung des spec. Gew. stets bei 15° C. auszuführen, andererseits dasselbe nach Ablauf von 12 Stunden nochmals zu controliren, vorausgesetzt, dass die Milch inzwischen nicht geronnen ist.

Das specifische Gewicht ganzer Milch soll 1,029—1,033, höchstens 1,034 (34 Grade des Lactodensimeters) betragen. Halb abgerahmte Milch soll ein spec. Gewicht von 1,0305 bis 1,035, centrifugirte Magermilch ein solches von 1,035—1,037 bei 15° C. haben.

Lässt man circa 100 ccm Milch in einem geeigneten Cylinder (z. B. in dem jetzt wegen seiner unzuverlässigen Angaben aus den Laboratorien ziemlich allgemein verbannten Cremometer) 24 Stunden zur Abscheidung des Rahmes stehen und zieht die unter der gebildeten Rahmschicht befindliche blaue Milch mittelst eines Hebers ab, so muss ganze unverfälschte blaue Milch bei der Temperatur von 15° C. 2½—3½ Grade mehr als die ursprüngliche (also etwa 32½—36½ Grade), halb abgerahmte unverfälschte blaue Milch 1½—2 Grade mehr als die ursprüngliche (also durchschnittlich etwa 33—35½ Grade) am Lactodensimeter zeigen. Eine geringere Zunahme der Grade (oder bei halbabge-



Correctionstabelle für nicht abgerahmte (ganze) Milch.

Grade des Lactodensimeters		Wärmegrade der Milch.																																											
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30															
14129	129	129	13	13	13-1	13-1	13-2	13-3	13-4	13-5	13-6	13-7	13-8	13-9	14-1	14-1	14-2	14-3	14-4	14-5	14-6	14-7	14-8	14-9	14-10	14-11	14-12	14-13	14-14	14-15	14-16	14-17	14-18	14-19	14-20	14-21	14-22	14-23	14-24	14-25	14-26	14-27	14-28	14-29	14-30
15139	139	139	14	14	14-1	14-1	14-2	14-3	14-4	14-5	14-6	14-7	14-8	14-9	15-1	15-1	15-2	15-3	15-4	15-5	15-6	15-7	15-8	15-9	15-10	15-11	15-12	15-13	15-14	15-15	15-16	15-17	15-18	15-19	15-20	15-21	15-22	15-23	15-24	15-25	15-26	15-27	15-28	15-29	15-30
16149	149	149	15	15	15-1	15-1	15-2	15-3	15-4	15-5	15-6	15-7	15-8	15-9	16-1	16-1	16-2	16-3	16-4	16-5	16-6	16-7	16-8	16-9	16-10	16-11	16-12	16-13	16-14	16-15	16-16	16-17	16-18	16-19	16-20	16-21	16-22	16-23	16-24	16-25	16-26	16-27	16-28	16-29	16-30
17159	159	159	16	16	16-1	16-1	16-2	16-3	16-4	16-5	16-6	16-7	16-8	16-9	17-1	17-1	17-2	17-3	17-4	17-5	17-6	17-7	17-8	17-9	17-10	17-11	17-12	17-13	17-14	17-15	17-16	17-17	17-18	17-19	17-20	17-21	17-22	17-23	17-24	17-25	17-26	17-27	17-28	17-29	17-30
18169	169	169	17	17	17-1	17-1	17-2	17-3	17-4	17-5	17-6	17-7	17-8	17-9	18-1	18-1	18-2	18-3	18-4	18-5	18-6	18-7	18-8	18-9	18-10	18-11	18-12	18-13	18-14	18-15	18-16	18-17	18-18	18-19	18-20	18-21	18-22	18-23	18-24	18-25	18-26	18-27	18-28	18-29	18-30
19178	178	178	17	17	17-1	17-1	17-2	17-3	17-4	17-5	17-6	17-7	17-8	17-9	18-1	18-1	18-2	18-3	18-4	18-5	18-6	18-7	18-8	18-9	18-10	18-11	18-12	18-13	18-14	18-15	18-16	18-17	18-18	18-19	18-20	18-21	18-22	18-23	18-24	18-25	18-26	18-27	18-28	18-29	18-30
20187	187	187	18	18	18-1	18-1	18-2	18-3	18-4	18-5	18-6	18-7	18-8	18-9	19-1	19-1	19-2	19-3	19-4	19-5	19-6	19-7	19-8	19-9	19-10	19-11	19-12	19-13	19-14	19-15	19-16	19-17	19-18	19-19	19-20	19-21	19-22	19-23	19-24	19-25	19-26	19-27	19-28	19-29	19-30
21196	196	196	19	19	19-1	19-1	19-2	19-3	19-4	19-5	19-6	19-7	19-8	19-9	20-1	20-1	20-2	20-3	20-4	20-5	20-6	20-7	20-8	20-9	20-10	20-11	20-12	20-13	20-14	20-15	20-16	20-17	20-18	20-19	20-20	20-21	20-22	20-23	20-24	20-25	20-26	20-27	20-28	20-29	20-30
22206	206	206	20	20	20-1	20-1	20-2	20-3	20-4	20-5	20-6	20-7	20-8	20-9	21-1	21-1	21-2	21-3	21-4	21-5	21-6	21-7	21-8	21-9	21-10	21-11	21-12	21-13	21-14	21-15	21-16	21-17	21-18	21-19	21-20	21-21	21-22	21-23	21-24	21-25	21-26	21-27	21-28	21-29	21-30
23215	215	215	21	21	21-1	21-1	21-2	21-3	21-4	21-5	21-6	21-7	21-8	21-9	22-1	22-1	22-2	22-3	22-4	22-5	22-6	22-7	22-8	22-9	22-10	22-11	22-12	22-13	22-14	22-15	22-16	22-17	22-18	22-19	22-20	22-21	22-22	22-23	22-24	22-25	22-26	22-27	22-28	22-29	22-30
24224	224	224	22	22	22-1	22-1	22-2	22-3	22-4	22-5	22-6	22-7	22-8	22-9	23-1	23-1	23-2	23-3	23-4	23-5	23-6	23-7	23-8	23-9	23-10	23-11	23-12	23-13	23-14	23-15	23-16	23-17	23-18	23-19	23-20	23-21	23-22	23-23	23-24	23-25	23-26	23-27	23-28	23-29	23-30
25233	233	233	23	23	23-1	23-1	23-2	23-3	23-4	23-5	23-6	23-7	23-8	23-9	24-1	24-1	24-2	24-3	24-4	24-5	24-6	24-7	24-8	24-9	24-10	24-11	24-12	24-13	24-14	24-15	24-16	24-17	24-18	24-19	24-20	24-21	24-22	24-23	24-24	24-25	24-26	24-27	24-28	24-29	24-30
26242	242	242	24	24	24-1	24-1	24-2	24-3	24-4	24-5	24-6	24-7	24-8	24-9	25-1	25-1	25-2	25-3	25-4	25-5	25-6	25-7	25-8	25-9	25-10	25-11	25-12	25-13	25-14	25-15	25-16	25-17	25-18	25-19	25-20	25-21	25-22	25-23	25-24	25-25	25-26	25-27	25-28	25-29	25-30
27252	252	252	25	25	25-1	25-1	25-2	25-3	25-4	25-5	25-6	25-7	25-8	25-9	26-1	26-1	26-2	26-3	26-4	26-5	26-6	26-7	26-8	26-9	26-10	26-11	26-12	26-13	26-14	26-15	26-16	26-17	26-18	26-19	26-20	26-21	26-22	26-23	26-24	26-25	26-26	26-27	26-28	26-29	26-30
28261	261	261	26	26	26-1	26-1	26-2	26-3	26-4	26-5	26-6	26-7	26-8	26-9	27-1	27-1	27-2	27-3	27-4	27-5	27-6	27-7	27-8	27-9	27-10	27-11	27-12	27-13	27-14	27-15	27-16	27-17	27-18	27-19	27-20	27-21	27-22	27-23	27-24	27-25	27-26	27-27	27-28	27-29	27-30
2927	27	27	27	27	27-1	27-1	27-2	27-3	27-4	27-5	27-6	27-7	27-8	27-9	28-1	28-1	28-2	28-3	28-4	28-5	28-6	28-7	28-8	28-9	28-10	28-11	28-12	28-13	28-14	28-15	28-16	28-17	28-18	28-19	28-20	28-21	28-22	28-23	28-24	28-25	28-26	28-27	28-28	28-29	28-30
30279	279	279	28	28	28-1	28-1	28-2	28-3	28-4	28-5	28-6	28-7	28-8	28-9	29-1	29-1	29-2	29-3	29-4	29-5	29-6	29-7	29-8	29-9	29-10	29-11	29-12	29-13	29-14	29-15	29-16	29-17	29-18	29-19	29-20	29-21	29-22	29-23	29-24	29-25	29-26	29-27	29-28	29-29	29-30
31288	288	288	29	29	29-1	29-1	29-2	29-3	29-4	29-5	29-6	29-7	29-8	29-9	30-1	30-1	30-2	30-3	30-4	30-5	30-6	30-7	30-8	30-9	30-10	30-11	30-12	30-13	30-14	30-15	30-16	30-17	30-18	30-19	30-20	30-21	30-22	30-23	30-24	30-25	30-26	30-27	30-28	30-29	30-30
32297	297	297	30	30	30-1	30-1	30-2	30-3	30-4	30-5	30-6	30-7	30-8	30-9	31-1	31-1	31-2	31-3	31-4	31-5	31-6	31-7	31-8	31-9	31-10	31-11	31-12	31-13	31-14	31-15	31-16	31-17	31-18	31-19	31-20	31-21	31-22	31-23	31-24	31-25	31-26	31-27	31-28	31-29	31-30
33306	306	306	30	30	30-1	30-1	30-2	30-3	30-4	30-5	30-6	30-7	30-8	30-9	31-1	31-1	31-2	31-3	31-4	31-5	31-6	31-7	31-8	31-9	31-10	31-11	31-12	31-13	31-14	31-15	31-16	31-17	31-18	31-19	31-20	31-21	31-22	31-23	31-24	31-25	31-26	31-27	31-28	31-29	31-30
34315	315	315	31	31	31-1	31-1	31-2	31-3	31-4	31-5	31-6	31-7	31-8	31-9	32-1	32-1	32-2	32-3	32-4	32-5	32-6	32-7	32-8	32-9	32-10	32-11	32-12	32-13	32-14	32-15	32-16	32-17	32-18	32-19	32-20	32-21	32-22	32-23	32-24	32-25	32-26	32-27	32-28	32-29	32-30
35324	324	324	32	32	32-1	32-1	32-2	32-3	32-4	32-5	32-6	32-7	32-8	32-9	33-1	33-1	33-2	33-3	33-4	33-5	33-6	33-7	33-8	33-9	33-10	33-11	33-12	33-13	33-14	33-15	33-16	33-17	33-18	33-19	33-20	33-21	33-22	33-23	33-24	33-25	33-26	33-27	33-28	33-29	33-30

rahmter Milch nahezu ein Gleichbleiben derselben) weist in beiden Fällen auf Wasserzusatz hin, welcher durch die Bestimmung der Trockensubstanz (siehe unten) sich in den meisten Fällen sicher feststellen lassen wird.

Als werthvolles Mittel zur Beurtheilung der Verfälschung einer Milch mit Wasser hat Radulescu (Chem. Z. Rep. 1890 19, 173) die Bestimmung des spec. Gewichts des Milchserums, sowie die Bestimmung der Trockensubstanz und des Fettes in demselben empfohlen.

Man verfährt hierbei folgendermaassen: 100 ccm Milch werden mit 2 ccm 20 procentiger Essigsäure, am besten in verschlossenen Flaschen, 5—10 Minuten im Wasserbade bei 75—85° C. erwärmt, während welcher Zeit sich das Casein bei ruhigem Stehen sehr gut compact abscheidet. Das Wasser im Bade darf nicht zum Sieden erwärmt werden, da sich dadurch das Casein in feinen Flocken ausscheidet, wodurch das Filtriren erschwert und das Serum milchig trübe wird. Die Bestimmung des spec. Gewichts im Serum wird mittelst des Pyknometers oder der Mohr-Westphal'schen Wage ausgeführt.

Die angestellten Versuchsreihen führten zu folgenden Resultaten: 1. Das spec. Gew. eines Serums oder einer Molke von normaler Milch sinkt nie unter 1,027. 2. Ein Wasserzusatz von je 10 Proc. zu normaler Milch erniedrigt das spec. Gewicht des Serums um 0,0005—0,001. 3. Neben der Bestimmung des spec. Gew. des Serums soll stets auch die Menge der Trockensubstanz resp. des Fettes in demselben festgestellt werden. 4. Das Serum oder die Molke von normaler Milch enthält 6,3 bis 7,5 Proc. Trockensubstanz und 0,22—0,28 Proc. Fett. 5. Mit dem Zusatze von je 10 Proc. Wasser zu normaler Milch tritt ein Herabsinken des Gehalts an Trockensubstanz im Serum um 0,3—0,5 Proc., an Fett um 0,02 Proc. ein.

Bei einer im Zustande des Gerinnens befindlichen Milch bewirkt man am besten vollständige Coagulation, indem man die Milch auf 60—65° C. erhitzt und dann unter beständigem Umrühren 20 procentige Essigsäure tropfenweise zugiebt, bis sich der Käse zu einem Kuchen zusammengeballt hat. Bei reiner Milch scheidet sich das Serum als klare hellgrüne Flüssigkeit ab, während dasselbe bei einer gewässerten Milch trübe ist und milchig filtrirt.

Ein weiteres Verfahren zur Prüfung einer Milch auf Wasserzusatz, welches sich auf den Nachweis eines Salpetersäuregehaltes des letzteren gründet, hat Soxhlet (Dingl. 262, 48) angegeben: 450 ccm Milch werden mit 6—7 ccm 20 proc. Chlorcalciumlösung aufgeköcht, das Filtrat (etwa 300 ccm) mit 2 ccm conc. Schwefelsäure versetzt und dann etwa 120—150 ccm abdestillirt. Das Destillat wird mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und in einer Platinschale bis auf ca. 5 ccm eingedampft. Der Rest wird mit etwas Schwefelsäure, in der 2 Proc. Diphenylamin ge-

löst ist, versetzt, bis die Lösung milchig getrübt ist. Schichtet man diese Lösung über conc. Schwefelsäure, so bildet sich bei Gegenwart einer Stickstoffsäure eine blaue Begrenzungs-schicht.

Ein einfacheres und ebenso empfindliches Verfahren beschreibt J. Szilasi (Repert. d. analyt. Chem. 6, 436): In eine kleine Porzellanschale, die etwa 1 ccm schwefelsaure Diphenylaminlösung enthält, werden mit einem Glasstabe einige Tropfen Milch gesetzt und ruhig stehen gelassen. War die Milch mit salpetersäurehaltigem Wasser verdünnt, so entsteht sogleich oder nach einiger Zeit je nach Beschaffenheit oder Menge des zugesetzten Wassers die bekannte blaue Färbung. Ein Nichteintreten dieser Erscheinung ist jedoch noch kein sicherer Beweis für Nichtzusatz von Wasser, da ein Zusatz von 25 Proc. eines guten Brunnenwassers durch diese Reaction nicht nachzuweisen ist.

Eine Verfälschung der Milch mit Wasser kann man auch mittelst des Mikroskops erkennen. Unverfälschte Milch zeigt sich dicht gefüllt mit unzähligen grösseren und kleineren runden Fettkügelchen, während mit Wasser versetzte oder halb abgerahmte Milch nur vereinzelte und meistens kleinere Fettkügelchen enthält.

Sollte eine der hier angeführten Proben die Verfälschung einer Milch nicht klar ergeben, sondern nur wahrscheinlich gemacht haben, so muss zur chemischen Untersuchung derselben geschritten werden. In den meisten Fällen begnügt man sich mit der Bestimmung der Trockensubstanz (resp. des Wassers) und des Fettes; unter Umständen kann jedoch auch eine vollständige Untersuchung der Milch nöthig werden, deren Methoden hier näher beschrieben werden sollen.

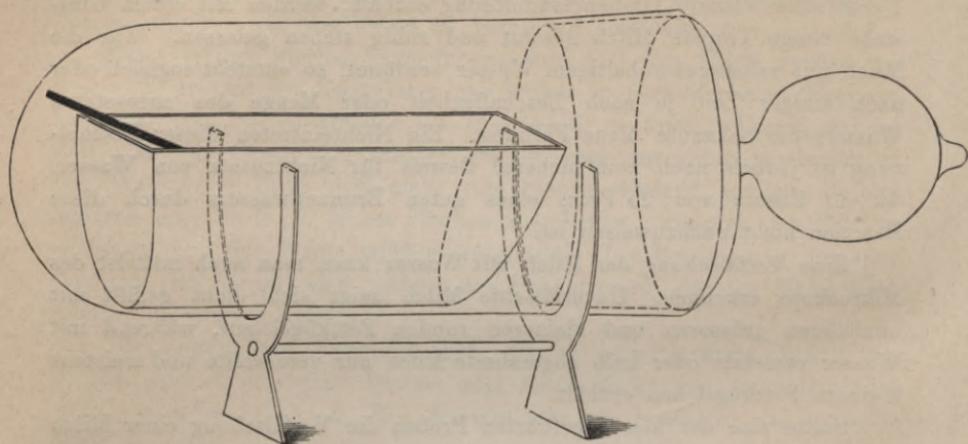
1. Bestimmung der Trockensubstanz (resp. des Wassers).

Von allen bis jetzt zur Bestimmung der Trockensubstanz bekannt gewordenen Methoden ist der von H. Vogel (Hilger's Vereinbarungen S. 14) entschieden der Vorzug zu geben, da eine Verdunstung der Milch resp. Wasseraufnahme beim Abwägen ausgeschlossen ist und der Abdampfrückstand im Falle einer gewichtsanalytischen Fettbestimmung direct in den Extractionsapparat gebracht werden kann. Der dazu verwandte Apparat ist aus Fig. 67 (S. 594) ohne jede Erklärung verständlich.

Das Nickelschiffchen wird mit 30—35 g ausgeglühtem Seesand und mit einem kleinen Glasstäbchen beschickt, mit dem luftdicht schliessenden Wägerohr gewogen, hierauf ca. 10 g Milch hinzugefügt und wieder gewogen. Das Schiffchen wird nun auf ein kochendes, mit passendem Ausschnitte versehenes Wasserbad gesetzt und der Inhalt desselben unter häufigem Umrühren eingedampft. Wichtig ist es, dass namentlich beim Schlusse

der noch feuchte Rückstand mit dem Glasstabe so lange umgerührt wird, bis Alles scharf sandig knirscht. Ist dies erreicht, so wird das Schiffchen im Luftbade bei 100° C. bis zur Gewichtconstanz getrocknet und im

Fig. 67.



Wägerohr gewogen. Gute ganze Milch enthält durchschnittlich 12,5 Proc. Trockensubstanz. Halb abgerahmte wird etwa 11 Proc. und centrifugirte Magermilch durchschnittlich 9 Proc. Trockensubstanz zeigen.

2. Bestimmung des Fettes.

Zur Bestimmung des Fettes in der Milch stehen zwei Wege offen, die beide zu gleich guten Resultaten führen: die Bestimmung des Fettes in der eingedampften und in der flüssigen Milch.

a) Bestimmung des Fettes in der eingedampften Milch. Zur Bestimmung des Fettes nach ersterer Methode verwendet man den vorhin nach Vogel erhaltenen Abdampfungsrückstand (soll Magermilch auf ihren Fettgehalt untersucht werden, so müssen 35—40 g reiner geglühter Gyps (nicht Sand) beim Abdampfen verwendet werden). Das Schiffchen nebst Inhalt wird in eine Hülse von Filtrirpapier geschlagen und dasselbe unten zu einem gut schliessenden Boden umgebogen, alsdann so in den Tollens'schen Extractionsapparat (Fig. 68) gestellt, dass das schiefe Ende des Schiffchens unten zu liegen kommt. Der Apparat wird nun mit Aether derart beschickt, dass 25—30 ccm Aether in das Kochfläschchen kommen und die Patrone ausserdem zu $\frac{2}{3}$ im Aether steht, mit einem Rückflusskühler verbunden und der Aether zum Sieden erhitzt. Bei fetter Milch genügt eine Extractionsdauer von 3 Stunden, bei Mager-

milch muss dieselbe auf mindestens 5 Stunden ausgedehnt werden. Schliesslich wird der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Fett im Trockenschrank bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Gute Milch enthält im Durchschnitt mindestens 3—3,5 Proc. Fett; ganze Milch soll mindestens 3 Proc. Fett, halb abgerahmte 1,8—2 Proc. und centrifugirte Magermilch 0,2—0,5 Proc. Fett enthalten. In einigen Gegenden Norddeutschlands und Hollands zeigt bei schlechter Weidenfütterung die Milch oft nur 2,5 Proc. Fett.

Da der Seesand-(Gyps-)methode von verschiedenen Seiten der Vorwurf gemacht worden ist, zu niedrige Resultate zu geben, resp. eine zu lange Extractionsdauer zu gebrauchen, so sind in neuerer Zeit andere Aufsaugungsmittel in Vorschlag gebracht worden, von denen besonders die von F. Gantter (*Z. anal. Ch.* 26, 677) und von Th. Dietrich (*Z. angew. Ch.* 1889, 413) angeführten zu erwähnen sind. Ersterer wendet sogenannten Sulfitstoff, der von ihm zur Entfernung von Harzen mit Aether ausgezogen ist, letzterer extrahirte Verbandwatte an.

Gantter verwendet ca. 6—10 g Milch auf ca. 2 g Sulfitstoff, die in einer mit Glasstab beschickten und mit gut schliessendem Deckel versehenen Schale eingedampft werden, wobei man darauf zu achten hat, dass nicht Theile des Holzstoffes an der Schalenwand hängen bleiben und anbacken. Der getrocknete Rückstand wird dann unter Nachspülen des Schälchens mit Aether im Soxhlet'schen Apparate wie gewöhnlich extrahirt. Dietrich vermeidet das Eindampfen in einer Schale, indem er die Milch durch entfettete Watte aufsaugen und mit dieser trocknen lässt. Filtrirpapier wird in etwa 27 cm lange und 8 cm breite Streifen geschnitten und über einen Holzcylinder von 28 mm Durchmesser fest gewickelt und dadurch in bekannter Weise eine 5—6 cm hohe, unten geschlossene Papierhülse hergestellt. Darnach fertigt man in gleicher Weise eine Wattenhülse an, indem man entsprechend lange und breite Streifen Verbandwatte (von M. Küstermann's Nachf. Freiburg a. d. U.) um einen Cylinder von 20 mm Durchmesser sehr fest aufwickelt, unten zu einem Zipfel zusammendreht und nun diese Wattenhülse in die zuerst angefertigte Papierhülse mittelst des Holzcyllinders als Handhabe einfügt und durch Aufstossen desselben die am Boden befindliche Watte zusammenpresst, wodurch ein dichter Boden von Watte gebildet wird. Die Dicke der Watteschicht soll 4—5 mm betragen. Den Hohlraum in der Hülse füllt man zur Hälfte lose mit Watte.

Von der Milch (sollte dieselbe sauer geworden sein, so wird sie mit einigen Tropfen starkem Ammoniak versetzt und so lange geschüttelt, bis sich wieder eine vollkommene homogene Flüssigkeit gebildet) werden 15

Fig. 68.



bis 20 g in einem mit Gummistopfen verschlossenen Wägeröhrchen abgewogen und die Milch in die Wattehülse eingegossen, worauf das Wägeröhrchen zurückgewogen wird. Die Hülse wird in ein kleines Glasschälchen mit flachem Boden gestellt und im Trockenschrank bei 60—80° getrocknet.

Die Watte saugt die Milch leicht auf und giebt derselben eine grosse Verdunstungsfläche und ist der Trockenrückstand der fettauflösenden Wirkung des Aethers leicht zugänglich.

Papier und Watte müssen vor dem Gebrauch entfettet werden.

Selbstredend kann man bei dieser, wie auch bei der von Gantter angegebenen Methode zugleich den Trockenrückstand mit bestimmen, wenn man die leere Hülse resp. Schale und Holzstoff vorher genau wägt und

den Gewichtsverlust nach dem Trocknen bestimmt. Dietrich hat den Soxhlet'schen Apparat dahin geändert, dass alle Theile mit einander durch Einschliff verbunden sind und daher die Verwendung von Korken gänzlich ausgeschlossen ist (von Ephraim Greiner in Stützerbach zu beziehen).

b) Bestimmung des Fettes in der flüssigen Milch. Da es nicht der Zweck dieses Buches ist, alle hierfür angegebenen Methoden anzuführen, so soll hier nur diejenige besprochen werden, die bei hinreichender Uebung entschieden die genauesten Resultate liefert, die von Soxhlet erfundene, sogenannte aräometrische (Z. anal. Ch. 20, 452 u. 21, 422).

Dieselbe gründet sich darauf, dass eine alkalisch gemachte Milch mit Aether ausgeschüttelt und aus dem spec. Gew. der ätherischen Fettlösung die Menge des in der Milch

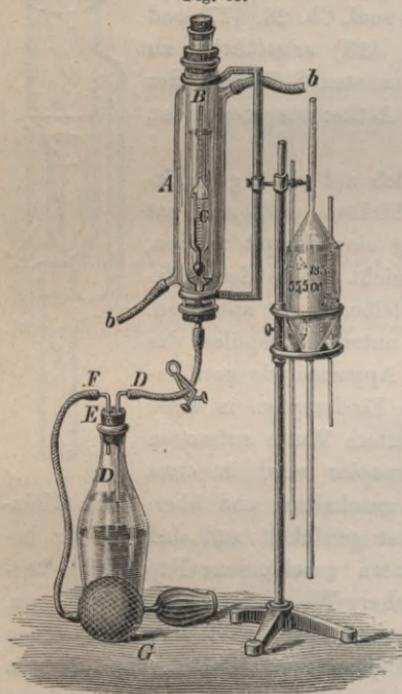
enthaltenen Fettes nach beigegebenen Tabellen berechnet wird.

Zur Ausführung des Versuches sind ausser dem beistehend abgebildeten Apparate (Fig. 69) folgende Reagentien nothwendig:

Kalilauge von 1,26—1,27 spec. Gewicht, durch Auflösen von 400 g Aetzkali in 1 Liter Wasser erhalten.

Wasserhaltiger Aether. Käuflicher Aether wird mit 0,1—0,2 Raumtheilen Wasser kräftig geschüttelt und mittelst eines Scheidetrichters von demselben getrennt. Gewöhnlicher Aether.

Fig. 69.



Ein Gefäss von mindestens 4 Liter Inhalt, mit Wasser von 17 bis 18° C. gefüllt.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht nun wie folgt:

Von der gründlich gemischten, auf eine Temperatur von 17,5° C. gebrachten Milch werden 200 ccm abgemessen und in das 300 ccm fassende Schüttelfläschchen *D* gebracht. Hierzu fügt man 10 ccm Kalilauge und nach kräftigem Umschütteln vermittelt einer ebenfalls von Soxhlet construirten Pipette 60 ccm wassergesättigten Aether von 17,5° C. (16,5 bis 18° C.), verschliesst die Flasche mit einem Gummistopfen, schüttelt $\frac{1}{2}$ Minute tüchtig durch und setzt sie in das Gefäss mit Wasser von 17—18° C. Darauf wird die Flasche eine Viertelstunde lang von $\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{2}$ Minute ganz leicht durchgeschüttelt, indem man jedesmal 3 bis 4 Stösse in senkrechter Richtung macht. Nach weiterem, ungefähr $\frac{1}{4}$ -stündigem ruhigen Stehen hat sich im oberen verjüngten Theile der Flasche die Aetherfettschicht angesammelt, welche vollkommen klar sein muss. Um die Abscheidung derselben zu beschleunigen, bedient man sich einer Soxhlet'schen Handcentrifuge, durch die man sehr hohe und scharf abgegrenzte Aetherfettlösungen erhält.

Man füllt nun das Kühlrohr *A*, dessen Träger um die wagerechte Axe drehbar ist, so dass dasselbe horizontal gelegt werden kann, mit Wasser von 16,5—18,5° C., entfernt den Stöpsel der Schüttelflasche *D*, steckt an dessen Stelle den Stopfen *E* in die Mündung desselben und schiebt das langschenkelige Knierohr soweit herunter, dass das Ende desselben bis nahe an die untere Grenze der Aetherfettschicht eintaucht. Vermittelt des Gummiblasebalges *G* drückt man nun soviel von der Aetherfettlösung durch den kurzen Verbindungsschlauch in die Röhre *B*, dass das Aräometer *C* schwimmt und schliesst dann den Quetschhahn des Verbindungsschlauches. Um Verdunstung des Aethers zu vermeiden, setzt man den Kork auf *B*, wartet, bis nach 1—2 Minuten Temperaturlausgleich eingetreten ist und liest, nachdem man die Spindel möglichst in die Mitte der Flüssigkeit gebracht hat, was durch Neigen des Kühlrohrs am beweglichen Halter und durch Drehen an der Schraube des Stativfusses sehr leicht gelingt, den Stand der Scala an der Stelle ab, welche mit dem mittleren Theile der vertieft gekrümmten unteren Linie der Flüssigkeitsoberfläche (Meniscus) zusammenfällt. Gleichzeitig notirt man die Temperatur, welche das im Schwimmkörper des Aräometers befindliche Thermometer bis auf $\frac{1}{10}$ ° C. anzeigt. Das im Rohre *B* (dasselbe ist 2 mm weiter als der Schwimmkörper des Aräometers und trägt an seinem unteren Ende 3 Buckeln (nach Vogel), um das Festklemmen des Aräometers zu verhindern) spielende Aräometer trägt auf der Scala des Stengels die Dichtigkeitsgrade 66—43, welche den specifischen Gewichten 0,766—0,743 bei 17,5° C. entsprechen, in halbe Grade getheilt, so dass

sich Zehntelgrade noch schätzen lassen. Zeigt das Thermometer eine andere Temperatur als $17,5^{\circ}\text{C}$., so reducirt man die Scalablesung auf diese Normaltemperatur, indem man für jeden Grad Celsius über $17,5^{\circ}$ einen Scalengrad dem abgelesenen Aräometerstand addirt, bezw. für jeden Grad Celsius unter $17,5^{\circ}$ einen Aräometergrad subtrahirt. Die den so ermittelten Aräometergraden entsprechenden Fettprocente der Milch ergibt die nachstehende Tabelle.

Tabelle, angehend den Fettgehalt der ganzen Milch in Gewichtsprocenten nach dem specifischen Gewicht der Aetherfettlösung bei $17,5^{\circ}\text{C}$.¹⁾ Nach Soxhlet.

Specificsches Gewicht	Fett Proc.												
43	2.07	46.3	2.44	49.6	2.83	52.9	3.23	56.2	3.65	59.5	4.11	62.8	4.59
43.1	2.08	46.4	2.45	49.7	2.84	53	3.25	56.3	3.67	59.6	4.12	62.9	4.61
43.2	2.09	46.5	2.46	49.8	2.86	53.1	3.26	56.4	3.68	59.7	4.14	63	4.63
43.3	2.10	46.6	2.47	49.9	2.87	53.2	3.27	56.5	3.69	59.8	4.15	63.1	4.64
43.4	2.11	46.7	2.49	50	2.88	53.3	3.28	56.6	3.71	59.9	4.16	63.2	4.66
43.5	2.12	46.8	2.50	50.1	2.90	53.4	3.29	56.7	3.72	60	4.18	63.3	4.67
43.6	2.13	46.9	2.51	50.2	2.91	53.5	3.30	56.8	3.73	60.1	4.19	63.4	4.69
43.7	2.14	47	2.52	50.3	2.92	53.6	3.31	56.9	3.74	60.2	4.20	63.5	4.70
43.8	2.16	47.1	2.54	50.4	2.93	53.7	3.33	57	3.75	60.3	4.21	63.6	4.71
43.9	2.17	47.2	2.55	50.5	2.94	53.8	3.34	57.1	3.76	60.4	4.23	63.7	4.73
44	2.18	47.3	2.56	50.6	2.96	53.9	3.35	57.2	3.78	60.5	4.24	63.8	4.75
44.1	2.19	47.4	2.57	50.7	2.97	54	3.37	57.3	3.80	60.6	4.26	63.9	4.77
44.2	2.20	47.5	2.58	50.8	2.98	54.1	3.38	57.4	3.81	60.7	4.27	64	4.79
44.3	2.22	47.6	2.60	50.9	2.99	54.2	3.39	57.5	3.82	60.8	4.29	64.1	4.80
44.4	2.23	47.7	2.61	51	3.00	54.3	3.40	57.6	3.84	60.9	4.30	64.2	4.82
44.5	2.24	47.8	2.62	51.1	3.01	54.4	3.41	57.7	3.85	61	4.32	64.3	4.84
44.6	2.25	47.9	2.63	51.2	3.03	54.5	3.43	57.8	3.87	61.1	4.33	64.4	4.85
44.7	2.26	48	2.64	51.3	3.04	54.6	3.45	57.9	3.88	61.2	4.35	64.5	4.87
44.8	2.27	48.1	2.66	51.4	3.05	54.7	3.46	58	3.90	61.3	4.36	64.6	4.88
44.9	2.28	48.2	2.67	51.5	3.06	54.8	3.47	58.1	3.91	61.4	4.37	64.7	4.90
45	2.30	48.3	2.68	51.6	3.08	54.9	3.48	58.2	3.92	61.5	4.39	64.8	4.92
45.1	2.31	48.4	2.70	51.7	3.09	55	3.49	58.3	3.93	61.6	4.40	64.9	4.93
45.2	2.32	48.5	2.71	51.8	3.10	55.1	3.51	58.4	3.95	61.7	4.42	65	4.95
45.3	2.33	48.6	2.72	51.9	3.11	55.2	3.52	58.5	3.96	61.8	4.44	65.1	4.97
45.4	2.34	48.7	2.73	52	3.12	55.3	3.53	58.6	3.98	61.9	4.46	65.2	4.98
45.5	2.35	48.8	2.74	52.1	3.14	55.4	3.55	58.7	3.99	62	4.47	65.3	5.00
45.6	2.36	48.9	2.75	52.2	3.15	55.5	3.56	58.8	4.01	62.1	4.48	65.4	5.02
45.7	2.37	49	2.76	52.3	3.16	55.6	3.57	58.9	4.02	62.2	4.50	65.5	5.04
45.8	2.38	49.1	2.77	52.4	3.17	55.7	3.59	59	4.03	62.3	4.52	65.6	5.05
45.9	2.39	49.2	2.78	52.5	3.18	55.8	3.60	59.1	4.04	62.4	4.53	65.7	5.07
46	2.40	49.3	2.79	52.6	3.20	55.9	3.61	59.2	4.06	62.5	4.55	65.8	5.09
46.1	2.42	49.4	2.80	52.7	3.21	56	3.63	59.3	4.07	62.6	4.56	65.9	5.11
46.2	2.43	49.5	2.81	52.8	3.22	56.1	3.64	59.4	4.09	62.7	4.58	66	5.12

¹⁾ Anstatt der vollständigen Zahlen für das spec. Gewicht sind entsprechend den Angaben der Special-Scala nur die drei letzten Decimalstellen hier angeführt und entspricht z. B. die Zahl 43,0 dem spec. Gew. 0,7430.

erwähnten Kalilauge so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis Alles klar gelöst ist, und mit Wasser zu 100 ccm auffüllt — setzt man 0,4—0,5 ccm zu 200 ccm in der Schüttelflasche befindlichen Magermilch, schüttelt gut durch und verfährt genau so, wie dies oben für die ganze Milch beschrieben worden. Auch hier muss man nach dem ersten kräftigen Schütteln $\frac{1}{4}$ Stunde nur ganz schwach schütteln, so dass sich die Aethertropfen in der Flüssigkeit vergrössern und sich nicht durch zu heftige Bewegung noch mehr vertheilen. In längstens 3—4 Stunden hat sich die Aetherfettschicht klar abgesetzt und aus dem spec. Gewicht derselben wird nach vorstehender, von Soxhlet berechneter Tabelle der gesuchte Fettgehalt gefunden. Natürlich ist für die Untersuchung der Magermilch ein besonderes Aräometer für niedrige specifische Gewichte erforderlich.

Die Fettbestimmung mittelst des ganz unzuverlässigen Cremometers oder nach optischen Methoden übergehe ich hier, da auch die letzteren nur approximative Zahlen geben.

3. Bestimmung des Caseïns und Albumins.

In den meisten Fällen wird man sich mit der Ermittlung der Gesamtmenge der Eiweissstoffe begnügen, die in bekannter Weise durch Verbrennen von 20 ccm in einem Hofmeister'schen Glasschälchen eingedampfter Milch mit Natronkalk und Auffangen des sich entwickelnden Ammoniaks in titrirter Schwefelsäure bestimmt werden. Aus dem berechneten Stickstoffgehalt erhält man durch Multiplication mit 6,25 die Menge der in der Milch enthaltenen Eiweissstoffe.

Will man dieselben gesondert bestimmen, so verdünnt man nach Hoppe-Seyler 20 ccm Milch mit der 20fachen Menge Wasser, setzt tropfenweise Essigsäure bis zur eben sauren Reaction hinzu und leitet dann Kohlensäure¹⁾ ein, wodurch Caseïn und Fett in Flocken abgeschieden werden. Hat sich die Flüssigkeit geklärt, so filtrirt man durch ein gewogenes Filter und wäscht den Rückstand mit wenig Wasser. Das Filtrat wird zur Bestimmung des Albumins bis zum Kochen erhitzt, das sich ausscheidende Albumin auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Auf gleiche Weise wird das vorher erhaltene Caseïn mit Alkohol und Aether bis zur völligen Entfettung ausgewaschen, getrocknet und gewogen (s. Handb. d. physiol. u. pathol. chem. Analyse 1883 S. 4).

¹⁾ Nach Frenzel und Weyl, Zeitschr. f. Physiologie 1885, 246, soll man an Stelle der Kohlensäure 0,1 g Schwefelsäure hinzusetzen, wodurch ein schnelleres und ebenso genaues Arbeiten erzielt würde.

Im Anschluss an die Methode von Hoppe-Seyler soll noch die von Ritthausen (Z. anal. Ch. 17, 241) erwähnt werden:

20 ccm Milch werden mit der 20fachen Menge Wasser verdünnt, mit 10 ccm Kupferlösung (63,5 krystallisiertes schwefelsaures Kupferoxyd im Liter enthaltend) versetzt und hierzu sofort Kali- oder Natronlauge (14,2 g KOH oder 10,2 g NaOH im Liter) in solcher Menge hinzugefügt, dass sie gerade hinreicht, die angewendete Menge Kupfersalz zu zersetzen. 10 ccm hiervon entsprechen den 10 ccm Kupferlösung. Da die Milch aber Triphosphate und freies Kali enthält, so wird ein Theil des Kupfersalzes hierdurch zersetzt und sind daher in der Regel nur $\frac{7}{10}$ des berechneten Kali erforderlich, um die gesammte Menge des Kupferoxyds in die Fällung überzuführen. Die über demselben stehende Flüssigkeit darf auf keinen Fall alkalisch reagiren, sondern neutral oder eben wahrnehmbar sauer. Beim geringsten Ueberschuss von Alkali bleibt die Flüssigkeit trübe. Der sich rasch absetzende Niederschlag wird von der darüber stehenden klaren, fast farblosen Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter abfiltrirt, der Niederschlag mehrmals mit Wasser aufgerührt, auf das Filter gebracht, zuerst mit etwas absolutem Alkohol zur Verdrängung des Wassers übergossen, dann mit Aether entfettet, nochmals mit absolutem Alkohol übergossen, zuerst über Schwefelsäure, dann bei 125° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und gewogen. Hierauf wird der hellblaue, leicht zerreibliche Rückstand vorsichtig geglüht, wieder gewogen und aus dem Gewichtsverlust die Menge der in der Milch enthaltenen Eiweisskörper berechnet. Die Ritthausen'sche Methode soll beträchtlich höhere Zahlen liefern als die ersterwähnte von Hoppe-Seyler.

Dieser letzteren Methode ist von Palm (Z. anal. Ch. 26, 319) der Vorwurf gemacht worden, dass sie ebenfalls zu niedrige Resultate liefere, und ist von ihm ein Verfahren zur genauen quantitativen Bestimmung der Milchproteine ausgearbeitet worden, dessen kurze Beschreibung hier folgt:

Der 1,0—1,4 g betragende Trockenrückstand von 10 g Milch wird mit 0,2—0,3 g möglichst fein gepulverter, vorher ausgeglühter Bleiglätte und Wasser innigst zum dünnen Brei angerührt, zur Trockne verdampft, mit Wasser behandelt und filtrirt. Mit dem Milchzucker geht viel Bleioxyd in Lösung, während das Bleioxydprotein auf dem vorher gewogenen Filter zurückbleibt. Dasselbe wird mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Hierauf wird der Rückstand verbrannt und das regulinische Blei wieder mit Salpetersäure oxydirt. Die Gewichts-differenz desselben vor und nach dem Verbrennen mit Abzug des Papierfilters giebt die Gesammtmenge der in der Milch enthaltenen Proteine.

4. Bestimmung des Milchzuckers.

Die nach einer der obigen Methoden vom Kupfer- resp. Bleiniederschlage abfiltrirte klare Flüssigkeit wird auf 500 ccm gebracht und hiervon 100 ccm (= 4 ccm Milch) zur Milchzuckerbestimmung verwendet. Man vermischt dieselbe in einem Becherglase mit 25 ccm Kupfervitriollösung (34,639 g in 500 ccm Wasser) und 25 ccm alkalischer Seignettesalzlösung (173 g Seignettesalz werden in 400 ccm Wasser gelöst und hierzu 100 ccm Natronlauge, die 500 g Natronhydrat im Liter enthält, hinzugefügt), bedeckt das Becherglas und erhitzt zum Sieden. Nach 6 Minuten langem Kochen filtrirt man das ausgeschiedene Kupferoxydul durch ein Asbestfilter ab, wäscht mit kaltem Wasser aus, trocknet und reducirt das Kupferoxydul im Wasserstoffstrome unter Anwendung mässiger Hitze. Nach dem Erkalten wird das Kupfer gewogen und der Milchzuckergehalt nach nachstehender, von Soxhlet angegebener Tabelle berechnet:

Gewogenes Kupfer in Milligrammen	dem Kupfer entsprechender Milchzucker in Milligrammen
392,7	300
363,6	275
333,0	250
300,8	225
269,6	200
237,5	175
204,0	150
171,4	125
138,3	100

Vieth (The Anal. XIII, 63) empfiehlt für die polarimetrische Bestimmung des Milchzuckers die Anwendung von Quecksilbernitrat an Stelle von essigsauerm Bleioxyd, wodurch selbst bei sehr fettreichem Rahm eine ganz klare Molke erhalten wird. Der Gehalt an Milchzucker beträgt 4 bis 5 Proc.

5. Bestimmung der Asche.

20—25 g Milch werden in einem geräumigen Platintiegel auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand möglichst vorsichtig erhitzt, um ein Schmelzen der Asche zu vermeiden. Auf diese Weise erhält man die Asche kohlefrei und rein weiss. Da dieselbe sehr hygroskopisch ist, so verwendet man beim Wägen zweckmässig das von Vogel angegebene, in einer leichten Messingfassung aufrecht stehende Wägegglas (s. Fig. 70). Jede Milchasche reagirt alkalisch; ihre Menge beträgt durchschnittlich 0,6—0,8 Proc.

6. Nachweis von Conservierungsmitteln.

Schliesslich soll hier noch der Nachweis der gewöhnlichsten Conservierungsmittel wie Soda, Natron bicarbonicum, Borax und Benzoësäure beschrieben werden.

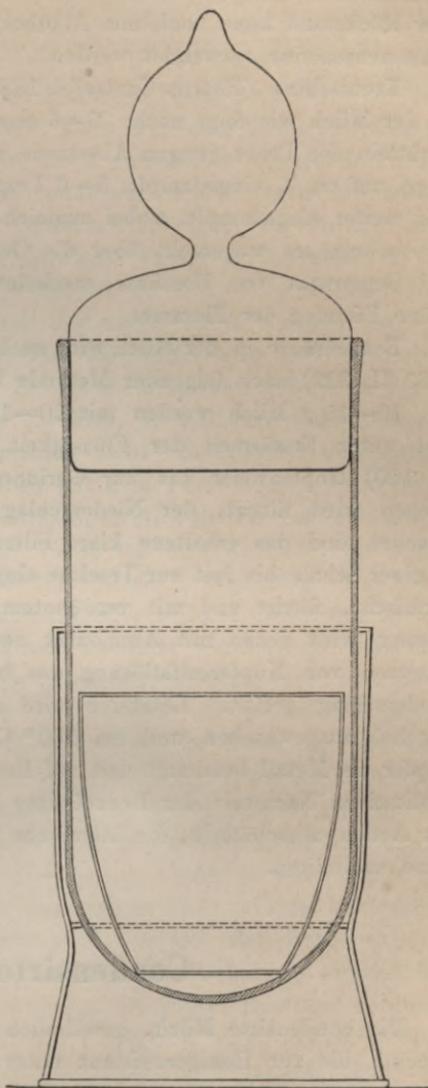
Zur Prüfung auf kohlen-saures resp. doppeltkohlen-saures Natron werden nach E. Schmidt (Vereinbarungen S. 56) 10 ccm Milch mit 10 ccm Alkohol und einigen Tropfen Rosolsäurelösung (1 : 100) gemischt. Reine Milch nimmt dadurch eine bräunlich gelbe Farbe an; enthält sie einen der erwähnten Zusätze, so erscheint sie mehr oder minder rosaroth gefärbt. Ein Zusatz von 0,1 Proc. NaHCO_3 lässt sich durch diese Reaction namentlich dann noch mit grosser Schärfe erkennen, wenn gleichzeitig die nämliche Probe mit normaler Milch zum Vergleich ausgeführt wird.

Eine annähernde quantitative Bestimmung obiger Zusätze kann man nach Soxhlet durch die quantitative Bestimmung der Kohlensäure in der Milch ausführen. Die Asche normaler Kuhmilch enthält 1,5–2,0 Proc. Kohlensäure, kohlen-saures Natron 41,5 Proc., doppeltkohlen-saures Natron 52,3 Proc.

Zum Nachweis der Bor-säure in der Milch werden nach Meissl (Z. anal. Ch. 21, 531) 100 ccm Milch mit Kalkmilch alkalisch gemacht und verascht. Die Asche löst man

in möglichst wenig conc. Salzsäure, filtrirt von der Kohle ab und dampft das Filtrat völlig zur Trockne ein. Hierauf befeuchtet man mit wenig

Fig. 70.



stark verdünnter Salzsäure, durchtränkt den Krystallbrei mit Curcumatinctur (bereitet nach Fresenius, Qual. Analyse 14. Aufl. S. 90) und trocknet auf dem Wasserbade ein. Bei Gegenwart der geringsten Spur Borsäure erscheint der trockne Rückstand deutlich zinnober- bis kirschroth. 0,0005—0,001 g Borsäure in der Asche oder 0,001—0,002 Proc. in der Milch lassen sich auf solche Weise mit grösster Sicherheit nachweisen. Der Rückstand kann noch mit Alkohol und Schwefelsäure zur bekannten Flammenreaction verwendet werden.

Kretzschmar (Pharm. Centralbl. 1889 XXX, 525) weist die Borsäure in der Milch wie folgt nach: 5—6 ccm Milch werden nach starkem Umschütteln der Probe (wegen Absetzens von Calciumborat) in einem Platintiegel auf ca. $\frac{1}{3}$ eingedampft, 5—6 Tropfen rauchender Salzsäure zugesetzt und weiter eingedampft, wobei zugleich die nicht leuchtende Flamme eines Bunsenbrenners wagerecht über die Oeffnung des Tiegels gebracht wird. Bei Gegenwart von Borsäure erscheint nach einiger Zeit die bekannte grüne Färbung der Flamme.

Benzoësäure in der Milch wird nach M. F. Horn (Zeitschr. f. chem. Ind. 1887 II, 329) nach folgender Methode bestimmt.

10—15 g Milch werden mit 10—15 ccm destillirtem Wasser versetzt und unter Erwärmen der Flüssigkeit verdünnte Salz- oder Essigsäure (1:100) tropfenweise bis zur Gerinnung hinzugefügt. Nach dem Aufkochen wird filtrirt, der Niederschlag mit warmem Wasser gut ausgewaschen und das erhaltene klare Filtrat zur Abscheidung des Eiweisses in einer Schale bis fast zur Trockne eingedampft, mit 40—50proc. Alkohol vermischt, filtrirt und mit verdünntem Alkohol gut ausgewaschen. Die Lösung wird genau mit Ammoniak neutralisirt und durch tropfenweises Zusetzen von Kupfersulfatlösung das benzoësaure Kupfer als lichtblauer Niederschlag gefällt. Letzterer wird auf einem gewogenen Filter mit Alkohol ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet. Es kann auch das Kupfer als Metall bestimmt und auf Benzoësäure berechnet werden. Zum qualitativen Nachweis der Benzoësäure kann man das alkoholische Filtrat mit Aether ausschütteln, die ätherische Lösung verdunsten und den Rückstand sublimiren.

Condensirte Milch.

Die condensirte Milch, gewöhnlich durch Eindampfen von Milch im Vacuum bis zur Honigconsistenz unter Zusatz einer mehr oder weniger grossen Menge Rohrzucker dargestellt, enthält mit Ausnahme des Wassers alle Milchbestandtheile in noch unverändertem Zustande. Dieselbe enthält nach Analysen von Fleischmann im Mittel:

	a) Mit Rohrzuckerzusatz.	b) ohne Zuckerzusatz.
Wasser	26,62 Proc.	48,59 Proc.
Stickstoffsubstanz	12,32 -	17,81 -
Fett	10,98 -	15,67 -
Milchzucker . .	16,29 -	15,40 -
Asche	2,61 -	2,53 -
Rohrzucker . .	31,18 -	
	100,00	100,00

Aus dem Verhältniss der stickstoffhaltigen Stoffe zum Fett, die sich zu demselben wie 10 : 10—11 verhalten, kann man nach Soxhlet schliessen, ob zur Darstellung der condensirten Milch ganze oder abgerahmte Milch verwendet worden ist. Da sich die condensirte Milch wegen ihrer zähen Beschaffenheit direct nicht gut zur Untersuchung eignet, so verdünnt man 20 g derselben mit dem 4fachen Gewicht Wasser und verwendet von dieser gut gemischten Flüssigkeit je 20 ccm zu den einzelnen Bestimmungen. Man führt dieselben nach den unter Milch angegebenen Methoden aus, wobei zu bemerken ist, dass die Bestimmung des Fettes stets gewichtsanalytisch ausgeführt wird. Erfolgt die Bestimmung der Albuminate nach der Ritthausen'schen Methode (S. 601), so soll man nach Dietzsch den fetthaltigen Kupfercaseinniederschlag nicht mit Alkohol und Aether vom Fette befreien, sondern denselben mit dem Fette wiegen, verbrennen und von der Gesamtmenge der fetthaltigen Albuminate das oben direct bestimmte Fett abziehen. Auf diese Weise soll man Verluste, die durch das Auswaschen mit Alkohol und Aether entstehen, vermeiden. Der Rohrzucker wird gewöhnlich nach Bestimmung aller anderen Bestandtheile aus der Differenz berechnet. Soll er direct bestimmt werden, so kann dies nicht auf gewichtsanalytischem Wege geschehen, sondern nach der maassanalytischen Methode von Soxhlet (s. Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Auflage S. 593). 5 g Milch werden in 100 ccm Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und so lange verdünnte Essigsäure tropfenweise hinzugefügt, bis die Flüssigkeit, eben sauer geworden, in Gerinnung eingetreten ist. Man filtrirt nun vom Niederschlage ab, versetzt das Filtrat mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction und erhitzt die Flüssigkeit 1—2 Stunden am Rückflusskühler auf lebhaft kochendem Wasserbade, wodurch der Milchzucker in Lactose, der Rohrzucker in Invertzucker übergeführt wird. Hierauf lässt man erkalten, versetzt mit kohlenurem Natron bis zum Verschwinden der sauren Reaction, verdünnt auf 500 ccm und verwendet von dieser Flüssigkeit einen aliquoten Theil zur Titrirung nach Soxhlet. Von dem so ermittelten Gesamtzuckergehalt zieht man den früher erhaltenen Milchzucker (0,0475 g Milchzucker = 0,05 g Lactose) ab und berechnet den Rest auf Rohrzucker. 95 Theile Rohrzucker entsprechen 100 Theilen Invertzucker.

Butter.

Die Butter, eines der wichtigsten aus dem Rahm oder aus der Milch durch mechanische Bewegung dargestellten Kunstproducte, besteht zum grössten Theile (85—90 Proc.) aus Butterfett, der Rest ist Wasser, Casein, Milchzucker und Salze, die zusammen 10—15 Proc. betragen. In neuerer Zeit wird in den grösseren Molkereien die Butter mit der Centrifugalmaschine bereitet, wodurch ein Ranzigwerden derselben verhütet wird, da durch das Centrifugiren sämmtliche Buttermilch aus der Butter entfernt wird. Die quantitative Bestimmung der angeführten Butterbestandtheile bietet keine Schwierigkeit.

1. Bestimmung des Wasser- und Fettgehaltes.

Die Bestimmung des Wasser- und Fettgehaltes wird in der unter „Milch“ angegebenen Weise ausgeführt; man verwendet ca. 5 g Butter auf 20 g ausgeglühten Seesand oder 3 g extrahirten Holzstoff.

2. Bestimmung des Caseins, des Milchzuckers und der Asche.

12—15 g Butter werden in einem Bechergläschen abgewogen und dasselbe unter häufigem Umschütteln bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Von der so getrockneten Butter bringt man 3—4 g auf ein geräumiges Filter von bekanntem Gewicht, entfernt das Fett vollständig durch Aether, trocknet und wägt den Casein, Milchzucker und Salze enthaltenden Rückstand. Zur Bestimmung der Salze verascht man den Rückstand in einem gewogenen Platintiegel, ermittelt den Gehalt an Asche, zieht denselben von der eben erhaltenen Menge ab und erfährt so den Gehalt an Casein und Milchzucker. Zur Trennung der beiden letzten wird eine gleiche Probe der entwässerten Butter entfettet und der Rückstand mit schwach essigsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Milchzucker geht in Lösung, während Casein und ein Theil der Salze auf dem Filter zurückbleiben und nach dem Trocknen gewogen werden. Hierauf wird der Rückstand eingäschert, die gewogene Asche in Abzug gebracht und so der Caseingehalt ermittelt. Zieht man denselben von der vorhin erhaltenen Menge Casein und Milchzucker ab, so erhält man aus der Differenz den in der Butter enthaltenen Milchzucker.

Zur Bestimmung des Kochsalzes in der Butter löst man die oben erhaltene Asche in Wasser, füllt sie auf 100 ccm auf und bestimmt in einem Theile derselben das Chlornatrium durch Titiren mit salpetersaurem Silberoxyd.

Im Durchschnitt enthält gute ungesalzene Butter von obigen Bestandtheilen folgende Mengen:

Wasser	11,7 Proc.
Fett	87,0 -
Casein	0,5 -
Milchzucker	0,5 -
Salze	0,3 -

Die Butter wird häufig verfälscht und zwar entweder durch Zusatz von Substanzen, die ihr Gewicht ungebührlich erhöhen oder durch Beimengung geringwerthigerer Fettarten. Zu den ersteren Verfälschungen, deren Nachweis keine Schwierigkeiten bietet, gehört ein allzu hoher Wasser- (Buttermilch-) Zusatz, ferner die Beimischung von stärkemehlhaltigen und anorganischen Substanzen, wie Kartoffelmehl, Kartoffelbrei, Getreidemehl, Salz, Kreide, Gyps, Hefe etc.; zu den letzteren, die viel schwieriger zu erkennen sind, der Zusatz von Schweinefett, Cocosfett, Palmkernfett etc. Die vorstehend angeführten Verfälschungen ergeben sich bei der quantitativen Untersuchung der Butter beinahe von selbst. Ein allzu hoher Wasser- resp. Buttermilchzusatz ergibt sich aus der Wasserbestimmung, während sonstige Verfälschungen wie Stärke und mineralische Substanzen sich theils in dem entfetteten Rückstand, theils in der Asche durch ein allzu hohes Gewicht derselben zu erkennen geben werden. Ist dies der Fall, so prüft man mittelst Jodlösung auf stärkemehlhaltige Zusätze, resp. die Asche auf mineralische Beimengungen. So leicht wie der Nachweis der oben erwähnten Stoffe zu führen ist, so schwierig ist unter Umständen ein Zusatz fremder Fette zu ermitteln. Einigen Aufschluss über die Reinheit einer Butter erhält man durch die Bestimmung des spec. Gewichtes, bei 100° mittelst eines von Königs construirten Aräometers (Z. anal. Ch. 18, 619), sowie des Schmelz- und Erstarrungspunktes des Butterfettes, über welche die Angaben allerdings ungemein schwanken. Das spec. Gewicht des reinen Butterfettes bei 100° beträgt nach Königs 0,866—0,868, das von Mischungen von Butter mit fremden Fetten 0,859 bis 0,865, das der Kunstbutter 0,859, das von Rinder- und Hammelfett 0,860, das von Schweine- und Pferdefett 0,861. Wolkenhaar (Rep. an. Ch. 1885, 236) bestimmt das spec. Gewicht mit der Westphal'schen Wage und erhielt für reines Butterfett ein spec. Gewicht von 0,901—0,904, für Talg 0,893—0,894. Der Schmelzpunkt reinen Butterfettes liegt nach Bensemann zwischen 34—36° C., der des Schweinefettes zwischen 45—46, des Hammeltalgs zwischen 50—51, des Rindertalgs zwischen 45—46, des holländischen Kunstbutterfettes zwischen 21—22° C.

Den Unterschied in der Löslichkeit der verschiedenen Fette benutzt Scheffer (Z. anal. Ch. 28, 728) zur Untersuchung von Butterfett. Sein Verfahren beruht darauf, dass eine Mischung von 40 Volumtheilen rectificir-

cirtem Fuselöl und 60 Volumtheilen Aether (0,725 spec. G.) bei 15° C. Butter leicht, mehr Stearin enthaltende Fette dagegen schwer löst. So ist 1 g Butterfett in 3 ccm obiger Mischung, 1 g Rindstalg dagegen erst in 50 ccm derselben bei 26—28° C. klar löslich. Zur Ausführung einer Untersuchung bringt man 1 g (ca. 0,5 g) Fett in ein Reagensglas von 12 ccm Inhalt, fügt 3 ccm des Lösungsmittels aus einer Bürette zu, setzt das gut verkorkte Glas in ein Wasserbad von ca. 18° C., bringt die Temperatur unter öfterem Umschütteln auf 28° C. und hält sie constant. Reine Butter löst sich bei dieser Temperatur klar auf. Ist der Inhalt des Reagensglases bei 28° C. nicht klar geworden, so fügt man von dem Lösungsmittel noch soviel hinzu, bis Alles klar gelöst ist. Je grösser die Menge des hierzu erforderlichen Lösungsmittels, um so grösser ist die Menge der im Butterfett enthaltenen Beimischung.

Einen charakteristischen Unterschied zwischen Natur- und Kunstbutter giebt C. J. van Lookeren-Campagne (Milchztg. 1888 17, 362) an. Auf destillirtes Wasser, das in einem Uhrglase zum Sieden erhitzt worden, lässt man einen Tropfen der geschmolzenen heissen Butter fließen. Ist die Butter rein, so bilden sich plötzlich Hunderte von Tröpfchen, die sich schnell nach der Peripherie des Wassers begeben, während Margarinbutter, Oleomargarin, pflanzliche Oele etc. nur einige grosse Tropfen bilden, die über der ganzen Oberfläche des Wassers vertheilt bleiben. Zum sicheren Gelingen des Versuches muss das Wasser ganz rein und das Butterfett sehr heiss sein.

Zur weiteren Prüfung der Butter kann man sich des Mikroskops bedienen. Ein kleines Stück der frischen Probe, welches aus der Buttermasse entnommen ist, wird auf ein Glas gebracht, mit einem Tropfen Speiseöl vermischt, dann mit einem Deckglase versehen und mikroskopisch untersucht. Reine frische Butter zeigt weder Krystalle noch gefärbte Streifen, was gewöhnlich bei anderen Fetten der Fall ist, die nach dem Schmelzen und Erkalten mit Naturbutter gemischt sind. (Z. angew. Ch. 1888, 211.)

Eine quantitativ genaue Bestimmung der Menge des zugesetzten fremden Fettes zur Butter existirt bis jetzt nicht, da selbst die von Reichert-Meissl angegebene Methode (s. Abschnitt Fett) nur zur annähernden Bestimmung des Fettzusatzes dienen kann. 8—10 Proc. können nach dieser Methode nicht mehr mit Sicherheit nachgewiesen werden. Ueber die Anwesenheit färbender Substanzen wie Orleans, Curcuma, Safran oder Safran-surrogate (Dinitrokresolcalcium) und Möhrensaft in der Butter erhält man sofort Gewissheit, wenn man ca. 5 g Butterfett mit Alkohol von 60 bis 70 Proc. bei mässiger Wärme unter Umschütteln behandelt, wobei die Farbstoffe in Lösung gehen. Orleans wird in dem conc. Auszuge durch die Blaufärbung nachgewiesen, die auf Zusatz von conc. Schwefelsäure

eintritt, Curcuma wird durch Alkalien gebräunt, Dinitrokresolcalcium wird durch Salzsäure zersetzt und Dinitrokresol abgeschieden. Zur Prüfung auf die Färbung mit Mohrrübensaft wurden nach Moore (*The Analyst* 11, 663) ca. 10 g Butter mit einer gerade genügenden Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, ca. 20 ccm Alkohol hinzugefügt und kräftig geschüttelt. Nach dem Absetzen bilden sich 2 Schichten, von denen die eine aus der mehr oder weniger dunkelgefärbten Lösung des Fettes in Schwefelkohlenstoff, die andere aus völlig farblosem Alkohol besteht. Fügt man nun einen Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung hinzu und schüttelt wieder kräftig durch, so nimmt der Alkohol den Farbstoff unter Gelbfärbung auf, während der Schwefelkohlenstoff farblos wird. Bei dem natürlichen Farbstoff der Butter ist dies nicht der Fall. Orleans würde sich der Butter durch verdünnte Kalilauge entziehen lassen, während der Farbstoff der Möhren durch dieselbe nicht gelöst wird. Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff ist zu vermeiden und die Prüfung des ersteren für sich unter denselben Verhältnissen nothwendig.

Seit 1872 kommt unter dem Namen **Kunstbutter** ein nach dem Verfahren des französischen Chemikers Mège-Mouriès aus Rindstalg dargestelltes Fabrikat im Handel vor, dessen Bereitungsweise darin besteht, dass Rindstalg zerkleinert, gereinigt und zur Trennung des festen Stearins vom leichter flüssigen Oleo-Margarin in hydraulischen Pressen einem starken Drucke ausgesetzt wird. Das bei 20—22° schmelzende Oleo-Margarin wird dann mit Milch verbuttert und das Kunstproduct gefärbt und parfümirt. Da dasselbe sich im Geschmack nur wenig von Kuhbutter unterscheidet und ausser seiner grösseren Billigkeit noch den Vorzug hat, weniger leicht ranzig zu werden, so ist natürlich gegen den Verkauf desselben als „Kunstbutter“ nichts einzuwenden. Wegen ihrer grossen Aehnlichkeit mit der Kuhbutter mag sie jedoch häufig als solche verkauft werden; ein solcher Betrug kann theils nach dem Reichert-Meissl'schen Verfahren, theils aus dem spec. Gewicht bei 100°, das für Kuhbutter 0,867, für Kunstbutter 0,859 beträgt, theils aus dem Schmelz- und Erstarrungspunkt erkannt werden. Kunstbutter schmilzt bei 27—30° und erstarrt bei 16—20°.

Schweineschmalz.

Im Anschluss an die Butter soll das Schweineschmalz kurz behandelt werden, welches besonders in neuester Zeit Gegenstand der weitgehendsten Verfälschungen geworden ist.

Eine häufige Verfälschung desselben besteht im Zusatz von Wasser, der nach der bei Butter (s. S. 606) angegebenen Methode leicht ermittelt werden kann. Reines Fett enthält kein Wasser, dagegen findet man in

verfälschtem Fette oft bis zu 40 Proc. Wasser, zu dessen besserer Bindung etwas Aetznatron und Aetzkalk dem Fette beigemischt wird, ein Zusatz, der leicht an der alkalischen Reaction des Wassers resp. durch oxalsaures Ammon erkannt werden kann.

Die in neuester Zeit gebräuchlichste Verfälschung des Schweineschmalzes besteht im Zusatz von fetten Oelen, besonders von Baumwollsamölen, dem häufig noch Rindsstearin zugesetzt wird, um die Mischung entsprechend steif zu machen. Zur Prüfung auf einen Zusatz desselben dienen die von Bechi-Hehner, Maumené, Labiche und Hübl angegebenen Methoden, die hier kurz angeführt werden sollen.

Das zu prüfende Fett wird nach Bechi-Hehner mit dem halben Volum einer sehr schwach mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von Silbernitrat in Alkohol und Aether versetzt und auf dem Wasserbade $\frac{1}{4}$ Stunde erwärmt. Reines Schweinefett bleibt stets völlig unverändert, während Mischungen mit Baumwollsamölen sich mehr oder weniger schnell schwärzen. Diese Prüfung ist auch für Butter und Margarine anwendbar, indem reine Butter Silberlösung nicht reducirt, während durch das fast stets baumwollöhlhaltige Margarine eine starke Reduction eintritt.

Einen weiteren Nachweis des Baumwollsamöls bietet die Methode von Maumené. Hierbei ist es wesentlich, dass das zu prüfende Fett frei von Wasser ist; schmilzt es nicht ganz klar, so ist durch Erhitzen über einer sehr kleinen Flamme alles Wasser zu vertreiben. 50 g reines Schweinefett geben mit 10 ccm conc. Schwefelsäure eine Temperaturerhöhung von $24-27,5^{\circ}$ C., Baumwollsamölen von 70° (nach Ambühl ersteres $12-15^{\circ}$, letzteres $50-52^{\circ}$ C.). Ein Schweinefett, welches Silberlösung reducirt, giebt stets eine über $27,5^{\circ}$ C. hinausgehende Temperaturerhöhung.

Nach dem Verfahren von Labiche werden 25 g des geschmolzenen klaren Fettes mit 25 ccm einer auf 35° C. erwärmten Lösung von neutralem essigsäurem Blei (50 g Bleiacetat : 100 ccm Wasser) versetzt und nach Zugabe von 5 ccm Ammoniak gut durcheinander gemischt, bis sich eine gleichmässige Emulsion gebildet hat. Mischungen aus Schweinefett und Baumwollsamölen zeigen schon nach kurzer Zeit eine gelbrothe Färbung, die nach eintägigem Stehen noch intensiver wird.

Wird in irgend einem zweifelhaften Falle ein weiterer Beweis für die Gegenwart von Baumwollsamölen gefordert, so erweist sich Salkowski's Verfahren (Z. anal. Ch. 1887, 557—583) sehr nützlich. Thierische Fette enthalten stets eine kleine Menge Cholesterin, vegetabilische Phytosterin. Ersteres krystallisirt aus Alkohol in platten, bei 146° schmelzenden Täfelchen, letzteres in langen, bei 132° schmelzenden Nadeln.

50 g Fett werden mit alkoholischem Kali verseift, die Seife mit Aether gut ausgeschüttelt, der ätherische Auszug verdunstet, der Rückstand noch-

mals mit alkoholischem Kali und Aether behandelt und der so erhaltene gereinigte Rückstand auf einem Uhrglase in einigen Tropfen heissen Alkohols gelöst. Wird diese Lösung zur Trockene verdunstet, der Rückstand in Chloroform gelöst und mit Schwefelsäure versetzt, so giebt das Cholesterin eine schön rothe Chloroformlösung, Phytosterin eine bläuliche. Der Unterschied tritt besonders hervor, wenn man die Lösung einige Tage in gut verkorkten Reagensgläschen stehen lässt.

So leicht wie der qualitative Nachweis des Baumwollsamensöls mit den hier angeführten Proben zu führen ist, so schwierig, ja unmöglich ist unter Umständen der quantitative. Für denselben benutzt Jones (The Analyst 1888 13, 170) die Jodabsorption mittelst Hübl's Reagens (siehe Fette S. 452).

Von dem geschmolzenen Fette werden höchstens 0,5 g in eine mit gut eingeriebenem Glasstopfen versehene, tarirte Flasche eingewogen und zu der nahezu erkalteten Masse 10 ccm reines Chloroform gesetzt. Nach völligem Erkalten fügt man genau 20 ccm Hübl's Reagens hinzu, lässt 3 Stunden stehen und bringt den deutlich braunen Flascheninhalt (ein Zeichen für den nothwendigen Ueberschuss von Jod) in ein geräumiges Becherglas, spült mit Jodkaliumlösung nach und verdünnt auf 150—200 ccm. Das freie Jod wird mit $\frac{1}{10}$ Normal-Hyposulfidlösung und Stärke ermittelt. Das Aequivalent von 20 ccm Hübl's Reagens muss vor jedem Versuche festgestellt werden.

Die Formel ist:

$$\frac{100 (\text{absorb. Jod} - 60)}{45}$$

Reines Schweinefett absorhirt nicht viel über 60, Baumwollsamensöl dagegen 105—110 Jod.

Dieses Verfahren ist jedoch nicht anwendbar, wenn noch ein Zusatz von Rindsstearin vorliegt, der, wie schon angegeben, sehr häufig ist. Denn da die Jodzahl des Schweinefettes 60—62, die des Rindsstearins 71 und die des Baumwollsamensöls 105—110 ist, so liegt auf der Hand, dass bei Mischungen dieser beiden Fette Jodzahlen erhalten werden können, die nicht wesentlich höher als die des reinen Schweinefettes sind.

Den sicheren Nachweis von Rindsstearin im Schweineschmalz erbringt man nach Pattinson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1889 VIII, 30) durch eine mikroskopische Untersuchung der aus einer Lösung in Aether erhaltenen Krystalle. Entstehen im verschlossenen Reagensgläschen keine Krystalle, so ersetzt man den Stopfen durch einen losen Baumwollpfropfen und lässt den Aether freiwillig verdunsten. Die abgeschiedenen Krystalle werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Die Krystalle von Rindsstearin bilden gekrümmte Büschel, die in der Form dem kurzen Schweif eines Pferdes ähneln.

Käse.

Der Käse, das zweite aus der Milch bereitete Kunstproduct, besitzt, zumal in frischem Zustande, im Grossen und Ganzen die Bestandtheile der Butter, allerdings in wesentlich anderem Verhältniss. Die Untersuchung hat sich daher wie bei dieser auf die Ermittlung des Gehalts an Wasser, Fett, stickstoffhaltigen Substanzen, Milchzucker und Asche zu erstrecken.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit und des Fettes werden nach Alexander Müller (Z. anal. Ch. 12, 111) 2—5 g Käse in dünne Scheiben zerschnitten und in einem weithalsigen Kölbchen mehrere Tage über Schwefelsäure, am besten im luftverdünnten Raume getrocknet. Der trockene Käse wird mit 30 ccm absolutem Aether übergossen, nochmals zerkleinert und im wohlverschlossenen Kölbchen einige Tage kalt digerirt. Der fetthaltige Aether wird in ein gewogenes Bechergläschen gegossen und das Kölbchen mehrere Male mit Aether nachgespült. Je nach dem Wassergehalt der Käsestückchen wiederholt man das Trocknen über Schwefelsäure oder schreitet sogleich zu einer zweiten resp. dritten Digestion mit Aether. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden nach Verdunsten des Aethers bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet. Die entfetteten Käsestückchen werden nun ebenfalls bei ganz allmählich gesteigerter Temperatur getrocknet und gewogen und aus der Differenz zwischen dem ursprünglichen Gewicht und der Summe von Fett und Rückstand der Wassergehalt berechnet. Der entfettete trockene Käserückstand dient zur Bestimmung der Asche und der Proteïnsubstanz resp. des Milchzuckers. Erstere wird durch vorsichtiges Einäschern in einer gewogenen Platinschale erhalten, letztere durch Verbrennen der fein gepulverten Substanz mit Kupferoxyd oder Natronkalk und Multiplication des gefundenen Stickstoffs mit 6,25. Der Gehalt an Milchzucker ergibt sich aus der Differenz. Die Käse theilt man je nach ihrer Bereitungsweise aus ganzer, halb abgerahmter oder ganz abgerahmter Milch in Fettkäse, halbfette Käse und magere Käse ein. Die Zusammensetzung ist nach J. König im Mittel folgende:

	Fette Käse	Halbfette Käse	Magere Käse
Wasser	35,75 Proc.	46,82 Proc.	48,02 Proc.
Stickstoffhaltige Substanz . .	27,16 -	27,62 -	32,65 -
Fett	30,43 -	20,54 -	8,41 -
Milchzucker und sonstige Stoffe	2,53 -	1,97 -	6,72 -
Salze	4,13 -	3,05 -	4,20 -
	100,00 Proc.	100,00 Proc.	100,00 Proc.

Als Verfälschungen des Käse sollen stärkemehlhaltige (zerkleinerte und gekochte Kartoffeln) und mineralische Substanzen (Gyps und Kalk, mit denen der Käse abgerieben wird, um ihn trockener zu machen und die Milben abzuhalten) vorkommen; erstere erkennt man mittelst Jodlösung, letztere durch Untersuchung der Asche.

Behandlung des Käse mit Urin, wie sie bei Schweizerkäsen vorgekommen ist, ermittelt man nach Griessmayer durch die Murexidprobe. 100 g krustenreicher Käse werden mit verdünnter Natronlauge zerrieben, filtrirt, erwärmt und in heisse verdünnte Schwefelsäure gegossen. Die sich abscheidende Harnsäure wird mit Salpetersäure zur Trockne verdampft, der zwiebelrothe Rückstand mit Ammoniak, dann mit Kalilauge befeuchtet. Ersteres ruft eine purpurrothe, letzteres eine violette Färbung hervor. Oder man befeuchtet die Käserinde mit Salpetersäure und wetzt daran eine blanke Messerklinge. Abscheidung von Berlinerblau zeigt einen Zusatz von Urin an.

Mehl.

Die Untersuchung des Mehles, die bei den zahlreichen Verfälschungen desselben sehr wichtig ist, wird sich wohl nur in den wenigsten Fällen auf alle Bestandtheile (Fett, Stärke, Stickstoffsubstanz, Zucker, Gummi, Dextrin, Holzfaser und Asche) erstrecken, sondern nur auf die Bestimmung des Wasser-, Asche- und Klebergehalts, sowie auf den Nachweis des Zusatzes mineralischer Bestandtheile (als Magnesit, Kreide, Gyps, Schwerspath, Alaun, Thon etc.) und schlechteren, geringwerthigeren Mehlsorten.

Die Mehlsorten, die hier in Betracht kommen und besonders zur Ernährung des Menschen dienen, sind Weizen- und Roggenmehl, deren mittlere Zusammensetzung nach J. König folgende ist.

Weizenmehl

	a) feines	b) gröberes
Wasser	14,86 Proc.	12,18 Proc.
Stickstoffsubstanz	8,91 -	11,27 -
Fett	1,11 -	1,22 -
N-freie Extractstoffe	74,18 -	73,65 -
	{ Zucker 2,32 Proc.	{ Zucker 1,88 Proc.
	{ Gummi 6,03 -	{ Gummi 4,16 -
	{ Stärke 65,83 -	{ Stärke 67,61 -
Holzfasern	0,22 -	0,84 -
Asche	0,61 -	0,84 -
	100,00 Proc.	100,00 Proc.

Roggenmehl.	
Wasser	14,24 Proc.
Stickstoffsubstanz	10,97 -
Fett	1,95 -
N- freie Extractstoffe 69,74	- { Zucker 3,88 Proc.
	- { Gummi 7,13 -
	- { Stärke 58,73 -
Holzfaser	1,62 -
Asche	1,48 -
100,00 Proc.	

Zur Bestimmung des **Feuchtigkeitsgehalts** werden 10—20 g Mehl im Luftbade bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Der Gewichtsverlust giebt den Wassergehalt an. Gutes Weizenmehl enthält 12 bis 15 Proc. Wasser, Roggenmehl 13—15 Proc.

Der **Klebergehalt im Weizenmehle** wird auf folgende Weise bestimmt: 100 g Mehl werden mit wenig Wasser zu einem steifen Teig angerührt, derselbe in ein Stück feinen Musselin eingeschlagen und nach einstündigem Liegen unter einem laufenden Wasserstrahl so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser ganz klar abläuft. Die zurückbleibende feuchte, elastisch zähe, gelbliche Masse ist der Kleber, der bei 100° C. getrocknet ca. 9—15 Proc. beträgt. Je elastischer und zäher der Kleber ist, desto besser war das Mehl, aus dem er abgeschieden worden. Der aus verdorbenem Weizenmehl abgeschiedene Kleber hat eine dunklere, fast braune Farbe und häufig einen unangenehmen Geruch.

Aus Roggenmehl kann man den Kleber nicht in der Weise auskneten, wie aus dem Weizenmehl; man verfährt hierbei wie folgt: 100 g Mehl werden mit 12,5 Proc. Essigsäure längere Zeit in der Kälte oder bei gelinder Wärme behandelt. Der Kleber wird hierbei gelöst, während das Stärkemehl unverändert zurückbleibt. Von demselben wird abfiltrirt, gut ausgewaschen und das Filtrat mit Soda neutralisirt, wodurch der Kleber in Flocken abgeschieden wird. Derselbe wird, wie vorhin beschrieben, auf einem feuchten Stück Musselin gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen; seine Menge beträgt durchschnittlich 8,12 Proc. Der Kleber des Roggenmehls ist weniger elastisch und zähe, wie der des Weizenmehls.

Selbstverständlich kann man die stickstoffhaltige Substanz auch direct durch Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischen Kupfer nach der Methode von Dumas ermitteln. Durch Multiplication des gefundenen Stickstoffs mit 6,25 erhält man die Menge der im Mehle enthaltenen Stickstoffsubstanz.

Zur annähernd quantitativen **Bestimmung des Weizenmehls im Roggenmehl** resp. umgekehrt kann man sich des von Danckwort (Z. anal. Ch. 10, 366) angegebenen Verfahrens bedienen.

10 g Mehl werden mit 1 g reiner ausgegohrener und völlig ausgewaschener Weizenkleie gemischt, in ein doppeltes seidenes Beutelchen aus Müllertuch No. 12 gebracht und unter fließendem Wasser so lange ausgewaschen, als das Wasser noch Stärkemehlkörnchen absondert. Der Rückstand wird getrocknet und gewogen. 10 g reines Roggenmehl geben nach Abzug des Gewichts der Kleie und des Beutels 0,5—0,8 Proc. Rückstand, reines Weizenmehl ebenso behandelt 7,0—8,0 - - -
 Mischungen von 7,5 g Roggenmehl u. 2,5 g Weizenmehl 1,0—2,0 - - -
 Mischungen von 5 g Roggenmehl mit 5 g Weizenmehl 3,0—3,5 - - -

Wie man sieht, kann man hieraus annähernd die Menge von Roggenmehl im Weizenmehl resp. umgekehrt berechnen.

Zur Erkennung von sehr geringen Mengen von Weizenmehl im Roggenmehl oder umgekehrt ist von Wittmack folgender sehr empfehlenswerther Vorschlag gemacht worden: 1 g Mehl wird mit 50 ccm Wasser bis auf 62° C. erwärmt und hierauf mikroskopisch untersucht, ob zahlreiche Stärkekörner nicht geplatzt, nicht verkleistert sind. Roggenmehlstärkekörner verkleistern fast sämtlich bei dieser Temperatur, Weizenstärkekörner nicht. (Vereinbarungen S. 278.)

Zum Nachweis betrügerisch zugesetzter mineralischer Substanzen dient am besten eine quantitative Bestimmung der Asche. Gutes Weizenmehl enthält durchschnittlich 0,7 bis höchstens 1,5 Proc. Asche, gutes Roggenmehl 1—2 Proc. Die Veraschung des Mehles geschieht wie folgt:

10 g des bei 100° C. getrockneten Mehles werden in einem gewogenen flachen Porzellanschälchen bei ganz kleiner Flamme verkohlt und nach vollkommener Verkohlung bei ganz allmählich gesteigerter Hitze weiss gebrannt. Der Rückstand wird gewogen und auf feuchtes Mehl umgerechnet.

Um den stets vorhandenen Sand (von den Mühlsteinen), der 0,2 Proc. nicht überschreiten soll, zu bestimmen, löst man die Asche in Salzsäure, filtrirt durch ein gewogenes Filter ab, wäscht den Rückstand bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit heissem Wasser aus, dann mit einer heißen verdünnten Lösung von kohlen-saurem Natron und Natron-lauge, wäscht wiederum mit Wasser aus, trocknet und wägt. Sollte der Rückstand noch Kohlepartikelchen enthalten, so wird er eingeäschert, die Asche gewogen und aus der Differenz der Sand berechnet.

Uebersteigt die Quantität der Asche die oben angeführten Zahlen bedeutend, so ist damit die Verfälschung mit mineralischen Substanzen nachgewiesen.

Eine häufig vorkommende Verfälschung des Mehles besteht im Zusatz von Alaun. Eine solche wird nach Herz (Repert. analyt. Chem. 1886, 359) in folgender Weise nachgewiesen. Das zu untersuchende Mehl wird in einem Reagensglase mit etwas Wasser und Alkohol durchfeuchtet, einige Tropfen Campechetinctur (5 g Blauholz : 100 ccm 96 procentigem Alkohol) hin-

zugefügt, hierauf gut umgeschüttelt und mit gesättigter Kochsalzlösung versetzt, nach welchem Zusatz ein weiteres Schütteln zu vermeiden ist. Bei einem Alaungehalte von 0,05—0,1 Proc. nimmt die überstehende Salzlösung eine deutlich blaue, tagelang anhaltende Färbung an, während bei einer solchen von 0,01 Proc. die Flüssigkeit sich violettroth färbt. Die Färbung wird mit ebenso behandelten reinen Mehlproben, denen 0,01, 0,05 und 0,1 Proc. Alaun zugesetzt ist, verglichen.

Zur **schnellen Prüfung auf mineralische Beimengungen** kann man sich auch der sogenannten Chloroformprobe bedienen. 3—5 g des getrockneten, in einem Spitzglase befindlichen Mehles schüttelt man mit der 10fachen Menge Chloroform tüchtig durch, setzt zu der milchigen Flüssigkeit 30—40 Tropfen Wasser und schüttelt dann nochmals durch. Das Mehl steigt nun als specifisch leichter ganz allmählich in die Höhe und sammelt sich an der Oberfläche, während mineralische Beimengungen sich zu Boden senken. Da Theile derselben gewöhnlich mit dem Mehl in die Höhe gerissen werden, so muss man zu ihrer völligen Abscheidung die Mehlschicht öfters umrühren. Hat sich alles abgeschieden, so vermischt man die letztere mit 10—15 Tropfen Salzsäure, wodurch sie in eine gelatinöse Masse übergeführt wird, die mit Leichtigkeit abgehoben werden kann. Das Chloroform wird dann verdunstet und der Rückstand event. weiter untersucht.

Weit schwieriger als mineralische Beimengungen lassen sich betrügerisch zugesetzte geringwerthigere Mehlsorten nachweisen. Als Verfälschung für Weizenmehl dient wohl am häufigsten Kartoffelmehl und Kartoffelstärke. Reisstärke dürfte als zu theuer wohl kaum angewandt werden und Roggenmehl würde sich durch die dunklere Farbe zu erkennen geben.

Während beim Weizenmehl, wie wir gesehen, nur wenige Mehle als Verfälschungsmittel dienen können, ohne sich schon durch die Färbung zu verrathen, ist dies beim **Roggenmehl** nicht der Fall; dasselbe kann mit allen billigen Mehlen ohne irgend welche wahrnehmbare Veränderung der Farbe versetzt werden. Wohl aber giebt sich ein Zusatz von Hülsenfruchtmehlen deutlich bei der Darstellung des Klebers zu erkennen, der, in reinem Zustande grauweiss, bei Gegenwart obiger Mehle eine graurothe bis grünlich graue Färbung besitzt und den Geruch der frischen Hülsenfrüchte entwickelt.

Wichtige Anhaltspunkte zur Beurtheilung eines Mehles kann ausser der Wasser- und Aschebestimmung noch diejenige des Stickstoffs, Fetts, der Rohfaser und Kohlenhydrate liefern, die nach den üblichen Methoden (s. unter „Futtermstoffe“) bestimmt werden.

Das sicherste Mittel zur Erkennung einer Verfälschung mit anderen Mehlsorten bietet die mikroskopische Untersuchung der im Mehl enthal-

tenen Stärkekörner. Es ist jedoch bei derselben dringend geboten, stets vergleichende Untersuchungen mit reinen Mehlproben auszuführen.

Neben den absichtlichen Verunreinigungen wären endlich noch die zu erwähnen, welche durch den Samen mancher im Getreide wachsender Unkräuter in das Mehl gelangen und deren Gegenwart gesundheitsschädlich wirken kann, wozu besonders die Samenkörner des Taumellochs (*Lolium temulentum*), der Kornrade (*Agrostemma Githago*), des Ackerwachtelweizen (*Melampyrum arvense*) und des Ackerklappertopfs (*Rhinanthus hirsutus*) gehören. Dieselben ertheilen dem Mehle, sowie dem daraus gebackenen Brote eine violette oder bläuliche Farbe und einen unangenehmen widerlichen, theils süsslichen, theils bitteren Geschmack. Zum Nachweis derselben zieht man nach E. Vogl (*Z. anal. Ch.* 20, 579) das Mehl mit einer Mischung von verdünntem 70 proc. Alkohol mit 5 Proc. Salzsäure aus. 2 g Mehl werden mit 100 ccm dieser Mischung in einem Proberöhrchen geschüttelt und die Färbung beobachtet, welche nach einigem Stehen bei 40 bis 50° C. das sich zu Boden setzende Mehl, vorzüglich aber die darüberstehende Flüssigkeit annimmt. Reines Weizen- und Roggenmehl bleiben bei dieser Behandlung völlig weiss und die Flüssigkeit bleibt farblos; nur bei gröberen Mehlsorten nimmt letztere einen Stich in's Gelbliche an. Reines Gersten- und Hafermehl geben eine blassgelbe Flüssigkeit; Erbsen- und Maismehl eine gelbe; Kornrademehl färbt dieselbe orange gelb (zur Trockne verdampft, hinterlässt dasselbe ein gelbliches Pulver von scharfem brennenden Geschmack). Das Mehl des Taumellochs färbt den alkoholischen Auszug grünlich gelb und hinterlässt beim Eindampfen einen grünlichen Rückstand von widerlich zusammenziehendem Geschmack. *Melampyrum arvense* und *Rhinanthus hirsutus* ertheilen der alkoholischen Lösung eine grüne Färbung, Wicken- und Bohnenmehl färben dieselbe purpurroth, Mutterkorn blutroth.

Alle diese hier angeführten Reactionen, deren Zweckmässigkeit zur Orientirung nicht in Abrede gestellt werden kann, können jedoch nicht ohne Weiteres als massgebend angesehen werden, da sie eine absolute Sicherheit nicht gewähren.

Sehr schädlich kann endlich die Gegenwart grösserer Mengen von Mutterkorn (*Secale cornutum*) im Mehle wirken. Dieser eigenthümliche Pilz, der sich besonders häufig im Roggen vorfindet, bewirkt die sogenannte Kribbelkrankheit (*Ergotismus*). Zum Nachweis desselben dient folgende von E. Hoffmann (*Z. anal. Ch.* 18, 23) angegebene Methode: 10 g Mehl werden mit 15 g Aether und 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) versetzt, unter öfterem Umschütteln eine halbe Stunde stehen gelassen, abfiltrirt und so lange mit Aether nachgewaschen, bis das Filtrat 10 g beträgt. Dasselbe wird mit 5 Tropfen einer gesättigten Lösung von doppeltkohlensaurem Natron geschüttelt, das den Farbstoff des Mutter-

korns aufnimmt und sich in der Ruhe nach kurzer Zeit am Boden des Gefässes schön violett gefärbt abscheidet. Bei der Untersuchung von Brot wendet man 20 g grob zerriebenes Brot, 40 g Aether und 20 Tropfen Schwefelsäure an, lässt 24 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen, filtrirt und setzt 0,5 ccm Natriumbicarbonatlösung hinzu.

Zur Prüfung der **Backfähigkeit eines Mehles**, sowie zur Erkennung von ausgewachsenem Getreide hergestellter Mehlsorten haben Halenke u. Möslinger (Ind. Bl. 1884 21, 416) folgendes Verfahren ausgearbeitet. Sie gehen dabei von der Ansicht aus, dass nicht das Verhalten des Klebers, sondern das der übrigen Bestandtheile, besonders der Stärke abnorme Erscheinungen beim Backen hervorrufen.

50 g Mehl werden mit 25 g Wasser zu einem Teig angemacht und unter einer Glasglocke sich selbst überlassen. Schlecht backendes Mehl zeigt schon nach kurzer Zeit, oft schon nach einer halben Stunde, einen Glanz auf der Oberfläche; der Teig giebt beim Drucke mit dem Finger leicht nach und beginnt auseinander zu fließen. Nach Verlauf von 12 Stunden ist der Teig ganz auseinander geflossen. Gut backendes Mehl giebt einen zähen, elastischen, trockenen und unverändert bleibenden Teig.

Ebenso ist die **Kleisterbildung** bei gut und schlecht backendem Mehle eine verschiedene:

Rührt man 10 g Mehl mit 50 ccm Wasser an und erwärmt allmählich bis auf 60° C., so erhält man bei gutem Mehle einen steifen, sich längere Zeit haltenden Kleister, während bei schlecht backendem Mehl sehr bald eine Verflüssigung des Kleisters eintritt, der dann die Consistenz eines dünnen Syrups annimmt.

Zur Prüfung, ob das Mehl aus ausgewachsenem Getreide hergestellt ist oder nicht, werden 2 g Mehl mit 100 ccm Wasser unter allmählichem Zusatz des letzteren in einer Reibschale zerrieben und in einen $\frac{1}{4}$ Literkolben gespült, $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden auf 60—70° C. erwärmt und schliesslich aufgekocht. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke auf und filtrirt. Gutes Mehl giebt trübe, schwer filtrirbare, viele Stücke enthaltende Flüssigkeiten, schlechtes liefert dagegen klare, gut durchgehende Filtrate. Als Maltose berechnet fanden die Verfasser folgende Zuckermengen in den Filtraten:

	Roggenmehl	Weizenmehl
Gutes Mehl	10—20 Proc.	10—15 Proc.
Schlechtes Mehl	40—50 -	30—50 -

Brot und Conditoreiwaaren.

Die Untersuchung des Brotes, des wichtigsten durch den Backprocess aus dem Mehle bereiteten Nahrungsmittels, weicht, da es alle im Mehle vorkommenden Bestandtheile enthält, wenig von der unter „Mehl“ an-

gegebenen Art und Weise ab. Eine vollständige Analyse des Brotes wird wohl ebenso selten wie die des Mehles gefordert werden, sondern die Untersuchung wird sich in den meisten Fällen auf die Bestimmung des Wassers, der Asche und des Kleiegehaltes, sowie auf den Nachweis mineralischer oder organischer giftiger Stoffe wie Mutterkorn etc. erstrecken.

Den Wassergehalt, der durchschnittlich 30—40 Proc. beträgt, bestimmt man durch Austrocknen von 50 g Brot im Trockenschrank bei langsam auf 100—110° steigender Temperatur bis zum constanten Gewicht. Um eine richtige Durchschnittsprobe zumal im Verhältniss von Krume und Rinde zu erhalten, schneidet man eine grosse Scheibe aus der Mitte des Brotes heraus, theilt dieselbe durch einen Längs- und Querschnitt in 4 Theile und benutzt ein Viertel hiervon zur Wasserbestimmung. Zur Ermittlung des Aschengehalts werden mindestens 100 g Brot getrocknet, bei gelinder Flamme verkohlt, die Kohle fein zerrieben, auf einem Filter gesammelt und mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen. Der Rückstand wird bei gesteigerter Hitze weiss gebrannt, die wässrige Lösung hinzugefügt, wiederum eingedampft, schwach geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Weizenbrot enthält 0,8—1,5 Proc., im Mittel 1,20 Proc., Roggenbrot 0,8—3,0 Proc., im Mittel 1,5 Proc. Asche, wozu noch das bei Bereitung des Brotes hinzugefügte Kochsalz kommt, das gewöhnlich 0,5—1 Proc. beträgt. Uebersteigt der Aschengehalt die hier angegebenen Zahlen irgendwie bedeutend, so liegt ein Zusatz von mineralischen Substanzen vor, der leicht durch eine qualitative Analyse der Asche zu ermitteln ist.

Zur Erkennung des Alauns im Brote, welcher Zusatz in Deutschland verboten ist, bedient man sich nach Schumacher-Kopp (Chem. Z. 1889, 433) eines frisch bereiteten wässrigen Auszuges von Limaholz oder einer 1 procentigen alkoholischen Alizarinlösung. Alaunfreie Brote werden durch diese Lösungen gelb bis gelbbraun gefärbt, während alauhaltige fast sofort eine schön rothe Farbe annehmen. Auch kupferhaltige Brote werden durch obige Farbstoffe geröthet, jedoch in nicht so empfindlicher Weise. Zusätze von Kupfersulfat bewirken schon in einer Menge von 0,025 Proc. ein sehr charakteristisches Verhalten der Brotkrume, die dadurch ganz klebrig erscheint. Ein Zusatz von Kupfer kann durch sehr verdünnte Ferrocyanalkaliumlösung nachgewiesen werden.

Sicherer geht man, wenn das fein geriebene Brot zur Zerstörung der organischen Substanz mit Chlorsäure und nachherigem Zusatz von Salzsäure (s. Gerichtl. chem. Untersuchungen) behandelt wird; in der sauren Flüssigkeit wird dann das Kupfer nach den gewöhnlichen analytischen Methoden nachgewiesen.

Zur Bestimmung der Kleie nach dem Verfahren von Wetzell und van Hees (Arch. Pharm. 77, 284) werden 100 g Brot mit Wasser eingeweicht,

längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und die dickliche Masse durch ein Haarsieb gegossen. Der auf dem Siebe bleibende Rückstand wird in die Schale zurückgebracht und wiederum mit Wasser ausgekocht, eine Operation, die so lange wiederholt wird, bis die Flüssigkeit klar abläuft. Der Rückstand wird bei 100—110° C. getrocknet und gewogen. 100 Theile trockene Hülsen entsprechen 200 Theilen Weizen- und 269 Theilen Roggenkleie.

Fremde Mehlsorten im Brot lassen sich weder chemisch noch mikroskopisch mit Sicherheit nachweisen, ebensowenig fremde Samen, die dem Brote häufig eine violettbläuliche bis schwarzblaue Farbe und einen unangenehmen Geruch ertheilen. Den Nachweis des Mutterkorns siehe unter „Mehl“.

Die **Conditoreiwaaren**, meistens aus feinem Weizenmehl und Zucker dargestellt, werden auch ab und zu zur Vermehrung ihres Gewichts mit Kreide, Gyps, Schwerspath etc. versetzt, ein Zusatz, der leicht durch Einäschern einer Probe und Untersuchung der Asche erkannt werden kann. Für gewöhnlich jedoch bilden nur die Farben, mit denen die Conditoreiwaaren zur Erzielung eines gefälligen Aussehens bemalt werden, den Gegenstand der chemischen Untersuchung, da nicht selten giftige Metallfarben, vor allem aber Anilinfarben dazu verwendet werden. Zur Prüfung auf erstere wird, wenn möglich, der Farbstoff abgeschabt; ist jedoch die Substanz durchweg gefärbt, so behandelt man dieselbe mit Salzsäure und chloresurem Kali auf dem Wasserbade so lange, bis die Flüssigkeit stark nach Chlor riecht. Hierauf wird durch stärkeres Erhitzen das Chlor verjagt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, wenn nöthig filtrirt und das Filtrat wie gewöhnlich auf Metalle untersucht. Liegt Zuckerwerk vor, so kann man häufig durch Behandeln mit kaltem resp. heissem Wasser den Farbstoff ungelöst abscheiden, während der Zucker in Lösung geht. Ersterer wird dann in verdünnter Salpetersäure gelöst und näher untersucht. Schwieriger als der Nachweis der giftigen Metallfarben ist der des Arsens in den Anilinfarben. Man ermittelt dasselbe nach Elsner wie folgt: 0,1—0,3 g. des Farbstoffs wird mit der 25—30fachen Menge verdünnter Schwefelsäure übergossen, ein Körnchen schwefligsaures Natron hinzugesetzt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Der Rückstand wird in wenig Salzsäure gelöst, in ein Kölbchen gebracht, etwas Paraffin zur Verhütung des Stossens hinzugesetzt, das Kölbchen mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen Rohre versehen, dessen einer Schenkel, ohne einzutauchen, in eine mit starkem Schwefelwasserstoffwasser gefüllte Vorlage mündet und nun abdestillirt. War Arsen vorhanden, so destillirt dasselbe als Chlorarsen über und bewirkt in der Vorlage einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen, der mit dem Marsh'schen Apparat nochmals untersucht werden kann.

Von den feineren Mehlwaaren werden besonders häufig die **Nudeln** künstlich gelb gefärbt, um das Fehlen des Eigelbs zu verdecken, wozu besonders Binitrokresol und Pikrinsäure verwendet werden. Dieselben werden nach Fleck (Repert. anal. Chem. 6, 650) wie folgt nachgewiesen: Die zu untersuchende Probe wird mit Alkohol ausgezogen, die erhaltene Lösung in einer kleinen Porzellanschale bis fast zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit einigen Grammen 10 procentiger Salzsäure übergossen. Pikrinsäure entfärbt sich sofort, Binitrokresol nach einigen Minuten. Legt man in die Flüssigkeit ein Stückchen reines Zink und lässt ohne zu erwärmen stehen, so tritt in dem Maasse, als Salzsäure gebunden wird, bei Pikrinsäure eine schön blaue, bei Binitrokresol eine hellblutrothe Färbung ein. Die Reaction tritt nach 1—2 stündiger ruhiger Einwirkung des Zinks sicher ein und bietet ein treffliches Unterscheidungsmittel beider Farbstoffe.

Nach F. Coreil (Z. anal. Ch. 1880, 370) sollen zur Färbung von Backwaaren besonders Dinitronaphtolgelb (Martiusgelb) und dinitronaphtolsulfonsaures Kali (Gelb No. 5) verwendet werden, seltener Safran, Curcuma, Orleans und Pikrinsäure. Zum Nachweis des Farbstoffes zieht man mit Alkohol aus, färbt mit einem Theil der Lösung etwas Wolle, dampft den Rest ein und bringt zu diesem etwas conc. Schwefelsäure. Tritt ein Farbenwechsel ein, so hat man es 1) mit Safran zu thun, wenn die Färbung blau ist und rasch vorübergeht, 2) mit Orleans, wenn die Färbung indigblau und dauernd ist. Entsteht kein Farbenwechsel, so ist a) Curcuma leicht an der Färbung des Rückstandes mit Alkali und Borsäure zu erkennen, b) Pikrinsäure an der Pikraminsäurereaction, c) Martiusgelb, der Rückstand löst sich nicht in kaltem, wohl aber in heissem Wasser, in welcher Lösung Kali keinen, Salzsäure einen weisslichen Niederschlag erzeugt, d) Gelb No. 5. Die wässrige Lösung des Niederschlags giebt mit Salzsäure keinen, mit conc. Schwefelsäure einen braungelben Niederschlag, während Zinkpulver die Lösung entfärbt.

Zucker, Fruchtsäfte, Honig.

Auch der gemahlene Streuzucker ist häufig der Verfälschung theils mit anorganischen Substanzen, wie Kreide, Gyps, Schwerspath etc., theils auch organischen, wie Mehl, Stärke oder Traubenzucker unterworfen. Dieselben geben sich entweder durch Bestimmung der Asche oder durch Behandeln mit Wasser, von dem sie nicht oder wie der Traubenzucker schwerer gelöst werden, zu erkennen. Letzterer kann ausserdem durch seinen hohen Gehalt an Kalk und Schwefelsäure, sowie sein Verhalten gegen Fehling'sche Lösung erkannt werden. Die Asche reiner Zucker-

sorten beträgt gewöhnlich 0,1—0,3 Proc., die geringeren Zuckers 0,5 bis 1,0 Proc.

Weit häufiger als der Zucker unterliegen die mit Zucker eingekochten Fruchtsäfte einer Verfälschung, ja es kommen vielfach Fabrikate im Handel vor, die von Fruchtsaft keine Spur enthalten, sondern ein Gemisch von Zuckerlösung und Fruchtäthern bilden und mit den passenden Anilinfarben gefärbt sind.

Der am häufigsten im Handel vorkommende Fruchtsaft ist der Himbeersyrup, gewöhnlich aus 1 Th. Saft und 2 Th. Rohrzucker bestehend, für den H. Hager folgende Prüfungsmethode zur Unterscheidung von künstlich dargestelltem angegeben hat.

Echter Syrup.

Künstlich gefärbter Syrup.

Mit dem gleichen Volum 25 proc. Salpetersäure gemischt.
Bleibt roth.

Wird gelb.

Mit dem gleichen Volum 10 proc. Kalilauge gemischt.
Wird violett mit einem Stich in's Grünliche oder Blaugrüne oder schmutzig rothgrün.

Wird zuweilen anfangs rosa, dann gelblich und im Verlaufe mehrerer Minuten fast oder ganz farblos.

Mit dem gleichen Volum
Er wird lilafarben oder lilafarben-grünlich oder ganz grün.

Sodalösung gemischt.
Die Farbe bleibt unverändert oder wird zuweilen etwas blässer.

Mit dem gleichen Volum Bleiessig versetzt und aufgeköcht.
Es entsteht eine trübe, bläulich-grüne oder grau-grünliche, nach dem Aufkochen meist olivengrüne Mischung.

Der rothe Farbenton wird nicht wesentlich verändert.

Eine weitere Prüfung des Himbeersaftes führt man nach Beltink (Pharm. Rundsch. 1889, 114) wie folgt aus: Lässt man 4 ccm verdünnte Salzsäure (1:4) unter Zufügen eines Stückchens Zink auf 2 ccm Syrup einige Stunden in der Ruhe einwirken, so wird das Gemisch entfärbt. Schüttelt man es dann mit Luft, so tritt bei echtem Syrup die violette Farbe wieder auf, während gefälschter farblos bleibt. Reducirt man mittelst Natriumhyposulfit, so wird auf Zusatz von Salpetersäure die ursprüngliche Farbe des echten Syrups wieder hergestellt, während verfälschte Waare farblos bleibt.

Mit Stärkezucker dargestellter Fruchtsaft kann, wie oben angegeben, erkannt werden.

In nicht geringerem Maasse wie die Fruchtsäfte ist auch der Honig den Verfälschungen unterworfen. Die gebräuchlichste Verfälschung besteht in einem Zusatze von Stärkezuckersyrup, es kommt aber auch Honig in den Handel, der keinen Tropfen Honig enthält.

Für den qualitativen Nachweis von Stärkezucker oder Rohrzucker im Honig hat H. Hager (Pharm. Centr. 1883, 327) nachstehende

Methoden aufgestellt: Giebt man in einen Reagircylinder 1—2 ccm einer etwa 25 proc. klar filtrirten Honiglösung und überschichtet dieselbe dann vorsichtig mit etwa 0,5 ccm absolutem Alkohol, so bleibt bei reinem Honig die Alkoholschicht klar, oder die Contactschicht desselben zeigt höchstens einen kaum merklichen trüben Schimmer, welcher in der Ruhe verschwindet. Enthält dagegen der Honig Stärkezucker oder Maisstärkesyrup, so ist die Contactschicht milchig weisstrübe und bewahrt dies in der Ruhe viele Stunden hindurch. Zum Nachweis von Rohrzucker giesst man in einen 1 cm weiten Reagircylinder 1,5—2 ccm reine concentrirte Schwefelsäure und überschichtet dieselbe mit etwa 0,5 ccm der 25procentigen Honiglösung. Reine Honiglösung färbt sich an der Contactschicht anfangs nicht, dann während einer Stunde gelb oder hellbräunlich. Enthält sie aber Rohrzucker, so färbt sich die Contactschicht braun, dann schwärzlich und bildet nach einer Stunde eine fast schwarze Schicht.

Ausserdem giebt sich auch Stärkezuckersyrup durch erhöhten Aschengehalt, sowie durch vermehrte Kalk- und Schwefelsäurereaction in der wässrigen Auflösung zu erkennen.

Von Klinger (Z. anal. Ch. 24, 627) und vor Allem von E. Sieben (Z. anal. Ch. 24, 139) sind Verfahren ausgearbeitet, die zum genauen Nachweis eines Zusatzes von Stärkezuckersyrup dienen. Nach Klinger werden 20 g Honig in der gleichen Menge Wasser gelöst, mit 80 ccm 90 proc. Weingeist versetzt, das Gemisch auf dem Wasserbade bis ca. 70° C. erwärmt und die noch heisse Flüssigkeit mit 80 ccm absolutem Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit Weingeist ausgewaschen, in Wasser gelöst, die Lösung zu 50 ccm aufgefüllt und im Polarisationsapparate geprüft. Reiner Honig liefert eine optisch völlig inactive Lösung; war Stärkesyrup zugesetzt, so dreht dieselbe mehr oder weniger nach rechts (bei mit 6,6 Proc. Stärkesyrup versetztem Honig + 0,5° Wild).

1° Wild = 4,604° Soleil

1° Soleil = 0,2172° Wild

1° Wild = 2,8901° Ventzke-Soleil

1° Ventzke-Soleil = 0,3460° Wild.

Nach Sieben kann Honig auf 3 verschiedenen Wegen behufs Feststellung eines Gehalts an Stärkesyrup geprüft werden.

1. 25 g Honig werden in Wasser gelöst, mit 12 g stärkefreier Presshefe versetzt; das Gesamtvolum der Mischung betrage ca. 200 ccm. Nach 48 stündigem Vergähren bei mittlerer Zimmertemperatur wird nach Zusatz von Thonerdehydrat zu 250 ccm aufgefüllt, 200 ccm des klaren Filtrats auf 50 ccm eingedampft und im 200 mm-Rohre polarisirt. Beträgt die Rechtsdrehung mehr als 1° Wild, so ist der Zusatz von Stärkezuckersyrup erwiesen.

Ein Gemisch von Honig mit Stärkesyrup polarisirte			
mit 5 proc. Stärkezuckersyrup	+	1,2 ^o	Wild
- 10 - - -	+	3,0 ^o	-
- 20 - - -	+	7,2 ^o	-
- 40 - - -	+	18,4 ^o	-
- 50 - - -	+	22,2 ^o	-

2. Von der unter 1 beschriebenen zum Polarisiren dienenden Flüssigkeit werden 25 ccm mit 25 ccm Wasser und 5 ccm concentrirter Salzsäure eine Stunde lang im kochenden Wasserbade erhitzt, neutralisirt, zu 100 ccm aufgefüllt und in 25 ccm der Traubenzucker nach Allihn bestimmt. Der so gefundene Zuckergehalt mit 40 multiplicirt, ergibt die auf den Gährückstand von 100 g Honig entfallende Menge Traubenzucker; beträgt dieselbe mehr als 1 Proc., so ist der Honig mit Stärkezuckersyrup versetzt gewesen.

Gemische von Honig mit Stärkezuckersyrup geben:

Stärkezuckersyrup- gehalt des Honigs	Traubenzucker, aus ge- wogenem Cu berechnet	100 g Honig enthalten Traubenzucker
5 Proc.	0,0368 g	1,472 g
10 -	0,0810 -	3,290 -
20 -	0,1598 -	6,392 -
40 -	0,2216 -	8,854 -

3. 14 g Honig werden in ca. 450 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm $\frac{1}{2}$ Normalsalzsäure zur Ueberführung des allenfalls vorhandenen Rohrzuckers in Invertzucker im Wasserbade eine halbe Stunde erhitzt, neutralisirt, zu 500 ccm aufgefüllt, so dass eine etwa 2 proc. Invertzuckerlösung erhalten wird und 100 ccm Fehling'scher Lösung mit dieser Zuckerlösung titrirt (von der Lösung reinen Honigs werden 23—26 ccm verbraucht). Nach dem hier erhaltenen Resultat werden 100 ccm Fehling'scher Lösung mit 0,5 ccm Honiglösung weniger gekocht, als zur Reduction allen Kupfers erforderlich wäre. Man filtrirt durch ein Asbestfilterrohr, wäscht mit einigen Cubikcentimetern heissen Wassers nach, neutralisirt das Filtrat mit concentrirter Salzsäure (deutlicher Umschlag in der Farbe der Flüssigkeit), fügt noch $\frac{1}{10}$ Volumen conc. Salzsäure hinzu, erhitzt 1 Stunde in kochendem Wasserbade, neutralisirt mit conc. Natronlauge, deren Neutralisationswerth gegenüber der conc. Salzsäure bekannt ist, bis auf einen geringen Säureüberschuss und füllt zu 200 ccm auf. Die erkaltete Lösung scheidet bei kräftigem Schütteln Salze aus (hauptsächlich Weinstein). 150 ccm der filtrirten Lösung werden mit 120 ccm Fehling'scher Lösung und 20 ccm Wasser erhitzt und aus dem gewogenen Kupfer der Traubenzucker nach Allihn berechnet. Bei Untersuchung reinen Honigs finden sich höchstens 0,002 g (in der Regel gar kein) Kupfer im Asbestrohr. Bei einem Gehalt des Honigs an Stärkesyrup von der Beschaffenheit des von

Sieben verwendeten, welcher 38,5—39 Proc. Traubenzucker nach der vorgeschriebenen Behandlung lieferte, wird Kupfer gewogen und zwar wenn reiner Honig (75 Proc. Gesamtinvertzucker) versetzt ist, mit

	mg Kupfer
5 Proc. Stärkezuckersyrup	20
10 - - -	40
20 - - -	90
30 - - -	140
40 - - -	195
50 - - -	250
60 - - -	330
70 - - -	410
80 - - -	500

Nach dieser Methode kann der geringste Zusatz von Stärkezuckersyrup im Honig mit grösster Sicherheit erkannt werden und ist dieselbe am ehesten geeignet, einen zuverlässigen Anhaltspunkt für eine Schätzung des stattgehabten Zusatzes zu bieten, da die Stärkezuckersyrupe des Handels, wenn man von der äusseren Beschaffenheit absieht, von sehr gleicher Zusammensetzung sind.

Zusätze wie Mehl und Stärke bleiben beim Behandeln des Honigs mit 80 proc. Alkohol ungelöst zurück und geben mit Jodlösung Blaufärbung. Ist Dextrin zugegen, so wird dasselbe ebenfalls beim Behandeln mit Alkohol ausgeschieden; in warmem Wasser gelöst, giebt es mit Jodtinctur weinrothe bis violette Färbung.

Ein Zusatz von Zuckermelasse erhöht den Aschengehalt des Honigs, namentlich den Chlorgehalt desselben; reiner Honig giebt nur 0,2 bis 0,3 Proc. Asche, welche nur wenig Schwefelsäure und Spuren von Chloriden, aber deutlichen Phosphorsäuregehalt hat. Die Asche künstlichen Honigs giebt keine Phosphorsäurereaction. Reiner Honig reagirt schwach sauer.

Von W. Lenz (Chem. Z. 1884, 613—16) sind sehr beachtenswerthe Vorschläge über die Untersuchung des Honigs gemacht worden. Das von ihm angewandte Verfahren ist folgendes:

30 g von dem gut durchmischten Honig werden genau abgewogen, in 60 g Wasser aufgelöst und wenn nöthig filtrirt. In der so erhaltenen Lösung bestimmt man mit Hilfe des Pyknometers oder der Mohr'schen Wage das spec. Gewicht bei 17° C. Beträgt dasselbe weniger als 1,1111, so ist der Honig eines Zusatzes von Wasser dringend verdächtig.

Zur Bestimmung der **Trockensubstanz**, die ca. 75—84 Proc. beträgt, werden 5 ccm der obigen Lösung in einem gewogenen Platinschälchen verdunstet und bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Durch

Verbrennen des so erhaltenen Rückstandes erhält man den Gehalt an Asche, der im Mittel 0,26 Proc. beträgt.

Zur Bestimmung des **optischen Drehvermögens** werden 50 ccm der Honiglösung mit 3 ccm Bleiessig und 2 ccm gesättigter Natriumcarbonatlösung versetzt, filtrirt und das Filtrat im 220 mm langen Rohre des grossen Wild'schen Polaristrobometers bei Natriumlicht polarisirt. Beträgt die Linksdrehung $6^{\circ} 30'$ oder darüber und das specifische Gewicht mindestens 1,1111, so ist der Honig nicht zu beanstanden. Beträgt die Linksdrehung jedoch weniger als $6^{\circ} 30'$ oder geht sogar in Rechtsdrehung über, so ist der Honig auf Rohrzucker oder Stärkezuckersyrup nach dem oben angeführten Verfahren zu untersuchen.

Die Zuckerbestimmung vor und nach der Inversion kann höchstens zur Entdeckung eines Gehaltes an Rohrzucker benutzt werden. Zu diesem Zwecke werden 2 genau abgewogene Cubikcentimeter obiger Honiglösung mit 3 Tropfen officineller Salzsäure (spec. Gew. 1,11) und 50 ccm Wasser 30 Minuten lang im kochenden Wasserbade erhitzt, alsdann neutralisirt, auf 100 ccm aufgefüllt und in dieser Lösung der Zucker mittelst Fehling'scher Lösung bestimmt.

Zum Schluss sollen hier noch Analysen reiner Honigsorten von Ernst Sieben angeführt werden.

	Mittel	Max.	Min.
Durch Titriren mit Fehling'scher und Sachse'scher Lösung	Traubenzucker 34,71 Proc.	44,71 Proc.	22,23 Proc.
	Lävulose 39,24 -	46,89 -	32,15 -
Nach dem Titriren mit Fehling'scher Lösung			
berechneter Invertzucker	70,30 -	79,57 -	67,95 -
Rohrzucker	1,08 -	8,22 -	0,00 -
Gesamtzucker (Traubenzucker, Lävulose, Rohrzucker)	75,02 -	81,74 -	68,91 -
Trockensubstanz	80,03 -	83,72 -	75,05 -
Nichtzucker	5,02 -	8,82 -	1,29 -

Fleisch und Fleischwaaren.

Die Untersuchung des Fleisches wird den Chemiker fast nie beschäftigen, da die chemische Untersuchung über die Reinheit eines Fleisches keinen Aufschluss zu geben im Stande ist. Die Entscheidung dieser Frage bleibt den Thierärzten und Physiologen überlassen. Ebenso wenig wird derselbe mit der mikroskopischen Prüfung auf Trichinen zu thun haben, da für diesen Zweck vom Staate besondere Fleischbeschauer angestellt und vereidigt sind.

Die Erkennung von Finnen in zerhacktem Fleisch oder Wurst, die bisher ziemliche Schwierigkeiten verursachte, lässt sich nach Schmidt-

Mühlheim (Z. anal. Ch. 1889, 369) leicht wie folgt ausführen: Eine hinreichend grosse Menge des Untersuchungsobjekts wird mit dem 6 bis 8fachen Raumtheile künstlichem Magensaft einige Stunden bei 40° C. digerirt. Das Fleisch wird hierdurch verdaut, das Fett an der Oberfläche der Flüssigkeit gesammelt, während die Köpfe und Hakenkränze der Finnen unversehrt zu Boden fallen, wo sie sich als etwa reiskorn-grosse weisse Körper ansammeln. Dieselben zeigen eine stark ausgeprägte Quersfurchung, die bei etwa 20facher Vergrösserung unter dem Mikroskop weiter untersucht werden kann.

Zuweilen wird auch das Fleisch mit Fuchsin oder Cochenille gefärbt; ersteres wird durch Behandlung mit 80 proc. Alkohol, letztere durch verdünntes Ammoniak ausgezogen.

Das Fleisch reagirt in frischem Zustande sauer, während verdorbenes, in der beginnenden Fäulniss befindliches, alkalische Reaction zeigt.

Weit eher werden präparirte Fleischwaaren, vor Allem Würste, dem Chemiker zur Untersuchung vorliegen, da dieselben häufig mit Getreide- oder Stärkemehl versetzt oder mit Fuchsin gefärbt werden. Ein Zusatz von Mehl lässt sich qualitativ leicht durch Betupfen mit Jodlösung nachweisen, wobei man allerdings zu berücksichtigen hat, dass durch die Gewürze ebenfalls Spuren von Stärkemehl in die Wurst gelangen. Zur quantitativen Bestimmung desselben werden nach Amthor (Z. anal. Ch. 22, 278) 10 g der gut zerkleinerten Wurst mit Aether entfettet, längere Zeit mit Wasser gekocht, zu der auf 70° C. erkalteten Flüssigkeit etwas Diastase hinzugesetzt und 1 Stunde bei dieser Temperatur digerirt. Man kocht jetzt einmal auf, filtrirt, wäscht den Filterrückstand gut aus, dampft das Filtrat auf 95 ccm ein, setzt 5 ccm Salzsäure von 1,124 spec. Gewicht hinzu und erhitzt in einer Druckflasche im Kochsalzbade 3 Stunden lang.

In dieser Flüssigkeit, die alle Stärke als Traubenzucker enthält, wird der Zuckergehalt mit Fehling'scher Lösung bestimmt und hieraus die Menge der vorhandenen Stärke durch Multiplication mit 0,9 ermittelt.

Fuchsin, welches nicht selten zum Färben von Cervelatwurst benutzt wird, entzieht man der zerkleinerten Wurst durch Behandeln mit Alkohol; ungefärbte giebt keinen Farbstoff an denselben ab. Die rothe, von Fuchsin herrührende Färbung des Alkohols verschwindet auf Zusatz von einigen Tropfen Essig- oder Salzsäure. Sollten Fleischconserven wie Erbswurst etc. zur Feststellung ihres Nährwerthes auf ihren Gehalt an Feuchtigkeit, Fett, stickstofffreie und stickstoffhaltige Substanzen und Asche untersucht werden, so geschieht dies nach den früher schon häufig erwähnten Methoden.

Die Bestimmung der Stickstoffsubstanz führt man zweckmässig nach der Methode von Dumas aus.

Kaffee.

Die Untersuchung des Kaffees auf Verfälschungen, die in neuerer Zeit immer grössere Dimensionen angenommen haben, erstreckt sich besonders auf die gebrannten Kaffeebohnen, sowie auf den gebrannten und gemahlene Kaffee, während die rohen Kaffeebohnen nur selten Gegenstand der Verfälschung durch künstlich nachgemachte und gefärbte gewesen sind. Dieselben, aus Thon oder Brotmasse und einer formbaren Substanz dargestellt, lassen sich leicht durch Behandlung mit Wasser von den natürlichen unterscheiden, indem echte Bohnen aufquellen, nachgemachte dagegen schmierig und bröcklich werden oder zerfallen. Mehr Aufmerksamkeit hat man bei rohen Kaffeebohnen auf eine etwaige Färbung zur Erzielung eines schönen Aussehens zu wenden; die am häufigsten angewandten Farben sind Berlinerblau, Indigo, Curcuma, Chromblei, Kupfer-, Eisenvitriol, Grünspan, Azofarbstoffe (Naphtolorange).

Eine einfache, rasch auszuführende Probe, um im Allgemeinen eine Färbung der Kaffeebohnen zu erkennen, besteht nach L. Padé (Chem. C.B.L. 1887, 702) darin, dass man einige Bohnen in einem feuchten weissen Leinen zwischen den Fingern reibt. War die Farbe echt, so ist das Tuch höchstens mit einigen Häutchen bedeckt, die sich vom Episperm der Bohnen losgelöst haben; gefärbte Bohnen theilen dagegen ihre Farbe mehr oder weniger dem Tuche mit.

Zum Nachweis des Berlinerblau werden die gestossenen Bohnen mit kohlen-saurem Kali digerirt, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, die je nach der Menge des angewandten Färbemittels eine blaugrüne Färbung oder einen blauen Niederschlag erzeugt. Indigo lässt sich durch Schütteln der gestossenen Bohnen mit Chloroform nachweisen, das denselben unter Blaufärbung aufnimmt. Curcuma kann durch Behandeln der Bohnen mit Natronlauge erkannt werden, die durch dieselbe braun gefärbt werden. Chromgelb löst sich in Kalilauge oder verdünnter Salpetersäure, aus welcher Lösung das Blei durch verdünnte Schwefelsäure als weisses Pulver abgeschieden wird, während Schwefelwasserstoff daraus schwarzes Schwefelblei fällt. Grünspan und Kupfervitriol lassen sich in dem wässrigen Auszuge durch gelbes Blutlaugensalz, das einen rothbraunen Niederschlag hervorruft, nachweisen, Eisenvitriol durch den blauen Niederschlag, den Ferricyankalium erzeugt. Zum Nachweis der Azofarbstoffe macerirt man die Bohnen einige Augenblicke mit starkem Weingeist, verdampft das Filtrat im Wasserbade zur Trockne und nimmt den Rückstand mit Wasser auf. Die Farbe löst sich leicht und färbt das Wasser orange-gelb. Havarirte (durch Seewasser beschädigte) Kaffeebohnen geben in der wässrigen Lösung mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Chlorsilber.

Weit häufiger als die Verfälschung der rohen ist die der gebrannten Kaffeebohnen, die sich besonders nach zwei Richtungen erstreckt: einmal auf Beschwerungsmittel wie Wasser und Zucker, das andere Mal auf Zusatz von künstlich hergestellten Kaffeebohnen.

Um das Gewicht der gebrannten Kaffeebohnen zu vermehren, werden dieselben in noch heissem Zustande mit Wasserdampf behandelt, wodurch die Bohnen mit ca. 20 Proc. Wasser beschwert werden können (gebrannter Kaffee enthält höchstens 2—3 Proc. Wasser). Um das rasche Austrocknen so beschwerter Bohnen zu verhindern, werden dieselben mit Glycerin, Vaseline, Palmöl etc. behandelt. Ein Nachweis dieser Verfälschung wird durch 6 stündiges Trocknen des Kaffees im Trockenschrank bei 110° C. erbracht. Zusatz von Fett erkennt man leicht, wenn die Bohnen sehr rasch mit Aether gewaschen werden, wobei das Fett im Verdampfungsrückstand bleibt.

Glycerin weist man nach, indem man den Kaffee durch Alkohol auszieht und nach dem Abdestilliren desselben zum Rückstand Baryt setzt, der das Fett verseift und das Harz zurückhält. Die erhaltene Seife wird unter Zusatz von etwas Sand auf dem Wasserbade eingetrocknet und der Rückstand mit Aether-Alkohol ausgezogen. Die zweite Beschwerung der Kaffeebohnen geschieht in der Art, dass man denselben während des Brennens einen Zusatz von Zucker oder Syrup giebt, wodurch die Bohnen mit gebranntem Zucker überzogen werden. Ein solcher Zusatz verhindert einerseits zum Theil die Verflüchtigung des Wassers und der brenzlichen Stoffe, wodurch eine Verschlechterung des Productes herbeigeführt wird, andererseits wird durch den Zuckerzusatz das Gewicht um 8—10 Proc. vermehrt.

Die Untersuchung auf diesen Zusatz geschieht nach Stutzer und Reitmair (Z. angew. Ch. 1888, S. 701) in folgender Weise: 20 g Kaffeebohnen werden in einem Literkolben mit 500 ccm Wasser übergossen, genau 5 Minuten im Schüttelapparat tüchtig geschüttelt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und sofort filtrirt. Im Filtrate bestimmt man sowohl die Trockensubstanz (durch Verdampfen von 50 ccm in einer Platinschale auf dem Wasserbade und zweistündiges Trocknen bei 95—99° C.), als auch die Asche. Reine Kaffeesorten enthalten 0,44—0,72 Proc. organische Extractivstoffe, gezuckerte 1,8—8,2 Proc. Reine Kaffeebohnen geben beim Schütteln mit Wasser keinen Farbstoff an dasselbe ab, während gezuckerte Bohnen dasselbe mehr oder weniger stark färben.

Die Herstellung der künstlichen Kaffeebohnen, mit denen echter Kaffee häufig verfälscht wird, wird jetzt in grossem Maassstabe ausgeführt. Dieselben, die sich in Form und Farbe kaum von gebrannten echten Kaffeebohnen unterscheiden lassen, werden meistentheils aus einem Teige geringen Weizenmehls (zuweilen unter Zusatz von gemahlener schwarzen Pfeffer-

schalen) oder aus Lupinenmehl mit einem Zusatze von Caffein hergestellt. Diese Kunstkaffeebohnen zerfallen in Wasser, sinken in Aether unter und werden durch oxydirende Mischungen von Königswasser, Salzsäure und Kaliumchlorat viel weniger rasch entfärbt wie echter Kaffee. Sind schon die Verfälschungen der Kaffeebohnen ziemlich zahlreich und zum Theil mit grossem Raffinement ausgeführt, so ist dies in noch höherem Grade der Fall mit dem gebrannten, gemahlten Kaffee, dessen Verfälschungen auch weit schwieriger, als die der Bohnen nachzuweisen sind. Derselbe wird hauptsächlich mit ausgezogenem Kaffeepulver und sogenannten Kaffe-surrogaten, deren Zahl Legion ist, sowie in seltenen Fällen mit den verschiedenartigsten mineralischen Substanzen versetzt.

Zur Vorprüfung auf etwaige Verfälschungen dient das Verhalten des Kaffeepulvers gegen Wasser. Denn während reines Kaffeepulver sich nur ganz allmählich befeuchtet und erst nach längerem Stehen zu Boden sinkt, fallen Cichorien und alle anderen Surrogate, falls sie nicht künstlich gefettet sind, schnell herab und ertheilen dem Wasser eine braune Färbung; reiner Kaffee färbt letzteres nur weingelb. Surrogate aus gerösteten Mehlsorten lassen sich durch Ausziehen des Kaffeepulvers mit heissem Wasser und Behandeln des Extracts mit Jodwasser, das demselben eine blaue Färbung ertheilt, erkennen. Ein vorzügliches Mittel ist natürlich die mikroskopische Prüfung, die jedoch nur unter der Hand eines damit Geübten zu sicheren Resultaten führt. Hat die Vorprüfung das Vorhandensein einer etwaigen Verfälschung wahrscheinlich gemacht, so schreitet man zur chemischen Untersuchung, für die C. Krauch (Ber. 11, 277) ein sehr zweckmässiges Verfahren zur annähernd quantitativen Bestimmung eines etwaigen Zusatzes von Cichorie und Getreide angegeben hat, das in der Ermittlung der in Wasser löslichen Substanzen, des fertig gebildeten Zuckers und der durch Schwefelsäure in Zucker überführbaren Stoffe besteht.

Zur Bestimmung der in Wasser löslichen Substanzen werden 30 g fein gemahlene Kaffeepulver mit 500 ccm Wasser 6 Stunden auf dem Wasserbade digerirt, durch ein gewogenes Filter abfiltrirt und mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat 1000 ccm beträgt. Man ermittelt den Extractgehalt entweder direct durch Eindampfen einer aliquoten Menge in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade oder indirect durch Trocknen des auf dem Filter zurückgebliebenen Rückstandes bis zum constanten Gewicht bei 100° und Berechnung des Extracts aus der Differenz. Zur Bestimmung des fertig gebildeten Zuckers werden 100 ccm des oben erhaltenen Extracts auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit 90proc. Alkohol ausgezogen, wieder verdampft, in Wasser gelöst, wenn nöthig mit Thierkohle entfärbt und in dieser Lösung der Zucker nach Allihn oder Soxhlet bestimmt.

Die durch Kochen mit Schwefelsäure in Zucker überführbaren Substanzen werden folgendermaassen bestimmt: 3 g Kaffeepulver werden mit 200 ccm $2\frac{1}{2}$ proc. Schwefelsäure 6—8 Stunden am Rückflusskühler gekocht, mit kohlenurem Blei neutralisirt, mit Thierkohle entfärbt, auf 500 ccm gebracht und in einem abgemessenen Theile derselben der Zucker mit Fehling'scher Lösung gewichtsanalytisch bestimmt.

Kaffee enthält 20—30 Proc. in Wasser lösliche Stoffe, Cichorie 60 bis 70 Proc., Roggen 30—33 Proc., Feigenkaffee 60—75 Proc., Getreidekaffee über 30 Proc.; an fertig gebildetem Zucker enthält der Kaffee und das Getreide keinen oder nur sehr geringe Mengen (0,2—0,5 Proc.), Cichorie dagegen 22—24 Proc., Feigenkaffee 30—40 Proc. Die in Zucker überführbaren Stoffe betragen für Kaffee höchstens 25 Proc., für Cichorie 22—23 Proc., für Getreide 75—76 Proc.

Unter Zugrundelegung obiger Zahlen kann man daher annähernd den Zusatz von Getreide und Cichorie in einem Kaffeegemisch berechnen.

Ein ferneres Mittel zur annähernd quantitativen Bestimmung der Surrogate in gebranntem gemahlten Kaffee bietet die Ermittlung des Fett- und Aschegehalts, die nach den schon häufig beschriebenen Verfahren bestimmt werden, sowie besonders des Caffeins, von dem die Surrogate natürlicherweise keine Spur enthalten. Kaffee enthält ca. 12—16 Proc. Fett, die Surrogate 1—3 Proc.; der Aschegehalt für Kaffee beträgt 3—4 Proc., für Cichorie 3—5 Proc., für Getreide 1,5—3 Proc., für Rüben 1 Proc., für Feigenkaffee 3,5—5 Proc., für *Cassia occidentalis* 10—11 Proc., für ausgezogenen Kaffee 1,5—2 Proc. Auch der Chlorgehalt der Asche, der bei echtem Kaffee 0,03 Proc., bei Surrogaten bedeutend mehr beträgt (Cichorie 0,28 Proc.), sowie die Bestimmung der Kieselsäure, die in allen Surrogaten enthalten ist, während echter Kaffee keine enthält, kann unter Umständen zum Nachweis eines Zusatzes dienen.

Zur quantitativen Bestimmung des Caffeins, von dem reiner Kaffee ca. 1 Proc. enthält, wendet man folgendes Verfahren an: 20 g fein gemahlener Kaffee werden mit 4 g gebrannter Magnesia und etwas Wasser zu einem steifen Brei angerührt, 24 Stunden stehen gelassen und dann auf dem Wasserbade eingetrocknet. Die grünliche Masse wird gepulvert und am Rückflusskühler mit je 2—300 g Chloroform dreimal je eine halbe Stunde ausgekocht. Von den vereinigten Chloroformauszügen destillirt man dasselbe ab, setzt zu dem Rückstand, der Fett, Wachs und Caffein enthält, Wasser und 10—15 g Glaspulver oder Sand und erhitzt unter häufigem Umschwenken zum Sieden. Die wässrige Lösung wird nach dem Absitzen filtrirt, der Rückstand noch dreimal mit Wasser ausgekocht, die vereinigten wässrigen Lösungen auf dem Wasserbade in einer gewogenen Schale verdunstet, wobei man das Caffein weiss und krystallinisch erhält, bei 100° getrocknet und gewogen.

Zur Prüfung gekochten Kaffees auf Cichorien bedient man sich des schwefelsauren Eisenoxyds. Der braune Farbstoff des Kaffees wird durch dasselbe blattgrün gefärbt und zum Theil in blaugrünen Flocken niedergeschlagen, während der Farbstoff der Cichorienwurzel nicht gefällt wird. Bei einem aus Cichorie und Kaffee hergestellten Aufguss behält die Flüssigkeit über dem Niederschlage je nach dem Cichorienzusatz eine bräunlichgelbe bis braune Farbe.

Thee.

Den im Handel vorkommenden Thee unterscheidet man nach seiner Farbe in schwarzen und grünen Thee; ersterer wird durch Rösten der Theeblätter über freiem Feuer, letzterer durch Trocknen an der Luft und Rösten der getrockneten Blätter unter Anwendung von Wasserdampf erhalten. Der schwarze Thee wird bei uns am meisten geschätzt; er enthält mehr Theïn, aber weniger ätherisches Oel als der grüne, da letzteres sich durch den Röstprocess zum grössten Theil verflüchtigt. (Schwarzer Thee enthält im Mittel 0,6 Proc., grüner 0,9—1,0 Proc. ätherisches Oel.)

Die gebräuchlichsten Verfälschungen des Thees bestehen in dem Vermischen besserer Sorten mit geringwerthigeren Theesorten, schon ausgezogenen, wieder getrockneten Theeblättern, Theeabfällen (Theestaub), ferner in dem bisher wohl selten nachgewiesenen Zusatz von gerbstoffhaltigen Blättern verschiedener Art und im Färben sowohl des grünen wie des schwarzen Thees. Ersterer wird mit Berlinerblau oder Indigo, Curcuma und Gyps, letzterer mit Campecheholzabkochung und Kalk oder Graphit gefärbt.

Fig. 71.



Die Verfälschung des Thees mit anderen Blättern lässt sich leicht durch die Prüfung der Theeblätter nachweisen, da der Bau des echten Theeblattes von so charakteristischer Form (s. nebenstehende Abbildung) ist, dass es nach dem Aufquellen in heissem Wasser nicht leicht mit anderen Blättern verwechselt werden kann.

Ein Zusatz von schon ausgezogenen und wieder getrockneten Theeblättern oder von Theeabfällen (Theestaub) lässt sich nur durch chemische Untersuchung des Thees feststellen, vorzüglich durch die Bestimmung des Extractes, der Feuchtigkeit, der Asche, des Theïns, der Gerbsäure und etwa noch des Fettes und der löslichen Aschenbestandtheile, besonders des Kali.

Die Menge des Extractes ist in den einzelnen Theesorten sehr verschieden, ja es finden sich über dieselbe in den verschiedenen Handbüchern die widerstreitendsten Angaben. Während nach Péligot grüner Thee mehr

Extract liefert als schwarzer, giebt Elsner gerade das Gegentheil an. Ersterer giebt als Durchschnittszahl für grünen Thee 42,9 Proc., für schwarzen 39,6 Proc. an; letzterer 35 resp. 40 Proc. Nahezu dasselbe Resultat wie Pélilot erhielten G. M. Eder und G. W. Hater bei ihren Untersuchungen über Thee, denen ich mich nach meinen eigenen Erfahrungen nur vollständig anschliessen kann. Ersterer fand im Mittel für grünen Thee 41,3 Proc., für schwarzen Thee 38,7 Proc.; letzterer 41,5 Proc. resp. 26,4 bis 36,8 Proc. Extract. Im Durchschnitt kann man wohl die Extractmenge eines guten Thees auf mindestens 33—35 Proc. annehmen und unter Zugrundelegung dieser Zahl den Grad einer etwaigen Verfälschung berechnen.

Man bestimmt den Extract entweder aus dem Gewichtsverlust, welchen bei 100^o getrocknete Blätter nach der Extraction und abermaligem Trocknen bei 100^o zeigen oder in der unter Kaffee angegebenen Art und Weise.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit werden 10 g Theeblätter bei 100^o bis zum constanten Gewicht getrocknet und aus dem Gewichtsverlust der Wassergehalt (ca. 6—10 Proc.) berechnet.

Die Menge der Asche ermittelt man durch Verkohlen von 6 g bei 100^o getrocknetem Thee, Ausziehen des kohlehaltigen Rückstandes mit heissem Wasser, Verbrennen der Kohle, Zufügen der wässerigen Lösung, Eindampfen und Wägen des Ganzen. Die Menge der Asche beträgt für gewöhnlich 5—6, selten 7 Proc., wovon die grössere Hälfte im Wasser löslich sein muss. Ist der Thee mit Theestaub verfälscht worden, so steigt der Aschengehalt auf 11, ja bis auf 45 Proc.

Zur Bestimmung des Theïns werden 10 g bei 100^o getrockneter Thee durch wiederholte Behandlung mit siedendem Wasser vollkommen extrahirt und der erhaltene Auszug nach erfolgter Concentration bis auf die Hälfte mit basischem Bleiacetat unter Vermeidung eines grossen Ueberschusses gefällt. Nach Filtration vom mit heissem Wasser gut ausgewaschenen Bleiniederschlage fällt man das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff und verdampft die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit unter Zusatz von gebrannter Magnesia und grobkörnigem Marmor oder Sand zur Trockne. Der zerriebene Trockenrückstand wird im Soxhlet'schen Apparate mit Chloroform extrahirt, das Chloroform abdestillirt und der Rückstand bei 100^o getrocknet und als Theïn gewogen. Ist derselbe noch stark gefärbt, so wird er aus heissem Wasser umkrystallisirt (Vereinbarungen S. 262). Der Gehalt an Theïn beträgt für guten Thee 1,5 bis 2,8 Proc.

Lösch (Pharm. Z. Russl. 1887, 177) modificirt dies Verfahren in der Weise, dass er den durch zweimaliges Auskochen und nachheriges Waschen der Theeblätter erhaltenen Auszug gleich mit gebrannter

Magnesia ($1\frac{1}{2}$ faches Gewicht des angewandten Thees) zur Trockne verdampft und mit Chloroform heiss auszieht. Das so erhaltene Thein ist vollkommen farblos.

St. Paul und Coronley (Chem. Z. 1888, Rep. 8) befeuchten 5 g feinstgepulverten Thee mit heissem Wasser, vermengen ihn innig mit 1 g Aetzkalk und trocknen auf dem Wasserbade ein. Der Rückstand wird mit starkem Alkohol extrahirt, filtrirt, der Alkohol verjagt und die verbleibende Lösung zur Entfernung des Kalkes mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Alsdann wird filtrirt und sechsmal mit je 30—40 ccm Chloroform im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die gesammte Chloroformmenge wird behufs Entfärbung mit sehr verdünnter Natronlauge geschüttelt, dann in ein tarirtes Kölbchen gebracht, das Chloroform abdestillirt und der Rückstand getrocknet und gewogen. Verfasser haben in indischem und Ceylonthee 3,22—4,06 Proc. Thein (also viel mehr als bisher angenommen) gefunden.

Die Bestimmung der Gerbsäure im Thee, über deren Werth oder Unwerth die Meinungen noch sehr getheilt sind, wird nach der von Eder (Z. anal. Ch. 19, 106) angegebenen Methode ausgeführt: 2 g Thee werden 3 mal mit je 100 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang ausgekocht. Die filtrirten Auszüge werden vereinigt, zum Lösen des gerbsauren Theins zum Sieden erhitzt und mit 20—30 ccm Kupferacetat (1:25) gefällt. Der entstandene braune Niederschlag von gerbsaurem Kupferoxyd wird abfiltrirt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet, in einem Porzellantiegel eingäschert, nach dem Erkalten mit Salpetersäure befeuchtet, wieder geglüht und gewogen. Aus dem gefundenen Kupferoxyd berechnet man dann die Gerbsäure; 1 g Kupferoxyd entspricht 1,3061 g Tannin. Die Menge desselben schwankt zwischen 10—15 Proc.; grüner Thee enthält mehr Gerbsäure als schwarzer. Das Fett nebst Chlorophyll und Harz wird durch Extraction mit Aether in der schon oft beschriebenen Weise bestimmt. Der Gehalt hiervon im Thee schwankt zwischen 1,2—6,0 Proc.

Nach Eder (Z. anal. Ch. 19, 372) wird ausgezogener Thee öfters wieder aufgefärbt und adstringirend gemacht durch Zusatz von Catechu oder Campecheholz. Derartige Zusätze verrathen sich meist schon durch die eigenthümlich fremdartige Färbung des Aufgusses. Zum Nachweis derselben wird 1 g Thee mit 100 ccm Wasser ausgekocht, das Decoct mit überschüssigem Bleizucker gekocht und das klare, wasserhelle Filtrat mit etwas Silbernitratlösung versetzt. Bei Gegenwart von Catechu entsteht ein starker, gelbbrauner flockiger Niederschlag; reiner Thee giebt nur eine geringe, grauschwarze Trübung von metallischem Silber.

Campechefarbstoff lässt sich beim Einweichen des Thees in kaltem Wasser erkennen, welches dadurch schwärzlich und auf Zusatz von etwas

Schwefelsäure hellgrün wird. Gelbes chromsaures Kali färbt das Theedecoct bei Anwesenheit von Campecheholz schwärzlichblau, während es auf reinen Thee ohne Wirkung ist.

Eisensalze, welche als Färbemittel zugesetzt sein könnten, werden bei einer Eisenbestimmung in der Asche sofort erkannt; die reine Theeasche enthält nur 0,03—0,12 Proc. Eisenoxyd.

Cacao und Chocolate.

Der Cacao, aus den gerösteten Cacaobohnen durch Zerreiben der inneren Theile derselben und nachheriges Zusammenschmelzen dargestellt, zeichnet sich nicht nur durch seinen angenehmen Geschmack, sondern auch durch seinen hohen Gehalt an Nährstoffen aus, so dass er entschieden zu den kräftigsten Nahrungsmitteln zu rechnen ist. Seine Zusammensetzung ist im Mittel folgende:

Fett	49,00	Proc.	
Stärke	13,31	-	durch Schwefelsäure in Zucker überführbare, auf Stärke berechnete Stoffe.
Stickstoffhaltige	} Substanz	14,76	-
Stickstofffreie		12,35	-
Holzfaser	3,68	-	
Asche	3,65	-	
Wasser	3,25	-	
		100,00	Proc.

Die Cacaoschalen enthalten im Mittel:

Fett	6,38	Proc.	
Stickstoffhaltige	} Substanz	14,29	-
Stickstofffreie		43,79	-
Holzfaser	14,69	-	
Asche	7,12	-	
Wasser	7,83	-	
Sand	5,90	-	
		100,00	Proc.

Die chemische Untersuchung des Cacao wird sich in der Regel auf die Bestimmung des Fettes, der Asche, der Holzfaser, des Theobromins erstrecken, da sich hieraus in den meisten Fällen ein Schluss auf die Güte des Untersuchungsobjects wird ziehen lassen.

Zur Bestimmung des Fettes werden 5 g Substanz entweder für sich oder mit dem doppelten Gewichte Sand gemengt, in einem Tollens'schen

oder Soxhlet'schen Extractionsapparate mit Aether oder Petroleumäther entfettet, der Aether abdestillirt, der Rückstand bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet und gewogen. Reiner Cacao enthält 46—54 Proc. Fett, entölter 25—30 Proc. Das so erhaltene Fett wird auf seinen Schmelzpunkt untersucht; reines Cacaofett schmilzt bei 28—32° C. (nach Filsinger 32,1—33,6°).

Den Aschengehalt bestimmt man durch vorsichtiges Verbrennen von 2—3 g Substanz in einer gewogenen Platinschale und Wägen des Rückstandes. Reiner Cacao enthält durchschnittlich 3—4, selten bis 5 Proc. Asche. Zusatz mineralischer Substanzen oder gepulverter Cacaoschalen, die bis 12 Proc. Asche besitzen, giebt sich durch vermehrten Aschengehalt zu erkennen. Die Asche unverfälschten Cacaos besteht zum grossen Theil aus phosphorsauren Alkalien und enthält nur Spuren von Kieselsäure, während die Asche der Cacaoschalen 5—6 Proc. enthält.

Die Bestimmung des Theobromins, des stickstoffhaltigen Alkaloids der Cacaobohnen, wird nur in seltenen Fällen auszuführen sein. Soll dies aber geschehen, so wendet man die von Wolfram (Z. anal. Ch. 18, 346) angegebene Methode, auf die hier nur verwiesen werden kann, an.

Zur Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanz, sowie der Holzfaser wird die mit Aether entfettete Substanz verwendet. Erstere wird durch Verbrennen derselben mit Natronkalk und Multiplication des gefundenen Stickstoffs (nach Abzug des Theobrominstickstoffs; Theobromin $C_7H_8N_4O_2$) mit 6,25 ermittelt; letztere wird nach der von Henneberg und Stohmann angegebenen, von Holdefleiss verbesserten Methode (s. Futtermittel S. 575) bestimmt. Ein Zusatz von Cacaoschalen, die 14—15 Proc. Rohfaser besitzen, würde sich bei dieser letzteren Bestimmung durch Erhöhung des Gehalts an Rohfaser zu erkennen geben. Reiner Cacao enthält nur 3 bis 4 Proc. Rohfaser. Die Bestimmung der Stärke geschieht nach Ueberführen derselben in Zucker durch Kochen mit Schwefelsäure und Entfärben der Lösung mittelst Thierkohle und Bestimmung des Zuckers nach Allihn in der früher angegebenen Weise.

Die **stickstofffreien Substanzen** werden gewöhnlich nach Bestimmung aller übrigen Bestandtheile aus der Differenz ermittelt.

Zuweilen wird der Cacao fast vollständig entfettet und das entzogene Fett durch geringwerthigere Fette, wie Rinds- und Hammeltalg, oder Schweinefett, Sesam- und Erdnussöl, sowie auch Cocosbutter ersetzt. Erstere Zusätze erhöhen den Schmelzpunkt des Fettes, letztere drücken ihr hinab. Ein solcher Betrug lässt sich daher durch eine Schmelzpunktbestimmung des Fettes nachweisen; Cacaofett schmilzt bei 28—32° (32,1 bis 33,6°), Rindstalg bei 45—46° (49—49,4°), Hammeltalg bei 50—51°, Schweinefett bei 45—46°, Cocosbutter bei 26,2—26,4° C. Der im Handel vorkommende Cacao wird in den meisten Fällen zum Theil entfettet und

als entölter Cacao verkauft. Ein solcher besitzt noch ca. 25—30 Proc. Fett und enthält natürlich andere Bestandtheile in grösserer Menge als der nicht entölte.

Ein sehr hoher Aschengehalt findet sich bei dem sogenannten holländischen Cacao, der durch Einquellen der Bohnen mit kohlen saurem Kali oder Natron unter Magnesiazusatz, Trocknen und Pulverisiren derselben hergestellt wird. Die Aschenmenge desselben beträgt ca. 7—8,5 Proc., eine Vermehrung der Aschenbestandtheile um das Doppelte, die entschieden zu verwerfen ist.

Weitere **Verfälschungen des Cacao** geschehen mit **Mehl und Stärke**. Dieselben erhöhen den Stärke- und erniedrigen den Aschengehalt, geben beim Auflösen des Cacaos in Wasser eine dickliche, schleimige Flüssigkeit und können im Filtrat durch Jodlösung nachgewiesen werden. Ein sicheres Mittel zur Erkennung zugesetzter Mehlsorten bietet auch die mikroskopische Prüfung, da die Stärkemehlkörnchen des Cacao viel kleiner als die der übrigen Mehlsorten sind und einer 3—400-fachen Vergrößerung bedürfen. Die Prüfung ist in einer entfetteten und darauf durch kaltes Wasser von der Hauptmasse des Zuckers befreiten Durchschnittsprobe vorzunehmen. Durch das Einquellen der Bohnen in kupfernen Gefässen gelangt zuweilen Kupfer in den Cacao, wesshalb eine Prüfung hierauf geboten erscheint.

Weit häufiger wie der Cacao wird die Chocolate verfälscht. Dieselbe sollte in reinem Zustande nur aus gleichen Theilen Zucker und Cacao bestehen, müsste demnach ca. 25 Proc. Fett enthalten und 2—2,5 Proc. Asche beim Verbrennen hinterlassen. Meistentheils enthält jedoch die im Handel vorkommende gute Chocolate nur $\frac{1}{3}$ Cacao und $\frac{2}{3}$ Zucker und demnach nur 15—16 Proc. Fett und 1,6—1,8 Proc. Asche. Weit schlechter sind natürlich die ordinären Chocoladen, die gewöhnlich nur $\frac{1}{10}$ Cacao, häufig aber keine Spur davon enthalten, sondern aus braunem Zucker, Stärke, Mehl, Dextrin, Rinder- oder Hammeltalg, Gewürzstaub, zerkleinerten Cacaoschalen, Ziegelmehl, Ocker, Bolus etc. bestehen. Die schlechte Chocolate enthält auch häufig an Stelle reinen Rohrzuckers fast nur Stärkezucker, der sich in der Asche durch erhöhten Kalk- und Schwefelsäuregehalt zu erkennen giebt. Eine Chocolate, die über 2,5 bis 3 Proc. Asche enthält, ist der Verfälschung dringend verdächtig.

Einen **Mehlgehalt in der Chocolate** kann man auch auf einfache Weise, wie folgt, nachweisen: 1 Thl. Chocolate wird auf 10 Thl. Wasser zum Kochen erhitzt und nach dem Erkalten, wobei sich ein röthlichbrauner Absatz bildet, filtrirt. Unverfälschte Chocolate filtrirt ziemlich schnell, das Filtrat erscheint klar und hellroth gefärbt und besitzt einen angenehm süssen Geschmack nach Cacao, während der auf dem Filter

bleibende braune Rückstand nach dem Trocknen ein leichtes röthlich-braunes, nicht zusammenbackendes Pulver darstellt.

Verfälschte Chocolate filtrirt nur sehr langsam, liefert ein trübes, schmutziggelbes Filtrat von widerlich süßem Geschmack; auf dem Filter bleibt zäher Kleister zurück, der nur schwer austrocknet und dann eine zähe, zusammengebackene Masse bildet.

Der Rohrzucker in der Chocolate wird nach Rathgen (Z. anal. Ch. 27, 444) durch Polarisation wie folgt bestimmt: 13,024 g geraspelte Chocolate werden in einer Neusilberschale abgewogen, mit Alkohol angefeuchtet (um die nachherige Benetzung mit Wasser zu erleichtern), mit ca. 30 ccm Wasser übergossen, 10—15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf heiss durch ein kleines Faltenfilter in ein 100/110 ccm-Kölbchen filtrirt. Den Rückstand auf dem Filter übergießt man unter vollständiger Anfüllung des letzteren mehrmals mit heissem Wasser, bis sich etwa ca. 100 ccm Filtrat angesammelt haben. Nunmehr werden 5 ccm Bleiessig zugesetzt und nach $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen einige Tropfen Alaunlösung und etwas feuchtes Thonerdehydrat hinzugefügt. Nach dem Auffüllen mit Wasser bis zur 110-Marke und starkem Umschütteln wird durch ein Faltenfilter filtrirt, das behufs schnelleren Filtrirens vorher schwach angefeuchtet werden kann, in welchem Falle aber die ersten 25 ccm des Filtrats nicht zu verwenden sind. Der Polarisationsbetrag ist um $\frac{1}{10}$ zu vermehren und dann zu verdoppeln.

Gewürze.

Den weitgehendsten Verfälschungen sind die Gewürze unterworfen, die dadurch noch erleichtert werden, dass sie meistens in gepulvertem Zustande in den Handel kommen. Als Verfälschungsmittel derselben dienen Getreidemehle aller Art, Kartoffel- und Sagostärke, Lein-, Raps-, Oelkuchen, Palmkernmehl, Brot, Eicheln, Baumrinde, gepulvertes Cigarrenkistenholz, Nelkenstiele, Ringelblumen, Perubalsam, ferner mineralische Beimengungen, wie Erde, Sand, Gyps, Schwerspath etc. Unzerkleinerten Gewürzen wird das ätherische Oel durch Destillation mit Wasser entzogen und dadurch natürlich der Werth derselben sehr herabgedrückt.

Die allermeisten Verfälschungen lassen sich mit Hilfe des Mikroskops nachweisen. Um sich jedoch vor Täuschungen zu bewahren, ist es dringend nothwendig, vergleichende Untersuchungen mit reiner Waare vorzunehmen.

Die chemische Untersuchung der Gewürze erstreckt sich für gewöhnlich nur auf die Bestimmung der Asche — deren nähere Bestandtheile unter Umständen zu prüfen sind —, des alkoholischen Extracts und etwa noch der Alkaloide.

Die Asche wird durch vorsichtiges Verbrennen von 2—3 g Substanz in einem gewogenen Platinschälchen bestimmt.

Die höchste zulässige Grenze des Aschengehalts in lufttrockener Waare soll nach Hilger (Chem. Z. 1890, 687) sein für

	Asche	in HCl Unlösliches
Schwarzen Pfeffer	6,5 Proc.	2,0 Proc.
Weissen Pfeffer	3,5 -	1,0 -
Zimmt	5,0 -	1,0 -
Nelken	7,0 -	1,0 -
Piment	6,0 -	0,5 -
Muskatblüthe (Macis)	2,5 -	0,5 -
Muskatnuss	5,0 -	0,5 -
Safran	8,0 -	0,5 -
Ingwer	8,0 -	3,0 -
Kümmel	8,5 -	2,0 -
Fenchel	10,0 -	2,0 -
Anis	10,0 -	2,0 -
Majoran	10,0 -	2,0 -
Paprika	5,0 -	0,5 -
Cardamom	10,0 -	2,0 -

Die Bestimmung des alkoholischen Extracts, die jedoch nur in gewissen Fällen von Bedeutung ist, wird stets nur auf indirectem Wege ausgeführt und wie folgt verfahren: Das möglichst fein gepulverte Gewürz wird vor dem Abwägen 3 Stunden über Schwefelsäure gestellt, dann werden 5 g in eine Papierhülse gebracht, mit einem Wattepfropf bedeckt und im Soxhlet'schen Extractionsapparate bis zur vollständigen Erschöpfung mit 90 procentigem Alkohol ausgezogen, wozu ca. 40 Stunden nothwendig sind. Der Rückstand wird zunächst in der Hülse bei 40° C. getrocknet, dann das Pulver in ein Trockengläschen gebracht, 1 Stunde bei 100° C. getrocknet, 3 Stunden über Schwefelsäure gestellt, dann gewogen und aus der Differenz die Extractmenge ermittelt. Zur Erkennung einer Verfälschung des Senfsamens, die, wenn derselbe mit Raps oder Rübsen versetzt ist, nicht leicht nachgewiesen werden kann, dient eine Bestimmung des Schwefels, von dem der Senfsamen 1,32 Proc., die Surrogate dagegen keine Spur enthalten. Man verwendet hierzu zwei Portionen: in der einen bestimmt man die vorhandene Schwefelsäure nach Zusatz von etwas Salzsäure mit Chlorbariumlösung, in der andern führt man durch Schmelzen mit kohlen saurem und salpetersaurem Kali allen Schwefel in Schwefelsäure über und bestimmt letztere ebenfalls wie vorhin angegeben. Aus der Differenz zwischen beiden Bestimmungen berechnet man die durch Oxydation in Schwefelsäure übergeführte Menge Schwefel durch Multiplication des Mehrgehalts an schwefelsaurem Baryt mit 0,1374.

Dieterich bedient sich zum quantitativen Nachweis des ätherischen

Senföls folgenden Verfahrens: Senfmehl wird mit Wasser angerührt, nach 24stündigem Stehen abdestillirt, das Destillat in ammoniakhaltigem Wasser aufgefangen und mit Silbernitrat in geringem Ueberschuss versetzt. Das entstandene Rhodansilber wird auf ein gewogenes Filter gebracht, ausgewaschen, mit dem Filter bei 100° getrocknet, gewogen und aus dem Gewicht desselben durch Multiplication mit 0,4301 die Menge des vorhandenen Senföls berechnet.

Die **Verfälschung der Vanille** besteht hauptsächlich in der Extraction der Schoten mittelst Alkohol oder einer theilweisen Entleerung des Inhalts derselben. Zur Erkennung einer Verfälschung kann die Bestimmung des Vanillins, von dem gute Vanille im Mittel ca. 2 Proc. enthält, nach der Methode von T. Tiemann und Haarmann (Ber. 8, 1115) dienen, auf die hier nur verwiesen werden kann.

In käuflicher Vanille wurden folgende Mengen von Vanillin gefunden:

1. Mexicanische Vanille	1,69 Proc.
2. Bourbon-Vanille	2,48 -
3. Java-Vanille	2,75 -

Einen ungefähren Anhaltspunkt für die **Reinheit des Pfeffers** bietet die Bestimmung der Menge des Piperins, die allerdings je nach den verschiedenen Sorten eine verschiedene ist, auf keinen Fall aber unter 3 Proc. herabgeht. Der schwarze Pfeffer enthält durchschnittlich 7—8 Proc., weisser 9 Proc., Penang 5—7 Proc. Man bestimmt das Piperin nach Cazeneuve und Caillol (Z. anal. Ch. 17, 379) folgendermaassen: 10 g Pfefferpulver werden mit 20 g gelöschtem Kalk und soviel Wasser zersetzt, dass ein dünner Brei entsteht, die Mischung eine Viertelstunde gekocht, auf dem Wasserbade eingetrocknet, zerrieben und das Pulver in einem Extractionsapparate mit Aether ausgezogen. Der Aether wird abdestillirt und der Rückstand langsam an der Luft verdunstet, wobei das Piperin allmählich auskrystallisirt und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt werden kann.

Sumatra lieferte im Mittel von 4 Sorten 8,10 Proc. Piperin,

Singapore, schwarzer 7,15 - -

- weisser 9,15 - -

Penang 5,24 - -

Weisser Penang lieferte ebenso wie der weisse Singapore mehr Ausbeute als der schwarze, was beweist, dass das Piperin nicht in der Fruchthülle, sondern nur im Kern vorhanden ist.

Sehr beachtenswerthe Vorschläge für die Untersuchungen der Pfeffersorten sind noch von W. Lenz (Z. anal. Ch. 23, 501), Halenke und Möslinger und Röttger (4. Versammlung b. Vertreter der angewandten Chemie S. 104 ff. und S. 97 ff.) gemacht worden.

Das von Lenz angegebene Verfahren der Inversion der Stärke und Bestimmung des gebildeten Zuckers beruht darauf, dass der Pfeffer sich

durch hohen Gehalt an Stärkemehl ausgezeichnet, während die gewöhnlichsten Verfälschungen desselben (mit Pfefferschalen und Palmkernmehl) nur ein Drittel oder die Hälfte davon enthalten. 4 g Pfefferpulver werden mit 200 ccm dest. Wasser und 20 ccm 25procentiger Salzsäure übergossen und genau 3 Stunden am Rückflusskühler auf siedendem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit in einem 500 ccm-Kolben filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, mit Natronlauge neutralisirt und in dieser Flüssigkeit der Zucker nach Allihn bestimmt und auf aschefreie Trockensubstanz berechnet. Schwarzer Pfeffer enthält ca. 52—55 Proc. Stärkemehl, weisser ca. 60 Proc., Pfefferschalen 15—17 Proc., Palmkernmehl 22—26 Proc. (Röttger fand in ersterem 52,2—60,3, in letzterem 59,6—74,4 Proc.).

Halenke und Möslinger schliessen sich dem Verfahren von Lenz an, führen aber ausserdem noch die Bestimmung der Rohfaser aus, wodurch ein Zusatz von Pfefferschalen erkannt werden kann. Dieselbe wird mit 3 g Pfefferpulver nach der bekannten Methode ausgeführt. Schwarzer Pfeffer enthält 15—16 (17—18) Proc., Pfefferschalen 45 Proc., Palmkernmehl ca. 15,5 Proc. (nach König 29,4 Proc.) Rohfaser. Durch Anwendung beider Methoden kann daher ein Zusatz von Palmkernmehl und Pfefferschalen ziemlich annähernd quantitativ bestimmt werden.

Von Röttger wird ausser auf die Bestimmung der Asche besonders auf die des Wassers und des Stickstoffs Werth gelegt.

Die **Wasserbestimmung** geschieht in der Weise, dass ca. 5 g Pfefferpulver 3 Stunden (nach Unger 6 Tage) über Schwefelsäure und dann bei 100° C. im Trockenschrank getrocknet werden. Da wegen später eintretender Oxydation ein constantes Gewicht schwer zu erhalten ist, so wiegt man zum ersten Mal nach 1 $\frac{1}{3}$ Stunden, dann alle Viertelstunden, bis das Gewicht zunimmt und nimmt das vorletzte als das richtige an. Der Wassergehalt des schwarzen und weissen Pfeffers schwankt zwischen 12—15 Proc.

Der Stickstoffgehalt wird durch Verbrennen mit Natronkalk ermittelt; derselbe ist sehr niedrig und schwankt von 1,5—2,0 Proc. (Piperin $\left. \begin{array}{l} C_{12} H_9 O_6 \\ C_5 H_{11} \end{array} \right\} N$ enthält 4,2 Proc. N).

Zu qualitativen Untersuchungen des Pfeffers soll man nach Neuss (Pharm. Z. 1885, 26) das Pfefferpulver mit conc. Salzsäure übergiessen, wodurch sich alle Pfefferpartikel mit Ausnahme der geringen schwärzlichen Schalentheile intensiv gelb färben. Alle fremden Bestandtheile lassen sich dann deutlich durch die Farbe erkennen. War das Pfefferpulver nicht sehr fein, so kann man die Pfefferpartikel durch Auslesen von den Zusätzen trennen und annähernd quantitativ bestimmen. Ein anderes, besonders zur Erkennung von Palmkernmehl dienendes Verfahren findet sich in der Pharm. Centralhalle (24, 566) angegeben. Hiernach wird das Pfeffer-

pulver auf passend concentrirtes Jodwasser gestreut: Die Pfefferstücke werden blau, die Palmkernstücke gelb. Hat man vor dieser Prüfung das feine Pulver abgeseiht, so kann man die Palmkernstücke absondern und ihre Menge annähernd bestimmen.

Zum Nachweis von Paradieskörnern im Pfeffer wendet Fabri (Pharm. Centralbl. 1888, 192) die Reaction auf Gerbsäure mit Eisenchlorid an. 5 g des verdächtigen Pfeffers werden mit einem Gemisch von 10 g Alkohol und 5 g Aether einen Tag macerirt. Auf Zusatz von einigen Tropfen Eisenchlorid zu dem Filtrat tritt bei reinem Pfeffer keine Veränderung ein, bei Gegenwart von Paradieskörnern dagegen eine dunkelgrün-braune Färbung. 2 Proc. Paradieskörner sollen noch mit Sicherheit nachweisbar sein, bei 1 Proc. soll die Reaction schwach, aber immer noch beweisend sein.

Dattel- oder Olivenkerne, die ebenfalls als Fälschungsmittel verwendet werden, geben bei gleicher Behandlung mit Eisenchlorid eine deutlich grüne Färbung, die aber bei weitem nicht so bestimmt und dunkel ist, als die bei Gegenwart von Paradieskörnern auftretende Farbenercheinung.

Eine Fälschung des Pfeffers mit Oeltrestern erkennt man nach Chevreau (Chem. Z. Rep. 1889, 154) durch Befeuchten des fraglichen Pfefferpulvers mit einer Mischung von 1 Thl. Anilin und 3 Thl. Essigsäure. Reiner Pfeffer wird nicht gefärbt, während Oeltrester sich sehr charakteristisch gelb färben.

Zum Schluss füge ich noch eine Tabelle von vollständigen Gewürzanalysen nach J. König und einige Gewürzuntersuchungen von E. Borgmann bei.

Vollständige Analysen von Gewürzen nach J. König.

	Wasser Proc.	Stickstoff- Substanzen	Flüchtiges ätherisches Oel	Fett	Zucker	Stickstoff- freie Stoffe	Holzfasern	Asche
Pfeffer	17·01	11·99	1·12	8·82	—	42·02	14·49	4·57
Sensamen	5·92	26·28	1·27	32·55	—	13·32	16·38	4·28
Haushaltungssenf	5·42	28·44	0·46	35·51	—	9·97	15·48	4·32
Zimmt	14·28	3·62	1·15	2·24	—	52·58	23·65	2·48
Vanille	28·39	3·71	0·62	10·89	8·09	26·24	17·43	4·63
Muskatblüthe	17·59	5·44	5·56	18·60	1·97	44·59	4·93	1·63
Muskatnuss	12·86	6·12	2·51	34·43	1·49	28·39	12·03	2·17
Gewürznelken	16·39	5·99	16·98	6·20	1·32	37·72	10·56	4·84
Nelkenpfeffer	12·68	4·31	3·05	8·17	2·54	43·88	22·50	2·87
Zittwer	14·85	9·17	1·93	2·33	0·14	62·83	4·33	4·42
Ingwer	13·13	6·50	1·53	4·58	1·85	60·72	6·14	5·55
Safran	16·07	11·74	0·61	3·22	15·36	44·36	4·37	4·37
Anis	11·42	16·31	1·92	8·36	3·89	23·96	25·23	8·91
Kümmel	13·23	19·43	1·74	17·30	2·14	18·20	22·41	5·55
Coriander	11·42	10·94	0·25	19·13	0·10	22·86	30·62	4·68
Galgant	12·87	1·19	0·34	5·15	3·05	59·05	14·53	3·82
Cardamomkerne	19·38	11·18	3·80	1·14	0·65	44·10	11·02	8·73
Cardamomhülsen	8·37	5·50	0·72	2·27	0·94	36·91	30·42	14·87

Name des Gewürz- pulvers	Alkoholischer Extract aus der Differenz des bei 100° C. zu trock- nenden Rück- standes	Alkoholischer Extract durch Eintrocknen des Auszuges bei 100° C.	Differenz: Aetherisches Oel und Wasser	Asche Proc.
Schwarzer Pfeffer.				
Penang I	25·455	12·904	12·551	4·591
Penang II	24·932	12·110	12·882	4·150
Sumatra	22·696	10·458	12·238	4·412
Singapore	22·299	11·183	11·277	4·421
Aleppo	21·328	10·732	10·596	3·271
Weisser Pfeffer.				
Batavia	21·841	9·511	12·336	0·911
Singapore	21·018	9·250	11·768	0·910
Penang	19·913	9·044	10·869	1·544
Zimmt.				
Ceylon I. Qual.	22·957	13·681	9·276	3·998
" II. "	21·835	12·120	9·715	3·601
" III. "	21·551	11·490	9·061	3·693
" IV. "	20·403	11·284	9·119	3·289
Japan I. Qual.	27·523	14·776	12·757	4·331
" II. "	23·476	10·963	12·513	4·685
Padang	32·615	21·903	10·712	3·520
China	26·156	12·570	12·586	1·858
Java	19·185	8·277	10·908	4·165
Cassia Cinnamomea	19·864	7·659	12·205	2·066
Cassia vera	18·149	8·317	8·832	5·365
Muskatblüthe.				
Banda (roth)	55·709	36·567	19·142	1·810
Padang	53·591	37·159	15·432	3·172
Pamanökan	53·259	37·234	16·025	1·740
Padang, in einander ge- steckt	48·477	34·961	13·516	2·093
Banda (weiss)	48·271	30·423	17·848	1·511
Penang	45·051	31·118	14·933	1·550
Nelken.				
Penang	48·701	25·036	23·665	4·402
Amboina	47·694	20·217	27·477	5·210
Zanzibar	39·174	15·458	23·716	5·461
Piment.				
Ohne Bezeichnung	22·459	9·964	12·495	3·053

Diätetische Präparate.

Von

A. Stutzer.

Die diätetischen Präparate wollen wir in zwei Gruppen eintheilen und zunächst die Untersuchungsmethoden derjenigen hierher gehörigen Handelswaren besprechen, welche vorzugsweise stickstoffhaltige Nährstoffe animalischen Ursprungs enthalten (Pepton, Fleischextract etc.). Dann folgen die Untersuchungsmethoden solcher Präparate, zu deren Herstellung ausschliesslich oder theilweise vegetabilische Substanzen gedient haben (Kindermehle, präparirte Leguminosenmehle u. s. w.).

I. Pepton, Fleischextract und sonstige aus Fleisch bereitete diätetische Präparate.

Die hierher gehörenden Substanzen sind theils trocken, theils flüssig oder extractförmig. Auf Kohlehydrate ist in der Regel keine Rücksicht zu nehmen. Falls diese vorhanden sind, verfährt man bei ihrer Bestimmung wie weiter unten angegeben.

Die Stickstoffverbindungen. Von trockenen Präparaten wäge man 5 g ab, von extractförmigen 10 g, von flüssigen 25 g. Die abgewogene Menge wird in ein Becherglas gebracht, mit 100—200 ccm lauwarmen Wassers (30—40° C.) übergossen und gelöst. Bleibt ein unlöslicher Rückstand, so filtrirt man die Flüssigkeit durch ein kleines Filter von schwedischem Papier oder von extrahirtem Papier der Firma Schleicher & Schüll. Der Rückstand wird mit Wasser ausgewaschen, bis die Gesamtmenge des Filtrats 500 ccm beträgt. In seltneren Fällen ist es erwünscht, das Gewicht des Rückstandes zu ermitteln. Man breitet dann das Filter auf einer Uhrschaale aus, befördert den Inhalt durch Fortspritzen mittelst Wassers in eine Platinschale, verdunstet das Wasser, trocknet und wägt den unlöslichen Rückstand. In der Regel ist es erforderlich, den Stickstoffgehalt des Rückstandes zu ermitteln, ohne den Rückstand als solchen zu wägen. Das feuchte Filter nebst Inhalt wird dann getrocknet, nach Methode Kjeldahl der Stickstoff bestimmt und der Stickstoffgehalt des be-

nutzten Filters in Abzug gebracht. Bei der Berechnung multiplicire man die gefundene Zahl mit dem Factor 6,25, um den Gehalt an unlöslichen Eiweissstoffen zu finden. Fleischextract, Pepton u. s. w. werden nur ausnahmsweise Spuren von Fett enthalten, welches beim Lösen als Oelschicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich ansammelt und abfiltrirt wird. In diesem Falle benutzt man ein zuvor mit Aether extrahirtes Filter und entzieht dem abfiltrirten, getrockneten Rückstande vor dem Aufschliessen mit Schwefelsäure durch wasserfreien Aether das Fett. Näheres hierüber ist im Abschnitt „Futtermittel“ angegeben.

In der von unlöslichen Eiweissstoffen nun befreiten Flüssigkeit haben wir folgende Stickstoffbestimmungen auszuführen:

- N in Form von coagulirbarem Eiweiss
- - - - Albumose
- - - - Pepton
- - - - sonstigen N-Verbindungen.

100 ccm der Flüssigkeit werden in einem Becherglase mit einigen Tropfen Essigsäure sauer gemacht und zum Sieden erhitzt. Man filtrirt das coagulirte Eiweiss ab und ermittelt in der vorhin angegebenen Weise den darin enthaltenen Stickstoff. Die gefundene Stickstoffzahl mit 6,25 multiplicirt, giebt uns den Gehalt an coagulirbarem Eiweiss an. Das Filtrat wird nun in einer Schale auf ungefähr 10 ccm durch Eindunsten concentrirt und mit 100 ccm einer kalten, gesättigten Lösung von Ammonsulfat vermischt. Der entstehende Niederschlag ist Albumose, das erste Umwandlungsproduct der Eiweissstoffe und gewissermaassen als erstes Hydrat der letzteren zu betrachten. Die ausgeschiedene Albumose wird auf einem Filter (am besten Papier No. 589, Schleicher & Schüll, 12 $\frac{1}{2}$ cm Durchmesser) gesammelt und mit einer kalten, gesättigten Lösung von Ammonsulfat ausgewaschen. Nun setze man den benutzten Trichter nebst Filter auf einen markirten Kolben von $\frac{1}{4}$ Liter Rauminhalt und löse den Inhalt des Filters durch Wasser, welches zuvor auf 35—40° C. angewärmt wurde. In den meisten Fällen wird die Albumose durch das Wasser vollständig gelöst. Geschieht dies nicht, so bestimmt man in dem sehr gut ausgewaschenen Rückstande den Stickstoffgehalt und addirt diesen zu dem nun zu ermittelnden (löslichen) Albumosestickstoff hinzu. Das Filtrat, welches neben Albumose auch Ammonsulfat enthält, wird im Kolben bis zur Marke aufgefüllt und davon 50 ccm zur Stickstoffbestimmung benutzt. (Nach Methode Kjeldahl.) Weitere 50 ccm dienen zur Ermittlung des Gehaltes an Schwefelsäure. Aus der Menge der letzteren berechne man den äquivalenten Gehalt an Ammoniakstickstoff. Dieser wird abgezogen vom Gesamtstickstoff der Flüssigkeit; die Differenz ist Albumosestickstoff. Als Factor der Umrechnung auf Albumose benutzt man wieder die Ziffer 6,25.

Jetzt gelangen wir zur Bestimmung des Peptonstickstoffs. Pepton ist nach heutiger Auffassung ein Collectivbegriff für Albumosehydrate. Das Pepton entsteht aus den Eiweissstoffen bei der Pankreasverdauung, während Albumose bei der Pepsin(Magen)-Verdauung sich bildet oder auf andere Weise aus anderen Eiweissstoffen künstlich fabricirt werden kann. Die Albumose lässt vom Pepton in der soeben geschilderten Weise sich trennen, eine Trennung des Peptons von den „sonstigen Stickstoffverbindungen“ ist dagegen nach unseren heutigen Kenntnissen nicht scharf durchführbar. Wir bedienen uns hierbei der Phosphorwolframsäure, und nennen die durch dies Reagens gefällten Stickstoffverbindungen, nach Abzug der Albumose und der eigentlichen Eiweissstoffe, „Pepton“. Es ist zweifelhaft, ob bei Untersuchung der Fleischextracte und Handelspeptone nicht auch diese oder jene der „sonstigen Stickstoffverbindungen“ durch die Phosphorwolframsäure ebenfalls unlöslich gemacht wird. Offenbar besteht hier noch eine Lücke in der analytischen Methode, deren Ausfüllung der Zukunft vorbehalten bleiben muss.

Das vorhin erhaltene Filtrat, nach Abscheidung der Albumose, lässt wegen seines hohen Gehaltes an Ammonsulfat zu weiteren Analysen sich nicht verwenden. Zweckmässiger nimmt man die ursprüngliche Flüssigkeit, aus der nur die unlöslichen Eiweissstoffe beseitigt sind, fällt mit Phosphorwolframsäure, bestimmt den Stickstoff des Niederschlages und bringt von diesem den in Form von coagulirbarem Eiweiss und Albumose vorhandenen N in Abzug. Eiweiss und Albumose werden ebenfalls durch Phosphorwolframsäure gefällt.

Bereitung der Phosphorwolframsäure:

100 g wolframsaures Natron und

25 g glaciale Phosphorsäure werden gelöst in

500 ccm Wasser und die Lösung mit 200 ccm conc. Schwefelsäure gemischt.

Fällung der Peptone: 50 ccm der vorhin erwähnten Flüssigkeit, welche alle löslichen Stickstoffverbindungen enthält, werden mit Schwefelsäure sauer gemacht und dann mit soviel Phosphorwolframlösung versetzt, bis durch weitere Zugabe von Phosphorwolframsäure kein Niederschlag mehr entsteht. Den Niederschlag sammelt man auf einem Filter, wäscht mit der sauren Phosphorwolframlösung aus, schliesst das Filter nebst Inhalt — ohne es zu trocknen — durch Schwefelsäure auf, bestimmt den Stickstoff nach Methode Kjeldahl und bringt von der gefundenen Zahl den bereits ermittelten Gehalt an Albumosestickstoff und Eiweissstickstoff in Abzug. Zur Umrechnung des Peptonstickstoffs auf Pepton dient wieder der Factor 6,25.

Die von Fleischbasen und dergl. herrührenden „sonstigen Stickstoffverbindungen“ werden auf indirectem Wege bestimmt, indem man

die Procentzahlen der bisher gefundenen stickstoffhaltigen Stoffe $N \times 6,25$, sowie die Menge des Fettes, der Asche und des Wassers zusammenaddirt und die Differenz zwischen dieser Summe und 100 Proc. als den Gehalt an „sonstigen Stickstoffverbindungen“ annimmt. Es ist ferner üblich genau anzugeben, wieviel Stickstoff in diesen Bestandtheilen vorhanden ist, indem man in analoger Weise die Summe des Stickstoffs der bisher ausgeführten Analysen von dem zu ermittelnden Gesamtstickstoff in Abzug bringt.

Ist das Fleischextract oder Pepton mit Kohlehydraten gemengt, wie in manchen Suppenconserven, Pepton, Cacao u. s. w., so werden die in Wasser löslichen „sonstigen Stickstoffverbindungen“ aus der betreffenden Stickstoffzahl durch Multiplication mit 6,25 berechnet, und die Kohlehydrate in der später angegebenen Weise bestimmt.

Bei Analysen von Pepton und Fleischextract ist es wünschenswerth, zur Ermittlung des Gesamtstickstoffs eine gute Durchschnittsprobe verwenden zu können. Dies geschieht, indem wir einen Theil der Lösung des Fleischextractes oder Peptons mit Schwefelsäure nach dem Verfahren von Kjeldahl aufschliessen. War das Präparat nicht vollständig löslich, so muss selbstverständlich der Stickstoffgehalt des unlöslichen Rückstandes der ermittelten Zahl hinzuaddirt werden.

Wasser. Von trocknen und extractförmigen Präparaten wäge man ungefähr 2 g, von flüssigen 5 g ab und bringe die abgewogene Menge in eine tarirte, ungefähr 10 g ausgeglühten Sand enthaltende Platinschale. Durch wenig Wasser sucht man das Extract theilweise zu lösen und im Sande zu vertheilen. Dann wird die Mischung 24—36 Stunden lang bei 96—99° C. getrocknet und gewogen.

Fett. Handelt es sich um den Nachweis nur unbedeutender Mengen von Fett, so genügt in der Regel das bei „Stickstoffverbindungen“ (S. 645) angegebene Verfahren. Bei Nachweis grösserer Mengen oder auch zur Controle der früheren Bestimmung empfehlen wir, den bei der Wasserbestimmung erhaltenen trocknen Rückstand + Sand zu gebrauchen und diesen mit völlig wasserfreiem Aether zu extrahiren. Nähere Angaben über die Extraction siehe im Capitel „Futtermittel“ (S. 564).

Asche. Bezüglich der Aschenbestimmung und einzelner Bestandtheile der Asche können wir auch auf unsere Mittheilungen im Capitel „Futtermittel“ (S. 571) verweisen. Zum Veraschen genügen 2—3 g des Präparates.

In Alkohol lösliche Stoffe. Bei Untersuchung von Fleischextract ist es üblich, die Menge der in 80proc. Alkohol löslichen Bestandtheile zu ermitteln. 2 g Fleischextract werden in 7 ccm Wasser gelöst, 50 ccm Alkohol (96proc.) zugefügt und der entstehende Niederschlag mit 80proc. Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat verdunstet man in einer Platinschale, trocknet den Rückstand 8 Stunden lang bei 96—99° C. und wägt.

II. Kindermehle, präparirte Cerealien- und Leguminosenmehle und sonstige diätetische Präparate mit hohem Gehalt an Kohlehydraten.

Diese Präparate werden zunächst einer sorgfältigen mikroskopischen Prüfung unterworfen. Namentlich handelt es sich hierbei um den Nachweis, ob das Stärkemehl im rohen Zustande sich vorfindet oder ob es dextrinirt oder durch Kochen wesentlich verändert wurde. Bezüglich der chemischen Analyse können wir uns bei folgenden Bestimmungen an diejenigen Mittheilungen halten, welche im Capitel „Futtermittel“ angegeben wurden:

1. Fett,
2. Rohprotein,
3. Amide,
4. Verdauliches Eiweiss,
5. Unverdauliche Substanz,
6. Stickstofffreie Extractstoffe,
7. Holzfaser,
8. Wasser,
9. Asche und einzelne Aschenbestandtheile.

Die sorgfältigere Untersuchung diätetischer Präparate erfordert eine nähere Prüfung des verdaulichen Eiweisses, der stickstofffreien Extractstoffe und unter letzteren besonders der Zuckerarten. Bei gewissen Präparaten ist ferner auf das Vorhandensein von Diastase Rücksicht zu nehmen. Häufig wird verlangt, die zu untersuchenden Substanzen nicht nur in unverändertem Zustande zu analysiren, sondern auch nachdem sie nach Angabe der Gebrauchsanweisung gekocht wurden.

a) Das verdauliche Eiweiss ist theilweise in Wasser löslich und wird der unlösliche Antheil bald schneller, bald weniger schnell durch die Verdauungssäfte gelöst. Insbesondere ist das Lösungsvermögen des in der Magenschleimhaut enthaltenen Pepsins und der Salzsäure hierbei von Wichtigkeit (bezüglich der hierbei anzuwendenden Methode folgen wir wesentlich unseren Angaben in den „landwirthschaftlichen Versuchsstationen“ Bd. 37, S. 107—133). Bildet die Substanz kein feines Mehl, so lässt man sie mahlen und durch ein Sieb absieben, dessen Lochweite höchstens 0,5 mm beträgt. Für jeden Einzelversuch wird soviel von der Substanz abgewogen, dass hierin jedesmal 100 mg Stickstoff in Form von verdaulichem Eiweiss enthalten sind. Die Substanz schütte man in einen Erlenmeyerkolben von ungefähr $\frac{3}{4}$ l Rauminhalt und übergiesse sie mit 200 ccm Wasser, welches zuvor auf 40° C. erwärmt und mit Chloroform gesättigt ist. Das Chloroform benutzen wir als Conservierungsmittel, um theilweise Zersetzungen der Eiweissstoffe durch Fäulniss zu vermeiden.

Wird die Substanz von Wasser schlecht durchfeuchtet und neigt sie

zur Bildung von Klümpchen, so übergiesse man sie im Erlenmeyerkolben zunächst mit 10 ccm Alkohol und füge dann 190 ccm von dem Chloroformwasser hinzu. Das Gemisch lässt man eine Nacht hindurch stehen, damit das Präparat genügend aufquellen kann. Abends wird die Mischung von Zeit zu Zeit umgeschüttelt.

Am Morgen erwärmt man die in dem Kolben befindliche Flüssigkeit im Wasserbade auf 37—40° C. und fügt folgende, auf genau 40° C. vor dem Abmessen erwärmte Flüssigkeiten hinzu:

In einem Kolben (a) = 300 ccm Wasser.

- - zweiten - (b) = 50 ccm einer Salzsäure, welche genau 0,5 g HCl enthält (also 1 proc. ist) + 250 ccm Wasser.

- - dritten - (c) = 100 ccm Magensaft (0,2 Proc. HCl enthaltend) + 30 ccm von der 1 proc. Salzsäure + 170 ccm Wasser.

Ueber die Bereitung von Magensaft siehe das Kapitel „Futtermittel“, S. 578. Die vorstehend unter a, b, c angegebenen Bestandtheile der Flüssigkeiten werden in markirten Kolben von 300 ccm Rauminhalt gemischt, die Mischung sofort in die 3 Erlenmeyerkolben gegossen und mit der aufgequollenen Substanz genau 30 Minuten lang auf 37—40° C. in einem grossen Wasserbade erwärmt. Während des Erwärmens bringt man in Zwischenräumen von 5 zu 5 Minuten durch gelindes Umschwenken den Inhalt der einzelnen Kolben in wirbelnde Bewegung, um eine innige Mischung der Bestandtheile zu erzielen. Sodann wird die Flüssigkeit nach Verlauf der 30 Minuten in grosse, schnell durchlassende Faltenfilter gegossen, vom warmen Filtrat möglichst schnell (oder wenn nöthig, nachdem dasselbe wieder auf 37—40° C. angewärmt ist) je 100 ccm abgemessen und nach Methode Kjeldahl zur Stickstoffbestimmung verwendet. Die gefundene Stickstoffzahl ist mit 5 zu multipliciren. Wir erhalten dann, nach Abzug des in Form von Amiden vorhanden gewesenen Stickstoffs:

Bei Flüssigkeit a: Den aus verdaulichem Eiweiss herrührenden, in Wasser löslichen Stickstoff, bezogen auf 100 mg Eiweissstickstoff. Die Flüssigkeit b enthält den in Wasser löslichen + den durch 0,1 Proc. HCl gelösten Stickstoff. Bei Berechnung des Resultates für die Flüssigkeit c, welche bei der Werthermittlung der verdaulichen Eiweissstoffe wesentlich in Betracht kommt, ist zunächst der in 100 ccm des Magensaftes enthaltene Stickstoff gesondert zu bestimmen und nebst dem Amidstickstoff in Abzug zu bringen. In der Regel lassen wir den Magensaft nicht nur — wie vorstehend angegeben — bei Gegenwart von 0,1 Proc. HCl einwirken, sondern ausserdem auch bei 0,05 Proc. und 0,20 Proc. HCl, weil innerhalb dieser Grenzen der Gehalt des natürlichen Magensaftes an Salzsäure zu schwanken pflegt. Die alleinige Einwirkung von Salzsäure

auf das Eiweiss, also ohne Gegenwart von Pepsin (Flüssigkeit b), hat nur in gewissen Fällen Werth, wenn man beobachten will, ob das Präparat Stoffe enthält, welche auf Protein eine Fermentwirkung auszuüben vermögen. Alle nicht gekochten oder nicht stark erhitzten Proteinstoffe vegetabilischen und animalischen Ursprungs scheinen solche fermentativen Wirkungen ausüben zu können.

b) Die stickstofffreien Extractstoffe sind theilweise in Wasser löslich (Zucker, Dextrin u. s. w.), theils werden sie nach vorhergehender Behandlung mit diastatischen Fermenten gelöst (Stärkemehl). Ein dritter Theil bleibt auch durch Diastase unlöslich und kann im lebenden Organismus wahrscheinlich erst durch Einwirkung von Mikroorganismen in lösliche Bestandtheile übergeführt werden.

I. In Wasser lösliche Kohlehydrate (Dextrin, Zucker). 5 g des Präparates werden in einen Halbliterkolben gebracht, mit einigen Tropfen Alkohol durchfeuchtet, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, wiederholt gut durchgeschüttelt und nach Verlauf einer Stunde filtrirt. 100 ccm verwendet man zur Bestimmung der gelösten Stickstoffverbindungen (falls diese nach dem vorhin angegebenen Verfahren noch nicht ermittelt wurden) und berechnet aus der Stickstoffzahl durch Multiplication mit 6,25 die Menge des Proteins. — 100 weitere ccm der Flüssigkeit werden in einer Platinschale zur Trockne verdunstet (bei zuckerreichen Präparaten unter Zugabe von 10 g vorher geglühtem Sand), 6 Stunden lang bei 97—99° C. getrocknet, gewogen, verascht und nochmals gewogen. Die Differenz beider Wägungen giebt nach Abzug der gefundenen Menge des Proteins das Gewicht der löslichen Kohlehydrate an.

Einen dritten Theil der Lösung verwende man, um zunächst qualitativ auf Zucker zu prüfen und diesen, wenn vorhanden, dann quantitativ nach bekannten Methoden zu bestimmen.

II. Die anderen Bestandtheile der stickstofffreien Extractstoffe. Als diastatisches Ferment würde man am besten Mundspeichel nehmen oder ein aus Speichel hergestelltes wirksames Präparat. Da indess dieses oft schwer zu beschaffen ist, müssen wir nach einem geeigneten Ersatz uns umsehen. Als solches Ersatzmittel hat nach den vom Referenten in Gemeinschaft mit Dr. Isbert ausgeführten Versuchen (Zeitschr. für physiol. Chemie Bd. XII) eine successive Behandlung mit Malzdiastase, Magensaft und Pancreasflüssigkeit gleichwerthig sich erwiesen und bedürfen wir daher zur Untersuchung eine Malzlösung (am besten aus Grünmalz bereitet), Magensaft und Pancreasflüssigkeit. Die Herstellung aller dieser Flüssigkeiten ist im Abschnitt „Futtermittel“ ausführlich beschrieben.

Gang der Untersuchung: 2 g Substanz werden in eine aus glattem Filtrirpapier gefertigte Hülse gebracht, mit Aether entfettet (siehe „Futtermittel“, Bestimmung des Fettgehaltes), nach geschehener Extraction die

Hülse geöffnet und mittelst einer Federfahne die fettfreie Substanz in ein grosses Becherglas geschüttet. Bei Benutzung von möglichst glattem Filtrirpapier ist eine Verunreinigung des Präparates durch Papierfasern nicht zu befürchten und die Anwendung eines Asbestfilters (statt Papier) bei der Extraction mit Aether in der Regel nicht nöthig.

Die entfernte Substanz übergiesst man in dem Becherglase mit 100 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden und fügt 25 ccm Malzlösung hinzu, sobald die Flüssigkeit halb erkaltet ist. Man erwärme die Mischung 2 Stunden lang auf 60—65° C., füge dann 400 ccm Magensaft (0,2 Proc. HCl enthaltend) hinzu und setze bei 37—40° C. das Erwärmen 6 Stunden lang fort. Nun wird die Flüssigkeit durch Asbest filtrirt, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, dieser nebst dem Asbest in ein Becherglas gebracht und mit 100 ccm alkalischer Pancreasflüssigkeit übergossen. Zweckmässig giesst man die 100 ccm Pancreasflüssigkeit in eine kleine Spritzflasche und spritzt das Asbestfilter nebst dem unlöslichen Rückstande aus dem Trichter direct in's Becherglas. Nachdem 3 Stunden lang die alkalische Flüssigkeit bei 37—40° C. auf die Substanz eingewirkt hat, wird abermals durch Asbest filtrirt, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, dann in eine Platinschale gebracht und bei 96—99° C. getrocknet, bis das Gewicht der Schale nebst Inhalt nicht mehr abnimmt. Nun verasche man die in der Schale enthaltene organische Substanz, befeuchte den Rückstand mit wenig Salpetersäure, um kohlen-saure Salze zu zersetzen, erhitze abermals eine Viertelstunde lang und wäge. Die Differenz beider Wägungen ergibt die ungelöste organische Substanz. Diese besteht aus stickstoffhaltigen Stoffen + unlöslichen Kohlehydraten + Holzfaser.

Um den Gehalt an unlöslichen Kohlehydraten und Holzfaser (frei von Proteïn) zu finden, führt man in der angegebenen Weise Parallelversuche aus, verascht jedoch nicht die ungelöst bleibende organische Substanz, sondern benutzt sie zur Stickstoff-Bestimmung, berechnet aus dem Stickstoff durch Multiplication mit 6,25 das Proteïn und zieht die Menge des letzteren von dem Gesamtgehalt der ungelösten organischen Substanz ab.

Berechnungen: Wir nehmen an, dass bei der bisherigen Analyse bestimmt und auf Procente berechnet sind:

- a) Die stickstofffreien Extractstoffe.
- b) Die in Wasser löslichen Kohlehydrate.
- c) Die durch Fermente unlöslich bleibenden Kohlehydrate (+ Holzfaser).
- d) Die Holzfaser.

und durch Differenzberechnung gefunden werden soll:

- e) Die Menge der durch Fermente löslichen Kohlehydrate.
- f) Derjenige Antheil von c, welcher nicht aus Holzfaser besteht.

Wir rechnen nun: $c - d = f$, ferner: $a - b - f = e$ und kennen jetzt den Procentgehalt für folgende Stoffe:

I. Stickstofffreie Extractstoffe.

1. In Wasser lösliche Kohlehydrate, Dextrin, Zucker.
2. Nicht in Wasser, aber durch diastatische Fermente lösliche Kohlehydrate.
3. Weder in Wasser noch durch ungeformte Fermente lösliche stickstofffreie Extractstoffe.

II. Holzfaser.

*Die Ermittlung des Wirkungswerthes der Diastase in Malzextracten
und Malzmehlen.*

Bei Untersuchung gewisser Malzextracte werden bisweilen Angaben verlangt über den Wirkungswerth des im Extract enthaltenen diastatischen Fermentes. Diesbezügliche Untersuchungen können nur einen relativen Werth haben und ist es nöthig, bei Abgabe des Analysenresultates die befolgte Methode näher mitzutheilen. Wir benutzen das in unserem Laboratorium von W. Klinkenberg ausgearbeitete Verfahren (Repert. analyt. Chemie 1882 S. 374). 1 g gutes Stärkemehl wird in einen Literkolben gebracht, mit einigen Tropfen Alkohol durchfeuchtet und mit Wasser durch Erhitzen ein gleichmässiger, dünner Kleister hergestellt. Nun füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt gut um und verwendet je 100 ccm (= 0,1 g Stärkemehl) zu den Einzelversuchen.

In ein Wasserbad, welches 60—65° C. warm sein muss, bringt man 6 Bechergläser. Jedes enthalte 100 ccm der Stärkemehllösung und wechselnde Mengen von Malzextract. Von dem Malzextract löse man 20 g à 1 Liter und verwende von dieser Lösung bei Versuch I = 10 ccm, bei II = 20 ccm und so fortsteigende Mengen. Nachdem das Malzextract 4 Stunden lang mit der Stärke auf 60—65° C. erwärmt war, lässt man die Flüssigkeit schnell erkalten, nimmt mit einem Glasstabe aus jedem Becherglase je einen Tropfen heraus, bringt ihn auf eine Porzellanplatte und prüft nach dem Erkalten durch Zusatz von Jodlösung, bei welcher Flüssigkeit die blaue Jodreaction auf Stärkemehl zuerst deutlich hervortritt. Diese Versuche gelten zur allgemeinen Orientirung. Nachdem man annähernd den Wirkungswerth in dieser Weise gefunden hat, sucht man in einer zweiten Versuchsreihe die erforderliche Menge des Malzextractes möglichst genau festzustellen. Bei Berechnung des Resultates wird angegeben, wie viel Stärkemehl auf 100 g Malzextract einwirken kann, bevor nach 4stündiger Erwärmung auf 60° C. die Jodreaction eintritt.

Die Prüfung einiger wichtigeren Arzneimittel, der medicinischen Seifen, Verbandstoffe und der Desinfectionsmittel.

Von

Dr. Ed. Ritsert-Berlin.

Bei der Bearbeitung des Abschnittes „Prüfung der Arzneimittel“ für dieses Werk konnte nicht etwas Abgeschlossenes, Vollständiges angestrebt werden, sondern der beschränkte Raum bedingte, eine sehr enge Auswahl zu treffen und bei den ausgewählten Capiteln wieder nur die Prüfungsmethoden anzuführen, welche als die einfachsten und praktischsten erschienen, um sich darnach ein allgemeines Urtheil über die Reinheit und den Werth eines Arzneimittels bilden zu können. Der Strömung der modernen Heilkunde folgend, wurden aus den anorganischen Arzneimitteln nur einzelne zur Besprechung ausgewählt, dagegen wurde eine grössere Aufmerksamkeit den neueren organischen Arzneimitteln und den Alkaloiden zugewendet. Daran an schloss sich die Prüfung der ätherischen Oele, der wichtigsten Rohdrogen, der Verbandstoffe und der Desinfectionsmittel.

Von der Ansicht ausgehend, dass die Bezeichnung der Arzneimittel mit den wissenschaftlichen Namen der Körper eine bedeutend rationellere und allgemein anzustrebende sei, wurde, soweit es irgend angängig war, der wissenschaftliche Name als Titel benutzt, dabei die Formeln, die von der deutschen Pharmacopoe gewählten Bezeichnungen und die Vulgärnamen gesetzt.

Der Beschreibung der Prüfungsmethoden wurden stets noch einige Worte über die physiologische Wirkung beziehungsweise die therapeutische Anwendung der Heilmittel vorausgeschickt.

An dieser Stelle sei den Firmen E. Merck-Darmstadt, C. Schimmel & Co., Leipzig, E. Dieterich-Helfenberg und O. Hartmann-Heidenheim der verbindlichste Dank für die Liebenswürdigkeit ausgesprochen, mit welcher sie ihre Erfahrungen auf ihren Specialgebieten dem Verfasser mittheilten.

I. Anorganische Arzneimittel.

Borsäure $B(OH)_3$.

Acidum boricum. Normale Borsäure.

Pulverförmig und in wässrigen Lösungen findet Borsäure als mildes Antisepticum Anwendung. Auch dient sie zur Conservirung von Nahrungsmitteln. Kristallinisch bildet sie farblose, glänzende Blättchen, welche sich fettig anfühlen, in 25 Th. kaltem und in 3 Th. kochendem Wasser, sowie in Alkohol (1:6) löslich sind. Die alkoholische Lösung brennt mit grüner Flamme. Die wässrige Lösung färbt Lackmuspapier schwach roth, Curcumapapier nach dem Austrocknen rothbraun. Diese Rothbraunfärbung wird durch Chlorwasserstoffsäure nicht verändert, durch Alkalien in Blauschwarz übergeführt.

Die wässrige Lösung darf weder eine Reaction auf Chlorverbindungen durch Silbernitrat, auf Schwefelsäure durch Bariumchlorid, auf Metalle durch Schwefelammonium und Schwefelwasserstoffwasser zeigen; insbesondere soll Eisen nicht durch Schwefelcyankalium nachweisbar sein. Zum Nachweis von Salpetersäure wird die wässrige Lösung mit dem gleichen Volum Schwefelsäure gemischt und mit Ferrosulfatlösung überschichtet. Es darf dabei keine braune Zone entstehen.

Ammoniumbromid NH_4Br .

Ammonium bromatum. Bromammonium.

Das Bromammonium wird in neuerer Zeit an Stelle von Bromkalium angewendet oder häufiger noch zusammen mit Bromkalium und Bromnatrium bei epileptischen Krankheiten gegeben.

Das Bromammonium ist meist ein krystallinisches, weisses Pulver sublimirt ähnlich dem Chlorammonium unter Zersetzung. An der Luft nimmt es allmählich gelbe Farbe und saure Reaction an; es löst sich in 1,5 Th. Wasser und 30 Th. Alkohol.

Das reine Bromammonium sei farblos, vollkommen flüchtig und reagire neutral. Die wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, färbe sich weder gelb (Ammoniumbromat), noch trübe sie sich (Bariumsalze). Die wässrige Lösung mit einigen Tropfen Eisenchloridflüssigkeit versetzt, mit Chloroform umgeschüttelt, darf letzteres nicht violett färben (Jodsalze). Die wässrige Lösung mit Chlorbarium versetzt, werde auch nach längerer Zeit nicht trübe (Schwefelsäure). Die Lösung giebt nach Zusatz einiger Tropfen Chlorwassers an Chloroform beim Schütteln Brom ab und färbt dasselbe dadurch braungelb. Bromkalium darf höchstens 2 Proc. Chlorammonium enthalten. Dies wird durch Titration des vorher bei 100° getrockneten, dann in 3procentige Lösung gebrachten Salzes mit

Zehntel-Normal-Silbernitratlösung constatirt, wobei Kaliumchromat als Indicator dient. 10 ccm der 3procentigen Lösung dürfen nur 30,61 Silberlösung bis zur Rothfärbung verbrauchen.

Ein Eisengehalt darf durch Ferrocyankaliumlösung nicht nachgewiesen werden.

Natriumbromid Na Br + 2 H₂ O.

Natrium bromatum. Bromnatrium.

Dient gleich dem Bromkalium und Bromammonium als Beruhigungsmittel bei Nervenleiden.

Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt es in wasserhaltigen luftbeständigen Säulen; über 30° scheidet es sich in wasserfreien Würfeln aus. Dieses letztere ist das officinelle und beständigere Präparat. Es löst sich bei 15° in 1,5 Th., bei 100° in 0,8 Th. Wasser. In Alkohol löst es sich bei 15° im Verhältniss 1 : 5. Auf Reinheit prüft man es, wie bei Bromammonium und Bromkalium angegeben ist. Es darf höchstens 2 Proc. Natriumchlorid als Verunreinigung enthalten und daher zur Titration von 10 ccm 3proc. Lösung, wie bei Bromammonium angegeben, nur 29,3 ccm Silberlösung verbrauchen.

Kaliumbromid Ka Br.

Kalium bromatum. Bromkalium.

Bromkalium ist das beliebteste Mittel zur Beruhigung bei Nervenleiden (Epilepsie); es wird meist in Dosen von 1—2 g gegeben, zeigt momentan keine üblen Nebenwirkungen, soll aber bei andauerndem Gebrauch abstumpfend auf die Gehirnnerven wirken.

Bromkalium kommt als krystallinisches Pulver oder in luftbeständigen farblosen Würfeln in den Handel, löst sich bei 15° in 1,5 Th., bei 100° in gleichen Theilen Wasser und in 180 Th. Alkohol.

Die wässerige Lösung reagire neutral, durch Eisenchlorid erleide sie selbst bei 100° keine Zersetzung (Unterschied von Kaliumjodid). Auf Kaliumbromat, -carbonat, -sulfat, -jodid und -chlorid werde es in der bei Ammoniumbromid angegebenen Weise geprüft. Im Verhältniss von 1 : 20 in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst und gekocht, trete keine durch freies Chlor bedingte Braunfärbung auf (Nitrate und Bromat). Zur Aus titrirung von 10 ccm einer 3proc. Lösung nach der gleichen, bei Ammoniumbromid angegebenen Methode sollen nicht mehr als 25,66 Silbernitratlösung verbraucht werden (einem Höchstgehalt von 3 Proc. Kaliumchlorid entsprechend).

Kaliumjodid Ka J.

Kalium jodatum. Jodkalium.

Jodkalium ist eines der wichtigsten anorganischen Arzneimittel und ist bis jetzt noch durch keinen organischen Körper zu ersetzen gewesen. Es

wirkt säfteverbessernd, findet hauptsächlich Anwendung bei Syphilis, Scropheln und bei Kropfleiden.

Reines Jodkalium muss vollkommen farblos und trocken sein (Kaliumcarbonat) und sich in 10 Th. conc. Spiritus beim Erwärmen vollkommen auflösen (Chlorkalium, Kaliumcarbonat oder -sulfat). Auf befeuchtetem rothem Lackmuspapier darf es nicht sofort eine alkalische Reaction verursachen (Kaliumcarbonat), mit verdünnter Schwefelsäure in wässriger Lösung versetzt, darf diese nicht sogleich gelb und auf Zusatz von Stärkekleisterlösung nicht sogleich blau gefärbt werden (Kaliumjodat). Die mit Stärkekleister versetzte Lösung des Jodkaliums in ein Reagirglas, in welchem aus Zink und Chlorwasserstoffsäure Wasserstoff entwickelt wird, gegossen, darf sich während einer halben Stunde nicht rothviolett färben (Natriumnitrat). Am Platindraht verbrannt, darf es keine Gelbfärbung der Flamme verursachen (Natriumcarbonat). Sind Cyanverbindungen vorhanden, so scheidet sich aus der vorher mit Eisenoxyduloxyd und Kalilauge versetzten, darauf mit Salzsäure angesäuerten Lösung Berlinerblau aus. Die wässrige Lösung mit überschüssigem Silbernitrat versetzt, das gefällte Jodsilber auf ein Filter gebracht, mit Wasser gewaschen und dann mit Aetzammonflüssigkeit digerirt, darf an letztere kein Chlor- oder Bromsilber abgeben, es darf daher das ammoniakalische Filtrat durch Uebersättigen mit Salpetersäure sich nur leicht opalisirend trüben. Metalle und Schwefelsäure dürfen nicht vorhanden sein.

Kaliumchlorat $KClO_3$.

Kalium chloricum. Chlorsaures Kalium.

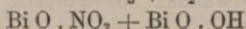
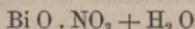
In der Medicin findet Kaliumchlorat besonders zu Gurgelwässern Verwendung. Innerlich soll es mit grosser Vorsicht gegeben werden, da neuere Untersuchungen heftige Giftwirkung bei dieser Anwendungsweise constatirt haben. Ausgedehnte technische Anwendung findet es in der Feuerwerkerei und der Darstellung von Anilinschwarz. Es bildet glänzende Blättchen oder Tafeln von charakteristisch kühlendem Geschmacke, schmilzt bei $33,8^{\circ}$ und geht bei höherer Temperatur unter Abgabe von Sauerstoff in Perchlorat über.

Die wässrige Lösung werde durch Zusatz von Silbernitrat kaum getrübt (Chlorkalium), ebensowenig durch Kaliumoxalat (Calciumverbindungen), auch durch Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff nicht verändert (Metalle, besonders Blei). Es ertheile der Flamme keine gelbe Farbe (Natriumchlorat). In einem Platinschälchen geglüht, alsdann in Wasser gelöst, reagire es nicht alkalisch (Kaliumnitrat).

Zur quantitativen Bestimmung des Kaliumchlorats im Harn versetzt man eine bestimmte Menge desselben mit dem gleichen Volum officineller Chlorwasserstoffsäure, fügt etwas jodsäurefreies Jodkalium hinzu

und erhitzt die Flüssigkeit in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche 15—20 Minuten lang im Wasserbade. Nach dem Erkalten bestimmt man die durch das anwesende Kaliumchlorat aus dem Kaliumjodid in Freiheit gesetzte Menge Jods durch Titration mit $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ Normalthiosulfatlösung. 6 Atome Jod entsprechen 1 Molecül Kaliumchlorat ($762 = 122,5$ Gew.).

Basisch - Wismuthnitrat.



in wechselndem Verhältniss.

Bismuthum subnitricum. Basisch salpetersaures Wismuthoxyd.

Basisches Wismuthnitrat findet meist mit Opium zusammen bei Verdauungsstörungen innerliche medicinische Anwendung.

Es bilde ein weisses, lockeres, mikrokrySTALLINISCHES Pulver, welches feuchtes Lackmuspapier röthet, sich in etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen vollständig und ohne Aufbrausen löst (Silber, Wismuthcarbonat, Bariumsulfat, Calciumsulfat). Bei 120° längere Zeit erhitzt, erleide es einen Gewichtsverlust von 3 Proc. Als Glührückstand sollen 79—82 Proc. Wismuthoxyd hinterbleiben.

Die mit Wasser verdünnte salpetersaure Lösung soll weder durch Silbernitrat, noch Bariumnitrat, noch durch verdünnte Schwefelsäure selbst nach längerer Zeit getrübt werden (Chlorverbindungen, Schwefelsäure, Blei). Mit verdünnter Kalilauge erwärmt, darf es kein Ammoniak entwickeln (Ammoniaksalze). Diese ammoniakalische Lösung werde nach dem Verdünnen mit Wasser und nach dem Filtriren durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt (Pb und Zn). Wismuthnitrat mit Ammoniak digerirt, rufe in letzteren keine Blaufärbung hervor (Kupfer). Die durch Auskochen mit verdünnter Essigsäure (30 Proc.) erhaltene, durch Schwefelwasserstoff vollständig von Wismuth befreite Lösung hinterlasse nach dem Filtriren auf einem Uhrgläschen verdunstet, keinen Rückstand (Kalk, Baryt, Magnesia und Alkali).

Zum Nachweis von Arsen verfährt man am besten in der Weise, dass man 1—2 g des Präparates bis zur schwachen Rothglut erhitzt, den Rückstand in reiner Salzsäure löst und darauf die Gutzeit'sche Reaction mit Zink- und Silbernitratpapier vornimmt.

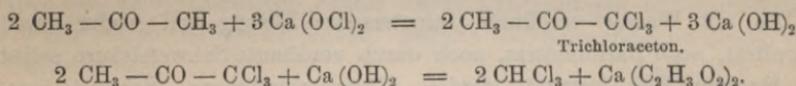
II. Organische Arzneimittel.

A. Kohlenstoffverbindungen mit offener Kette (Fettreihe).

Trichlormethan CHCl_3 .

Chloroformium. Chloroform.

Das Chloroform ist unstreitig das wichtigste Anästheticum, so sehr man in England ihm gegenüber dem Aether den Vorzug zu geben wünscht. Wohl ist durch Chloroform schon mehrmals einem Leben ein frühes Ziel gesetzt worden, aber solche Fälle gehören doch zu den Seltenheiten. Chloroform ist in der Chirurgie unentbehrlich und es ist zu hoffen, dass bei reinen Präparaten, wie sie jetzt durch das Kälteverfahren von Pictet in krystallinischer Form hergestellt werden, sowie bei vorsichtiger Anwendung solche Fälle überhaupt nicht mehr vorkommen. Dargestellt wird es meist aus Weingeist und Chlorkalk oder aus Chloralhydrat, welches mittelst Natronlauge zersetzt wurde (Chloralchloroform). Neuerdings ist noch eine Darstellung aus Aceton und Chlorkalk empfohlen worden.



Die Güte des officinellen Chloroforms wird oft nach dem Geruch beurtheilt, welcher süßlich, aber durchaus nicht erstickend sein darf. Es muss vollkommen flüchtig sein, ohne einen festen oder öligen, unangenehm riechenden Rückstand zu hinterlassen. Uebergießt man das Uhrglas, auf welchem man am zweckmässigsten die Verflüchtigung vorgenommen hat, mit concentrirter Schwefelsäure, so darf letztere keine Gelb- oder Braunfärbung hervorrufen (andere Halogenverbindungen). Das spec. Gewicht betrage 1,485—1,489 (was ungefähr dem Gehalt von 1 Proc. Alkohol entspricht, da reines Chloroform bei 15° das spec. Gewicht 1,502 besitzt), ein niedereres spec. Gewicht würde einen höheren Alkoholgehalt, ein höheres einen Tetrachlormethangehalt anzeigen. Es siede constant bei 60—62°, bei 760 mm Barometerstand. Wasser, welches mit dem Chloroform geschüttelt wurde, darf empfindliches Lackmuspapier nicht röthen (HCl). Mit verdünnter Silbernitratlösung überschichtet, darf es sich nicht trüben (Salzsäure, Arsensäure). Mit Jodzinkstärkelösung überschichtet, darf das Chloroform nicht gefärbt werden (freies Chlor). Chloroform, mit $\frac{2}{3}$ des Volumens concentrirter Schwefelsäure in einem Glasstöpselglas mehrmals geschüttelt, darf innerhalb 1 Stunde die Schwefelsäure nicht dunkel färben. Ein vollständig reines Präparat verursacht sogar innerhalb 24 Stunden keine

Färbung. Ein Aldehydgehalt kann in der Weise nachgewiesen werden, dass man das Chloroform mit etwas Ammoniakflüssigkeit versetzt, mit Wasser umschüttelt und diazobenzolsulfosaures Kalium in Lösung zusetzt.

Trijodmethan CHJ_3 .
Jodoformium. Jodoform.

Das schon im Jahre 1837 von Filhol und Bouchardat zu arzneilichen Zwecken empfohlene Jodoform ist erst in der Neuzeit richtig gewürdigt worden und hat nun aber auch schon einige Jahre hindurch sich trotz seines unangenehmen Geruchs in hohem Ansehen bei Arzt und Patient erhalten. Man glaubte, die heilende Wirkung des Jodoforms beruhe auf seiner antibacillären Kraft; dies ist nun aber in der That nicht der Fall. Jodoform ist kein Antisepticum in dem Sinne eines directen Bacteriengiftes, denn in Jodoformnährlösungen gedeihen die verschiedensten Eiter-Bakterien ausgezeichnet, man glaubt daher, dass die günstige Einwirkung des Jodoforms auf offene Wunden in seiner Fähigkeit, Feuchtigkeit aufzusaugen, beruht.

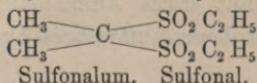
Wie Chloroform wird es neuerdings ebenfalls aus Aceton und Jodjodkaliumlösung hergestellt.

Jodoformium absolutum (Schering) wird durch Elektrolyse einer wässerigen Jodkaliumlösung (1:10), der etwas Alkohol ($\frac{1}{15}$) zugesetzt ist, gewonnen. Das Jodoform bildet Krystallplättchen oder ein fein krystallinisches Pulver von eigenartig sauerem, nicht gerade angenehmem Geruche. In Wasser löst es sich kaum, in Alkohol (1:50) bei 15° , (1:10) bei 100° , in Aether (1:5) bei 15° . Leicht löst es sich in Chloroform und Olivenöl zu 2 Proc. Es schmilzt bei 119° . Am Licht unter gleichzeitiger Einwirkung der Luft zersetzt es sich unter Abscheidung von Jod. Reines Jodoform löst sich nach Neuss (entgegen den Ansichten B. Fischers) in reinem Aether farblos auf. Reiner Aether kann sowohl zur Prüfung des Jodoforms wie reines Jodoform umgekehrt zur Prüfung des Aethers dienen. Ist eins von beiden unrein, so färbt sich die Lösung alsbald gelb oder braun. Mit Wasser geschüttelt, liefere das gepulverte Jodoform ein farbloses (Pikrinsäure), neutral reagirendes Filtrat, welches durch Silbernitrat nur ganz schwach getrübt wird (Jodnatrium).

Tribrommethan CHBr_3 .
Bromoformium. Bromoform.

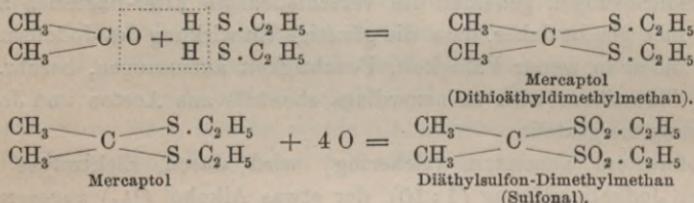
Da das Bromoform im letzten Jahre als Keuchhustenmittel Verwendung gefunden hat, sei es kurz hier erwähnt.

Es bildet eine farblose, chloroformartig riechende, süßlich schmeckende Flüssigkeit, welche bei 149 — 150° C. siedet. Spec. Gew. 2,775. In Wasser ist es fast unlöslich, leicht in Alkohol und Aether. An Licht und Luft wird es leicht zersetzt.

Diäthylsulfon-Dimethylmethan.

Das Sulfonal wurde im Jahre 1885 von Baumann entdeckt und von Kast 1888 als Schlaf- und Beruhigungsmittel empfohlen. Bisher hat es sich einer weitverbreiteten Anwendung zu erfreuen gehabt, da es sehr prompt wirkt und, selbst in grossen Dosen genommen, keine giftigen Nebenwirkungen zeigt.

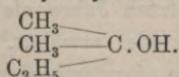
Es wird dargestellt durch Einwirkung von trockener Salzsäure auf ein Gemisch von Aceton und Mercaptan. Hierdurch entsteht Aceton-Diäthylmercaptol, welches durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Diäthylsulfon-Dimethylmethan übergeführt wird.



Das Sulfonal stellt dicke, farblose und geruchlose Krystalle oder ein krystallinisches Pulver dar, schmelze bei 125,5° C., siede bei etwa 300° fast ohne Zersetzung, löse sich in 15 Th. siedendem Wasser, in 500 Th. Wasser von 15° C., in 135 Th. Aether, in 65 Th. Alkohol von 15° und in 2 Th. siedendem Alkohol.

Gegen schwache Reagentien verhält es sich sehr indifferent. Es wird weder in der Kälte noch in der Wärme von Alkalien und Säuren angegriffen.

Als Identitätsreactionen und Reinheitsproben müssen hauptsächlich die Schmelzpunkts- und Löslichkeitsverhältnisse dienen. Mit Reductionsmitteln (Cyankalium, Gallussäure oder Holzkohlenpulver) erhitzt, wird das widerlich riechende Mercaptan abgespalten. Die bei Anwendung von Holzkohle entweichenden Dämpfe reagieren sauer. Es verbrenne ohne Rückstand und zeige in seiner wässriger Lösung weder eine Schwefelsäure- noch Chlorreaction, noch entfärbe es einen zugesetzten Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1:100) sofort.

Dimethyläthyl-Carbinol.

Amylenum hydratum. Tertiärer Amylalkohol.

Der von v. Mehring als Hypnoticum empfohlene, von der Firma C. A. F. Kahlbaum-Berlin dargestellte tertiäre Amylalkohol wird, weil er

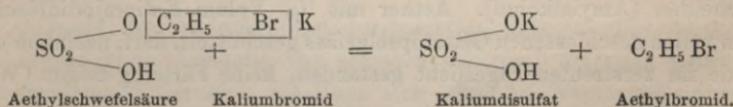
auf das Herz nicht nachtheilig wirkt, namentlich da als Schlafmittel angewendet, wo es sich um Patienten mit Herzfehlern handelt.

Dieser Alkohol stellt eine farblose Flüssigkeit dar, von durchdringendem, mit einem etwas an Pfeffermünzöl und Campher erinnernden Geruch. Er hat bei 15° C. ein spec. Gew. von 0,815—0,820 und siedet zwischen 102 bis 104° (über 104° C. gewöhnl. Amylalkohol, unter 102° C. Wasser), ohne beim vollständigen Verdampfen einen Rückstand zu hinterlassen. 1 Th. Amylenhydrat soll sich in 8 Th. Wasser klar auflösen (Pentane) und nicht sauer reagiren (Schwefelsäure). Die wässrige Lösung 1 : 15, mit Kaliumpermanganat schwach geröthet, soll die Färbung 15 Minuten bestehen lassen (Aethyl- oder isomerer Amylalkohol). Dieselbe Lösung mit 10 Tropfen Silbernitratlösung (1 : 20) und eine Tropfen Aetzammonflüssigkeit versetzt, darf beim Erwärmen der Flüssigkeit weder einen Silberspiegel bilden noch metallisches Silber in Pulverform ausscheiden (Aldehyde).

Aethylmonobromid C₂H₅Br.

Aether bromatus. Bromwasserstoffäther.

Das Aethylbromid wird seit etwa 3 Jahren an Stelle von Chloroform und Aether als Narcoticum benutzt. Eingeathmet ruft es rascher Anästhesie hervor wie Chloroform, aber die Anästhesie hält weniger lange an. Die Darstellung von reinem Aethylbromid geschah früher durch Einwirkenlassen von Bromphosphor auf Aethylalkohol, jedoch konnte auf diese Art kein therapeutisch brauchbares Präparat hergestellt werden. Jetzt stellt man es aus Aethylschwefelsäure und Kaliumbromid her.



Reines Aethylbromid stellt eine farblose, lichtbrechende, leicht bewegliche, durchaus nicht unangenehm, chloroformartig riechende Flüssigkeit dar vom spec. Gewicht 1,4735 bei 15° (mit einem Procent Alkohol, welcher dem Präparat der besseren Haltbarkeit wegen zugesetzt ist, zeigt es das spec. Gew. 1,457 bei 15°). Es reagire neutral, sei vollkommen flüchtig, siede bei 38—40° C. Das giftige Aethylenbromid siedet bei 129°.

Mit gleichen Theilen conc. Schwefelsäure geschüttelt, bleibe die Mischung während 1 Stunde farblos (org. Schwefelverbindungen oder Amylverbindungen). Die wässrige Ausschüttelung zeige mit 1 Tropfen Silbernitratlösung (1 : 20) versetzt, nach 5 Minuten nur eine schwache Opalescenz (Bromwasserstoffsäure, Bromalkalien). Aethylbromid gebe nicht die Isonitritreaction (Chloroform).

Aethyläther $C_2H_5 \cdot O C_2H_5$.

Aether. Schwefeläther.

Der Aethyläther wurde und wird namentlich noch in England an Stelle von Chloroform zur Narcose verwendet. Innerlich genommen wirkt er beruhigend und ist als Hoffmann's Tropfen, Spiritus aethereus, eine Mischung aus 1 Theil Aether und 3 Theilen Spiritus, ein viel gebrauchtes Volksheilmittel. Der im Handel befindliche Aether besitzt, je nachdem er geringere oder grössere Mengen von Wasser und Alkohol enthält, ein verschiedenes spec. Gew. Der reine, jetzt officinelle, absolute Aether hat ein spec. Gew. von 0,72 bei 15° und siedet bei 35° . Aether ist eine klare, farblose, neutrale dünnflüssige, lichtbrechende, entzündliche und äusserst flüchtige Flüssigkeit mit eigenartig erfrischendem Geruch und kühlendem, bitterlichen Geschmack.

Mit gleichem Volum sehr verdünnter empfindlicher blauer Lackmuskösung geschüttelt, verursache der Aether keine Rothfärbung (freie Säure).

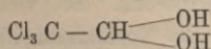
Auf Watte verdampfend hinterbleibe kein fuselartiger Geruch (Aldehyd). Gerbsäure mit Aether geschüttelt, muss sich pulverförmig, nicht klebrig wieder absetzen (Wasser).

Aether mit dem gleichen Volum einer alkalischen Lösung von Quecksilbermonoxychlorid (50 Th. Kaliumcarbonat in 200 Th. Wasser gelöst, mit einer Lösung von 3 Th. Quecksilberchlorid in 50 Th. Wasser tüchtig gemischt, 2—3 Stunden stehen lassen und filtriren) einige Zeit recht kräftig geschüttelt, darf nach 20—30 Minuten keinen voluminösen weissen Niederschlag, der, abfiltrirt und mit Kalilauge erhitzt, sich schwarz färben würde, ausscheiden (Amylalkohol). Aether mit $\frac{1}{10}$ Volum Kaliumjodidlösung in einem vollen geschlossenen Glasstöpselgefäss geschüttelt, darf, nachdem er eine Stunde im zerstreuten Tageslicht gestanden, keine Färbung zeigen (Wasserstoffsperoxyd).

Trichlormethylcarbonsäure $CCl_3 COOH$.

Acidum trichloraceticum. Trichloressigsäure.

Die Trichloressigsäure ist erst im Jahre 1889 und 1890 (Ehrmann) als Aetzmittel namentlich bei Nasen- und Rachenkrankheiten empfohlen worden. Sie stellt farblose, durchsichtige, glashelle, hygroskopische Krystalle von etwas stechendem Geruch dar, welche (trocken) bei 55° schmelzen und bei etwa 195° sieden. Mit Natriumcarbonatlösung erwärmt, entsteht aus Trichloressigsäure Kohlensäure und Chloroform. (Identität. Vom Chloralhydrat unterscheidet sie sich durch die stark saure Reaction). 10 ccm der wässrigen Lösung (1 : 10) mit 2 Tropfen $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung versetzt, dürfen nur schwach opalisirend getrübt werden (Salzsäure).

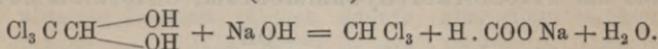
Trichloraldehydrat.

Chloralum hydratum. Chloralhydrat.

Dem Chloralhydrat kommt eine gewisse Berühmtheit in der Geschichte der Arzneimittel zu, denn durch seine Einführung im Jahre 1871 hat Prof. O. Liebreich zuerst den Weg betreten, die Krankheiten mehr rationell zu behandeln, der chemischen Constitution eines Heilmittels eine grössere Aufmerksamkeit zuzuwenden und aus der Constitution sammt der physiologischen Wirkung eines Körpers Schlüsse auf die Wirkung ähnlich constituirter chemischer Verbindungen zu ziehen und dieselben der pharmacologischen Prüfung zu unterziehen.

Das Chloralhydrat eröffnete den Reigen der „neueren Arzneimittel“, welcher bei den enormen Fortschritten der organischen Chemie einen guten Boden zur kräftigen Ausdehnung gefunden hatte. Namentlich in den letzten Jahren ist die fieberhafte Hast, mit welcher neue Arzneimittel dargestellt, pharmacologisch und therapeutisch geprüft, den praktischen Aerzten übergeben wurden, fast zur Krankheit geworden. Es fristen auch viele dieser mit grossem Pomp auf den Markt geworfenen neueren Arzneimittel oft nur ein sehr kurzes Dasein, da spätere Beobachtungen zeigten, dass man in der ersten Freude, ein neues Arzneimittel gefunden zu haben, doch etwas zu sanguinisch war. Aber es unterliegt keinem Zweifel, dass die Neuzeit auf dem Gebiete der Therapie ungeheure Fortschritte gemacht hat und der leidenden Menschheit manche segensvolle Medicamente zugeführt wurden.

Chloralhydrat bilde farblose, durchsichtige, luftbeständige, trockene, bei 58° schmelzende Krystalle von schwach bitterem, ätzenden Geschmacke, und stechendem Geruch. Sie lösen sich leicht in Wasser, Weingeist und in 5 Theilen Chloroform. Mit Natronlauge erwärmt, zersetzt es sich in Ameisensaures Salz, Wasser und Chloroform, welches durch den Geruch wahrgenommen werden kann (Identität).



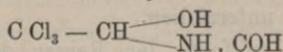
Die spirituöse Lösung darf blaues Lackmuspapier erst beim Abtrocknen schwach röthen und darf durch Silbernitratlösung nicht sofort getrübt werden (Chlorwasserstoffsäure). Im trockenen Probirrohr erhitzt, darf es keine entzündbaren Dämpfe entwickeln (Alkoholat). Mit reiner concentrirter Schwefelsäure vermischt, muss sich an der Oberfläche der Säure Chloral abscheiden, ohne dass eine Bräunung eintritt (fremde Chlorverbindungen oder Chloralalkoholat).

Zur quantitativen Werthbestimmung des Chloralhydrats zerlegt man dasselbe mit einem abgemessenen Volum überschüssiger Normalnatron-

lauge (wobei sich Ameisensaures Salz und Chloroform bildet) und titirt alsdann mit Normalsäure zurück. So viele Cubikcentimeter der Säure weniger gebraucht werden als Normalnatronlauge zugesetzt war, kommen als Ameisensäure oder deren äquivalente Menge Chloralhydrat in Anrechnung. Jedes Cubikcentimeter Normalnatronlauge zeigt 165,5 Chloralhydrat an. Versetzt man daher eine Lösung von 2,0 g Chloralhydrat mit 20 ccm Normalnatronlauge, erwärmt 20—30 Minuten, so werden 79 ccm der $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure zur Neutralisation nöthig sein.

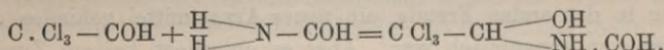
Nach Genuss von Chloralhydrat tritt im Harn Urochloralsäure auf.

Trichloraldehydformamid.

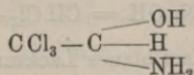


Chloralum formamidatum. Chloralformamid.

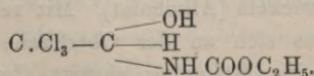
Chloralformamid, fälschlicher Weise Chloralamid genannt, wurde im Jahre 1889 von v. Mehring als Schlafmittel empfohlen. Es soll dem Chloralhydrat vorzuziehen sein, weil es die Herzthätigkeit nicht in gleichem Maasse ungünstig beeinflusst wie jenes. Dies konnten neuere Untersuchungen jedoch nicht völlig bestätigen. Chloralformamid entsteht durch directe Addition gleicher Molecüle Trichloraldehyd und Formamid.



Chloralformamid stellt farblose, glänzende, geruchlose, bitterschmeckende Krystalle dar, welche bei 114—115° schmelzen und in wässriger Lösung über 60° erhitzt in ihre Componenten Chloral und Formamid zerfallen. Beim Erwärmen mit Natronlauge zersetzt sich Chloralformamid unter Bildung von Chloroform, welches durch den Geruch wahrgenommen werden kann und von Ammoniak, welches nach dem Erkalten durch einen mit Chlorwasserstoffsäure benetzten Glasstab an dem sich bildenden Nebel erkannt wird. Ebenfalls dieser Gruppe angehörend und als Schlafmittel empfohlene Mittel sind das Trichloraldehydammonium, Chloralammonium



und der Trichloraldehyd — Carbaminsäureäthyläther (Chloralurethan, Uralin).



Die unter dem Namen „Somnal“ im Handel befindliche Flüssigkeit ist nach Ritsert ein Gemisch von Urethan, Chloralhydrat (ev. etwas Chloralalkoholat) und Alkohol.

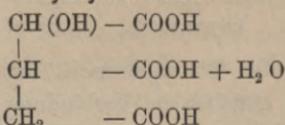
Propenylalkohol $C_3H_5(OH)_2$.
Glycerinum. Glycerin.

Glycerin findet in der Therapie meist äusserliche Anwendung, aber auch innerlich wird es gegeben in Verbindung mit Silbernitrat oder rein in grossen Mengen bei Diabetes. In der Technik der Sprengstoffe, des zur Darstellung des Dynamits verwendeten Trinitroglycerins, findet es eine sehr ausgedehnte Anwendung.

Das Glycerin wird durch Verseifen thierischer und pflanzlicher Fette mit Aetzkalkalien, Bleioxyd oder überhitzten Wasserdämpfen gewonnen. In der Darstellung des Rohglycerins und in der Reinigungsmethode dieses, einestheils durch Zusatz von Fällungsmitteln (raffinirtes Glycerin), anderntheils durch die hohe Temperatur bei der Destillation des Glycerins, liegen die Gründe, warum ein absolut reines Glycerin bis jetzt nicht im Handel zu erhalten ist.

An ein medicinisch zu verwendendes Glycerin stellt man jetzt folgende Anforderungen:

Glycerin sei farblos, auch in der Wärme des Wasserbades geruchlos, von syrupartiger Consistenz, von rein süssem, nicht kratzendem Geschmack. Mit Wasser verdünnt, verändere es Lackmus nicht und verdampfe auf einem Uhrschildchen gleichmässig erhitzt, ohne Hinterlassung eines Rückstandes (Metalle, Salze, Zucker, Traubenzucker). Eine Mischung aus 5 ccm Glycerin und 5 ccm Salmiakgeist, im Wasserbade in einem in einem Glaskölbchen stehenden Reagirglas bis zum Aufwallen der Mischung erhitzt, mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt, aus dem Wasserbade herausgenommen und bei Seite gesetzt, darf innerhalb 5 Minuten weder eine Ausscheidung metallischen Silbers noch eine Gelbfärbung zeigen. Es wurde von vielen deutschen Glycerinfabrikanten geltend gemacht ein Glycerin, welches diese Reaction hält, nicht liefern zu können. Verfasser hatte Glycerin von der Firma Sarg & Sohn in Wien und G. Orth in Barmen in Händen, welches zwar nicht den Anspruch auf absolute Reinheit machen konnte, aber diese Silberreaction vollständig aushielt, auch dann, wenn sie vorsichtig unter stetem Schütteln über freier Flamme vorgenommen wurde. Ueberschichtet man nach Gützkow-Ritsert concentrirte Schwefelsäure, welche etwas Resorcin gelöst enthält, vorsichtig mit dem zu untersuchenden Glycerin, so darf sich auf der Trennungsschicht keine röthliche Zone zeigen (Eisen- und Zersetzungsproducte des Glycerins durch Hitze). Um Oelsäuren im Glycerin nachzuweisen, erhitzt man dasselbe mit einigen Tropfen Phosphorsäure, lässt erkalten, schüttelt mit Aether aus und lässt den Aether verdnnsten. Dabei darf kein fettiger oder unangenehm riechender Rückstand hinterbleiben.

Oxyallyltricarbonsäure.

Acidum citricum. Citronensäure.

Die Citronensäure, meist aus dem Saft unreifer Citronen gewonnen, hat keinen hervorragenden therapeutischen Werth, ist aber beliebt zu Brausemischungen und dient zur Darstellung mancher Salze wie Ferrum citricum, Magnesia citrica efferv.

Sie bildet farblose, durchscheinende, luftbeständige Krystalle, welche bei 30—40° verwitern, bei hoher Temperatur schmelzen und beim Verbrennen nur einen geringen Rückstand hinterlassen (Salze). Sie löst sich in 0,54 Th. Wasser, in 1 Th. Weingeist und in etwa 50 Th. Aether. Die wässrige Lösung (1:5), mit dem 3fachen Volumen gesättigten Schwefelwasserstoffwassers geschüttelt, darf durchaus keine Bräunung oder Fällung zeigen (Kupfer, Blei), auch nicht nach Zusatz von Ammoniak (Eisen etc.) Durch Ammoniumoxalat oder Bariumnitrat darf die wässrige Lösung erst nach einiger Zeit schwach getrübt werden, in Folge von Spuren von Kalk oder Schwefelsäure.

1 ccm der wässrigen Lösung, mit 40—50 ccm Kalkwasser versetzt, bleibt klar (Oxalsäure), lässt aber beim Erhitzen einen flockigen Niederschlag von citronensaurem Kalk fallen, welcher sich beim Erkalten innerhalb 3 Stunden wieder löst (Identität). In concentrirter Schwefelsäure 1 Stunde auf 60° erwärmt, soll die Citronensäure höchstens eine geringe Gelbfärbung bewirken (Weinsäure).

B. Kohlenstoffverbindungen mit geschlossener Kette.

(Aromatische Verbindungen.)

Benzophenol¹⁾ C₆H₅.OH.

Acidum carbolicum. Carbonsäure.

Das Benzophenol, kurzweg „Phenol“ genannt, wird aus der zwischen 160—200° überdestillirenden Fraction des Steinkohlentheeröls gewonnen. Vor der Einführung des Quecksilberchlorids, des Königs der antiseptischen Mittel, in die Therapie war das Phenol unbestritten das wichtigste Antisepticum. Auch heute noch wird es von vielen Aerzten seiner geringeren Giftigkeit und mancher anderen guten Eigenschaften wegen dem Queck-

¹⁾ Vergl. auch das über Carbonsäure bei „Theerdestillation“ S. 17 Gesagte.

silberchlorid vorgezogen. Ausser zu desinfectorischen Zwecken findet das Phenol eine ausgedehnte technische Verwendung, so zur Darstellung von Salicylsäure, vielen Farbstoffen und namentlich zur Bereitung von Trinitrophenol der sogenannten Pikrinsäure, welche in grossen Quantitäten zu Sprengstoffen, rauchlosem Schiess-Pulver etc. Verwendung findet.

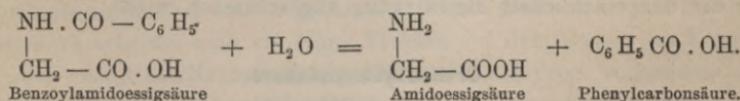
Das reine Phenol (Phenolum absolutum) bildet lange, farblose Nadeln (aus Petroleumäther krystallisirt) oder krystallinische Massen, welche sich an der Luft allmählich roth färben (Thiophenderivate und Metalle); es besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch, schmilzt zwischen 40—42° C. und destillirt zwischen 178—182° C., löst sich in 15 Th. Wasser von 15° C. auf (wenn nicht, so sind höhere Homologen des Phenols vorhanden) und bildet mit 8—10 Proc. Wasser versetzt eine bei mittlerer Temperatur flüssigbleibende, fast neutral reagirende Verbindung, welche man als Phenolhydrat ansieht und die Zusammensetzung $(C_6H_5 \cdot OH)_2 H_2O$ zuerkennt.

Phenolum liquefactum (Acidum carboolicum liquefactum der Pharmakopoë) ist eine Lösung von 10 Th. Wasser in 90 Th. reinem Phenol. 10 ccm der Lösung dürfen nach Zusatz von 2,3 ccm Wasser bei 15° C. nicht bleibend getrübt werden, andernfalls hat das Präparat einen höheren Wassergehalt.

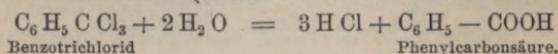
Phenylcarbonsäure C_6H_5COOH .
Acidum benzoicum. Benzoësäure.

Als Medicament soll nur die aus zimmtsäurefreiem Harz (Siambenzoë) sublimirte Benzoësäure, nicht aber die aus dem Harn von Pferden und Kühen synthetisch dargestellte verwendet werden. Zur synthetischen Darstellungsweise der Benzoësäure können 3 Wege eingeschlagen werden:

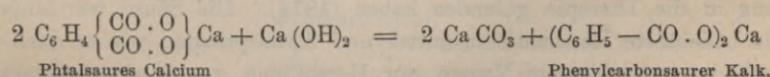
1. Aus Benzoylamidoessigsäure (Hippursäure) durch Kochen mit starken Säuren:



2. Aus Benzotrichlorid (dieses wieder aus Toluol erhalten):



3. Aus Phtalsäure:



Anwendung findet sie hauptsächlich bei catarrhalischen Affecten und zwar meist in Verbindung mit Opiaten.

Aus Wasser und Weingeist krystallisirt sie in farblosen, biegsamen, platten Nadeln oder Plättchen, welche bei 121,4° schmelzen, bei 241°, ohne sich

zu zersetzen destilliren und dabei keinen Rückstand hinterlassen. Bei 0° erfordert: 1 Theil Benzoëssäure 640 Theile, bei 17,5° 372 Theile und bei 100° nur 17 Theile Wasser zur Lösung. Von Alkohol gebraucht sie 2 Theile und von Aether 3 Theile zur Lösung.

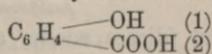
Die Reinheit der Benzoëssäure ist vornehmlich an ihrem Schmelzpunkt und an ihren Löslichkeitsverhältnissen erkennbar. Zum Identitätsnachweis der aus Harz gewonnenen Säure dient am besten folgende Methode:

0,1 g der Säure giebt mit 1 ccm Ammoniak eine gelb- bis bräunliche trübe Lösung (bedingt durch die brenzlichen Harnstoffe), die nach Zusatz von 2 ccm verdünnter Schwefelsäure und 5 ccm $\frac{1}{100}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung nach Verlauf von 8 Stunden fast farblos werden soll. Gleiche Theile Säure und übermangansaures Kali mit 10 Theilen Wasser erwärmt, dürfen nach dem Erkalten keinen Geruch nach Bittermandelöl erkennen lassen (Zimmtsäure).

0,2 g Benzoëssäure mit 0,3 g Calciumcarbonat gemischt, nach Zusatz von etwas Wasser eingetrocknet und geglüht, müssen einen Rückstand hinterlassen, der in Salpetersäure gelöst und mit Wasser zu 10 ccm verdünnt, durch Silbernitratlösung nur schwach opalisirend getrübt werden darf (Toluolbenzoëssäure bez. Benzylchloridbenzoëssäure). Die Säure soll sich in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen ohne Aufbrausen lösen und keine erhebliche Bräunung der Schwefelsäure hervorrufen (Oxalsäure, Hippursäure, Citronensäure, Weinsäure, Zucker). Eisenchlorid darf in der filtrirten, neutralisirten Benzoëssäurelösung keine Violettfärbung hervorrufen (Salicylsäure).

Das Natronsalz der Benzoëssäure, welches vor Jahren gegen die verschiedensten Krankheiten angewandt wurde, verliert immer mehr an therapeutischer Werthschätzung, denn meist aus synthetischer Benzoëssäure hergestellt, mangeln ihm die brenzlichen Oele der Harzbenzoëssäure, welchen die hauptsächlichste Heilwirkung zugeschrieben wird.

Orthoxybenzoëssäure.



Acidum salicylicum. Salicylsäure.

Salicylsäure ist eines der ältesten synthetischen Arzneimittel, die Eingang in die Therapie gefunden haben (1874). Die Säure war lange Zeit das beliebteste Rheumatismussmittel und Antisepticum, wie es auch heute noch in ausgiebigstem Maasse zur Herstellung von Verbandmitteln und Conservirung von Nahrungs- und Genussmitteln dient. Von Salzen ist namentlich das Natronsalz ein werthvolles Antipyreticum. In der Technik wird die Säure in grossen Quantitäten zur Darstellung von gelben Farbstoffen, den „Chrysaminen“, benutzt.

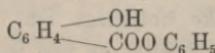
Nachdem bisher die deutschen Firmen Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering zu Berlin und Dr. von Heyden, Nachfolger in Radebeul, gewetteifert haben, die reinsten Präparate darzustellen, wurde im letzten Jahre von englischer Seite bemerkt, dass die reinsten synthetischen Salicylsäuren immer noch nicht physiologisch reine Säuren wären, da deren physiologische Wirkung eine andere sei, als die der natürlichen Salicylsäure. Wie wir hören, bringen jetzt die deutschen Firmen auch sogenannte physiologisch reine Säure (durch Umkrystallisiren des Kalksalzes gereinigt) in den Handel.

Zu arzneilichen Zwecken soll nur die recrystallisirte und die dialysirte Säure verwendet werden, während die präcipitirte und die sublimirte zu technischen Zwecken und zur Darstellung von Verbandstoffen dient.

Die reine Salicylsäure bildet meist weisse, zarte Krystallnadelchen, welche durchaus keinen phenolartigen Geruch haben und zwischen 156 und 157° schmelzen, auf Platinblech erhitzt, ohne Verkohlungen vollkommen sich verflüchtigen und sich in concentrirter Schwefelsäure fast ohne Färbung auflösen (harzartige Körper). Die spirituöse Lösung färbe sich auf Zusatz einiger Tropfen Eisenchloridflüssigkeit dauernd blau-violett (Identität). Die spirituöse, mit Salpetersäure angesäuerte Lösung, mit Silbernitratlösung versetzt, darf keine weisse Fällung von Chlorsilber zeigen (Chlornatrium). Beim Verdunsten der spirituösen Lösung an staubfreiem Orte hinterbleiben auch an den äusseren Rändern farblose Krystalle (Farbstoffe). In Chloroform löse sich Salicylsäure völlig und klar auf (α -Oxyisophtalsäure). Mit der 5 fachen Menge Wasser, welches eisenfreies Calciumcarbonat aufgeschwemmt enthält, erhitzt, auf den 3. Theil des Volumens eingekocht und nach dem Erkalten durch Watte gegossen, die Mutterlauge auf ein ganz kleines Volumen eingedampft, zur Krystallisation gebracht, mit gleichem Volumen Wasser verdünnt, durch Watte gegossen und abermals auf etwa 1 ccm eingedampft. Beim Versetzen dieser Flüssigkeit mit Salzsäure scheidet sich ein öliger Tropfen auf dem Boden des Reagensglases aus, sobald ein Kresotinsäuregehalt von 3—5 Proc. vorhanden ist.

Die mit Natriumcarbonatlösung übersättigte Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt. Lässt man den Aether alsdann auf einem Uhrglase verdunsten, so darf kein Phenolgeruch hinterbleiben (Phenol).

Phenylsalicylat.

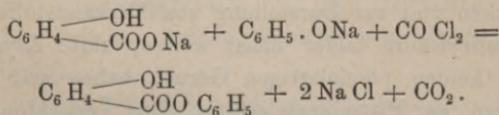


Salolum. Salicylsäure-Phenyläther.

Der Salicylsäure-Phenyläther wurde von Nencki dargestellt und von Sahli im Jahre 1887 unter dem Namen Salol als Antineuralgicum und Antiparasiticum empfohlen. In Dosen von 2 g wirkt es sehr gut bei

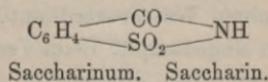
acutem Rheumatismus und bei neuralgischen Kopfschmerzen. Da dieser Aether leichter durch Alkalien als durch Säuren verseift wird, wandte man ihn gegen Cholera an, da man annahm, dass das Salol sich im alkalischen Darmsafte durch Verseifung in Salicylsäure und in Phenol spalte, also Antiseptica liefere, welche das Weitergedeihen der Cholera-bacillen verhindern (Löwenthal, Hueppe). In neuerer Zeit wurde Salol innerlich gegen Gonorrhoe angewandt, da man fand, dass im Salolharn die Eiterkokken nicht gedeihen.

Die Darstellung geschieht nach Eckenroth durch Einleiten von Phos-gengas in ein Gemisch von molecularen Mengen Phenolnatrium und salicyl-saurem Natrium.



Salol ist ein feinkrystallinisches Pulver, welches farblos, geschmacklos und nicht nach Wintergrünöl riechen darf, sondern beinahe geruchlos sein muss. Es schmilzt bei 42—43°, löst sich in 10 Th. Alkohol, 0,3 Th. Aether und ist in Wasser dagegen fast unlöslich. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrenne es ohne Rückstand (anorganische Verunreinigungen). Werden 0,5 g Salol in 5 ccm Alkohol gelöst, mit 15 ccm Wasser, welchem 1 Tropfen Eisenchlorid zugemischt ist, versetzt, so entsteht eine violette Färbung, welche nach 10 Minuten verschwindet. (Freie Salicylsäure oder Phenol ist vorhanden, wenn die Färbung bestehen bleibt.)

Orthosulfaminbenzoesäureanhydrit.



Das Saccharin-Fahlberg (nicht zu verwechseln mit Saccharin-Péligot) ist kein eigentliches Arzneimittel, aber es hat wegen seiner Süßigkeit, welche 280 Mal stärker als die des Rohrzuckers ist, in der Pharmacie ebenso wie zur Versüssung von Nahrungs- und Genussmitteln eine weite Verwendung gefunden. Besonders wichtig ist seine Anwendung als Versüssungsmittel der Speisen und Getränke für Diabetiker, denen der Genuss von Zucker, Mehl und Stärke untersagt ist. Eine ihm früher nachgerühmte antiseptische Wirkung besitzt es nur in geringem Grade.

Das Saccharin ist ein weisses, fast geruchloses, krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen über 200° deutlich nach Bittermandelöl riecht. 1 Th. Saccharin löst sich in 250 Th. kaltem, in 30 Th. siedendem Wasser, ferner in 30 Th. Alkohol und 100 Th. Aether. Mit Basen verbindet es

sich zu orthosulfoaminbenzoësauren Salzen, welche den gleichen süßen Geschmack besitzen und in Wasser viel leichter löslich sind. Der Schmelzpunkt des Saccharins liegt bei 200° . Mit wenig Resorcin und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure erhitzt, erzeugt das Saccharin (2 mg) eine gelbrothe, dann dunkelgrüne Färbung. Löst man nach dem Erkalten die Masse in Wasser und übersättigt mit Natronlauge, so macht sich eine grüne Fluorescenz bemerkbar (Identität).

Das reine Saccharin verdampft, auf dem Platinblech erhitzt, ohne Rückstand (anorganische Verunreinigungen), bräunt sich nicht beim Erwärmen mit H_2SO_4 (Kohlehydrate), löst sich in Kalilauge klar auf und reducirt in dieser Lösung Fehling'sche Lösung nicht in der Wärme (Traubenzucker, Milchzucker). In heiss bereiteter Lösung giebt es durch Eisenchlorid weder einen Niederschlag (Benzoësäure), noch durch Fe_2Cl_6 eine Violettfärbung (Salicylsäure). Eine Lösung von 0,2 g Saccharin in 5 ccm natriumcarbonathaltigem Wasser fällt das Saccharin mit Kupfersulfat als Kupfersaccharinat.

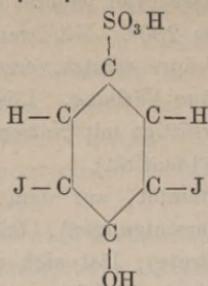
Das Filtrat, mit Kalilauge erhitzt, darf nur einen dunklen Niederschlag geben, sich dagegen nicht azurblau färben (Mannit).

In Frankreich ist der Zusatz von Saccharin zu Nahrungs- und Genussmitteln als gesundheitsschädlich untersagt, dagegen wird in Oesterreich und Deutschland dem Saccharin eine solche Schädlichkeit auf den Organismus nicht zuerkannt, nur verlangt man die Angabe des Saccharinzusatzes. Um in Arzneimitteln, Wein, Bier, Senf, Fruchtsäften, Conserven etc. einen Saccharinzusatz nachzuweisen, verfährt man folgendermassen:

Das Prüfungsobject wird mit ausgewaschenem Sande vermischt, zur Trockne eingedampft, mit 1—2 ccm Phosphorsäure (ca. 30 Proc.) versetzt und hierauf mit einer Mischung von gleichen Theilen Aether und Petroläther ausgezogen, indem man den Rückstand beständig auflockert und erhitzt.

Die Extraction wird fortgesetzt, bis ca. 200 ccm Filtrat erhalten sind. Die Filtration darf nicht durch Papier, sondern muss durch gereinigten Asbest geschehen. Der Aether-Petroleumätherauszug wird auf dem Wasserbade verdunstet, der erhaltene Rückstand durch Natriumcarbonatlösung aufgenommen, die Lösung wieder zur Trockne gebracht, mit der 4 bis 5 fachen Menge festen Natriumcarbonats gemischt und in schmelzenden Kalisalpeter langsam eingetragen. Die weisse Schmelze wird in kaltem Wasser gelöst und in der erhaltenen Lösung nach Ansäuern mit Salzsäure die gebildete H_2SO_4 durch Bariumchlorid nachgewiesen, eventuell quantitativ bestimmt. Bei Anwendung dieser Methode hat die Anwesenheit von schwefelsauren Alkalien, Gerbstoffen, Eiweissstoffen auf das Resultat keinen Einfluss.

Dijodparaphenolsulfonsäure.



Acidum sozodolicum. Sozodolsäure.

Aus der Dijodparaphenolsulfonsäure werden von der Firma Trommsdorff in Erfurt seit 1887 eine Anzahl Salze (Kalium, Natrium, Lithium, Zink, Quecksilber) dargestellt, welche als „Sozodolsalze“ in den Handel kommen und in der Therapie als Ersatz für Jodoform, vor welchem sie den Vorzug der Geruchlosigkeit haben, dienen sollen. Besonders beliebt ist ihre Anwendung bei Mycosen, Geschwüren und in der rhino- und laryngologischen Praxis.

Da auf alle einzelnen Präparate hier nicht eingegangen werden kann, soll nur eine allgemeine Charakteristik derselben gegeben werden.

Alle Sozodolsalze geben, mit Kaliumchlorat und Chlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung erwärmt, Chloranil, welches sich in goldglänzenden Plättchen abscheidet und sich deutlich durch einen charakteristischen Geruch zu erkennen giebt.

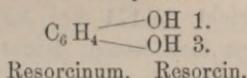
Alle Sozodolsalze geben beim Erwärmen mit Salpetersäure (1:4) unter Entwicklung von Joddämpfen Pikrinsäure, die sich in gelben Plättchen abscheidet. Ferner entwickeln alle Sozodolsalze beim Erhitzen rothviolette Dämpfe von Jod.

Das wichtigste der Salze, das Kaliumsalz, ist ein feines, weisses Krystallmehl, welches sich beim Erhitzen auf dem Platinblech sehr stark aufbläht und den unangenehmen Geruch nach Jodphenol entwickelt. Versetzt, in wässriger Lösung mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid versetzt, entsteht ein gelber Niederschlag von Kaliumplatinchlorid.

Das Kaliumsalz ist in Alkohol unlöslich, löst sich aber im Wasser von 15° zu 1 Procent. Werden 20 ccm dieser wässrigen Lösung mit 2 Tropfen Silbernitratlösung (1:20) versetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, der sich in verdünnter Salpetersäure lösen soll (gelblich weisse Trübung zeigt Spuren freien Jods an). Dieselbe Lösung mit einigen Tropfen Chlorbariumlösung versetzt, giebt einen weissen Niederschlag, welcher sich im Wasser beim Erwärmen völlig lösen soll (Schwefelsäure). Verdünnte Schwefelsäure soll keine Trübung verursachen (Baryt). Schwefelammon

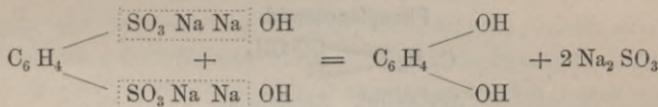
und Schwefelwasserstoff dürfen in einer 0,25 procentigen Lösung keine Trübung hervorrufen, ebensowenig darf durch Schütteln mit Bromwasser eine Trübung hervorgerufen werden (Phenolkalium).

Metadioxybenzol.



Resorcin findet meist äusserliche Anwendung in Salben bei Hautkrankheiten, in Lösung zum schmerzlosen Aetzen bei Diphtherie, ferner zu Augenwässern, Inhalationen und zu Wundverbänden. Innerlich wird es als antifermentatives Mittel bei Magencatarrh gegeben.

Seine Darstellung geschieht aus metabenzoldisulfosaurem Natrium durch Schmelzen mit Kalihydrat und nachheriger Zersetzung des Natronsalzes mit Salzsäure.

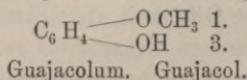


Resorcin ist ein farbloses oder schwach gelbliches krystallinisches Pulver, welches völlig trocken bei 118° schmilzt und 276° siedet. Es hat einen ganz schwachen, eigenartigen, jedoch hat es keinen Phenolgeruch; es löst sich leicht in Wasser, Aether und Alkohol. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. In Substanz mit Phtalsäureanhydrit geschmolzen, alsdann die Schmelze in Wasser gelöst, zeigt nach dem Uebersättigen mit Alkali prächtig grünvolle Fluorescenz (Fluorescein) (Identitätsreaction).

Es reagire neutral (Salzsäure), löse sich in Wasser farblos (emphysematische Stoffe), schmelze nach dem Trocknen nicht unter 500° und verbrenne ohne Rückstand.

Im Harn erscheint Resorcin nach internen Gaben als Aetherschwefelsäure und färbt den Harn dunkel. Zum Nachweis wird der Harn auf ein kleines Volumen eingedampft, der Rückstand nach dem Erkalten filtrirt, mit Schwefelsäure gekocht, mit Aether ausgeschüttelt, der Verdunstungsrückstand eventuell nach vorangegangener Reinigung der Fluoresceinreaction unterworfen.

Orthodioxybenzol-Monomethyläther.

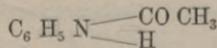


Nachdem die Behandlung der Phthisis nach Sommerbrodt und Fräntzel mittelst Kreosots viele Anhänger gefunden, wurde von Sahli

(Bern) die Verwendung des im Kreosot enthaltenen Guajacols, welches der hauptsächlich wirkende Bestandtheil des Kreosots ist, als rationelleres Heilmittel gegen Phthisis empfohlen.

Das Guajacol für den medicinischen Gebrauch (Hartmann und Hauer, Hannover) ist eine farblose, mild aromatisch riechende, bei 200° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,171 bei 15° C. und von neutraler Reaction. In Wasser löst es sich wenig, leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure. Die weingeistige Lösung wird durch Eisenchlorid smaragdgrün gefärbt (Identität). Mit gleichem Volumen Natronlauge von 1,30 spec. Gewicht bildet reines Guajacol bei 15° C. einen Krystallbrei, während unreines flüssig bleibt. Mit dem doppelten Volumen Petroleumbenzin bei 20° C. geschüttelt, scheidet es sich vollständig wieder ab, ebenso beim Mischen mit dem gleichen Volumen Glycerin von 1,19 spec. Gew. (Unreines G. löst sich ganz oder theilweise auf.)

Phenylacetamid.



Acetanilid. Antifebrin.

Das Acetanilid wurde im Jahre 1885 von Cahn und Hepp als Antipyreticum erkannt und hat sich bis heute, da es sehr prompt die Temperatur erniedrigt und den grossen Vorzug der Billigkeit hat, namentlich in der Armenpraxis als ein sehr schätzenswerthes Arzneimittel erwiesen.

Als üble Nebenwirkung wurde häufiger Cyanose und das Eintreten von Collaps beobachtet, die jedoch meist auf ungewöhnlich hohe Dosen oder die Unreinheit der Präparate zurückgeführt werden dürften. Bei rationeller Ordination und Verwendung von reinem Präparat werden die beobachteten Nebenwirkungen nicht eintreten.

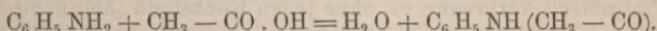
Durch die Entdeckung der fieberwidrigen Eigenschaften des Acetanilids wurde der damaligen Forschung, die sich hauptsächlich darauf richtete, ein synthetisches Chinin darzustellen, und zu den Körpern Thallin und Kairin führte, eine neue Richtung gegeben, welche für die Ansicht, dass gewisse bestimmte Beziehungen zwischen der chemischen Constitution und Wirkung eines Arzneimittels bestehen, eine starke Stütze gegeben hat.

Durch die Einführung des Acetylradicals in die Amidogruppe des Anilins wurde dessen grosse Giftigkeit abgeschwächt und es zu einem für den menschlichen wie thierischen Organismus relativ unschädlichen Mittel gestaltet. Da diese Acetylierung der Amidogruppe aber zugleich auch einen Körper mit fieberwidrigen Eigenschaften schuf, so versuchte man die Acetylierung anderer, dem Anilin ähnlich constituirter Verbindungen und

erlangte in der durch Acetylierung des Amidophenyläthyläthers ein Fiebermittel von gleicher Wirkung, das Phenacetin, welchem die Eigenschaften, Cyanose zu geben, abgehen, ebenso den Methyläther und das Methylacetanilid, Exalgin. Dieser Körper, welcher Acetanilid ist, dessen zweiter Amidwasserstoff durch Methyl ersetzt ist, hat eine etwas weniger energische, Temperatur erniedrigende Kraft, jedoch ist durch die Einführung der Methylgruppe die analgetische, die schmerzstillende Kraft, aber zugleich auch die Giftigkeit erhöht worden.

Zum Studium der Frage, welche Beziehung zwischen Constitution und physiologischer Wirkung herrscht, bietet das Gebiet dieser Körperklasse ein ausgezeichnetes Feld, zumal man gefunden hat, dass nach Einnahme der Amidoverbindung, so namentlich gewisser Phenylhydrazinverbindungen, die rothen Blutkörperchen im hohen Maasse vermindert, zerstört werden, also durch Verminderung der rothen Blutkörperchen eine Temperaturerniedrigung stattfindet. Da man aber andererseits weiss, dass diese Temperaturerniedrigung nur in dem kranken Körper stattfindet, nicht aber in dem gesunden, so muss die Wirkung als eine chemische Reaction in dem durch Krankheit (Fieber) veränderten Blute angesehen werden, ganz analog der Wirkung, welche durch die Koch'sche Injection nur in den kranken Theilen, nicht aber in den gesunden zur Geltung kommt.

Zur Darstellung des Acetanilids werden gleiche Theile Anilin und Eisessig so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis die Masse nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt.



Man giesst dieselbe noch heiss in die dreifache Menge kalten Wassers, sammelt die ausgeschiedene Masse nach 24 Stunden, wäscht sie mit kaltem Wasser nach, presst ab und krystallisirt sie durch Auflösen in einem Gemisch aus 1 Th. Alkohol und 2 Th. Wasser nach Entfärbung mit Thierkohle um. Da auf diese Weise gereinigt dem Acetanilid immerhin noch Acetoluid und Spuren von Anilin anhaften können, sollte ein Acetanilid für den Medicinalgebrauch stets noch nach der von Ritsert angegebenen Methode (Pharm. Ztg. 1890 No. 40) gereinigt werden. Der kochend heissen wässerigen Lösung wird so lange Kaliumpermanganat zugesetzt, bis eine bleibende Rothfärbung eingetreten ist. Alsdann wird das ausgeschiedene Mangansuperoxyhydrat abfiltrirt und die Lösung zur Krystallisation bei Seite gestellt. Wenn nöthig, werden die gesammelten Krystalle zur Entfernung anhängenden Mangansuperoxyds nochmals aus Aether umkrystallisirt.

Acetanilid krystallisirt in farblosen, glänzenden, geruch- und fast geschmacklosen Blättchen, oder rhombischen Tafeln. Völlig rein 2 Stunden bei 105° getrocknet, schmilzt es bei 14° C. und siedet unzersetzt bei 295°. Es löst sich in etwa 190 Th. kalten und etwa 18 Th. siedenden Wassers

und zeigt dann neutrale Reaction. Durch Kochen mit Aetzalkalien oder Mineralsäuren wird die Acetylgruppe wieder abgespalten und Anilin zurückgebildet. Auf diese Eigenschaft und den Nachweis des gebildeten Anilins gründen sich verschiedene Identitätsnachweise des Acetanilids.

Der Schmelzpunkt liege bei 114°C .

0,1 zerriebenes Acetanilid löse sich in 1 ccm concentrirter Salzsäure beim Umschütteln klar auf, scheidet sich aber nach einigen Augenblicken als salzsaures Salz fast vollständig wieder aus (Methylacetanilid scheidet sich nicht wieder aus). Auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure bleibt das Gemisch vollkommen farblos (Oxyäthyl- und Oxymethylacetanilid verursachen nach einiger Zeit eine Gelb- oder Braunfärbung). (Identität.)

0,1 Acetanilid mit 2 ccm concentrirter Salzsäure mehrere Male aufgeköcht, nach dem Erkalten mit 1 bis 2 Tropfen Chlorwasser versetzt, nehme eine schön kornblumenblaue Farbe an, die nach einiger Zeit wieder verschwindet (Identität).

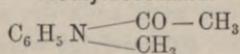
0,1 Acetanilid wird mit 2 ccm conc. Salzsäure mehrmals aufgeköcht, mit 1 ccm Spiritus versetzt, noch einmal zum Aufkochen erhitzt und alsdann in einem verstöpselten Gefässe zum Erkalten bei Seite gestellt. Die erkaltete Flüssigkeit riecht deutlich nach Essigäther (Acetylradical).

Wird einer wässerigen Lösung 1 : 30 nach dem Aufkochen ein Tropfen einer 0,1proc. wässerigen Kaliumpermanganatlösung zugesetzt, so muss die Lösung 5 Minuten lang schwach rosa gefärbt bleiben. (Entfärbung und Ausscheidungen zeigen Acettoluide, freies Anilin und harzige Producte an.)

Auf Platinblech verbrenne es ohne jeden Rückstand (anorganische Verbindungen).

Nachweis im Harn. Der Harn wird zur Hälfte eingedampft, alsdann mit Salzsäure gekocht, nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunsten lassen, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und der oben angeführten Reaction mit Chlorwasser oder der Indophenolreaction unterworfen.

Methylacetanilid.



Exalgin. Exalginum.

Dieses von Dujardin-Beaumez & Bardet im Jahre 1889 in die Therapie eingeführte Medicament besitzt nicht im gleichen Maasse wie Acetanilid eine temperaturherabsetzende Wirkung, sondern wirkt mehr analgetisch. Es wird in Dosen von 0,4—0,8 g mehrmals täglich gegeben. In Deutschland ist seine Anwendung weniger allgemein, in Frankreich und England jedoch bedeutend häufiger.

Aus Wasser krystallisirt, bildet es lange, weisse Spiesse, welche in Wasser schwer, leicht in verdünntem und concentrirtem Alkohol löslich

sind, es schmilzt bei 100° , siedet bei 245° unzersetzt und erstarrt alsdann zu grossen Krystallblättchen.

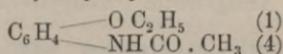
0,1 Methylacetanilid löse sich in 1 ccm concentrirter Salzsäure klar auf, bleibe gelöst und auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure bleibe die Lösung farblos (Identitätsnachweis und Abwesenheit von Acetanilid, Oxy-methylacetanilid und Oxyäthylacetanilid).

1 g Substanz mit 2 ccm Chloroform übergossen, löst sich vollständig auf.

Beim Kochen mit Kalilauge und nachherigem Zusatz von einigen Tropfen Chloroform darf kein Isonitrilgeruch auftreten (Anilinsalze, Acetanilid).

Mit Wasser geschüttelt, darf das Filtrat mit Silbernitrat keine Reaction zeigen (Salzsäure).

p-Oxyäthylacetanilid.



Phenacetinum. Acet-p-phenetidin.

Dieses neue Arzneimittel ist wohl dasjenige, welches sich nach dem Antipyrin des grössten Verbrauchs erfreut. Von Hinsberg & Kast im Jahre 1887 in die Therapie als Antipyreticum eingeführt, hat es sich bis heute als zuverlässiges Mittel erwiesen und ist sozusagen frei von üblen Nebenwirkungen. In Dosen von 1 g wirkt es auch als gutes Antineuralgicum, Antihystericum und lindert die Schmerzen bei Gelenkrheumatismus.

Oxyäthylacetanilid bildet ein weisses, krystallinisches, geruchloses und nahezu geschmackloses Pulver (aus Wasser krystallisirt es in Blättchen, aus Alkohol in Nadeln). Wenn es rein ist, darf es höchstens 70 ccm kochenden Wassers zu seiner Auflösung gebrauchen, die neutral reagiren muss. 1 Th. löst sich in 1500 Th. kalten Wassers, und schon in 2 Th. Spiritus. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos auf, färbt sich nach Zusatz von etwas Salpetersäure beim Erwärmen citronengelb.

In concentrirter Salzsäure löst es sich in der Kälte fast gar nicht auf, färbt sich mit einigen Tropfen Salpetersäure gelb (Unterschied von Acetanilid).

Es schmelze bei 135° und verbrenne ohne Rückstand. Die warme wässerige Lösung darf filtrirt mit Silbernitrat keine Reaction zeigen (Salzsäure), noch durch Schwefelammonium oder nach dem Ansäuern durch Schwefelwasserstoff verändert werden (Metalle).

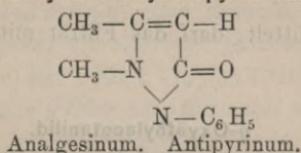
1 ccm einer heiss bereiteten, später erkalteten Lösung in conc. Salzsäure giebt mit 5 Tropfen frischen Chlorwassers versetzt, eine rothviolette Färbung, welche nach 5 Minuten tief rubinroth wird. 1 ccm der näm-

lichen salzsauren Lösung, mit 10 ccm Wasser verdünnt, wird auf Zusatz von 3procentiger Chromsäurelösung rubinroth gefärbt (Identität).

Sämmtliche Reactionen garantiren aber noch nicht ein unbedingt reines Präparat, welches auch nach meinen früheren Untersuchungen nicht im Handel zu haben ist. Aus den reinsten Phenacetinsorten wird man stets durch Umkrystallisiren aus wässerigen Lösungen noch mehrere Fractionen erhalten können.

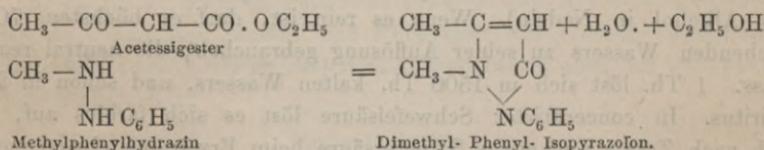
Phenacetinharn färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid burgunderroth.

Phenyl-Dimethyl-Isopyrazolon.



Das Phenyl-Dimethyl-Isopyrazolon oder Antipyrin, welches von L. Knorr 1884 entdeckt und von Filehne in seinen therapeutischen Eigenschaften erkannt wurde, ist noch immer als König der synthetischen Arzneimittel zu bezeichnen. In Dosen von 1—6 g wird es hauptsächlich zur Herabsetzung der Fiebertemperatur (Febr. intermittens und recurrens) angewendet, wirkt aber auch sehr gut bei neuralgischen Schmerzen, Kopfwegh, Zahnweh, Rheumatismus und namentlich gute Dienste hat es bei der Ende 1889 des Jahres grassirenden Influenza geleistet.

Die Darstellung geschieht jetzt, indem man direct Methylphenylhydrazin mit Acetessigester erhitzt, wobei eine Anlagerung zur Isopyrazolonverbindung stattfindet.



Das auf diese Art erhaltene Rohantipyrin wird durch Umkrystallisiren aus heissem Aether, Petroleumäther oder Toluol gereinigt.

Das Antipyrin bildet farb- und geruchlose, tafelförmige Krystalle von mild bitterem Geschmack. Es schmelze bei 113° C., verbrenne ohne Rückstand, löse sich in gleichen Gewichtstheilen Wasser vollkommen farblos auf; die wässrige Lösung reagire neutral und werde durch Schwefelwasserstoff nicht verändert.

2 ccm wässriger Antipyrinlösung 1 : 100 geben mit 2 Tropfen rauchender Salpetersäure eine grüne Färbung; erwärmt man die Lösung zum Sieden und setzt noch 1 Tropfen Salpetersäure hinzu, so erscheint eine

rothe Färbung. Gerbsäure fällt aus wässriger Lösung einen weissen Niederschlag. Durch Eisenchlorid wird die wässrige Lösung tiefroth gefärbt, welche Färbung durch Zusatz von mehreren Tropfen concentrirter Schwefelsäure in gelb übergeht (Nachweis von Beiproducten der Fabrikation).

C. Pflanzenbasen oder Alkaloide.

Atropinsulfat ($C_{17}H_{23}NO_3$)₂ H₂ SO₄.

Atropinum sulfuricum.

Atropin und namentlich das Sulfat findet in der Augenheilkunde als Mydriaticum ausgedehnte Anwendung. Die geringsten Mengen bewirken eine bis zu 8 Tagen andauernde Erweiterung der Pupille. Es findet sich neben Hyoscyamin in der Wurzel, den Blättern, Stengeln und Früchten der Belladonnapflanze, ebenso im Stechapfel (*Datura Stramonium*), in *Scopolia atropoides* und *japonica*. Atropin entsteht nach E. Schmidt aus dem isomeren Hyoscyamin, wenn man letzteres in weingeistiger Lösung mit etwas Kali- oder Natronlauge einige Zeit stehen lässt. Man ist daher berechtigt anzunehmen, dass die aus den Pflanzen gewonnene Atropinmenge nicht als solches in der Pflanze präformirt war, sondern dass sie sich zum grösseren Theil erst durch die Darstellungsmethode aus Hyoscyamin gebildet hat. Synthetisch wurde Atropin von Ladenburg durch Erhitzen von tropasaurem Tropin mit verdünnter Salzsäure dargestellt.

Das Atropinsulfat bildet, aus Alkohol krystallisirt, feine Nadeln, welche sich leicht und farblos in Wasser, etwas schwerer in Alkohol lösen und alsdann neutral reagiren sollen. Der Schmelzpunkt des reinen schwefelsauren Atropins wurde von E. Merck-Darmstadt zu 192—193° C. gefunden und aus einem bei 182—183° schmelzenden Präparate kann man nach E. Merck durch Umkrystallisiren ein höher schmelzendes Product erhalten. Die Angabe des neuen deutschen Arzneibuches, dass dasselbe gegen 183° C. schmelze, scheint daher nicht ganz zutreffend zu sein.

E. Merck schreibt: „Ein geringer Gehalt an Hyoscyaminsulfat (einige Procente) dürften in dem Handelspräparat nicht zu beanstanden sein, da sich ein Atropin, welches absolut frei von Hyoscyamin ist, nur unter grossen Verlusten gewinnen lässt. Die Forderungen der Pharm. Germ. III. wären ausreichend gewesen, wenn verlangt worden wäre, dass:

das Atropin. sulfuric. aus einem bei 114—115° C. schmelzenden Atropin bereitet und bei 190—195° C. schmelzen solle. Ein reines Atropinsulfat muss völlig geruchlos und gegen Lackmuspapier neutral sein. Zur Ausführung letzterer Reaction macht man eine möglichst concentrirte Lösung.“

Atropinsulfat erhitzt, mit Schwefelsäure versetzt und abermals erwärmt, entwickelt nach Zusatz von etwas Wasser einen angenehmen, blumenduftartigen Geruch und auf nachfolgenden Zusatz von etwas Kaliumpermanganat den Geruch nach Bittermandelöl (Identität). Diese Reaction zeigt übrigens auch Hyoscyaminsulfat. Als Unterscheidungsmerkmal des Atropinsulfats von Hyoscyaminsulfat dient das Verhalten ihrer Goldchloriddoppelsalze. Atropingoldchlorid erstarrt aus salzsäurehaltigem Wasser zu mattgelben, nicht glänzenden Massen, welche bei 137—139° schmelzen, während Hyosciamingoldchlorid stark glänzende, krystallinische Blättchen mit dem Schmelzpunkte bei 160—161° bildet.

Atropinsulfat werde von reiner concentrirter Schwefelsäure farblos gelöst (Staub) und bleibe auch farblos nach Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure (Morphin). Durch Ammoniak werde die wässrige Lösung des Atropinsulfats nicht getrübt (Belladonnin und andere fremde Basen).

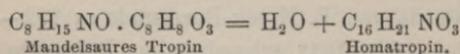
Die wässrige Lösung des Atropinsulfats ist optisch inactiv, während Hyoscyaminsulfat linksdrehend ist.

Oxytoluyltropinehydrobromid $C_{16}H_{21}NO_3HBr$.

Homatropinum hydrobromicum. Homatropinehydrobromid.

Homatropin besitzt eine dem Atropin gleich starke mydriatische Wirkung, nur ist diese Wirkung nicht so lange andauernd wie beim Atropin und findet daher da Anwendung, wo man nur eine einige Stunden anhaltende Erweiterung der Pupille zu erzielen wünscht.

Homatropin entsteht aus mandelsaurem Tropin durch Austritt von 1 Mol. Wasser bei mehrtägigem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure.



Homatropinehydrobromid bildet farblose, geruchlose, in Wasser leicht neutral lösliche Krystallconglomerate, welche bei 190—192° schmelzen. Durch Jodlösung wird die wässrige Lösung braun, durch Kalilauge weiss gefällt. Mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft, nach dem Erkalten mit etwas alkoholischer Kalilauge versetzt, färbt es sich röthlichgelb (dauernde Violettfärbung würde Atropinsalze anzeigen). Gerbsäure ruft in der wässrigen Lösung keine Fällung hervor (Atropinsalze). Die wässrige Lösung mit Chlorwasser versetzt und alsdann mit Chloroform ausgeschüttelt, färbt letzteres gelb (Identitätsreaction für Bromwasserstoffsäure).

Die Lösung des Präparats in verdünntem Weingeiste erleidet nach gefälliger Mittheilung von E. Merck-Darmstadt namentlich rasch in der Wärme eine Zersetzung, es bildet sich mandelsaures Tropin.

Hyoscinhydrobromid $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HBr$.

Hyoscinum hydrobromicum.

Hyoscinhydrobromid findet ebenfalls in der Augenheilkunde Anwendung als Mydriaticum. Es findet sich in den Blättern von *Duboisia myoporoides*, ferner in der Wurzel von verschiedenen *Scopoli*arten und ist der Hauptbestandtheil des aus *Duboisia*blättern hergestellten *Duboisins*. Es bildet farblose, rhombische Prismen, welche über Schwefelsäure 3 Mol. Wasser (12,3 Gewichtsprocente) verlieren. In Wasser und Weingeist löst es sich leicht, zeigt aber, wahrscheinlich in Folge einer Zersetzung, eine schwach saure Reaction. Wie *Atropin* zeigt es die *Vitali'sche* Reaction, indem der beim Eindampfen des Präparates mit rauchender Salpetersäure hinterbleibende gelbliche Rückstand sich auf Zusatz von einigen Tropfen alkoholischer Kalilauge bleibend violett färbt. Der Nachweis der Bromwasserstoffsäure wird, wie dies bei *Homatropin* angegeben, geführt. Die wässrige Lösung werde durch Ammoniakflüssigkeit nicht getrübt.

Physostigminsalicylat $C_{15}H_{21}N_3O_2 \cdot C_7H_6O_3$.*Physostigminum salicylicum*. *Eserinum salicylicum*.

Dieses Salz der neben *Calabarin* in den *Cotyledonen* der *Calabarbohnen* enthaltenen Base dient in der Augenheilkunde als Myoticum, es verengert die Pupille im Gegensatz zu *Atropin*, *Homatropin* und *Hyoscin*. Es bildet farblose, nadelförmige Krystalle, löst sich in 150 Th. Wasser von 15° und in 12 Th. 90procentigem Alkohol zu einer neutralen Flüssigkeit. Mit Ammoniak oder Kalkwasser im Wasserbade eingedampft, resultirt ein blaugefärbter Rückstand (Identität). Die wässrige Lösung mit Eisenchloridlösung versetzt, färbt sich violett (Nachweis der *Salicylsäure*). In concentrirter Schwefelsäure soll es sich anfangs farblos lösen und erst nach einiger Zeit eine Gelbfärbung bemerken lassen. Die aus dem Salz ausgefällte Base schmelze bei 102—103° C.

Strychninnitrat $C_{21}H_{22}N_2O_2NO_3 \cdot H$.*Strychninum nitricum*.

Strychnin findet sich an *Aepfelsäure* gebunden neben *Bruicin* in den Samen von *Strychnos nux vomica*. Seiner eminenten giftigen Wirkung halber wird das *Strychninnitrat* in grossem Maasse zur Vertilgung von Mäusen, Ratten, Füchsen etc. angewendet und seine Anwendung in der Therapie ist eine sehr geringe. Es bildet farblose, luftbeständige, seidenglänzende Spiesse, die sich mit neutraler Reaction in 80—90 Th. kalten, in 3 Th. kochenden Wassers, in 70 Th. kalten, in 5 Th. siedenden Alkohols von 90 Proc. lösen, aber in *Aether* und *Schwefelkohlenstoff* unlöslich sind.

Seine eminente Bitterkeit in sehr verdünnten Lösungen bildet ein allgemeineres Merkmal zu seiner Identitätsbestimmung. Mit Salzsäure gekocht, färbt es sich roth. Concentrirte Schwefelsäure färbt es in der Kälte nicht, jedoch in der Wärme braun. Concentrirte Salpetersäure färbt es gelb.

Zum Nachweis der Salpetersäure zersetzt man das Salz mit Natronlauge und überschiebt das Filtrat mit Ferrosulfatlösung, wobei an der Trennungszone beider Flüssigkeitsschichten der charakteristische braune Ring erscheinen muss.

Veratrin $C_{32}H_{49}NO_9$.

Veratrinum. Cevadin.

Das meist aus dem Sabadillasamen gewonnene Alkaloid findet in der Therapie als Mittel bei Gicht und Rheumatismus in Form von Salben äusserliche Anwendung.

Das Veratrin des Handels ist kein einheitlicher Körper, dasselbe besteht vielmehr aus einem Gemenge verschiedener, zum Theil krystallisirender, zum Theil amorpher Basen, deren Trennung sehr schwierig und theilweise bis jetzt unmöglich ist. Den Hauptbestandtheil bilden die amorphen Basen. Das in den Pharmacopöen officinelle Präparat ist ein weisses, amorphes, voluminöses Pulver, dessen Staub sehr zum Niesen reizt. 1 Theil löst sich in 1500 Theilen heissen Wassers. Die Lösung reagirt schwach alkalisch und schmeckt brennend scharf. Es schmelze bei 150 bis 155° und löse sich, was sehr wesentlich ist, gut in Chloroform und Aether. Die weingeistige Lösung werde durch Platinchlorid nicht gefällt.

Morphinhydrochlorid $C_{17}H_{19}NO_3HCl$.

Morphium hydrochloricum. Salzsaures Morphin.

Die wichtigste der im Opium enthaltenen Basen ist das Morphin. So wohlthätig dieses Mittel in kleinen Gaben als Narcoticum ist, so unheilvoll wirkt es, wenn die Gaben gesteigert werden, und andauernd genommen, dem Menschen zum Bedürfniss werden (Morphinisten).

Das Morphinhydrochlorid bildet weisse, bündelförmig vereinigte, nicht verwitternde Nadeln von neutraler Reaction. Es ist klar löslich in 25 Th. Wasser und in 50 Th. 90 proc. Alkohol von 15°, in der Siedehitze in gleichen Theilen Wasser und in 10 Th. Alkohol.

Bei 100° getrocknet, darf das Salz nur 14,5 Proc. Wasser verlieren und soll bis 130° noch farblos sein. In concentrirter reiner Schwefelsäure löse es sich farblos auf (Narcotin, Salicin, Codein, Zucker).

Diese Reaction ist nach E. Merck mit besonderer Vorsicht auszuführen, denn geringe, sonst nicht nachweisbare Beimengungen in der Schwefelsäure genügen, um beim Einwerfen von salzsaurem Morphin eine

schwachröthliche Färbung hervorzurufen. Diese Färbung wurde mit mehreren Proben Schwefelsäure, welche die Prüfungen der Ph. G. III. vollkommen aushielten, beobachtet.

Durch Ammoniak soll ein Niederschlag entstehen, der sich leicht in Natronlauge, schwieriger in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und in Kalkwasser löse!

Diese Fassung der Ph. G. III. kann Grund zu Missverständnissen geben, weshalb nach E. Merck die Fassung in folgender Weise zu wählen wäre:

Das aus der wässrigen Lösung durch Ammoniak gefällte Morphin löse sich in Natronlauge leicht wieder auf. (Narcotin bleibt ungelöst.) Die wässrige Lösung mit Natriumbicarbonat im Ueberschuss versetzt, darf sich, der Luft ausgesetzt, nicht grün färben (Apomorphin).

Apomorphinhydrochlorid $C_{17}H_{17}NO_2 \cdot HCl$.

Apomorpinum hydrochlorium. Salzsaures Apomorpin.

Apomorphin entsteht beim Erhitzen von Morphin oder Codeïn mit überschüssiger Salzsäure. Therapeutisch wird es hauptsächlich als Hustenmittel angewendet.

Das Apomorphinhydrochlorid bildet kleine, weisse bis grünlich weisse, glänzende Blättchen oder ein grauweisses Pulver von neutraler Reaction; es löse sich bei gewöhnlicher Temperatur in 40 Th. Wasser und Alkohol klar und farblos auf. Namentlich die farblose Löslichkeit in Wasser ist ein Kriterium für die Reinheit. Nach einiger Zeit werden die Lösungen unter Zutritt der Luft smaragdgrün.

Es verbrenne ohne Rückstand.

Chininsulfat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 8H_2O$.

Chinum sulfuricum. Schwefelsaures Chinin.

Namentlich das salzsaure und schwefelsaure Salz des in den China- rinden enthaltenen Chinins dient der Heilkunde als vornehmstes Mittel bei Rückfallfieber und ist bei Malaria noch durch kein synthetisches Mittel zu ersetzen gewesen.

Das Chininsulfat bildet weisse, lockere, seidenglänzende Nadeln, welche, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verbrennen sollen. In 30 Th. siedenden Wassers löse es sich zu einer nicht fluorescirenden, farblosen, klaren, neutral reagirenden Flüssigkeit auf, welche auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure eine schön blaugrüne Fluorescenz zeigt. Bei 100° getrocknet, soll es nicht mehr als 16 Proc., aber auch nicht unter 13 Proc. an Gewicht verlieren. Wird 1 g Chininsulfat mit 10 g einer Mischung von Alkohol und Chloroform (1:2) bis 50° erwärmt, so soll völlige

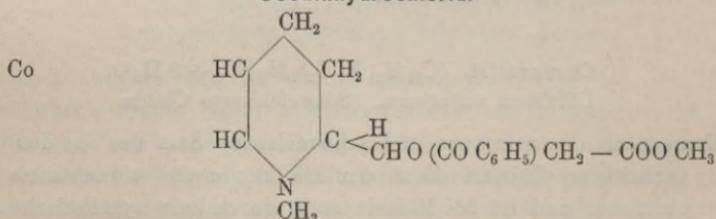
Lösung eintreten und auch nach dem Erkalten soll die Flüssigkeit klar bleiben (Salze, Zucker, Salicin).

Durch Eisenchlorid darf die wässrige Lösung nicht violett gefärbt werden (Salicylsäure). Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure dürfen das trockene Sulfat in keiner Weise färben.

Zum Nachweis der Nebenalkaloide bedient man sich zweckmässig der de Vry'schen Chromat- oder der Kerner-Weller'schen Ammoniakprobe. Letztere gründet sich auf die Schwerlöslichkeit des Chininsulfats in Wasser und die verhältnissmässig leichte Löslichkeit der aus ihren Salzen ausgeschiedenen Base in Ammoniak. Die Sulfate des Chinidins, Cinchonins, Cinchonidins und Hydrochinins sind leichter in Wasser, dagegen in Ammoniak schwerer als die freie Base löslich. Die Ausführung der Prüfung geschieht folgendermaassen:

2 g des bei 40—50° verwitterten Chininsulfats lässt man, mit 20 ccm Wasser übergossen, auf einem Dampfbade bei 60—65° unter Umrühren 1/2 Stunde stehen. Hierauf kommt die Lösung für 2 Stunden in ein Wasserbad von 15° und wird darin tüchtig umgeschüttelt. Nun werden von der Lösung mittelst eines Filters von 7 cm Durchmesser aus schwedischem Filtrirpapier 5 ccm in ein trockenes Reagirglas abfiltrirt und in dieses Filtrat so lange 10 proc., ebenfalls auf 15° abgekühlte Ammoniakflüssigkeit zugegeben, bis das Anfangs abgeschiedene Chinin sich wieder vollkommen klar gelöst hat. Zur Bewerkstelligung der Lösung dürfen nicht mehr als 4 ccm der Ammoniakflüssigkeit verbraucht werden, wodurch ein Gehalt von 1 Proc. an Nebenalkaloiden noch gestattet ist.

Cocainhydrochlorid.



Cocainum hydrochloricum. Salzsaurer Benzoyl-Methyltetrahydropyridyl- β -oxypropionsäuremethyläther.

Die in den Blättern des Cocastrauches (Erythroxyton Coca) neben Hygrin enthaltene Base Cocain hat erst seit einigen Jahren als locales Anästheticum Aufnahme in den Arzneischatz gefunden, aber während dieser Zeit eine sehr ausgedehnte Anwendung gefunden.

Das Hydrochlorid bildet entweder weisse, farblose Krystalle oder ein weisses krystallinisches Pulver, welches sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform zu einer klaren, farblosen, neutralen Flüssigkeit löst.

Auch kalte Schwefelsäure löst das Salz farblos auf. Mit alkoholischer Kalilauge auf dem Uhrgläschen erhitzt, entwickelt sich ein charakteristischer Geruch nach Benzoësäureäthyläther. In wenig Wasser gelöst, soll es auf Zusatz von Kaliumpermanganatlösung einen violetten Niederschlag geben, aber die Lösung darf beim Erwärmen nicht den Geruch nach Bittermandelöl entwickeln (Isotropy- und Cinnamyl-Cocain). 0,1 g Cocainhydrochlorid in 5 ccm Wasser, unter Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöst, gebe eine Flüssigkeit, welcher durch 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 100) eine $\frac{1}{2}$ Stunde bestehenbleibende violette Färbung ertheilt wird. Löst man 0,5 Cocainhydrochlorid in 5 ccm Wasser und fügt der Lösung 5 Tropfen 5 proc. Chromsäurelösung zu, so entsteht ein Niederschlag, der sich jedoch sofort wieder löst. Wird die Mischung jedoch mit 1 ccm Salzsäure versetzt, so scheidet sich sofort ein starker orangefarbener Niederschlag von Cocainchromat aus.

D. Bitterstoffe.

Digitalin.

In der Digitalispflanze sind verschiedene Glycoside enthalten, welche den Gesamtnamen Digitalin führen und wegen ihrer die Herzthätigkeit erhöhenden Wirkung eine sehr hervorragende Stelle im Arzneischatz einnehmen. In der Beschreibung der Eigenschaften lehnen wir uns an eine uns von der Firma E. Merck-Darmstadt gütigst gemachte Mittheilung an.

Die mit *Digitalis purpurea* dargestellten und als Digitaline bezeichneten Körper kann man zweckmässig eintheilen in solche, welche sich in Chloroform lösen und solche, die darin unlöslich sind.

Die Chloroform löslichen Digitaline sind:

Das Digitalin. amorph. Pharm. Gallica und Belgica und das Digitoxin, diese beiden Digitaline sind in den Digitalisblättern enthalten. In den wässrigen Aufguss geht indessen nur das erstere über, welches daher als der wesentlich wirksame Bestandtheil des Digitalisinfusums angesehen werden muss. Die Reindarstellung dieses Körpers ist eine schwierige und nach der in der französischen Pharmacopöe gegebenen Vorschrift kaum zu erreichen.

Das Digitalin Ph. Gall. bildet in reinem Zustand ein gelblich weisses Pulver, welches sich schwer in Wasser und Aether, leicht in Chloroform und Weingeist auflöst. Die Lösung in Chloroform muss rasch und völlig klar erfolgen. Durch eine concentrirte Lösung desselben in verdünntem Weingeist wird blaues Lackmuspapier schwach geröthet. Mit concentrirter Salzsäure (1,14) übergossen und dann erwärmt, entsteht eine smaragdgrüne Färbung.

Das Digitoxin lässt sich den Digitalisblättern erst durch Weingeist entziehen. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol allmählich in strahlig gruppirten zarten Nadeln. In Wasser löst es sich nicht, sehr schwer in Aether, leicht in Weingeist und Chloroform. Die Farbenreaction mit Salzsäure giebt es wie das Digitalin. amorph. Ph. Gall.

Die in Chloroform unlöslichen Digitaline sind:

Das Digitalin, das Digitonin und das Digitin, Digitalin. crystallisat. der Merck'schen Preisliste.

Diese 3 Körper sind die Bestandtheile des Digitalin. pur. pulv. germanic, des deutschen Digitalins, welches in den Digitalisblättern und Samen enthalten ist. Dieses Präparat bildet ein fast weisses Pulver, in Wasser leicht zu einer schäumenden Flüssigkeit löslich. In Weingeist löst es sich ebenfalls leicht. In Aether und Chloroform ist es unlöslich. Bei sorgfältiger Darstellung grosser Quantitäten, wie dies bei E. Merck geschieht, ist das Verhältniss der dasselbe zusammensetzenden Körper ein constantes und damit auch die Wirkung eine stets gleichmässige.

Eine Trennung in die reinen Körper, so wie auch die völlige Reindarstellung dieser ist nur unvollkommen und unter grossen Verlusten möglich.

Das Digitalin löst sich leicht in Wasser und absolutem Alkohol, ist amorph und schmeckt stark bitter.

Das Digitonin ist in Wasser ebenfalls leicht löslich, dagegen schwer in absolutem Alkohol, es ist ebenfalls amorph und bitter.

Das Digitin ist in Wasser sehr schwer löslich, leichter in Alkohol und krystallisirt aus diesem in warzenförmigen Krystallen. Es schmeckt nicht bitter.

Die smaragdgrüne Färbung mit Salzsäure, welche dem Chloroform löslichen Digitalin eigenthümlich ist, zeigen weder das Digitalin. german. noch die dasselbe zusammensetzenden Körper.

Das Deutsche Digitalin ist ein amorphes, gelblich weisses Pulver, dessen wässrige Lösung neutral reagirt und bitter schmeckt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit röthlich brauner Farbe, die allmählich in kirschroth übergeht.

Eine charakteristische violettrothe Färbung tritt auf, wenn der frisch bereiteten Lösung in Schwefelsäure eine Spur Bromwasser zugesetzt wird. Auf Zusatz von etwas Wasser färbt sich die Lösung alsdann grün.

(Flores Cirae) Santonin $C_{15}H_{18}O_3$.

Der in dem Wurmsamen enthaltene Bitterstoff, Santonin, ist ein specifisches Mittel gegen Spulwürmer. Es stellt farblose, geruchlose, bitter schmeckende rhombische Blättchen dar, welche bei 170° schmelzen sollen. Es löse sich

in concentrirter Schwefelsäure farblos und werde erst allmählich gelblich bis gelbroth. Diese erwärmte Mischung, mit Eisenchlorid versetzt, färbe sich violett. Es verbrenne ohne Rückstand.

Zur Bestimmung des Santoningehalts in Santoninzeltchen zieht man die gepulverten Zeltchen mit Chloroform aus, trocknet den nach dem Verdunsten des Chloroforms verbliebenen Rückstand bei 100° und wägt.

Bei Chokoladetabletten ist vorherige Extraction des Fettes durch kalten Petroläther nothwendig.

E. Aetherische Oele.

Die genaue Prüfung der ätherischen Oele ist meist eine äusserst schwierige, da die ätherischen Oele aus natürlichen Gemengen bestehen, welche unter Einwirkung von Licht und Luft verschiedene Veränderungen erleiden und dadurch nie stets denselben Charakter zeigen. Die Verfälschung der Oele geschieht gewöhnlich durch Vermischen der theueren Sorten mit billigeren. Bei der Beurtheilung von ätherischen Oelen wird man gut thun, eine Vergleichung des Probeobjects mit einem sicher echten oder doch erfahrungsgemäss als brauchbar erkannten Oele vorzunehmen. Die Hauptanhaltspunkte werden dabei der Geruch, der Geschmack und der sonstige Gesamtcharakter des Oeles, die Löslichkeit in Alkohol, das specifische Gewicht abgeben. Siedepunktbestimmung, wie Bestimmung des Drehungs- und Brechungsvermögens wird nur in den seltensten Fällen Gewissheit verschaffen, da einestheils das optische Verhalten der Oele sich ändert, anderentheils die Fälscher wohl Mittel in Händen haben, dieses optische Verhalten der verfälschten Oele mit dem der reinen Oele übereinstimmend zu machen.

Eine Verfälschung mit fetten Oelen lässt sich daran erkennen, dass ein durchscheinender Fleck zurückbleibt, wenn man ätherisches Oel auf weisses Schreibpapier tropft und verdunsten lässt.

Einen Wassergehalt erkennt man durch Einlegen eines Stückchen Chlorcalcium, welches erweicht oder zerfliesst.

Ein Weingeistgehalt lässt sich nachweisen, wenn man etwa 5 ccm des zu untersuchenden Oeles in ein trocknes Reagirrohr bringt, die Oeffnung des Glases mit einem Baumwollpfropf, der in seinem unteren Ende ein Fuchsinkryställchen eingeschlossen enthält, verschliesst und nun das Reagirrohr im Wasserbade erwärmt. Der verdampfende Alkohol wird das Fuchsin lösen und dadurch die Wolle roth färben.

Zum Nachweis einer Verfälschung mit Terpentinöl oder anderen minderwerthigen Oelen dienen gewöhnlich die Löslichkeitsverhältnisse der Oele in Alkohol, oder man schüttelt eine Probe des Oeles mit Wasser, filtrirt nach einiger Zeit und lässt die Lösung mehrere Tage stehen.

Häufig macht sich alsdann eine Verfälschung durch Geruch und Geschmack bemerkbar.

Eine Verfälschung mit Sassafrasöl zeigt sich an der kirschrothen Farbe, welche entsteht, wenn man das gefälschte Oel mit Schwefelsäure mischt und darauf mit Weingeist verdünnt.

Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff erkennt man durch fractionirte Destillation des Oeles und nachherige Anstellung von Specialreactionen mit dem Destillate (spec. Gewicht).

Man hat versucht, wie bei den fetten Oelen durch die Bestimmung der Säurezahl, der Jodzahl und der Methylgruppen im Molecül Anhaltspunkte für die Reinheit der ätherischen Oele zu schaffen, jedoch sind die Methoden noch nicht vollkommen genug ausgearbeitet, um sie hier anzuführen.

Bei der Beschreibung der wichtigsten Prüfungen der einzelnen ätherischen Oele machen wir Gebrauch von Mittheilungen, welche uns von der weltbekannten Firma Schimmel und Co. in Leipzig in liebenswürdigster Weise gemacht wurden.

1. Sauerstofffreie ätherische Oele. (Terpene, Camphene.)

Citronenöl.

Oleum citri.

Gepresstes Citronenöl ist klar, dünnflüssig, neutral reagirend und blassgelb; das destillirte ist farblos und von weniger angenehmem Geruch und Geschmack.

Die Prüfung erstreckt sich auf fettes Oel und Spiritus.

Anderen Verfälschungen ist bis jetzt nur durch Geruch und Geschmack beizukommen. Das spec. Gewicht betrage 0,855—0,865. Es hinterlasse beim Verdunsten bei 100° circa 3,5% Rückstand.

Bergamottöl.

Oleum Bergamottae.

Bergamottöl ist dünnflüssig, durch Gehalt an Chlorophyll grünlichgelb oder grün gefärbt, hat ein specifisches Gewicht von ca. 0,880—0,888. Niedrigeres specifisches Gewicht kann durch Alkohol oder Pomeranzenschalenöl bedingt sein. Es sei löslich in $\frac{1}{2}$ Theil und mehr Spiritus von 90 Proc. Hinterlässt beim Verdunsten bei 100° 5—6 Proc. Rückstand.

Orangeblüthenöl.

Oleum Aurantiorum florum.

Orangeblüthen- oder Neroliöl ist frisch bereitet dünnflüssig, farblos, allmählich gelblich bis röthlichgelb werdend, rechtsdrehend und vom spec. Gew. 0,86—0,88. Die weitere Prüfung erstreckt sich auf Geruch, Alkohol und fettes Oel.

Rosmarinöl.

Oleum Rosmarini.

Rosmarinöl oder Oleum Anthos ist farblos oder grünlich, reagirt frisch neutral, ist rechtsdrehend, hat ein spezifisches Gewicht von 0,902 bis 0,906, jedoch nicht unter 0,9, es löst sich in 2 Theilen 90 proc. Alkohol.

Lavendelöl.

Oleum Lavandulae.

Lavendelöl ist farblos oder schwach gelblich, schwach sauer reagirend (Essigsäure), spezifisches Gewicht von 0,890—0,895. Beginnt bei 185° zu destilliren und hinterlässt bei der Destillation eine harzige Masse.

Rosenöl.

Oleum Rosarum.

Da die türkischen Rosenöle (spec. Gewicht von 0,87—0,89) wohl selten unvermischt im Handel vorkommen, verdient das deutsche Rosenöl, welchem Dank der Bemühungen der Firma Schimmel & Co., Leipzig, eine grössere Zukunft beschieden sein wird, den Vorzug. Der Werth der Rosenöle wird nach dem Geruche in verdünntem Zustande und nach dem Gehalt an Stearopten beurtheilt.

Bei 12,5° soll Rosenöl die Stearoptenkrystalle in reichlichem Maasse abscheiden. Dem Stearopten zugesetztes Wallrath erkennt man durch Bestimmung der Verseifungszahl. Als hauptsächlichstes Verfälschungsmittel dient das ätherische Oel von Andropogon Schoenanthus (indisches Geraniumöl), welches im Gegensatz zu dem schwach rechtsdrehenden Rosenöl optisch inactiv ist. 1 Theil Rosenöl bedarf mehr als 100 Theile Spiritus von 90 Proc. zur Lösung.

1 Theil Rosenöl, in 5 Theilen Chloroform und 20 Theilen Alkohol gelöst und filtrirt, darf feuchtes Lackmuspapier nicht röthen (Pelargonium und andere Oele).

2. Sauerstoffhaltige Oele.**Anisöl.**

Oleum Anisi.

Anisöl ist blassgelblich, schwach linksdrehend, vom spec. Gew. 0,980 bis 0,990. Sein Erstarrungspunkt bez. Schmelzpunkt liegt bei + 14° bis + 19°. Je höher der Schmelzpunkt liegt, desto besser ist die Qualität des Oeles. Prüfung auf fettes Oel und Alkohol wie oben angegeben.

Kümmelöl.

Oleum Carvi.

Das Kümmelöl ist farblos, rechtsdrehend, vom spec. Gew. 0,910. Je höher das spezifische Gewicht, desto carvolreicher ist das Oel. Reines

Carvol hat ein specifisches Gewicht von nicht unter 0,960. In einer Mischung aus 2 ccm 90 proc. Weingeist und 1 ccm Wasser müssen sich 20 Tropfen Kümmelöl klar lösen.

Fenchelöl.

Oleum Foeniculi.

Fenchelöl ist farblos bis schwach gelblich, dünnflüssig, scheidet erst unter 0° das mit dem Anisstearopten identische Anethol aus. Sein specifisches Gewicht ist rein 0,970, sein Schmelzpunkt liegt bei + 5° bis + 10°. Es sei löslich in gleichen Theilen Alkohol von 90 Proc.

Nelkenöl.

Oleum Caryophyllorum.

Nelkenöl ist frisch blassgelb, wird später dunkelgelb bis bräunlich, ist ziemlich dickflüssig und optisch inactiv. Das specifische Gewicht betrage mindestens 1,06. Die Prüfung der Reinheit, namentlich auf eine Verfälschung mit Nelkenstielöl, geschieht am besten durch Geruchvergleichung mit einem notorisch echten Nelkenöl.

Cajeputöl.

Oleum Cajeputi.

Cajeputöl ist farblos oder durch einen geringen Kupfergehalt von hellgrüner Farbe, sehr dünnflüssig und linksdrehend, vom spec. Gew. 0,915 bis 0,930. Es giebt mit Wasser Krystalle von Terpinhydrat.

Zimmtöl.

Oleum Cinnamomi.

Frisches Zimmtöl (Cassiaöl) ist farblos, wird später braungelb, hat ein spec. Gew. von 1,055—1,070, reagirt schwach sauer, ist in Wasser nur wenig löslich. Das Zimmtöl wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid kaum verändert. Bei der Destillation dürfen höchstens 10 Proc. Rückstand bleiben, welcher nicht sprödes Harz, sondern von dickflüssiger Consistenz sein muss. Zur Bestimmung des Werthes eines Zimmtöles ist die Bestimmung des Aldehydgehaltes nothwendig, welcher nicht unter 70% sein darf.

Pfefferminzöl.

Oleum Menthae piperitae.

Pfefferminzöl ist farblos bis gelblich oder blassgrünlich, dünnflüssig und von brennend campherartigem Geschmack. Das specifische Gewicht ist 0,90 bis 0,92. Es löst sich in 1 Theil 90 proc. Alkohol und dreht die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach links. Eine Auflösung von 2 ccm Pfefferminzöl in 1 ccm Eisessig färbt sich nach einigen Stunden intensiv

blau und erscheint in reflectirtem Lichte blutroth. Versetzt man diese Mischung mit einem Tropfen Salpetersäure von 1,25 specifischem Gewichte, so schlägt die Farbe allmählich in grün, graublau, zuletzt violett um und erscheint im auffallenden Lichte mit kupferrothem Schimmer (Identität). Gutes Pfefferminzöl muss beim Einstellen in eine Kältemischung Menthol abscheiden. Mit Jod darf es nicht verpuffen ((Terpentinöl).

Mitcham-Pfefferminzöl löst sich in ca. 3 Theilen 70 proc. Alkohol, amerikanisches nicht.

Menthol $C_{10}H_{20}O$.
Mentholum. Pohoöl.

Menthol, welches den eigenartigen Geruch und Geschmack des Pfefferminzöles bedingt, kommt in wohlausgebildeten, farblosen, glänzenden, hexagonalen Nadeln im Handel vor, welche bei 43° schmelzen und bei 212° sieden. Es löst sich kaum in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, flüssigem Paraffin, Eisessig und dreht den polarisirten Lichtstrahl links. Es sei vollkommen flüchtig und fühle sich nicht fettig an.

Acidum thymicum $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)OH$.
Thymolum. Thymiancampher.

Thymol stellt grosse, farblose, hexagonale Krystalle dar, welches bei 44° zu schmelzen beginnen und das specifische Gewicht 1,028 besitzen. Es sei vollkommen flüchtig und gebe nach dem Zerreiben und Pressen zwischen Fliesspapier an dieses keine Feuchtigkeit ab. Die alkoholische Lösung reagire neutral und werde durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Bromwasser ruft in wässriger Lösung nur eine milchige Trübung hervor, aber keine krystallinische Fällung.

Allyl-Senföl $C_3H_5N.CS$.
Oleum sinapis aethereum. Isosulfocyanallyl.

Das ätherische Senföl sei farblos oder doch nur schwach gelb und klar, habe ein spec. Gewicht von 1,016—1,020 und siede bei 147 — 149° . Auf der Haut zieht es Blasen. Unter Abkühlung mit dem dreifachen Volumen concentrirter Schwefelsäure gemischt, löse es sich ohne Färbung klar auf (fette Oele, Chloroform, Schwefelkohlenstoff). Wenn es auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade erhitzt wird, verflüchtige es sich vollständig (mercaptanartige Verbindungen). Reines Senföl, in Wasser geträufelt, sinkt sofort zu Boden, ohne das Wasser dabei zu trüben (Alkohol). Die alkoholische Lösung des Senföles (1:10) werde durch Eisenchlorid nicht gefärbt (Phenole, Gaultheriaöl).

Eine unterscheidende Reaction für natürliches und künstliches Senföl existirt zur Zeit noch nicht.

III. Werthbestimmung von Rohdrogen.

Chinarinde.

Um den Gehalt der Chinarinde an Alkaloiden zu ermitteln, werden 10 g feinen Rindenpulvers (Durchschnittsprobe) mit der gleichen Menge Calciumhydroxyd gut gemischt. Nach dem Befeuchten mit Wasser wird das Gemisch bei mässiger Wärme wieder getrocknet und alsdann 2—3 Stunden in einem Extractionsapparate nach Soxhlet mit Chloroform vollständig erschöpft. Dem nach dem Verdunsten des Chloroforms verbleibenden Rückstande wird eine bestimmte Menge $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure zugegeben, die Lösung durch ein kleines Filter filtrirt, das Filter mit Wasser sorgfältig nachgewaschen. Das Filtrat titrirt man nun mit $\frac{1}{100}$ Normalkalilauge unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator zurück. Aus der zur Neutralisation verbrauchten Anzahl von Cubikcentimetern $\frac{1}{100}$ Normalkalilauge ergibt sich, verglichen mit der Menge von Cubikcentimetern, welche zur Neutralisation der angewandten Salzsäure für sich nöthig wäre, die Anzahl von Cubikcentimetern Salzsäure, welche durch die in der Probe vorhandenen Alkaloide neutralisirt wurden. 1 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure entspricht 0,0309 g Chinaalkaloiden (entsprechend dem Mittelwerthe von Chinin und Cinchonin $\frac{324 + 294}{2}$). Eine gute Chinarinde soll mindestens 5 Proc. Chinaalkaloide enthalten.

Nach der gleichen Methode lässt sich auch der Gehalt der Chininpräparate, Chininpulver und Chinaweine bestimmen.

Opium.

Der Werth des Opiums richtet sich nach seinem Gehalt an Morphin und dieses Morphin bestimmt man am besten nach der abgekürzten Methode von E. Dieterich, Helfenberg (Pharm. Centralhalle 1890 No. 40c). Hiernach werden 6 g feines Opiumpulver in einem Mörser mit 6 g Wasser angerieben, mit Wasser verdünnt und die Mischung unter Nachspülen mit Wasser in ein gewogenes Kölbchen gebracht. Hier wird noch so viel Wasser zugegeben, bis das Gesamtgewicht 54 g beträgt. Man lässt unter öfterem Umschütteln $\frac{1}{4}$ Stunde lang stehen, filtrirt dann durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 42 g des Filtrates versetzt man mit 2 g einer Mischung aus 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser, mischt gut durch Schwenken und filtrirt sofort durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 36 g dieses Filtrates mischt man in einem genau gewogenen Kölbchen durch Schwenken mit 10 g Essigäther, fügt 4 g der obigen verdünnten Ammoniakflüssigkeit hinzu, verkorkt das Kölbchen und schüttelt 10 Minuten recht kräftig. Um die durch das Schütteln gebildete Emulsion

zu trennen, fügt man dann sofort 10 g Essigäther hinzu, giesst die Essigätherschicht vorsichtig und so weit wie möglich ab, fügt nochmals 10 g Essigäther hinzu und wiederholt das Abgiessen. Man bringt nun den Inhalt des Kölbchens mit der geringen überstehenden Essigätherschicht und ohne Rücksicht auf die im Kölbchen verbleibenden Krystalle auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser und spült Kölbchen und Filter zweimal mit Essigäther gesättigtem Wasser nach.

Nachdem man das Kölbchen gut hat austropfen lassen, und das Filter ebenfalls vollständig abgelaufen ist, trocknet man beide bei 100°, bringt den Filterinhalt mittelst Pinsels in das Kölbchen und setzt das Trocknen bis zum constanten Gewicht fort.

Cocablätter.

Das neben Hygrin in den Blättern von Erythroxyton Coca enthaltene Cocaïn, welches den Werth der Droge bedingt, wird am besten nach der Methode von Squibb bestimmt. Man übergiesst die gepulverten Cocablätter mit dem gleichen Gewichte einer Mischung aus 1 Th. Schwefelsäure und 10 Th. Alkohol von 92 Proc. und extrahirt sie in einem Percolationsapparat bis zur Erschöpfung. Nach dem Verdampfen des Alkohols verdünnt man den zurückgebliebenen Extract mit Wasser, lässt absetzen und filtrirt. Das mit Natriumcarbonat versetzte Filtrat wird mit Aether mehrmals ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der Rückstand mit Wasser, welchem 0,2 Proc. Schwefelsäure zugesetzt sind, aufgenommen. Die filtrirte saure Alkaloidlösung wird dann zur Reinigung noch einige Male mit Aether ausgeschüttelt, darauf mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und abermals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das Rohcocaïn als gelbbraune krystallinische Masse zurück. Will man den Gehalt der Blätter an reinem Cocaïn kennen lernen, so hat man das Rohcocaïn mit verdünnter Schwefelsäure zu neutralisiren, die Lösung mit Thierkohle zu entfärben und alsdann mit Natriumcarbonat fractionirt zu fällen, wobei zuerst das Hygrin und die amorphen Basen, später das Cocaïn ausfällt. Das so gewonnene Cocaïn wird bei wenig hoher Temperatur getrocknet und gewogen.

Strychnossamen.

Die Werthbestimmung der Strychnossamen geschieht nach H. Beckurts am besten folgendermaassen: 10 g gepulverter Strychnossamen werden in einem Extractionsapparate mit einem Gemisch von 75 Th. Chloroform und 25 Th. ammoniakalischem Spiritus ausgezogen. Von dem Auszuge wird das Chloroform abdestillirt und der Rückstand nach Verjagung des Spiritus mit einer Mischung von 5 ccm Wasser, 5 ccm 10procentigem Ammoniak und 5 ccm Alkohol aufgenommen und die Lösung in einem kleinen Scheide-

trichter 3 Mal mit 20, 10 und 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Von den Chloroformauszügen wird das Chloroform abdestillirt, der Rückstand im Kölbchen bis zur Verjagung des Ammoniaks auf dem Wasserbade erwärmt, mit 15 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure aufgenommen, 5 Minuten auf dem Wasserbade digerirt, filtrirt, mit heissem Wasser nachgewaschen, bis das Waschwasser keine saure Reaction mehr zeigt und mit $\frac{1}{100}$ Normalnatronlauge der Ueberschuss an Salzsäure unter Anwendung von Cochenille als Indicator zurücktitirt. Durch Subtraction der verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{100}$ Normalnatronlösung von 150 erfährt man die Anzahl Cubikcentimeter $\frac{1}{100}$ Normalsalzsäure, welche zur Bindung der in 10 g des Samens enthaltenen Alkaloide erforderlich gewesen sind. 1 ccm $\frac{1}{100}$ Normalsalzsäure entspricht 0,00364 Alkaloid bei der Annahme, dass Strychnin und Brucin zu gleichen Mengen vorhanden sind. Die Säuren sollen durchschnittlich 2,176—2,384 Proc. Alkaloide enthalten.

Granatwurzelrinde.

Zur Werthbestimmung der Granatwurzelrinde werden 10,0 gepulverte Granatwurzelrinde mit 2,0 Kalkhydrat, 100 ccm Wasser und 4,0 Natronlauge von 15 Proc. (Pharm. Germ.) unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang macerirt, hierauf in einen Extractionsapparat gebracht und die Masse mit möglichst wenig Wasser nachgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit fast kein Alkaloid mehr enthält. Das Filtrat wird hierauf zuerst mit 20, alsdann mit 10 ccm destillirtem Wasser ausgeschüttelt; die gesammelten Chloroformauszüge werden mit überschüssigem, salzsaurem, später mit reinem Wasser ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung der salzsauren Alkaloidsalze wird nun auf dem Wasserbade bis auf einen kleinen Rest verdampft und zuletzt im Exsiccator ausgetrocknet. Die Ausbeute soll bei einer guten Granatwurzelrinde nicht weniger als 1 Proc. betragen, daher muss der Rückstand welcher kaum gefärbt sein darf, mindestens 0,1 g wiegen.

Senfsamen.

Der Werth des Senfsamens, des Senfmehles und des Senfpapiers er giebt sich aus der Menge des ätherischen Senföles, welches er beim Be feuchten mit Wasser entwickelt. Dieses Senföl bestimmt man nach E. Dieterich quantitativ am besten, indem man das Senfmehl (event. das von Senfpapier abgeschabte) in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen mit 50 ccm Wasser von 20—25° C. übergiesst und unter öfterem Umschwenken genau 10 Minuten stehen lässt, dann durch Zusatz von 5 ccm Alkohol die Einwirkung unterbricht und unter Anwendung eines Liebig'schen Kühlers 20—25 ccm abdestillirt. Das Destillat wird in 10 ccm Salmiakgeist von 10 Proc. NH_3 -Gehalt in einen 100 ccm fassenden Kolben aufgefangen, das

Destillat zu 100 ccm aufgefüllt und mit Silbernitratlösung in geringem Ueberschusse versetzt. Das ausgeschiedene Schwefelsilber wird nach 12 bis 24stündigem Stehen auf einem Filter gesammelt und bei 100° bis zu constantem Gewichte getrocknet.

Da dem ätherischen Senföl ein Gehalt von mindestens 30 Proc. Schwefel zukommt, so ergibt sich die Menge des gebildeten Senföles aus der Multiplication der gefundenen Menge Schwefelsilber mit 0,4301. Das Resultat ist nun entweder auf 100 Gewichtstheile oder, falls Senfpapier nach seinem Flächeninhalt untersucht wurde, auf 100 qcm umzurechnen.

IV. Prüfung der medicinischen Seifen.

Namentlich durch das Vorgehen Unna's fanden die medicinischen Seifen immer verbreitetere Anwendung bei den verschiedensten Hautkrankheiten. Während vor einigen Jahren fast nur Carbol-, Schwefel- und Theerseife dargestellt und gebraucht wurden, zeigen jetzt die Preislisten der Seifenfabrikanten eine nahezu unabsehbare Reihe von Seifen der verschiedensten Zusammensetzung. Wenn einestheils der Werth einer Seife, namentlich vom Laien, nach dem Aeusseren, der Form, Verpackung etc. bestimmt wird, so ist es andernteils doch geboten, nach unzweifelhaften Werthbestimmungsmethoden zu suchen. Entsprechend der Neuheit dieser verschiedensten Seifenarten sind die zur Zeit erprobten Methoden noch nicht für alle medicinischen Seifen ausgearbeitet, man muss sich vorerst begnügen, allgemeinere Eigenschaften festzustellen. Die Untersuchung greift in sich die Bestimmung des Wassergehaltes, der Alkali- und Fettsäuremengen und die Bestimmung der Zusätze.

Der Wassergehalt, welcher bei guten Kernseifen höchstens 20 Proc., bei guten Kaliseifen 35—40 Proc. beträgt, wird entweder so bestimmt, dass man 5—10 g geschabte Seife in einem verschliessbaren Glasgefässe bei 90—95° bis zur annähernden Gewichtsconstanz trocknet oder dass man die gewogene geschabte Seife mit ausgeglühtem Sand unter Zusatz von etwas Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt und verreibt. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird das Gemenge bei 104° bis zu constantem Gewicht getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust zeigt den Wassergehalt an, den man alsdann auf den Procentgehalt umzurechnen hat. Zur Bestimmung des Alkalis und der Fettsäure löst man ungefähr 20 g geschabter Seife in einer tiefen Porzellanschale in 100 ccm Normalschwefelsäure auf dem Wasserbade auf, wobei die Seife zersetzt wird. Die Fettsäure schwimmt alsdann auf der sauren, wässrigen Flüssigkeit. Man bringt hierauf eine gewogene Menge festes Paraffin in das Schälchen, lässt es schmelzen und darnach erstarren. Das Paraffin schliesst die Fettsäure ein und bildet einen festen, auf dem Wasser aufliegenden Kuchen. Der Kuchen

wird heruntergenommen, mit Wasser ab gespült, zwischen Filtrirpapier möglichst gut abgetrocknet und darnach bei 50° bis zu annähernd constantem Gewichte erwärmt und dann gewogen. Nach Abzug des Gewichtes des zugesetzten Paraffins erhält man das Gewicht der in der Seife vorhandenen wasserhaltigen Fettsäure. Da der Fettsäuregehalt als Fettsäureanhydrid angegeben zu werden pflegt, zieht man von dem gefundenen Gewichte 3,25 g, welches im Mittel dem Wassergehalte der wässrigen Fettsäure entspricht, ab und muss alsdann aus der gefundenen Fettsäure bei einer guten Natronseife einen Procentgehalt von 65—70 g Fettsäureanhydrid berechnen können. Zur Bestimmung des Alkaligehaltes der Seife titirt man die mit dem Waschwasser vereinigte Mutterlauge mit Normalkalilauge und berechnet aus der Differenz der zugesetzten Säuremenge und der verbrauchten Natronlauge die in der Seife enthalten gewesene Menge Natron. Eine gute Kernseife soll 10—12 Proc. Na_2O enthalten.

Eine medicinische Seife soll namentlich neutral sein. Dies zu ergründen, verfährt man nach E. Dieterich in folgender Weise: 1 g Seife löst man je nach Art der Seife in 20—50 g Wasser, salzt die Seife vollständig aus, filtrirt, wäscht mit Chlornatriumlösung nach, löst den Filterrückstand in Wasser, salzt die Seife nochmals aus und bestimmt in den beiden vereinigten Filtraten durch Titration mit $\frac{1}{100}$ Normal-Schwefelsäure unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator das freie Alkali. Die zweimal ausgesalzene Seife löst man in 30 ccm absoluten Alkohols, bestimmt durch Titration mit $\frac{1}{100}$ Normal-Kalilauge die freie Säure und berechnet sie als Oelsäure. Da der Alkohol stets geringe Mengen von der Phenolphthaleïnkaliumlösung entfärbenden Substanz enthält, so bestimmt man in einer besonderen Probe von Alkohol die Menge von ccm $\frac{1}{100}$ N-Säure, welche durch 30 ccm entfärbt werden und zieht dieselben von denen der ersten Bestimmung ab. Alkalicarbonate werden bestimmt, indem man die Seife nach dem Trocknen in 98 proc. Alkohol löst, das Ungelöstgebliebene abfiltrirt, mit Wasser abwäscht und den Rückstand mit kochendem Wasser behandelt. Die dabei in Lösung gegangenen Carbonate werden durch Titration mit Normal-Salzsäure bestimmt.

Beim Lösen der Seife in absolutem Alkohol bleiben Verfälschungen, wie Stärkemehl, Gyps, Kreide, Schwerspath zurück und können alsdann nach bekannten Methoden bestimmt werden. Metallische Verunreinigungen findet man in der nach dem Veraschen der Seife dargestellten salzsauren oder salpetersauren Lösung nach den bekannten Methoden. Ein Wasserglaszusatz giebt sich durch den charakteristischen, gallertartigen Niederschlag zu erkennen, welcher entsteht, wenn man die erwärmte wässrige Lösung der Seife mittelst Schwefelsäure zersetzt.

Bei der Prüfung der medicinischen Seifen kommt noch die Prüfung des Gehaltes und der Reinheit der incorporirten Heilmittel in Betracht.

Carbolsäure.

Zur Bestimmung des Phenols in Seifen verfährt man nach Allen folgendermaassen:

Man löst 5 g der zu untersuchenden Seife in warmem Wasser unter Zusatz von 20—30 Tropfen 10 proc. Natronlauge, lässt erkalten und schüttelt mit Aether aus. Den ätherischen Auszug lässt man bei niedriger Temperatur verdampfen und erfährt auf diese Weise das Gewicht der etwa anwesenden Kohlenwasserstoffe. Aus der alkalischen Lösung werden die reinen fettsauren Salze durch concentrirte Kochsalzlösung als Seife ausgeschieden. Falls die Seife nicht gut coagulirt, fügt man vorher etwas in Wasser vertheiltes Palmöl oder Talgseife hinzu. Der Niederschlag wird zweimal mit Salzlösung ausgewaschen und sämtliche Filtrate, auf 1 Liter ergänzt, vereinigt. Nun werden 100 ccm der Flüssigkeit (= 0,5 g Seife) in einem kugelförmigen Scheidetrichter mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Bromwasser unter stetem Umschütteln bis zur bleibenden Gelbfärbung titirt.

Der durch Bromwasser entstehende Niederschlag bildet rein weisse, krystallinische Flocken, wenn krystallisirte Carbolsäure zur Herstellung der Seife verwendet wurde, er ist dagegen milchig und scheidet sich schlecht ab, wenn hauptsächlich Kresole angewendet wurden. In diesem Falle ist es vortheilhaft, eine kleine bekannte Menge krystallisirter Carbolsäure zuzusetzen, um den Niederschlag schneller zum Absetzen zu bringen, es lässt sich alsdann die Gelbfärbung leichter erkennen.

Das zum Titriren verwendete Bromwasser enthält ungefähr 1 Proc. Brom und wird dargestellt durch Vermischen gesättigten Bromwassers mit dem doppelten Volumen Wasser. Um es auf Carbolsäure einzustellen, was jedesmal direct vor der Verwendung zu geschehen hat, löst man 0,5 g Carbolsäure oder die gleiche Quantität, welche in der Seife vorhanden sein soll, und 5 g carbolsäurefreier Seife in 20 ccm 10 proc. Natronlauge, fällt, wie angegeben, mit Salzlösung und bringt das Filtrat auf 1 Liter. 100 ccm der Lösung werden hierauf mit dem Bromwasser titirt, es entspricht alsdann das verbrauchte Volumen Bromwasser 0,05 g Carbolsäure. Zur Controle säuert man den Rest der von der ausgesalzenen Seife abfiltrirten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und versetzt mit Bromwasser in geringem Ueberschuss. Dann schüttelt man das Bromphenol mit Schwefelkohlenstoff aus. Die reinen Bromphenole bleiben nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs als lange, fast farblose Nadeln zurück, deren Gewicht, mit 0,281 multiplicirt, annähernd den Betrag an reinem Phenol angiebt. Die Bromverbindungen des Kresols sind tief gelb oder rothbraun und krystallisiren schwer.

Sublimatseife wird zwecks Feststellung des Gehaltes an Sublimat

und fettsaurem Quecksilberoxyd mit verdünnter Salzsäure in der Wärme behandelt. Dabei geht Sublimat in Lösung und kann bestimmt werden, während metallisches Quecksilber und Quecksilberoxydulverbindungen ungelöst verbleiben. Ferner kann man das Quecksilber bestimmen, indem man die angesäuerte, wässrige Lösung der Seife mit Schwefelwasserstoff sättigt.

V. Prüfung der Verbandstoffe.

Mit Einführung der Lister'schen antiseptischen Wundbehandlungsmethode entwickelte sich eine blühende Industrie: „Die Fabrikation der Verbandstoffe“. Meist Baumwollfaser, aber auch die Faser von Ramie, Gaze, Mull, Jute, Holzwolle, Torfmoos werden mit antiseptisch wirkenden Mitteln, wie Carbolsäure, Salicylsäure, Sublimat, Jodoform, Borsäure neuerdings Ichthyol, Pyoktanin, Aristol getränkt und zu den antiseptischen Verbänden benutzt. Die antiseptischen Verbände unterscheiden sich von den neuerdings in Anwendung kommenden aseptischen Verbänden. Während bei den antiseptischen das Antisepticum die vorhandenen Eiterkeime (*Staphylococcus pyogenes aureus* und *albus*, *Bacillus pyoryanlus*, *Streptococci*) zu tödten oder wenigstens deren Weiterentwicklung zu hemmen bestimmt ist, trachtet man bei den aseptischen Verbänden danach, die Keime von der Wunde überhaupt fern, die Wunde steril zu halten. Dies geschieht durch peinlichste Sorgfalt, Reinlichkeit und Verwendung sterilisirter Instrumente und sterilisirter Watte bei der Operation und dem Verband.

Die aseptische Wundbehandlungsmethode, welche aber mit sicherem Erfolge wohl nur in Kliniken und weniger in der Privatpraxis anzuwenden ist, hat den Vorzug vor der antiseptischen, dass sie eine Zersetzung des Blutes, wie das durch Behandeln mit energischen Antiseptics der Fall, nicht bewirkt und dadurch das Blut selbst, welches in gesundem, lebendigem Zustande an sich für die Eitercocci kein günstiger Nährboden ist, in seiner antibacillären Wirkung nicht schädigt.

In der nun folgenden Aufführung der Prüfungsmethoden der Verbandstoffe lehnen wir uns an die sehr ausführlichen Mittheilungen an, welche uns die in der Verbandstoffsbranche weltberühmte Firma Paul Hartmann in Heidenheim in liebenswürdigster Weise zugehen liess.

Von den unpräparirten Verbandstoffen kommt zunächst die Verbandwatte nach Bruns — entfettete Baumwollwatte — *Gossypium depuratum* — die entfetteten Samenhaare von *Gossypium herbaceum* und *arboresum*, in Betracht.

Gereinigte Baumwolle soll rein weiss sein, höchstens 3 Proc. Asche enthalten, auf Wasser geworfen, sich sofort benetzen und untersinken. Ein mit siedendem Wasser bereiteter Auszug soll neutral reagiren.

Ob die Bedingung der neutralen Reaction unbedingt einzuhalten ist, scheint fraglich, da von der Praxis vielfach sogenannte „knirschende“ Watte verlangt wird, der eben diese Eigenschaft durch Spuren freier Stearinsäure ertheilt wird, die übrigens kaum nachweisbar sind und daher für Wunden nicht schädlich sein werden, wenn ihnen nicht gar ein anti-septischer Werth beizulegen ist.

Wo natürlich die höchsten Anforderungen an chemische Reinheit der Watte gestellt werden, muss auf das „Knirschen“ verzichtet werden.

Die Prüfung auf Fettsäuren kann in der Weise bewerkstelligt werden, dass 20—50 g Verbandstoff mit Aether erschöpft werden, worauf man den Aether verdunstet und das Gewicht bez. die Beschaffenheit des etwaigen Rückstandes ermittelt.

Der Handelswerth der Baumwolle hängt wesentlich von der Länge der einzelnen Fasern sowie von der mehr oder weniger vollkommenen Car-dirung ab.

So unbestreitbar der langfaserigsten Baumwolle da der Vorzug zu geben ist, wo auf die Kosten nicht gesehen werden muss, so gewiss lässt sich auch kurzfaserige Waare in den meisten Fällen für Verbandzwecke ohne Nachtheil verwenden unter Erzielung einer wesentlichen Ersparniss.

Ebenso ist für die meisten Fälle eine Baumwolle recht gut verwendbar, die noch Spuren von anderen Theilen der Baumwollpflanze enthält, falls diese nur die Aufsaugungsfähigkeit nicht beeinträchtigen und nicht etwa durch Härte oder Rauheit die Wunde schädigen.

Es liessen sich so auch für ökonomisch weniger günstig gestellte Anstalten noch recht brauchbare billige Verbandwatten herstellen, ohne dass für die Wunde eine Schädigung zu befürchten wäre, da die Reinigung und Entfettung solcher billigen Sorten sich ebenso vollkommen ausführen lässt, wie die der hochwerthigen.

Von vielen Aerzten wird heutzutage auch verlangt, dass die Verbandwatte vollkommen „steril“ sei, was durch bacteriologische Methoden leicht festzustellen ist.

Nach Mittheilungen der Firma Paul Hartmann in Heidenheim wäre eine sorgfältig hergestellte Watte auch ohne besondere Sterilisirung schon nahezu als keimfrei zu betrachten.

Zur vergleichenden Prüfung der Aufsaugungsgeschwindigkeit verschiedener Verbandstoffe leistet der von Fehleisen vorgeschlagene Apparat gute Dienste, während die Firma Paul Hartmann die quantitativen Versuche meistens nach Walcher's Methode ausführt.

Nach den neusten Untersuchungen von Link (Vosswinkel) wäre bei der Prüfung von Verbandbaumwolle, besonders wenn dieselbe zur Herstellung von Sublimatwatte dienen soll, auch auf deren Gehalt an Holzgummi Rücksicht zu nehmen.

Es wird dabei noch zu untersuchen sein, ob neben Holzgummi nicht auch andere organische Verbindungen aus der Pflanzenfaser ebenfalls reducirend auf das Sublimat einwirken.

50 g Verbandstoff werden mit 300 g 5 proc. Natronlauge übergossen und 48 Stunden bei Seite gestellt. Hierauf werden 150—200 g unter leichtem Pressen abgegossen und nach dem Absetzen und Abgiessen mit gleichem Volumen Weingeist versetzt. Etwa vorhandener Holzgummi scheidet sich hierbei zunächst als Trübung und nach längerem Stehen als Niederschlag aus. Eine mehr summarische, aber noch geeignetere Prüfungsmethode besteht darin, dass man 20 g Verbandstoff mit 300 g einer 0,2 proc. wässerigen Sublimatlösung mehrere Stunden unter Ersatz des verdunsteten Wassers kocht und nunmehr prüft, ob der Sublimatgehalt der Flüssigkeit zurückgegangen ist. Findet hierbei kein Rückgang statt, so ist das Verbandmaterial geeignet zur Herstellung von Sublimatverbandstoffen.

P. Hartmann hält es für thunlich und technisch practischer, dass bei der Präparirung der Sublimatverbandstoffe ein dem Gehalt an Holzgummi entsprechender Mehrgehalt an Sublimat angewendet wird, welcher in die unlösliche Verbindung mit Holzgummi übergeführt, nicht mehr schädlich wirken wird, während die normale Menge von Sublimat bei Abwesenheit anderweitiger reducirender Körper in löslichem Zustande unverändert erhalten bleibt und seine Wirkung voll ausüben kann.

Man nimmt allgemein an, dass der durch Holzgummi reducirte Sublimat wegen seiner Unlöslichkeit für die Wunde nicht gefährlich wirkt, vielmehr wird auch diesen Reductionsproducten, ähnlich wie dem Serosublimat Lister's ein gewisser antiseptischer Werth zukommen.

Bei der Prüfung der chemisch reinen Verbandgaze — Mull — kommen zunächst ganz die gleichen Gesichtspunkte in Betracht, wie bei der Baumwolle, da dieselbe aber ausserdem noch Reste der beim Weben verwendeten Stärke — Schlichte — enthalten kann, so untersucht man mit Jodlösung, ob jene vollkommen entfernt ist. Das Gewebe enthält nach dem gewöhnlichen Bleichprocess, auch wenn es noch so schön weiss und aufsaugend erscheint, meistens noch Stärke, welche bei verschiedenen Präparirungen (Jodoform) schädlich wirkt; sie muss desshalb durch ein besonderes Verfahren entfernt werden.

Ausserdem muss die Gaze natürlich auch den für Baumwolle oben angeführten Bedingungen der Reinheit entsprechen.

Rohe Jute, welche übrigens nur noch wenig Verwendung findet, soll möglichst feinfaserig und frei von Holztheilen sein.

Holzwohle nach Dr. Walcher (D. R. P. 26903) — nicht zu verwechseln mit den neuerdings ebenfalls Holzwohle genannten dünnen Packspänen — soll feinfaserig und von wolliger Structur sein, ohne gröbere, körnige Holztheile oder Sägemehl, von grosser Elasticität und Aufsaugungsfähigkeit.

HolzwoUwatte soll 70—80 Proc. solcher HolzwoUe enthalten und 20—30 Proc. VerbandbaumwoUe, sie soll wie Watte reissbar sein und sich gut theilen lassen.

Von den präparirten Stoffen kommen hauptsächlich in Betracht:

Carbolpräparate sollen in ihren allgemeinen Eigenschaften frei von empyreumatischem Geruch und nicht gefärbt sein.

Um Phenol in Verbandstoffen zu bestimmen, möchten wir die von J. Messinger & Vortmann (Ber. d. d. chem. Ges. 1890 S. 2753) angegebene Methode zur Bestimmung von Phenolen empfehlen.

25—50 g Carbolwatte wird 3 Mal je mit 150 ccm Wasser ausgezogen, der Lösung soviel Natronlauge zugesetzt, dass auf 1 Molecül Phenol mindestens 3 Mol. Natronhydrat vorhanden sind. Die Mischung wird auf 500 ccm aufgefüllt und 25 oder 50 ccm davon in ein Kölbchen gegeben, auf 60° erwärmt und $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung so lange zufließen gelassen, bis die Flüssigkeit durch überschüssiges Jod stark gelb gefärbt ist, worauf beim Umschütteln ein hochrother Niederschlag entsteht. Nach dem Erkalten säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, verdünnt auf 100 oder 200 ccm, filtrirt davon einen beliebigen Theil (50—100 ccm) ab und titirt in demselben den Ueberschuss an Jod durch $\frac{1}{10}$ Normal-Thiosulfatlösung zurück. Die verbrauchte Menge Jod mit dem Factor 0,123518 multiplicirt, ergibt die Menge an reinem Phenol.

Salicylpräparate sollen die Säure fein vertheilt enthalten, nicht stäuben und nicht röthlich gefärbt sein.

Die Säure wird mit Aether extrahirt und mit $\frac{1}{10}$ Normal-Natron titirt.

Jodoformpräparate werden mit Alkohol oder besser Alkohol-Aether ausgezogen, in einem aliquoten Theil der Lösung mit salpetersaurem Silber als Jodsilber gefällt und auf Jodoform berechnet. Wenn man rasch verfärbt und namentlich die alkoholische Lösung nicht lange stehen lässt und etwas mit Salpetersäure ansäuert, werden die Resultate befriedigend.

Ob dem Jodoform etwa fremde Farbstoffe beigemischt wurden, erkennt man an der nach dem Uebergiessen mit Natronlauge entstehenden Braunfärbung.

Sublimatpräparate untersucht die Firma Paul Hartmann in der Regel durch Fällung eines aliquoten Theiles des wässerigen Auszuges nach dem Ansäuern mit phosphoriger Säure. Dabei werden natürlich die durch Reductionsvorgänge in unlösliche Verbindungen übergeführten Theile des ursprünglich dem Verbandstoff einverleibten Sublimats nicht bestimmt. Da diesen unlöslichen Theilen vom Arzte nur geringer antiseptischer Werth beigelegt wird, dieselben in der Regel auch in geringen Mengen vorhanden sein werden, wird diese Methode für gewöhnliche Fälle genügen.

Wo mehrere Analysen hinter einander gemacht werden sollen und Uebung im chemischen Arbeiten vorhanden ist, wird man auch zweckmässig nach der Methode von Denner verfahren.

Falls auch auf etwaige unlösliche Quecksilberverbindungen Rücksicht genommen werden soll, muss man nach den für forensische Analysen üblichen Methoden verfahren.

Etwa 20 g Verbandstoff werden in einem Glasgefäße mit 300 ccm destillirtem Wasser von gewöhnlicher Temperatur unter mehrfachem Umschütteln eine Stunde stehen gelassen, worauf ein aliquoter Theil (zu 2 Bestimmungen je 100 ccm) abfiltrirt wird. Das Filtrat wird mit etwas Salzsäure und 100 ccm Chlorwasser versetzt, das freie Chlor durch Erwärmen beseitigt, nunmehr Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, nach dem Absetzen abfiltrirt und nun der ausgewaschene Niederschlag von Schwefelquecksilber im Glasstöpselgläschen mit etwas Schwefelkohlenstoff und einer bestimmten Menge $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung versetzt und unter Anwendung von Stärkelösung mittelst $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung die nicht gebundene Jodmenge ermittelt, so dass daraus die zur Bildung von Jodquecksilber verbrauchte Menge Sublimat berechnet werden kann.

Die Untersuchung der Pyoktaninverbandstoffe erstreckt sich nach gefälliger Mittheilung des Herrn E. Merck Darmstadt auf die Löslichkeit des Farbstoffes in Wasser und verdünntem Weingeist, ferner auf die Abwesenheit von freier Säure und Alkalien, sowie auf einen etwaigen Gehalt auf Arsen. Der Verbrennungsrückstand wird in bekannter Weise auf Schwermetalle, namentlich auf Chlorzink und Chlorkupfer geprüft.

Nähmaterial wie Catgut und Seide werden auf Festigkeit, Sterilität und event. auch Resorbirbarkeit geprüft.

Die zu den Verbandstoffen verwendeten Chemikalien müssen natürlich den berechtigten Anforderungen an Reinheit voll entsprechen und wo Verdacht vorliegt, dass unreine Präparate zum Imprägniren benutzt wurden, muss sich die chemische Untersuchung auch auf die chemischen Verunreinigungen erstrecken.

Die Firma Paul Hartmann berechnet den Procentgehalt der Verbandstoffe an wirksamer Substanz stets auf den fertigen Verbandstoff und nicht auf das Gewicht des ursprünglichen Rohmaterials, da dieses sich in vielen Fällen nur schwer und ungenau ermitteln lässt.

Es wäre zu wünschen, dass diese Berechnungsweise allgemein angewendet würde.

VI. Prüfung der Desinfectionsmittel.

Da Infectionen durch die verschiedensten Keime und an den verschiedensten Orten bedingt sein können, sind auch die Desinfectionsmittel, d. h. die Mittel zur Zerstörung dieser Keime sehr verschieden. Allgemein gültige Werthe lassen sich daher für ein Desinfectionsmittel nicht auf-

stellen, sondern der Werth eines Mittels muss für jeden einzelnen Desinfectionszweck festgestellt werden.

Der Wirkungswerth der Desinfectionsmittel lässt sich nicht durch die chemische Analyse, sondern nur durch bacteriologische Untersuchungen feststellen. Desinfectionswerthbestimmungen führt man derart aus, dass man Uhrgläser, Krystallisationsschalen oder Reagirgläser mit einer Lösung des zu prüfenden Mittels in verschiedenen Concentrationsgraden beschickt und in einige derselben Seidenfäden bringt, welche mit den Bacterien (sporenfrei und sporenhaltig), auf die eben Desinfection angewendet werden soll, imprägnirt sind. In verschiedenen langen Zeitzwischenräumen nimmt man die Fäden mit sterilisirter Pincette aus der Flüssigkeit heraus, spült sie mit sterilisirtem Wasser ab und bringt sie alsdann auf gekochte Kartoffelscheiben oder feste Nährgelatine oder Agar, welches auf Glasplatten oder in Petri'schen Doppelschalen ausgegossen ist und drückt darin etwas ein. Auf gleiche Nährsubstrate werden inficirte Fäden gelegt, welche nicht mit dem Desinfectionsmittel behandelt waren und solche, die nur mit sterilisirtem Wasser abgewaschen worden waren. Aus der Zeit der Einwirkung der Desinfectionsmittel auf die inficirten Fäden bis zur Abtödtung der betreffenden Keime, also bis auf den Nährsubstraten sich keine Colonien mehr entwickeln, bemisst man dann die abtödtende Wirkung, den Werth des betreffenden Desinfectionsmittels.

Die Wirkung von Desinfectionsmitteln in gelöster Form bestimmt man nach Hueppe bequemer derart, dass man erst eine frische Bouilloncultur der Bacterienart anlegt, so dass man die Bakterien im kräftigen Zustande in einem zusagenden Medium hat. Dann bereitet man sich eine Lösung der zu prüfenden Substanz von doppelter Stärke, welche man prüfen will. Darauf fügt man von dieser Lösung eine bestimmte Menge zu der gleichen Menge der Bacterienbouilloncultur und schüttelt gut durch, um beide Lösungen zu mischen und die Bakterien gleichmässig mit den gelösten Mitteln in Berührung zu bringen. Dann unternimmt man nach bestimmter Zeit z. B. nach 30, 45, 60 Secunden, nach 2, 5, 10 Minuten eine Platinöse und überträgt dieselbe in ein Reagirglas mit verflüssigter Nährgelatine, mischt und legt damit eine Rollcultur an.

Hier ist auch die Zeit, welche nothwendig ist, um die Bakterien in der Lösung des Desinfectionsmittels abzutöden, das Maass für die Wirkung des Desinfectionsmittels.

Als widerstandsfähigste Keime werden die Milzbrandsporen betrachtet. Wenn ein Desinfectionsmittel diese unschädlich macht, so wird auch kaum ein anderer Organismus demselben widerstehen.

Einige Desinfectionsmittel sollen hier noch nach ihren allgemeineren Eigenschaften besprochen werden.

Rohe Carbolsäure¹⁾.

1 Volum rohe Carbolsäure wird mit 9 Volumen Natronlauge von 1,079—1,08 spec. Gew. tüchtig geschüttelt und dann vollkommen absetzen lassen. Der unlösliche Theil, welcher obenauf schwimmt und flüssig oder halbflüssig ist, sollte nicht mehr als 10 Proc. betragen, wodurch sich eine 90proc. Carbolsäure zu erkennen giebt. Das Gelöste sollte sich bei einer guten Säure auf Zusatz von Salzsäure wieder ausscheiden und zu seiner Lösung nicht mehr als 30 Th. Wasser erfordern.

Desinfectionspulver.

Die Prüfungsweise der verschiedenen Carbolpulver geht meist davon aus, denselben zuerst die rohen Theersäuren zu entziehen und dann in dem isolirten Gemisch den Gehalt an wirksamen Phenolen zu bestimmen. Muter und Koningh (Köhler, Carbolsäure und Carbolsäurepräparate. Berlin Verlag Jul. Springer) geben ein Verfahren an, welches sich auf folgende Thatsachen stützt: 1. Phenol, Kresol und die Homologen lösen sich vollständig beim Schütteln in einer 5 proc. Lösung von Natronhydrat. 2. Flüssiges Phenol und Kresol sind unlöslich in einer gesättigten Natronzinnchloridlösung. 3. In Gegenwart eines genügenden Ueberschusses von Alkali kann selbst eine stark verdünnte Lösung ohne merklichen Verlust von Phenol oder Kresol eingekocht werden. 4. Theeröle werden nur sehr wenig von Alkali gelöst und können aus der Lösung durch Schütteln mit Benzol entfernt werden.

Zur Werthbestimmung eines Carbolpulvers, in welchem die Base nicht Kalk ist, wird in dem gleichen Werke von Dr. Köhler folgende Methode angegeben: 100 g Pulver werden mit gleichen Theilen Kleie gemischt und in Soxhlet's Apparat mit der gerade hinreichenden Menge Spiritus extrahirt. Die erhaltene Lösung wird mit 200 cc einer 5proc. Natronlösung versetzt und das Gemisch auf die Hälfte des Volums eingedampft. Die dabei sich abscheidenden Theeröle oder Naphthalin werden abfiltrirt, das Filtrat auf ein 50 ccm nicht übersteigendes Volum eingedampft, in eine graduirte Messröhre, einen sogenannten „Carbolimeter“ gegeben und mit Wasser nachgespült, so dass das Volum genau 65 ccm beträgt. Zu dem Röhreninhalt giebt man vorsichtig 25 ccm conc. Salzsäure und darauf ca. 10 g Chlornatrium. Alle Phenole steigen an die Oberfläche, ihr Volum bei 15° C. giebt den ungefähren Betrag von in 75 g des Pulvers vorhandener künstlicher Carbolsäure an.

Enthält das Carbolpulver als Base Kalk, so verreibt man das Pulver vorher sorgfältig mit verdünnter Schwefelsäure und verfährt dann wie oben angegeben.

¹⁾ Vergl. auch den gleichen Abschnitt unter „Theerdestillation“ S. 17.

Creolin.

Eine recht hervorragende Stelle unter den Desinfectionsmitteln nahm das vor einigen Jahren von England aus in den Handel gebrachte „Creolin Pearson“ (Jeyes) ein. Dasselbe ist eine eigenartig riechende, schwarzbraune, klare, dickliche Flüssigkeit, welche mit Wasser in jedem Verhältniss längere Zeit bestehen bleibende weisse Emulsionen giebt und sich in Alkohol ohne Fluorescenz auflöst. Creolin wird als ein Nebenproduct der Carbol-säurefabrikation gewonnen und besteht, ausser aus wechselnden Mengen von aromatischen Kohlenwasserstoffen (59 Proc.), aus höher siedenden, in Wasser schwer oder gänzlich unlöslichen Phenolen (Parakresol, Xylenol, Phlorol) und anderen (10,4 Proc.) basischen Körpern (Leucolin), ferner höher siedenden Pyridinbasen (0,8 Proc. bis 4,5 Proc.) Asche, die aus Natriumcarbonat, -sulfat, -chlorid besteht und 23 Proc. Abietinsäure. Diese Abietinsäure stammt aus der im Creolin Pearson enthaltenen Harzseife, welche die Emulsionsfähigkeit des Präparates mit Wasser bedingt. Ein Creolin „Artmann“, welches später als das englische in den Handel gebracht wurde, enthielt keine Harzseife.

Creolin besitzt keine ätzenden Eigenschaften und ist als relativ ungiftig zu bezeichnen. Sein antiseptischer Werth ist, wie sowohl durch klinische als auch durch bacteriologische Untersuchungen festgestellt wurde, ein sehr hoher. Bei den bacteriologischen Untersuchungen von Henle ergab sich das interessante Resultat, dass die Mischung der Kohlenwasserstoffe, Phenol und Harzseifen stärker wachsthumhemmend auf die Eitercoccen wirkt als die Summe der Wirkungsfähigkeit der einzelnen Bestandtheile des Creolins.

Die Art der Wirkung lässt sich vielleicht auf mechanische Ursachen zurückführen. Die in emulsionsartiger, feiner Vertheilung befindlichen Harzseifen-, Phenol- und Kohlenwasserstofftheilchen umschliessen die Bacterien, so dass sie in ihrer freien Bewegung und in der Ausübung ihrer Lebensfunctionen gehindert sind.

Die Güte des Creolins erkennt man an der längeren Haltbarkeit (mindestens 12 Stunden) der wässrigen Emulsion, der klaren Löslichkeit in Alkohol. Zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe, Phenole, Harz-, Fett- und Sulfosäuren wird nach Bodländer (Dr. Köhler's Carbonsäure und Carbonsäurepräparate) eine gewogene Probe mit gleichem Volum Natronlauge von 1,3 spec. Gew. verseift, dann mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt; der Aether nimmt gleichzeitig noch Phenolalkali auf und muss daher durch Schütteln mit schwach alkalischem Wasser davon befreit werden. Nach Abdestilliren des Aethers zeigt der über Schwefelsäure zu trocknende Rückstand die Menge der anwesenden Kohlenwasserstoffe an.

Die von den Kohlenwasserstoffen befreite alkalische Lösung, sowie die Waschwasser der ätherischen Lösung werden vereinigt und mit Schwefelsäure übersättigt; nun schüttelt man mit Aether die Phenole und organischen Säuren aus, um alsdann aus dieser ätherischen Lösung die Säuren durch Schütteln mit Natriumcarbonatlösung zu entfernen. Nach dem Verdunsten des Aethers bleiben die über Schwefelsäure zu trocknenden, gewichtsanalytisch zu bestimmenden Phenole zurück. Zur Bestimmung der organischen Säuren säuert man den Sodaauszug an, schüttelt mit Aether aus und lässt letzteren verdunsten.

Lysol.

Ebenfalls aus den Destillationsproducten des Steinkohlentheers ist das Lysol dargestellt, welches in neuester Zeit als Antisepticum mit grosser Reclame angepriesen wurde. Es stellt eine schwarzbraune, klare, theerartig riechende Flüssigkeit dar, welche beim Umschütteln stark schäumt. Seine Darstellung beruht auf der Eigenschaft der höheren Phenole, durch Kaliseife in Wasser in Lösung erhalten zu werden. Lysol ist eine Mischung von Schmierseife mit roher Carbolseife, also ein dem schon lange bekannten Präparat „Sapocarbol“, welches ebenfalls zu Desinfectionszwecken dient, sehr ähnliches Gemisch.

Harnanalyse.

Von

Dr. P. Jeserich,

vereidigt^m Chemiker der Berliner Gerichte.

Der menschliche Harn besteht im Wesentlichen aus einer Lösung von Harnstoff und anorganischen Stoffen, vorwiegend Chlornatrium. In geringen Mengen finden sich: Milchsäure, Glycerinphosphorsäure, Kreatinin, Xanthin, Indican, Harnsäure, Oxalsäure, Phenylschwefelsäure u. A., an mineralischen Stoffen: Phosphate von Kalk, Magnesia, Natron, Eisenoxyd und Sulfate; Ammoniak in Spuren etc. — Im krankhaften Zustande sind noch Eiweiss, Casein, Fibrin, Blut, Gallenfarbstoffe, Leucin, Tyrosin, Fette, Lecithin, Traubenzucker und Andere im Harn nachgewiesen worden.

Der frisch gelassene Harn soll klar und durchsichtig sein, setzt jedoch bald Schleimwölkchen und mikroskopische Krystallausscheidungen ab. Er hat wechselnde Reaction, meist schwach sauer, von sauren Phosphaten. Die Farbe schwankt vom hellsten Gelb bis zum dunklen Braun, sein specifisches Gewicht ca. 1,017 (von 1,005 bis 1,030), bei Krankheiten wird derselbe merklich verändert.

Die Bestimmung der festen Stoffe des Harnes geschieht meist durch das specifische Gewicht; will man sie gewichtsanalytisch machen, so trocknet man ein gemessenes Volum in einem Strome trockener Luft im Wasserbade; diese Bestimmung wird indess selten verlangt.

Aus dem specifischen Gewichte erhält man den Gehalt des Harnes an festen Körpern in 100 ccm mit Hülfe der Häser'schen Zahl (2,33)¹⁾ auf folgende Weise: Man rückt das Komma in der das specifische Gewicht bezeichnenden Zahl zwei Stellen nach rechts und lässt die vor dem Komma stehende 1 wegfällen.

Die so erhaltene Zahl multiplicirt man mit 2,33 und hat als Product die Gramme der festen Bestandtheile in 100 ccm Harn.

Für den Harn bei ganz jungen Kindern tritt nach Ruge und Martin der Coefficient: 1,66, statt 2,33 ein.

¹⁾ Trapp giebt als Coefficienten 2,0, Christison 2,30 an.

Hat man also z. B. einen Harn mit 1,025 spec. Gewicht, so enthalten 100 ccm desselben an festen Bestandtheilen: $02,5 \cdot 2,33 \text{ g} = 5,825 \text{ g}$.

Die Auffindung der einzelnen mineralischen Harnbestandtheile geschieht nach dem gewöhnlichen Gange der qualitativen Analyse, die quantitative Analyse ebenfalls nach den üblichen Methoden, die deshalb hier nur anzudeuten sind.

Chlor wird entweder durch Silberlösung direct im Harn titrirt, oder nach dem Verbrennen des mit Salpeter eingedampften und geglühten Harnes, Lösen des Rückstandes in Salpetersäure und Neutralisiren mit reinem kohlen-sauren Kalk in angegebener Weise durch Titiren bestimmt.

Phosphorsäure durch Titiren mit Uranlösung, oder gewichtsanalytisch nach der Molybdänmethode.

Mercier wendet als Indicator beim Urantitiren Cochenille an; es tritt bei Ueberschuss des Urans Grünfärbung ein, die nicht durch die Harnfarbe verdeckt wird¹⁾.

Die Phosphorsäure kommt, ausser an Alkalien und an alkalische Erden gebunden, noch als Glycerinphosphorsäure und als Neurinsalz in derselben Gestalt im Lecithin vor. — Die Glycerinphosphorsäure und das Neurin, und somit auch das Lecithin, werden wie folgt ermittelt:

Ein grösseres Volum des Harnes wird mit Aether vollständig ausgeschüttelt, der Aether vollständig verdunstet. Der Verdunstungsrückstand nach Kochen mit überschüssigem Barytwasser und Ausfallen des Baryts mit Kohlensäure filtrirt, das Filtrat eingedampft, mit Alkohol absolutus extrahirt. In Lösung geht Neurin, im Rückstand bleibt das in Alkohol unlösliche glycerinphosphorsaure Barium. — Dieser Rückstand wird in wenig Wasser gelöst, filtrirt, mit Salzsäure versetzt, gekocht und zur Trockniss gebracht und im wässrigen Extract dieses Rückstandes die Phosphorsäure wie gewöhnlich nachgewiesen. Statt dessen genügt es auch, den in Alkohol unlöslichen Rückstand zu glühen und dann in Salpetersäure gelöst auf Phosphorsäure zu prüfen.

Die alkoholische Lösung des Neurins wird mit salzsäurehaltigem Platinchlorid gefällt; das ausgefallene Neurinplatinchlorid ist in Wasser leicht löslich (Unterschied von Kalium, Ammonium) und hinterlässt nach dem Glühen 31,87 Proc. Platin.

Schwefelsäure kommt im Harne als solche in den Sulfaten der Alkalien etc. (präformirt) vor und tritt ausserdem in Form von Aetherschwefelsäure resp. Sulfonsäure des Phenols, Brenzkatechins und Indigo auf. Die in letzter Form auftretende Schwefelsäure bildet mit Barium lösliche Salze, während die in den Sulfaten vorhandene unlöslichen schwefelsauren Baryt bildet.

¹⁾ Chem. C.B.L. 88, 503.

Hierdurch werden präformirte und Aetherschwefelsäure von einander unterschieden und getrennt (Baumann).

Fällt man einen Harn mit Bariumchlorid in stark essigsaurer Lösung, so fällt nur die präformirte Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt aus. Kocht man den Harn vor dem Ausfällen längere Zeit mit Salzsäure, so fällt mit Bariumchlorid die Gesamt-Schwefelsäure (d. i. präformirte + Aetherschwefelsäure) aus, da sich die Aetherschwefelsäuren beim Kochen mit starken Mineralsäuren, unter Bildung von Schwefelsäure, zersetzen (Differenz zwischen zweiter und erster Bestimmung giebt also: Aetherschwefelsäure).

Ausser in den oben erwähnten Verbindungen tritt Schwefel im Harne noch in **Rhodan**verbindungen und in **Cystin** auf.

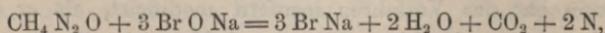
Erstere werden wie gewöhnlich nachgewiesen, letzteres wird nach Loebisch aus ca. 500 ccm Harn durch Zusatz von 20 ccm 20procentiger Essigsäure und mehrtägiges Kaltstellen abgeschieden, mit der zugleich ausgeschiedenen Harnsäure, den Oxalaten und Uraten auf gewogenem Filter gesammelt, mit verdünnter Essigsäure und heissem Wasser gewaschen, getrocknet, gewogen; dann mit wenig Salzsäure das Cystin gelöst und nach vorsichtigem Auswaschen und Trocknen wieder tarirt. Differenz: Cystin. — Cystin bildet hexagonale Prismen resp. Tafeln.

Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Eisen werden nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt.

Zur Bestimmung des Gehaltes des **Harnstoffes** ist am besten die Bestimmung durch Eintrocknen des Harns mit Oxalsäure auf dem Wasserbade im Hofmeister'schen Schälchen und Verbrennen des Rückstandes mit Natronkalk nach Will-Varrentrapp.

Petri, Lehmann und C. Arnold haben durch vielfache Versuche erwiesen, dass die Stickstoffbestimmung im Harne nach der Kjeldahl'schen Methode in jeder Weise zuverlässige, mit der nach Will-Varrentrapp oder Dumas ausgeführten Vergleichsanalyse bis auf Hundertstel Procent übereinstimmende Resultate giebt. Ganz genügende Resultate liefert die Bestimmung mit dem von P. Wagner verbesserten Knop'schen Azotometer. Man verwendet zu dieser Bestimmung 5—10 ccm Harn.

Der Harnstoff zerfällt bei dieser Bestimmung nach der Gleichung



die Kohlensäure wird durch die Natronlauge absorhirt.

Ein von A. W. Gerhard construirter Apparat¹⁾ ist dem Knop-Wagner'schen Azotometer nachgebildet und beruht auf denselben Principien; er unterscheidet sich von demselben dadurch, dass an der Theilung direct

¹⁾ Pharm. Journ. and Transact. 755, 464 (84).

die Menge des vorhandenen Harnstoffs abgelesen wird; da aber Temperatur und Druck hierbei ausser Acht bleiben, ist die Genauigkeit bei diesem Apparat wesentlich vermindert.

Ein anderer von Francesco Anderlini beschriebener Apparat beruht auf denselben Principien, ist jedoch keinesfalls einfacher und bequemer zu handhaben wie das Knop-Wagner'sche Azotometer.

Die anderen Bestimmungen des Harnstoffes, z. B. durch Titriren mit Quecksilbernitrat, sind nicht genügend genau. — Die Heintz und Bagsky'sche Methode, die in Bestimmung des Harnstoffes durch directes Fällern des Harnes mit Platinchlorid, und zweitens durch Fällern des gleichen Volums Harnes nach Zerstören des Harnstoffes durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 200° und Berechnen des Harnstoffes aus der Differenz der erhaltenen Platinniederschläge besteht, giebt recht genaue Resultate, ist jedoch sehr umständlich.

Harnsäure wird an der Krystallform ihrer Salze, sowie durch die Murexid-Reaction, d. i. durch Eindampfen mit Salpetersäure zur Trockene auf dem Wasserbade und Aufnehmen mit Ammoniak, wobei purpurrothe Färbung eintritt, nachgewiesen.

Zu ihrer quantitativen Bestimmung wird sie aus 100—200 ccm Harn durch Zusatz von ca. 5 ccm Salzsäure oder concentrirter Essigsäure und 48stündiges Stehen abgeschieden, auf gewogenem und getrocknetem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen.

E. Ludwig¹⁾ versetzt den Harn gleichzeitig mit Magnesiummischung, 100 g Mg Cl₂ pro Liter, und ammoniakhaltiger Silberlösung, 26 g Ag NO₃ pro Liter in überschüssigem Ammoniak, wäscht den entstandenen Niederschlag auf dem Filter mit ammoniakhaltigem Wasser und setzt ihn dann mit Einfachschwefelalkali in der Wärme zu löslichem harnsauren Alkali um. Aus der vom Silbersulfid und dem Ammoniummagnesiumphosphat abfiltrirten Lösung wird nach Zusatz von Salzsäure und Eindampfen auf ein kleines Volum die Harnsäure krystallinisch abgeschieden und wie oben gewogen, nachdem vorhandener Schwefel mit Schwefelkohlenstoff extrahirt ist.

Es ist nach Voit und Schwanert auf je 100 ccm Harn 0,0045 g Harnsäure, die in Lösung bleibt, zuzuaddiren.

Herrmann hat das Verfahren insofern modificirt, als er aus 50 ccm Harn die Harnsäure mit obiger Silber- und Magnesiumlösung ausfällt, 4 g Natriumbicarbonat zufügt, das Filtrat auf Silbergehalt mit Salzsäure prüft und mit $\frac{1}{50}$ Normalrhodanlösung titirt. 1 ccm Rhodanlösung = 0,00336 g Harnsäure²⁾.

¹⁾ Z. anal. Ch. 24, 637.

²⁾ Z. anal. Ch. 28, 261.

Camerer endlich fällt die Harnsäure mit ammoniakalischer Silberlösung und berechnet die Menge aus dem Stickstoff des entstandenen Niederschlages.

300 ccm Harn (auf 1,010—1,011 spec. Gew. gebracht) werden mit 50 ccm Magnesiamixtur zur Ausfällung der Phosphate versetzt, 175 ccm des Filtrates werden dann mit ca. 0,5 g feinem kohlen-sauren Kalk und 5 ccm 3procentiger Silberlösung versetzt, letztere muss, wie eine abgeheberte Probe zeigt, im Ueberschuss vorhanden sein. In dem auf einem Filter unter Lichtabschluss gesammelten und gewaschenen Niederschlag wird der Stickstoff nach dem Trocknen bestimmt¹⁾.

Nach Salkowski fallen auch andere stickstoffhaltige Körper mit, und bringt deshalb Camerer 10 Proc. des Gesamtstickstoffes in Abzug.

Man kann die Harnsäure übrigens auch durch Kochen mit Bleisuperoxyd in Harnstoff und Allantoin zerlegen und dann den Stickstoff dieser Verbindungen im Azotometer bestimmen.

Kreatinin. Nachweis: 5—10 ccm Harn werden mit einer verdünnten Nitroprussidnatriumlösung versetzt und tropfenweise Natronlauge hinzugefügt; es tritt Rothfärbung ein, die sich nur kurze Zeit hält und in Strohgelb übergeht.

Quantitativ bestimmt man Kreatinin durch Chlorzinklauge. Man versetzt 300 ccm Harn mit wenig Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction, fügt, so lange ein Niederschlag entsteht, Chlorcalciumlösung zu, filtrirt nach 2 Stunden, verdunstet im Wasserbade zur Syrupconsistenz und fügt noch warm 50 ccm 95proc. Weingeist zu.

Man lässt ca. 8 Stunden kalt stehen, filtrirt, wäscht mit Alkohol, fügt $\frac{1}{2}$ ccm Chlorzinklösung²⁾ hinzu, rührt gut um, lässt 2—3 Tage stehen, filtrirt, wäscht mit wenig Alkohol, bis das Filtrat keine Chlorreaction mehr giebt und bestimmt das Zink nach irgend einer Methode. Hieraus findet man das Kreatinin nach der Formel für Kreatininchlorzink: $(C_4 H_7 N_3 O)_2 Zn Cl_2$.

Indigobildende Substanz. Bianchi (Annal. di chim. 84, 79, 129) hat erwiesen, dass dieselbe weit häufiger vorkommt, als man bisher glaubte; er fand sie stets bei Malariafieber, Diabetes, Nierenkrankheiten, Magenkatarrh, Typhus, Verstopfung erhöht, dagegen vermindert bei Bleichsucht, Magenkrebs, Tuberculose. — Er weist dieselbe wie folgt nach: 0,5 ccm von je 100 ccm des (in 24 Stunden) gelassenen Harns werden mit gleichem Volum Salzsäure gemischt, auf 40—60° erwärmt und nach dem Erkalten mit 2 ccm Chloroform stark durchgeschüttelt. Zu dem von der Flüssigkeit getrennten, trüben Chloroform wird Alkohol gefügt, bis dasselbe klar

1) Z. anal. Ch. 28, 751.

2) Alkoholische säurefreie Lösung von 1,2 spec. Gewicht.

wird und dann das Chloroform durch Salzsäure im kleinen Scheidetrichter ausgeschieden, getrennt und colorimetrisch geprüft d. h. mit Lösungen von bekanntem Gehalt an Indigblau verglichen.

Die Indicanreaction mit Chloroform und spätere Oxydation mittelst Chlorkalk wird, wie Renault nachwies, bei Gegenwart von Jodsalzen (aus Medicin!) durch freiwerdendes Jod gestört; er vermeidet diese Störung durch Reduction des Jodes zu Jodwasserstoff, indem er Natriumhyposulfit zufügt¹⁾.

Nach Michailow wird Indican neben Urobilin dadurch nachgewiesen, dass der angesäuerte Harn mit schwefelsaurem Ammon im Ueberschuss versetzt, durch Ausschütteln mit Essigäther vom Urobilin befreit, und dann erst Indican mit Chloroform, Salzsäure und Bromwasser erkannt wird²⁾.

Die übrigen im normalen Harn vorkommenden selteneren Körper übergehen wir und verweisen für ihren Nachweis und ihre Bestimmung auf die eingehenden Werke von Neubauer und Vogel und von Zuelzer.

Eiweiss. Der Nachweis und die Bestimmung dieses Körpers wird sehr häufig verlangt.

Zur Prüfung auf Eiweiss erhitzt man den mit Salpetersäure im Ueberschuss versetzten Harn zum Sieden; es tritt bei Gegenwart von Eiweiss eine starke Trübung ein. Essigsäure ist zum Ansäuern nicht zu empfehlen.

Eine zweite Probe wird mit Essigsäure stark sauer gemacht und mit dem gleichen Volum einer gesättigten Glaubersalzlösung zum Sieden erhitzt: Coagulation.

Eine ebenfalls essigsäure Harnprobe wird mit 2—3 Tropfen gelber Blutlaugensalzlösung versetzt: in der Kälte weisser, flockiger Niederschlag.

Quantitativ wird das Albumin durch Fälln, Filtriren, Trocknen und Wägen (getrocknetes Filter), oder durch das Polarisationsvermögen des entfärbten Harnes bestimmt; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zucker werden zwei Polarisationen, eine mit dem unveränderten Harn, die zweite nach Ausscheidung des Eiweisses vorgenommen und aus der Differenz das Albumin gefunden.

Lecerf fällt Eiweiss durch schwefelsaures Natron und Essigsäure und bestimmt im Niederschlag den Stickstoff nach Kjeldahl (Eiweiss = 6,24 Stickstoff)³⁾.

Christensen endlich⁴⁾ hat eine optische Probe, ähnlich der Vogel'schen Milchprobe eingeführt, die noch bis auf $\frac{1}{100}$ Proc. genaue Resultate

1) Chem. C.B.L. 88, 500.

2) Chem. C.B.L. 87, 1270.

3) Chem. C.B.L. 88, 503.

4) Z. anal. Ch. 30, 109.

geben soll, jedenfalls für dauernde Controle der Veränderung des Eiweissgehaltes sehr expeditiv ist. Der mit verdünnter Tanninlösung ausgefällte Harn wird mit Gummilösung emulsionirt und von dieser Lösung aus einer Bürette in einen zur Hälfte mit Wasser gefüllten Glascylinder so lange zugetropft, bis am Boden des Cylinders befindliche schwarze Striche auf weissem Grunde unsichtbar werden. Die Eintheilung der Bürette ist derart, dass sie den Eiweissgehalt pro Liter in Grammen angiebt. Die Apparate sind bei Cornelius Knudsen, Kopenhagen käuflich.

Zucker. Als Proben auf Zucker mögen hier erwähnt werden:

Die Trommer'sche, von Salkowski modificirte Probe:

Klarer, vom Eiweiss befreiter Harn wird mit $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ der officinellen Natronlauge und dann tropfenweise mit Kupfersulfatlösung (1:10 Wasser) versetzt; man fügt so lange Kupferlösung zu, bis ein Theil des gefallenen Kupferoxydhydrates sich nicht wieder löst; wird erwärmt, so sieht man gelbrothe Streifen von Kupferoxydul; die Reaction muss sofort eintreten.

Gegenwart von Kreatinin verhindert nach Campari das Eintreten dieser Reaction, selbst wenn alles Eiweiss entfernt ist. Man muss daher vor der Kupferreaction das Kreatinin durch Ausfällen aus dem alkoholischen Harnextracte mit concentrirter, neutraler, alkoholischer Chlorzinklösung und achtundvierzigstündigem Stehenlassen ausscheiden. — (Ann. di Chim. 77, 158).

Die nachstehende Wismuthprobe wird durch Kreatinin und Harnsäure nicht beeinflusst.

Verdünnt man eine Harnprobe mit dem gleichen Volum einer Lösung von kohlensaurem Natron, setzt eine geringe Menge Magisterium Bismuthi zu und kocht längere Zeit, so färbt sich das Wismuthsalz, je nach der Menge des Zuckers, grau bis schwarz; besonders schön ist die Schwarzfärbung nach dem Absetzenlassen als oben auf dem weissen Salz sich ablagernder, schwarzer Ring zu sehen.

Wendet man auf 2 g Bismuth. subnitric. 4 g Seignettesalz und 100 g 8 proc. Natronlauge an und setzt dieses Reagens im Verhältniss 1:10 zum Harne, so giebt es noch 0,05 Proc. Zucker absolut sicher und deutlich an (Ztschr. phys. Chem. 8, 175, E. Nylander).

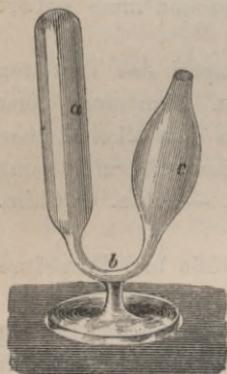
Versetzt man von Eiweiss befreiten Harn mit etwa dem halben Volum Aetzkalilauge (1:3), schüttelt um und erhitzt im Probirglase nur den oberen Theil der Flüssigkeitssäule, so färbt sich dieser bei Anwesenheit von Zucker braunroth, während der untere, zum Vergleich dienende Theil ungefärbt bleibt.

Bringt man zuckerhaltigen Harn in ein Kölbchen mit doppelt durchbohrtem Kork, durch dessen eine Durchbohrung ein gerades Glasrohr bis auf den Boden des Kolbens geht, während durch die andere Durchbohrung

ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr geht, das mit dem unteren Rande des Korkes abschneidet, mit seinem zweiten verticalen Schenkel jedoch durch den Kork eines zweiten Kölbchens bis auf den Boden dieses Kölbchens geht, während in der anderen Durchbohrung des im zweiten Kölbchen befindlichen Korkes ein nur bis unter den Kork reichendes Glasrohr steckt, und fügt zum Harn Hefe (gut gewaschen) hinzu, so wird man bei Gegenwart von Zucker, wenn der kleine Apparat an einem mässig warmen Ort steht, und der zweite Kolben mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist, bald eine Gasentwicklung wahrnehmen und das Gas (von der Gährung des Zuckers herrührende Kohlensäure) durch die Schwefelsäure entweichen sehen können.

Ist das Volumen des Harnes gemessen und der beschickte Apparat gewogen, so kann man aus dem Verlust an Kohlensäure, den man durch Wägung nach Verlauf der Gährung bestimmt, den Gehalt an Zucker berechnen.

Fig. 72.



Für dieselbe qualitative Probe kann man auch einen kleinen, ca. 8 cm hohen Apparat aus Glas von nebenstehender Form anwenden. Der Harn wird mit der Hefe gemischt, in das oben geschlossene Rohr *a* gebracht, dann Quecksilber in kleiner Menge nachgefüllt und der Apparat vorsichtig umgedreht: das nun im engen Theile des Rohres *b* befindliche Quecksilber schliesst luftdicht ab, und die ev. entwickelte Kohlensäure erscheint im oberen Theile von *a*, nachdem der Apparat längere Zeit bei Zimmertemperatur gestanden hat. Die kleinen äusserst expeditiven Apparate sind im Handel fertig zu haben.

Andererseits prüft man den entfärbten und nöthigenfalls von Eiweiss befreiten Harn mit dem Polarisationsapparat auf Zuckergehalt (siehe dort).

Eine dritte quantitative Bestimmung des Zuckers besteht in der Titrirung des Harnes mit Fehling'scher Lösung. (10 ccm der Lösung = 0,05 g Harnzucker.)

Man verdünnt den Harn so, dass er in maximo $\frac{1}{2}$ Proc. Zucker enthält, und fügt ihn aus einer Bürette zu 10 ccm Fehling'scher Lösung, welche in einem Kolben unter Zusatz von 40 ccm Wasser zum Kochen erhitzt sind, tropfenweise so lange zu, bis die Flüssigkeit farblos d. i. kupferfrei geworden ist.

Man beobachte die Flüssigkeit bei durchfallendem, horizontalem Lichte nach dem schnell erfolgten Absetzen des ausgeschiedenen Oxyduls, was, je näher man dem Endpunkte der Reaction kommt, desto schneller vor sich geht.

Ist durch die letzten zwei bis drei Tropfen der letzte Schimmer der Blaufärbung genommen, so filtrirt man von der kochenden Flüssigkeit eine

Probe ab und theilt sie in zwei Theile; den einen Theil prüft man nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Ferrocyaniumlösung auf Kupfer; tritt keine Braunfärbung ein, so prüft man die zweite Probe durch Erhitzen mit ein Paar Tropfen Fehling'scher Lösung auf etwa überschüssig zugesetzten zuckerhaltigen Harn: es darf keine Kupferreduction eintreten.

Man kann übrigens auch das ausgeschiedene Kupferoxydul abfiltriren und quantitativ nach Reduction im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrom als Kupfer bestimmen und so den Gehalt von Zucker durch Rechnung finden (genaueste Methode).

Schwarz weist geringe Zuckermengen nach, indem er von 10 ccm des mit 1—2 ccm Bleiessig ausgefällten und filtrirten Harnes 5 ccm abnimmt, mit 5 ccm Normalkalilauge und 1—2 Tropfen Phenylhydrazin versetzt, schüttelt und zum Sieden erwärmt. Bei Gegenwart von Zucker tritt Gelb- bis Orangefärbung und beim Uebersättigen mit Essigsäure sofort Fällung eines gelben Niederschlages ein¹⁾.

Auf **Gallfarbstoffe** prüft man, indem man 30—50 ccm Harn mit Chloroform ausschüttelt und das abgehobene, die Gallfarbstoffe enthaltende Chloroform mit rauchender Salpetersäure überschichtet: es entsteht ein grüner, allmählich steigender und sich nach unten erst blau, dann violett und gelb färbender Ring. (Gmelin-Fleischl.) Lässt man auf einen gallfarbstoffhaltigen Harn im Reagensglase vorsichtig Jodtinctur auffliessen, so entsteht eine grüne Berührungszone. (Nicht bei Indican.) (Smith.)

Hämoglobin ergibt sich durch das mikroskopische Auffinden von Blutkörpern (siehe unter Blutnachweis im folgenden Abschnitte) und durch Auftreten der Hämoglobinlinien bei spectroscopischer Prüfung (siehe ebendasselbst).

Gallensäuren (Cholsäure, Taurochol- und Glycocholsäure) fällt man mit Bleiessig und wenig Ammon, kocht den Bleiniederschlag mit Alkohol aus und verdunstet die heiss filtrirte Lösung nach Zusatz von wenig kohlen-saurem Natron zur Trockne, um dann das gallensaure Natron durch heissen Alkohol absolutus zu extrahiren. Dieses Extract giebt, bis auf wenige Tropfen verdunstet, nach Zusatz von ein Paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 4 H₂O) und eines Körnchens Rohrzucker beim Erwärmen violettrothe Färbung.

Die Gallensäuren zeigen im Spectrum Absorptionsstreifen bei F und nahe an E, zwischen D und E.

Anilin weist Fr. Müller im Aetherextract mit Kairinlösung, verdünnter Salzsäure und Kaliumnitrit durch prächtige Blaufärbung nach²⁾.

Schwefelwasserstoff findet man nach Miller, wenn man durch

1) Z. anal. Ch. 28, 380.

2) Z. anal. Ch. 27, 122.

Kalilauge gewaschene und so vom Schwefelwasserstoff befreite Luft durch den Harn leitet und in einer feinen Spitze gegen Bleipapier strömen lässt¹⁾.

Eiweiss und Blut werden chemisch durch die Ozonprobe nachgewiesen, indem bei ihrer Gegenwart der mit Guajak und Terpentin geschüttelte Harn letzteres blau färbt.

Fett siehe auf S. 717.

Spermatozoiden desgl.

Zum Schlusse mögen noch einige mikrochemische Reactionen zur Prüfung der **Harnsedimente** hier Platz finden, während für die Aufsuchung und Bestimmung der seltener im Harn und den Secretionen der Harnwege vorkommenden Stoffe, deren Beschreibung hier zu weit führen würde, auf Specialwerke zu verweisen ist.

Man lässt den Harn in einem reinen Gefässe absetzen, bringt das Sediment nach Decantiren der Flüssigkeit auf den Objectträger des Mikroskopes und prüft bei ca. 300 facher Linearvergrößerung. Sind farblose Krystalle vorhanden, so können dieselben bestehen aus: phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, saurem phosphorsaurem Kalk, Gyps, oxalsaurem Kalk, Cystin, Xanthin, Tyrosin; und zwar bildet Gyps und Tyrosin feine Nadeln, saurer phosphorsaurer Kalk rhombische Prismen, Cystin rhombische oder sechsseitige, Xanthin sechsseitige Tafeln, oxalsaurer Kalk tetragonale Octaeder, oft wie Briefcouverts aussehend, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia drei- bis vier- oder sechsseitige Prismen mit schrägen Endflächen meist sargdeckelförmig.

Farblose Kugeln oder rundliche Anhäufungen sind kohlenaurer oder oxalsaurer Kalk.

Gelbroth oder braun gefärbte Krystalle sind stets Harnsäure, sie haben Wetzsteinform.

Gelbroth oder braun gefärbte kugel- oder morgensternartige Gebilde sind Urate.

Feine nicht zu bestimmende Körnchen und Kügelchen sind Urate, Calciumphosphat und Xanthin.

Auf Zusatz eines Tropfens Essigsäure lösen sich: phosphorsaurer und kohlenaurer Kalk (letzterer unter Gasentwicklung), phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Ungelöst bleiben: schwefelsaurer Kalk, oxalsaurer Kalk, Cystin, Xanthin, Harnsäure. Harnsaure Salze werden unter vorausgehender theilweiser oder ganzer Lösung in Krystalle von Harnsäure verwandelt. Man erkennt letztere nach mehrstündigem Stehen an den gefärbten Krystallen.

Auf Zusatz von Salzsäure zu einer neuen Probe bleiben nur ungelöst: Harnsäure und schwefelsaurer Kalk.

¹⁾ Z. anal. Ch. 27, 257.

Durch Ammoniak werden Urate, oxalsaurer, phosphorsaurer, schwefelsaurer Kalk, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nicht verändert, Tyrosin, Cystin, Xanthin lösen sich leicht, freie Harnsäure wird langsam angeätzt und mit Körnchen besetzt.

Fett im Harn verschwindet durch Schütteln mit Aether, der das Fett beim Verdunsten hinterlässt.

Spermatozoiden sind ebenso wie Blut in gerichtlicher Chemie unter den betreffenden Rubriken eingehend charakterisirt.

Schleim und Epithelien. Ersteres sind runde, stark granulirte ein- oder mehrkernige Zellen, letzteres ebenfalls kernhaltige Zellen, theils geschwänzt (ein- und zweifach), theils länglich oder polygonal, theils plattenförmig.

Eiterkörper kommen nur im eiweisshaltigen Harne vor und sind nicht wesentlich von Schleim- und weissen Blutkörpern zu unterscheiden (siehe diese), mit Kali (in Stückchen) versetzt, werden sie gelatinös und grün gefärbt, sich zu Klumpen zusammenballend. (Donné.)

Harncylinder sind im Sedimente vorkommende, schlauch- oder cylinderförmige Körper. Sie sind Abdrücke der Harnkanälchen und bestehen aus granulirter Epithel- oder Blutmasse. Ausserdem finden sich noch stark durchsichtige „hyaline“ Cylinder und sehr selten solche von Bakterien oder Amyloidsubstanz.

Pilze und Infusorien kommen selten im frischen, stets im älteren Harne vor und gehören den verschiedensten Arten an (Hefepilze, Sarcine, Coccen, Vibrionen etc.).

Die charakteristischen Nachweisungsmerkmale der oben angegebenen Sedimente auf chemischem Wege sind bei den betreffenden Körpern bereits eingehend angegeben und können desshalb hier fortbleiben.

Es sei nur noch bemerkt, dass man gut thut, bei Angabe der Harnanalysen, besonders bei dauernder Controle, sich einer Tabelle, die alle Daten genau wiedergiebt, zu bedienen, da nur bei vollständig eingehenden Angaben vergleichende Schlüsse über die Veränderung des Harnes und die pathologische Bedeutung derselben sich ziehen lassen. (Siehe die Tabelle auf S. 718.)

Als Beispiel diene folgende Tabelle.

Journal-No.....	Datum:.....
Name:.....	Alter:.....
Diagnose:.....	Stand:.....
Temperatur:.....	Puls:.....

H a r n .

Geruch:.....	Farbe:.....	Reaction:.....
Spec. Gew.:.....	in 24 St. gelassene Menge:.....	

In 100 cem:		Sediment:
Extractivstoffe: g		Blut.....
Harnstoff.....	"	Eiter.....
Harnsäure.....	"	Schleim.....
Chlor.....	"	Harneylinder.....
Schwefelsäure.....	"	Pilze.....
Phosphorsäure.....	"	Spermatozoën.....
Eiweiss.....	"	
Zucker.....	"	Sonstige Sedimente:
Gallfarbstoffe.....	}	
Indigobild. Subst.}.....		
Kreatinin.....	"	
Aetherschwefelsäuren.....	"	

Natürlich brauchen in nebenstehender Tabelle nicht immer alle Rubriken ausgefüllt zu werden; es treten aber auch Fälle ein, in denen noch nicht vorgesehene Beobachtungen einzufügen sind.

Gerichtlich-chemische Untersuchungen.

Von

Dr. P. Jeserich,

vereidigtem Chemiker der Berliner Gerichte.

Da in den nachstehenden Anleitungen zu gerichtlich-chemischen Untersuchungen das bis jetzt vorhandene Material in möglichster Kürze und Gedrängtheit gegeben werden und alles nicht durchaus zur Sache und zum Verständniss selbst Nothwendige möglichst vermieden werden soll, so scheint es angezeigt und gerechtfertigt, wenn wir die geschichtlichen Daten über die Entstehung und Entwicklung der gerichtlichen Chemie ohne Weiteres übergehen und die sich für diesen Theil Interessirenden auf die ausführlichen Angaben in Sonnenschein's gerichtlicher Chemie u. dgl. verweisen.

Es soll desshalb zuerst mit der Stellung des Chemikers als Sachverständigen bei gerichtlichen Untersuchungen begonnen, und seine Pflichten und Ansprüche nach Maassgabe der bestehenden Gesetze geschildert werden.

Zum Sachverständigen ernennt (nach § 75 Str.-Pr.-O.) der Richter; jedoch sollen, wenn für gewisse Arten von Gutachten Sachverständige öffentlich ernannt sind, nur dann andere Personen gewählt werden, wenn besondere Umstände es erfordern.

Der so zum Sachverständigen Ernante hat (nach § 75 Str.-Pr.-O., § 372 Civ.-Pr.-O.) der Ernennung Folge zu leisten, wenn er zur Erstattung von Gutachten der erfordernten Art öffentlich bestellt ist, oder wenn er die Wissenschaft, die Kunst oder das Gewerbe, deren Kenntniss Voraussetzung der Begutachtung ist, öffentlich zum Erwerbe ausübt, oder wenn er zur Ausübung derselben bestellt ist.

Im Falle des Nichterscheinens oder der Weigerung eines zur Erstattung des Gutachtens verpflichteten Sachverständigen wird dieser zum Ersatz der Kosten und zu einer Geldstrafe bis zu 300 Mk. verurtheilt; im Falle wiederholten Ungehorsams kann (nach § 77 Str.-Pr.-O.) noch einmal auf eine Geldstrafe bis zu 600 Mark erkannt werden.

Nach vorstehenden Paragraphen der Straf-Process-Ordnung könnte es scheinen, als könne jeder mit der Chemie sich öffentlich Beschäftigende (Lehrer, Apotheker, Docent, Gewerbechemiker) zur Uebernahme gerichtlich-chemischer Arbeiten ohne Weiteres verpflichtet werden; dem ist aber nicht so; wenn der Betreffende auf die an ihn seitens des Richters ergangene Aufforderung zur Leistung einer Untersuchung erklärt, er sei nicht im Stande, aus irgend welchen Gründen (Mangel an passenden Localitäten und Einrichtungen, fehlender Uebung u. dgl.) die ihm aufgetragene Arbeit zu übernehmen, so wird stets diese Weigerung als berechtigt angesehen und der Betreffende von der Ausführung der Arbeiten entbunden werden.

Wie schwierig die Untersuchungen von Leichentheilen und dergleichen auf Gift sind, liegt auf der Hand, und ist es deshalb nicht oft genug zu empfehlen, vor der Uebernahme solcher Untersuchungen, von deren Ausgang meistens die Existenz eines Menschen abhängig ist, sich Klarheit darüber zu verschaffen, ob man auch vollkommen im Stande sei, Fragen von so weitgehender Bedeutung zu beantworten und allen den Verpflichtungen, die durch Ausführung einer solchen Arbeit übernommen werden, zu genügen. — Bei der grossen Schwierigkeit und vor allem Verantwortlichkeit solcher Analysen sollten daher nur diejenigen sie übernehmen, die auch über hinreichende practische Erfahrung verfügen.

Als besonders wichtige Vorschriften, die bei Uebernahme von gerichtlichen Untersuchungen zu beachten sind, mögen hier folgende bemerkt sein:

Der Chemiker hat sich bei Uebernahme der Untersuchungsobjecte davon zu überzeugen, dass die Gefässe, in denen sie enthalten sind, wohl erhalten, dass die Siegel, welche die Gefässe verschliessen, sowie die etwa zum Verschluss dienenden anderen Hilfsmittel (Bindfaden, Schlösser etc.) unverletzt und so angebracht sind, dass ein Oeffnen der betreffenden Gefässe, ohne Verletzung des Siegels, beziehungsweise des Verschlussmittels nicht möglich war.

Er hat die Beschaffenheit der Objecte und ihr Gewicht (d. h. das Gewicht des Gefässes mit Object und später des leeren Gefässes) genau festzustellen.

Die Untersuchung selbst ist in einem abgeschlossenen Raume, zu dem Andere keinen Zutritt haben, auszuführen, und es sind bei nöthig gewordener Unterbrechung der Arbeit die Zugänge zum Arbeitsraum sicher zu verschliessen, beziehentlich zu versiegeln.

Für die Untersuchungen hat der Sachverständige eine Vergütung der bei der Arbeit verbrauchten Apparate und Reagentien, sowie der durch dieselbe versäumten Zeit nach Maassgabe der Gebühren-Ordnung zu beanspruchen.

Ausserdem kann der Sachverständige noch die Kosten eines besonderen Locales nach § 8 des Gesetzes vom 9. März 1872 beanspruchen.

Für die Reagentien hat der Sachverständige nicht etwa, wie dies des Oefteren fälschlich verlangt wird, nur die üblichen Preise der Medicinaltaxe anzunehmen; er kann mit vollem Recht die Preise in Ansatz bringen, die ihm die Reagentien in Wirklichkeit gekostet haben, d. h. er kann die Zeit, welche er zur Prüfung der Reagentien auf ihre absolute Reinheit verwandt hat, die bei dieser Prüfung verbrauchten Mengen der Reagentien etc. voll und ganz in Rechnung ziehen und auf die betreffenden Reagentien vertheilen. — Für die absolute Reinheit der Reagentien ist einzig und allein der untersuchende Chemiker verantwortlich und darf er deshalb in keiner Weise bei ihnen an Mühe und Kosten sparen.

Er erhält für seine Leistungen, beziehungsweise für versäumte Zeit, wozu auch die zur Vorbereitung nöthige Zeit gerechnet wird, nach Maassgabe der erforderlichen Zeitversäumniß eine Vergütung von 2 Mark auf jede angefangene Stunde; für einen Tag dürfen jedoch nicht mehr als 10 Stunden Versäumniß gerechnet werden (Geb.-O. § 3).

Nach § 4 derselben Ordnung ist dem Sachverständigen bei schwierigen Untersuchungen und Sachprüfungen auf Verlangen für die aufgetragene Leistung eine Vergütung nach dem üblichen Preise derselben und für die ausserdem stattfindende Theilnahme an Terminen die im § 3 bestimmte Vergütung zu gewähren.

Als versäumt gilt für den Sachverständigen auch die Zeit, während welcher er seine gewöhnliche Beschäftigung nicht wieder aufnehmen kann (§ 5).

Als „üblicher Preis“ wird vom Regierungs-Medicinalrath, dem die Revision bez. die Festsetzung der liquidirten Gebühren obliegt, nach dem Gesetze vom 9. März 1872 § 8 der Satz von: 12—75 Mark (in maximo) excl. der verbrauchten Apparate und Reagentien angenommen; ein Satz, der jedoch nach einer Ministerialverfügung vom 25. Nov. 1872 mehrfach angesetzt werden kann, wenn es sich bei der Untersuchung um die Feststellung mehrerer Beweisthatsachen handelt.

Bei grösseren Untersuchungen, bei denen voraussichtlich eine Gebühr zu fordern sein wird, welche den Maximalsatz von 75 Mark übersteigt, wird deshalb der untersuchende Chemiker stets gut thun, vorher bei der Behörde, von welcher ihm die Untersuchung übertragen ist, anzufragen, ob ihm auch das zu untersuchende Material als mehrere Beweisthatsachen in Anrechnung gebracht werde, sonst kann es vorkommen, dass ihm eine auf das Sorgfältigste durchgeführte Untersuchung mit möglicherweise mehreren quantitativen Bestimmungen mit nur wenigen Mark honoriert wird; wie z. B. in einem dem Verfasser vorgekommenen Falle, wo derselbe 12 verschiedene Drogen, Pulver, Medicamente und Kräuter, eingehend chemisch und mikroskopisch untersuchte, aber trotzdem, da die sämmtlichen Untersuchungsobjecte zusammen als nur eine Beweis-

thatsache angesehen wurden, für alle Untersuchungen zusammen nur 75 Mark erhielt.

Gegen dennoch etwa eintretende Streichungen und Herabsetzungen des Honorares steht der Weg der Beschwerde offen und zwar zunächst an das Amtsgericht und dann in zweiter Reihe an das Landgericht.

Ausser der Entschädigung für die von ihm geleistete Arbeit hat der Chemiker bei auswärtigen Terminen das verauslagte Post- oder Eisenbahnfahrgeld zu beanspruchen und für den durch Abwesenheit vom Aufenthaltsorte verursachten Aufwand, nach seinen persönlichen Verhältnissen, bis höchstens 5 Mark pro Tag und 3 Mark für jede Nacht.

Schliesslich sei noch auf einen besonders wichtigen Paragraphen hingewiesen (§ 16 d. Geb.-Ord.), nach welchem die Gebühren dem Sachverständigen nur auf Verlangen desselben gewährt werden, und der Anspruch auf dieselben erlischt, wenn das Verlangen binnen 3 Monaten nach Abgabe des Gutachtens bei der zuständigen Behörde nicht angebracht wird.

Was die Art der Abfassung des die Untersuchung und deren Resultate beschreibenden Gutachtens, wie solches stets von den Behörden eingefordert wird, angeht, so mögen hier nur einige kurze Andeutungen genügen.

Auf die linke obere Seite des halbgebrochenen Foliobogens, der stets auf der rechten Seite mit dem laufenden Text zu beschreiben ist, steht das Actenzeichen und darüber Bezeichnung der Untersuchungssache z. B.:
Strafsache (oder Voruntersuchungssache u. dergl.)

c/a

R. H. 1825/de 83;

auf derselben Seite, unten, die Adresse der Behörde, von welcher die Untersuchung eingefordert ist.

Der Bericht selbst beginnt mit Auführung der ersuchenden Behörde, Datum des Einganges des Gesuches und Wiederholung des Gesuches selbst.

Hieran schliesst sich die Aufzählung der zur Untersuchung übersandten Gegenstände, unter gleichzeitiger Erwähnung der Art der Verpackung, der Unverletztheit der Siegel (bez. der Gefässe).

Der nun folgende Bericht über die Untersuchung selbst trägt an der Spitze die Angabe des Gewichtes des Untersuchungsobjectes, worauf eine genaue Beschreibung der ausgeführten Untersuchung folgt und zwar so, dass die einzelnen angestellten Versuche derart beschrieben werden, dass ein anderer Sachverständiger im Stande ist, aus der Beschreibung der Versuche einen Schluss auf die Correctheit der Ausführung derselben zu ziehen; es muss jede einzelne Operation und die dabei auftretenden charakteristischen Erscheinungen (z. B. Entstehung eines Niederschlages, der in den und den Lösungsmitteln löslich, in den und den Lösungsmitteln un-

löslich war; Entstehung einer Farbenreaction; Angabe der Farbe etc.) eingehend beschrieben werden.

Es ist nicht gestattet, sich auf bekannte Untersuchungsmethoden ohne nähere Angabe der Versuche selbst zu beziehen, ebensowenig ist Bezugnahme auf beigelegte Druckschriften, gedruckte Brochüren etc. gestattet.

Nach Beschreibung der Untersuchung selbst sind die daraus zu ziehenden Schlüsse anzugeben und zum Schluss des Berichtes in kurzen Worten das Resultat der ganzen Untersuchung mit darauf folgender Namensunterschrift und Datum.

Nachdem wir so kurz die Ansprüche, Forderungen und Formalitäten bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen besprochen, wollen wir in Nachfolgendem zu den Untersuchungen selbst und ihren Ausführungen übergehen.

Bei der ungemein weiten Ausdehnung des hierher gehörigen Materials muss es natürlich dabei sein Bewenden haben, nur die am häufigsten vorkommenden Gifte zu beschreiben, dagegen von den nur in seltenen, vereinzelt auftretenden Körpern Abstand zu nehmen und dem Untersuchenden für solche Fälle überlassen bleiben, in ausgedehnten Specialwerken Rath zu suchen.

Die Praxis des Gerichtschemikers zerfällt naturgemäss in zwei gesonderte, durchaus von einander verschiedene Theile:

1. die Untersuchung von Leichentheilen, Speiseresten und dergl. auf Gifte resp. schädliche Stoffe,
2. die mikroskopisch-chemischen Prüfungen, insbesondere den Nachweis, die Bestimmung von Blutflecken, Samenflecken und Haaruntersuchungen.

Dieser natürlichen Eintheilung gemäss sollen im Folgenden auch die einzelnen Theile behandelt werden und zwar so, dass zuerst die wichtigsten charakteristischen Merkmale und Eigenschaften der einzelnen Gifte besprochen, der Befund bei Vergiftung mit denselben und ihr Nachweis angegeben werden und alsdann ein allgemeiner Gang für den Nachweis aller wichtigeren Gifte neben- beziehungsweise nacheinander folgt; hieran sollen sich als zweiter Theil die mikroskopisch-chemischen Untersuchungen, die auf den Nachweis von Giften keinen Bezug haben, schliessen.

Für den ersten Theil, nämlich den Nachweis von Giften überhaupt, wird sich wiederum eine Theilung in zwei gesonderte Unterabtheilungen geltend machen, nämlich die:

- in organische Gifte und
- in anorganische Gifte.

Bevor wir zu diesen gesonderten Theilen übergehen, wollen wir noch Einiges über die dabei anzuwendenden allgemeinen Arbeiten mittheilen und des Näheren ausführen.

Beim Oeffnen der Gefässe, in welchen man die zur Untersuchung gesandten Leichentheile u. s. w. erhalten hat, achte man sogleich auf etwa dabei auftretende abnorme, auffällige Erscheinungen.

Oft genug kann man bei starker Arsenvergiftung an dem aus den Arsenverbindungen entwickelten, stark knoblauchartig riechenden Arsenwasserstoff sicher auf eine Arsenvergiftung hingeleitet werden.

Auch die durch das Vorhandensein von Arsen bedingte Mumificirung und Verhinderung der Fäulniss bieten vielfach bei genauer Beobachtung einen Anhalt.

In anderen Fällen konnte man (neben dem Fäulnissgeruch) einen intensiven Geruch nach Blausäure wahrnehmen, während wieder in anderen Fällen die Leichentheile und Speisereste schon im Dunklen, besonders bei Umrühren, ein recht deutliches Leuchten zeigten und somit die Andeutung einer Phosphorvergiftung gegeben war.

Ein Conserviren von Leichentheilen durch Alkoholzusatz sollte (nach Fleck) nur dann statt haben, wenn die Art der Vergiftung bekannt ist. Alkohol zersetzt Säuren und fällt auch mit Eiweiss Alkaloide, vereitelt also leicht den Nachweis dieser Körper¹⁾.

Lassen sich dergleichen auffällige Erscheinungen, wie dies wohl meistens der Fall ist, nicht wahrnehmen, so schreite man zunächst zur Prüfung der chemischen Reaction des Objectes.

Man thut dies am besten, indem man einen Streifen Lackmuspapier zur Hälfte in den dickflüssigen Brei, der meistens die Leichentheile umgiebt, taucht und nach kurzem Verweilen herausnimmt, auf eine reine Glasplatte legt und mit lauem destillirten Wasser abspritzt. Man kann so, wenn man einen blauen und einen rothen Lackmusstreifen nebeneinander eintaucht, deutlich die Reaction feststellen und wird nicht durch die oft irreleitende Färbung der Extracte selbst getäuscht.

Ist die Reaction fast neutral, so kann man einen weiteren Schluss nicht ziehen, muss jedoch stets den Befund, auch wenn er ein nicht entscheidender war, im Gutachten anführen.

Starke Röthung oder Bläuung des Reagenspapiers deuten auf Vergiftung mit Säure (resp. sauren Salzen) oder Alkali; jedoch sei hier ausdrücklich bemerkt, dass bei derartigen Vergiftungen (mit Säuren oder Alkali) die Reaction nicht immer abnorm sein muss.

Nach Prüfung der Reaction der Leichentheile muss eine genaue Feststellung der äusseren Eigenschaften derselben selbst erfolgen, da dies vielfach einen recht deutlichen Hinweis für den untersuchenden Chemiker geben kann; so ist beispielsweise bei Ammoniakvergiftungen das Gewebe

¹⁾ 14.—17. Jahresbericht der chem. Centralstelle für öffentl. Gesundheitspflege. Dresden.

leicht zerreissbar und weich, bei Schwefelsäurevergiftungen oft geschwärzt, bei Oxalsäurevergiftung röthlich und zu einer Gallerte aufgequollen u. s. w. Die genaue Aufzählung all' dieser Abnormitäten, die hier zu weit führen würde, findet sich im speciellen Theile, meistens sind übrigens derartige Merkmale von den Obducenten beobachtet und in dem Sectionsprotokoll niedergelegt worden, wesshalb der Chemiker nie versäumen sollte, sich den Einblick in die Acten zu verschaffen, den er nach § 80 der Straf-Process-Ordnung fordern kann.

Als weitere, so zu sagen immer noch vorbereitende Arbeit folgt alsdann die Durchmusterung der einzelnen Theile des Objectes. Man thut gut, hierzu die ganze Masse mit destillirtem Wasser zu einem dünnen Brei anzurühren und absetzen zu lassen.

Bei dieser Durchmusterung, die theils mit blossem Auge, theils mit einer Lupe erfolgt, hat man besonders den Bodensatz, der sich nach einiger Zeit bildet, zu berücksichtigen. In demselben finden sich häufig abnorme, charakteristische Bestandtheile, die bei einer damit angestellten besonderen qualitativen Analyse Aufschluss über die Art der Vergiftung geben können; so lagen in einem Falle kleine schwere Körperchen am Boden, die sich bei der Prüfung als Arsenik erwiesen. In einem anderen Falle liessen sich deutliche Pflanzelemente wahrnehmen, die bei genauer Untersuchung und mikroskopischer Prüfung sich als zweifellos von *Datura Stramonium* herrührend erwiesen und somit als Beweis dienen konnten, dass ein unfiltrirtes Absud von dieser Pflanze gegeben war, was durch den gleichzeitigen chemischen Nachweis des pupillenerweiternden Daturins bestätigt wurde; in einem dritten Falle wurden noch kleine Stückchen unveränderten Schweinfurter Grüns gefunden. Aehnliche Fälle liessen sich aus der Praxis noch sehr viele und interessante anführen, was jedoch zu weit führen würde, da ja schon durch die bereits angeführten Beispiele zur Genüge der Beweis geliefert sein dürfte, wie wichtig eine genaue Durchsichtung der Untersuchungsobjecte ist und wie sie Thatsachen zu Tage zu fördern im Stande ist, die für die Beweisführung von allerhöchster Bedeutung sind.

Auf diese Arbeit der äusserlichen Besichtigung folgt dann die eigentliche chemische Untersuchung auf Gifte beziehentlich schädliche Stoffe.

Hierbei ist vor Allem, wenn nicht nur auf einen bestimmten Körper Rücksicht genommen werden soll, die Untersuchung möglichst derartig anzuordnen und auszuführen, dass durch die voraufgehenden Operationen der Nachweis anderer, später nachzuweisender Gifte nicht erschwert oder etwa gar unmöglich gemacht werde.

Ferner ist, wenn irgend möglich, nur ein Theil des zur Verfügung stehenden Materials in Arbeit zu nehmen, damit für den Fall, dass unvorhergesehener Weise durch Springen eines Gefässes, Umfallen desselben

oder dergleichen die in Angriff genommene Substanz verloren geht, stets noch Reservematerial für eine zweite Untersuchung vorhanden ist.

Aus demselben Grunde soll man stets das Filtriren, Absetzenlassen, Behandeln mit den verschiedenen Reagentien so weit, wie irgend möglich, in recht starken, gegen Zerbrechen möglichst widerstandsfähigen Gefäßen vornehmen, und unter die Gefäße (Cylinder, Bechergläser etc.), wenn zugänglich, einen tellerförmigen Untersatz stellen, damit bei etwaigem Bruch die Lösung nicht fortfließe und verloren gehe.

Ebenso thut man gut, die Erhitzungen, die, wie dies meistens der Fall ist, eine Temperatur von 100° nicht zu übersteigen brauchen, nicht auf directem Feuer, sondern auf dem Wasserbade vorzunehmen und so einem Zerspringen der Gefäße nach Möglichkeit vorzubeugen.

Für die Absonderung, beziehungsweise die Extraction der einzelnen giftigen Körper und Körpergruppen sind im Allgemeinen noch folgende Vorschriften zu beachten.

Handelt es sich um einen Fall, in dem irgend welche Andeutungen und Hinweise auf ein bestimmtes Gift nicht gegeben sind, so muss bei der chemischen Untersuchung sowohl auf organische wie anorganische Gifte Rücksicht genommen werden und zu dem Behufe zuerst eine Extraction der organischen Gifte und dann zum Nachweis der abnormen mineralischen Bestandtheile eine Zerstörung der organischen Massen stattfinden.

Die Extraction der organischen Gifte (Alkaloide) geschieht durch Alkohol.

Es werden die der oben beschriebenen genauen Besichtigung und Durchmusterung unterzogenen Untersuchungsobjecte gut zerkleinert, was am besten durch Zerschneiden der mit einem Rührstabe emporgehobenen Theile mittelst einer Scheere geschieht, und nun, nachdem sie, wenn sie nicht schon selbst sauer sind, schwach sauer gemacht waren (mittelst Oxalsäure oder Weinsäure), mit Alkohol bei schwacher Erwärmung mehrere Stunden unter öfterem und gründlichem Umrühren und Durchkneten stehen gelassen.

Alsdann wird die stark gefärbte Lösung durch ein mit Alkohol befeuchtetes Faltenfilter abgegossen, die Untersuchungsobjecte von Neuem mit Alkohol in angegebener Weise behandelt, das hierbei gewonnene alkoholische Extract mit dem ersten nach dem Filtriren vereinigt, und diese Extraction mit Alkohol so lange fortgesetzt, als derselbe noch etwas aufzunehmen im Stande ist. Eine drei- bis viermalige Extraction wird in den meisten Fällen bei exactem Arbeiten vollständig ausreichend sein.

Das so erhaltene Gesamt-Extract wird nun auf dem Wasserbade in einer Schale vorsichtig zur Syrupconsistenz verdampft, der Verdampfungsrückstand mit lauwarmem Wasser aufgenommen, durchgeknetet, vollständig

ausgezogen, filtrirt und der wässrige Auszug wieder vorsichtig auf dem Wasserbade verdampft. Der hierbei bleibende Rückstand wird mit Alkohol in der vorhin beschriebenen Weise behandelt und diese Behandlung abwechselnd mit Alkohol und Wasser so lange fortgeführt, bis ein Rückstand resultirt, der gleichmässig in Wasser und in Alkohol löslich ist. Dieser Rückstand enthält alle Pflanzenbasen und wird zur Untersuchung auf dieselben nach dem später zu beschreibenden Gange verwandt.

Sämmtliche bei dieser Alkoholextraction erhaltenen Rückstände werden zur Prüfung auf Mineralgifte vereinigt.

Zum Nachweis letztgenannter Gifte kommt es vor Allem darauf an, dieselben so viel als möglich zu extrahiren und in Lösung zu bringen.

Am vollständigsten und besten könnte man dies durch Lösung der vorliegenden organischen Massen selbst erreichen. Eine solche Lösung, wie man sie vielleicht durch Einwirkung kaustischer Alkalien erreichen könnte, ist jedoch deshalb nicht anwendbar, weil sich das Filter angreifende und verstopfende, schwer zu filtrirende Lösungen ergeben würden, weil die Niederschläge sich schlecht absetzen würden und kaum auszuwaschen wären und anderes mehr.

Man hat deshalb von vornherein auf diesen Weg verzichtet und ist zunächst darauf bedacht gewesen, die Metalle in Lösung durch Extraction mit Salzsäure zu bringen.

Die Objecte werden mit Salzsäure (selbstverständlich absolut reiner) längere Zeit digerirt; sie schrumpfen hierbei zusammen, die Metalle werden gelöst und man hat schliesslich durch dialytische Wirkung eine vollkommen gleichmässige, alle in Salzsäure löslichen Körper enthaltende saure Lösung, die nach dem Decantiren oder Abfiltriren vom Ungelösten ohne Weiteres zur eingehenden Prüfung verwendbar ist.

Für viele Fälle ist diese Methode der einfachen Salzsäurelösung auf's Angelegentlichste zu empfehlen, in einzelnen Fällen ist sie sogar die einzig mögliche und anwendbare.

Kommt es darauf an, den Beweis zu führen, dass in einem Objecte z. B. Quecksilber in Gestalt von löslichem Sublimat und nicht als unlöslicher Zinnober vorhanden sei, ob Arsen vorhanden sei als unlösliches Auripigment oder lösliches Arsenik, dann wird man nothwendiger Weise auf die Extraction mit Salzsäure zurückgreifen müssen, um mit Sicherheit das erstrebte Ziel zu erreichen.

Für den allgemeinen Nachweis aller nur denkbaren Mineralgifte aber ist die Salzsäureextractions-Methode nicht wohl zu empfehlen, da man dann ja stets eine zweite Operation folgen lassen müsste, die durch Einwirkung von Chlor, sei es im status nascendi durch Einwirken von Salzsäure von Kaliumchlorat, sei es durch Einleiten von Chlorgas, eine Zerstörung der organischen Massen und Lösung der Metalle bezweckt.

Man hat deshalb auch einen anderen Weg, der die Vorzüge der Extractionsmethode mit denen der Zerstörungsmethode durch Oxydation vermittelt Chlorgas in sich vereinigt und dabei äusserst einfach und bequem ist, gesucht und gefunden.

Es ist dies die vereinigte Wirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali, die allen an sie gestellten Anforderungen entspricht und deshalb die seit langer Zeit allgemein angewandte und gebräuchlichste Methode ist.

Sie besteht im Wesentlichen in Folgendem:

Die gut zerkleinerten Objecte werden in einen langhalsigen, nöthigenfalls mit einer gekühlten Vorlage versehenen Kolben gebracht und hier, nach Hinzufügung von geringen Mengen absolut reinen Kaliumchlorats (ca. 3—4 g genügen in den meisten Fällen), mit Salzsäure übergossen und auf dem Wasserbade langsam erhitzt.

Als bald beginnt die Entwicklung von Chlor und dessen Oxydationsproducten, welche eine schnell zerstörende Wirkung auf die organischen Massen und lösende Wirkung auf die etwa vorhandenen Metalle ausüben.

In dem Maasse, wie die Entwicklung des Chlores (resp. dessen Oxyde) nachlässt, setzt man neue kleine Mengen chlorsauren Kalis zu und fährt mit dieser Zerstörungsarbeit so lange fort, bis die Massen möglichst entfärbt und zersetzt sind.

Zum Schlusse wird stets eine dünne, nur wenig gefärbte Flüssigkeit übrig bleiben, auf der eine fast klare, schwach gefärbte Fettschicht schwimmt.

Die Mengen des chlorsauren Kalis und der Salzsäure, die zur Erreichung dieses Resultates erforderlich sind, sind selbstverständlich je nach der Eigenschaft des zu zerstörenden Objectes sehr verschieden; bei einem Kindermagen und stark verwesenen Theilen wird natürlich bedeutend weniger erforderlich sein, als bei stark ausgebildeten, wohl erhaltenen Gebetheilen.

Ist die Zerstörung vollständig, so erhitzt man noch, ohne weitere Zuführung von Reagentien, einige Zeit auf dem Wasserbade zur Entfernung der sauren Gase, verdünnt hierauf mit Wasser, lässt nach nochmaligem Erwärmen ca. 24 Stunden ruhig stehen und filtrirt alsdann durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter.

Das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat wird auf dem Wasserbade concentrirt, erkalten gelassen, wenn nöthig nochmals filtrirt, und die so erhaltene, schliesslich klare Flüssigkeit zur weiteren eingehenden Prüfung auf Metalle nach dem in jedem Falle angezeigten Gange benutzt.

Ausser dieser schon lange Zeit üblichen und gebräuchlichen Methode ist schliesslich noch eine vom Verfasser im Verein mit Sonnenschein ausgebildete Methode der Zerstörung organischer Massen behufs Untersuchung auf Mineralgifte zu beschreiben, die neben den Vortheilen der Kaliumchlorat-Salzsäuremethode noch den Vorzug gewährt, dass bei der-

selben die Einführung grösserer Mengen Kalisalze (also nicht flüchtiger Körper) in das Untersuchungsobject vermieden wird.

In Fällen, in denen es darauf ankommt, den Nachweis von abnormen Mengen von Alkalien in den Untersuchungsobjecten zu erbringen, und solche Fälle gehören nicht zu den seltensten (man denke an Kalilauge, Kleesalz etc.), ist diese Methode als die einfachste und bequemste dringend zu empfehlen, während sie auch bei Fällen, in denen der Nachweis von Alkalien nicht erforderlich, sondern nur nach Metallen zu suchen ist, deshalb der Kaliumchlorat-Salzsäuremethode vorzuziehen ist, weil sie das Einbringen fester Körper und die dadurch stets bewirkte Verlangsamung einzelner Operationen, wie z. B. des Eindampfens und Filtrirens, umgeht.

Vor Allem aber besteht der Vortheil der Methode in der Schnelligkeit der erzielten Wirkung; man wird bei einiger Uebung frische Leichentheile in 2—3 Stunden, ältere in ca. 5 Stunden vollständig zerstört haben und eine vollkommen klare, fast farblose Lösung erzielen. Sie hat sich denn auch bei den viel forensisch thätigen Fachleuten allgemein eingeführt und überall die gebührende Anerkennung gefunden, wie am besten wohl (gegenüber vereinzelt nicht unparteiischen Angriffen) die Thatsache beweist, dass alle chemischen Fabriken seit Einführung der Methode auch Chlorsäure in grösserer Menge darstellen und absetzen.

Es ist dies die Methode der Zerstörung organischer Massen durch gleichzeitige Einwirkung von Salzsäure und wässriger Chlorsäure.

Die Anwendung derselben ist folgende:

Die gut zerkleinerten Massen werden mit destillirtem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, bald darauf wird diesem Brei Chlorsäure zugefügt und dann langsam und vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt. Die verdünnte Chlorsäure-Lösung dringt auf diese Weise in die einzelnen Gewebetheile ein und beginnt überall ihr Zerstörungswerk. Schon nach verhältnissmässig recht kurzer Zeit erhält die ganze Masse ein aufgetriebenes, schwammartiges Aussehen und es finden sich nur noch einzelne grössere und deshalb schwerer angreifbare Stückchen, die festere Structur zeigen; man thut gut, die erforderliche Menge Chlorsäure nicht auf einmal, sondern in kleinen Portionen nach einander zuzufügen. Wenn die Chlorsäure in der angegebenen Weise gewirkt hat, so giebt man Salzsäure in kleinen Theilen nach und nach zu; fast augenblicklich tritt eine äusserst energische und starke Wirkung ein.

Die Salzsäure wirkt auf die Chlorsäure, welche bereits in die äussersten und feinsten Poren des Gewebes eingedrungen ist, zersetzend ein, sie entwickelt aus derselben reichliche Mengen Chlor, und gerade dieses im status nascendi entwickelte Chlor übt eine überaus kräftig zerstörende Wirkung aus. In kürzester Zeit ist die ganze Masse unter fortlaufender Gasentwicklung in einen gleichmässig dünnen Brei umgewandelt und schon nach

ungefähr 2—3 Stunden haben sich zwei gesonderte Schichten gebildet: eine obenauf schwimmende Schicht von fast reinem, gelblich gefärbtem Fett und eine darunter befindliche, ebenfalls schwach gelblich gefärbte, fast klare Lösung, welche die in Lösung gebrachten Metalle enthält.

Ist dieser Punkt erreicht, so verdünnt man noch warm mit wenig destillirtem Wasser und lässt langsam erkalten. Die obenauf schwimmende Fettschicht erstarrt sehr bald zu einem festen Kuchen von meistens krystallinischer Structur, den man durchsticht. — Die darunter befindliche Flüssigkeit giesst man ab. War sie nicht ganz klar, so filtrirt man und prüft alsdann auf Metalle.

Als besonders bei dieser Zerstörungsweise zu beachten, muss noch Folgendes erwähnt werden:

Das Zerstören der organischen Massen vermittelt Chlorsäure geschieht am besten in einer flachen offenen Schale auf dem Wasserbade. Man erreicht so durch die langsame Concentrirung der Chlorsäure eine immer stärker werdende Wirkung und die Chlorsäure wird in dem Maasse, wie sie durch Einwirkung auf die organische Materie und ihre dadurch bedingte Zersetzung schwächer wird, andererseits durch die beim Eindampfen statt habende Concentrirung wieder verstärkt.

In allen den Fällen, wo auf eine flüchtige Chloride bildende Substanz Rücksicht zu nehmen ist, wird man selbstverständlich sich eines mit gekühlter Vorlage versehenen Kolbens bedienen.

Zudem sind noch zwei Punkte als höchst wesentlich auf's Strengste und Sorgfältigste zu beobachten:

Einmal muss dafür Sorge getragen werden, dass beim Hinzufügen der Salzsäure im zweiten Theile der Operation die Chlorsäure immer im Ueberschuss vorhanden sei, damit nicht etwa sich niedere Oxydationsstufen bilden und verflüchtigen können; den Ueberschuss erkennt man an der Chlorentwicklung bei Salzsäurezusatz.

Als zweiter wichtiger Punkt ist zu berücksichtigen, dass die Concentration beim Eindampfen nicht zu weit vor sich gehe.

Wird nämlich die Chlorsäure zu concentrirt, so übt sie eine zu energische Wirkung auf die organischen Massen aus. Die ganze Masse färbt sich schnell schwarz (zuerst beginnt das Schwarzwerden an den Rändern) und die Wirkung steigert sich oft so sehr, dass kleine, von lebhaften Feuererscheinungen begleitete Explosionen stattfinden.

Man kann jedoch noch im entscheidenden Augenblicke durch Zusatz von kaltem destillirtem Wasser die Gefahr leicht und vollständig verbindern.

Mit einiger Aufmerksamkeit sind also die möglicherweise Gefahr bringenden Zufälle leicht zu bemerken und zu verhindern.

Sollte übrigens die Zerstörung der Massen nach dem Concentriren mit Chlorsäure nicht die gewünschte sein, so wird ein zweiter Zusatz von

Wasser und Chlorsäure stets das verlangte Resultat ergeben. Nachdem man die Methode einige Male angewandt hat, wird man stets das Richtige leicht und sicher zu treffen im Stande sein und die einzelnen Operationen vollständig beherrschen.

Sollte man genöthigt sein, sich die Chlorsäure selbst darstellen zu müssen, so sind es zwei Wege, welche hier in Betracht kommen:

Einmal die Darstellung aus chlorsaurem Baryt, durch Ausfällen in wässriger Lösung mit Schwefelsäure, wobei ein Ueberschuss an Schwefelsäure streng zu vermeiden ist, da er die Haltbarkeit des Präparates gefährdet, und zweitens die Fällung einer Lösung von chlorsaurem Kali durch Kieselfluorwasserstoffsäure und Concentriren der vom Kieselfluorkalium abfiltrirten wässrigen Chlorsäure.

In den meisten Fällen wird man jedoch in der Lage sein, die Chlorsäure fertig beziehen zu können, da sie jetzt im Handel genügend rein und brauchbar vorkommt.

Die vom Verfasser seit 9 Jahren bezogene¹⁾ Handelschlorsäure hat in dieser Zeit nicht einmal Grund zur Klage gegeben.

Nachdem so die allgemeinen, bei fast allen Untersuchungen ganz oder zum Theil sich wiederholenden Operationen der Untersuchung vorausgeschickt sind, wollen wir im Folgenden auf den Nachweis und die charakteristischen Reactionen der einzelnen Gifte übergehen und an diese Beschreibung eine Schilderung eines allgemeinen Ganges für die Absonderung und den Nachweis aller häufig vorkommenden Gifte nebeneinander anschliessen.

Von den speciell zu beschreibenden Giften soll mit den ätzenden Säuren und Alkalien sowie Phosphor begonnen werden, alsdann die Alkaloide folgen, an welche die Mineralgifte sich anreihen werden.

I. Säuren.

Die Vergiftung mit Säuren ist fast immer durch die Spuren, welche die Säuren an den Körpertheilen, welche sie berührt haben, sowie an den Kleidern und dergl. hinterlassen haben, schon äusserlich wahrzunehmen.

Das Erbrochene, die Speisereste und die Leichentheile selbst zeigen stets, wenn Gegengifte nicht genommen sind, eine stark saure Reaction. Es muss jedoch in jedem Falle der Nachweis geführt werden, dass nicht bloss die Säure vorhanden, sondern dass sie auch in freiem Zustand vorhanden war, da ja vielfach durchaus unschädliche und oft angewandte Salze dieselben Säuren gebunden enthalten.

¹⁾ Bezogen von C. A. F. Kahlbaum, Berlin SO.

I. Schwefelsäure.

Der Nachweis dieser Säure wird nicht selten verlangt, da sie oft zur Schädigung von Kleidungsstücken, zur Verletzung des Gesichtes böswilliger Weise benutzt wird und auch vielfach bei Unvorsichtigkeit und Fahrlässigkeit Vergiftung hervorruft.

Sectionsbefund. An den Gesichtstheilen, im Munde, der Speiseröhre etc. finden sich meist verdächtige, weisse (theilweise bräunliche) Flecken.

Die zu untersuchenden Theile sind meist angeätzt und zeigen stark saure Reaction; es sei jedoch ausdrücklich bemerkt, dass selbst bei intensiven Schwefelsäurevergiftungen die Reaction neutral sein kann, wenn nach der Vergiftung viel Wasser oder andere Flüssigkeiten getrunken und viel erbrochen ist.

Nachweis. Die meistens äusserlich schon durch Angeätztsein kenntlichen Objecte werden mit warmem destillirten Wasser längere Zeit digerirt, wenn nöthig filtrirt; die wässrige Lösung wird mit Lackmus auf saure Reaction geprüft; eine weitere Prüfung mit Chlorbarium folgt; ein Niederschlag, weiss, schwer, unlöslich in Salzsäure zeigt Schwefelsäure an. Es ist jedoch zu bemerken, dass auch, wie erwähnt, Sulfate diese Reaction geben, man muss daher stets weiter zum Nachweis der freien Schwefelsäure schreiten:

a) Die freie Schwefelsäure enthaltende Lösung giebt bei ihrem Zusammenbringen mit frisch gefälltem gut gewaschenen Schwefelzink eine sehr deutliche Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas (nachweisbar durch Bleipapier). Unterschied von organischen Säuren.

b) Die freie Schwefelsäure haltende Flüssigkeit bräunt, auf dem Wasserbade in einem Schälchen mit Zucker eingedampft, den Zucker stark, färbt ihn meistens schwarz (Wasserentziehung und Ausscheidung von Kohlenstoff).

c) Wird das wässrige Extract vorsichtig und langsam auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, filtrirt, nach Zusatz von Wasser wieder verdampft, nochmals mit absolutem Alkohol ausgezogen, so erhält man eine die freie Schwefelsäure enthaltende Lösung, die man mit Chlorbarium in angegebener Weise prüft, oder aus der man durch Erhitzen mit fein vertheiltem Quecksilber oder Kupfer in einer Retorte schweflige Säure entwickelt und in einer gut gekühlten Vorlage condensirt. (Sulfate sind in absolutem Alkohol unlöslich!)

Die schweflige Säure wird durch Bläuung von mit Jodsäure und Stärke getränktem Papier und durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff beim Zusammenbringen des mit Natronlauge neutralisirten Destillates mit Zink und Schwefelsäure nachgewiesen.

Vielfach wird bei zweifellosen Schwefelsäurevergiftungen in den Leichentheilen freie Schwefelsäure nicht, dagegen freie Phosphorsäure gefunden, die aus Phosphaten durch die Schwefelsäure frei wurde.

Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure hat durch Fällung mit Chlorbarium in stark salzsaurer Lösung zu erfolgen.

2. Salzsäure.

Vergiftungen mit Salzsäure gehören zu den Seltenheiten.

Sectionsbefund: Aehnlich wie bei Schwefelsäure: Anätzung, saure Reaction.

Nachweis: Extraction mit Wasser, Nachweis von Chlorwasserstoffsäure mit Silbernitrat; kann jedoch von Chloriden herrühren, deshalb ist stets Nachweis der freien Säure erforderlich. Derselbe kann geschehen:

a) Durch Schwefelzink wie bei Schwefelsäure.

b) Durch Destillation (nach Ausfällung mit Galläpfel-Decoct und Filtration) bis zur Trockniss und Untersuchung des Destillates mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung.

3. Salpetersäure.

Vergiftungen mit Salpetersäure sind selten.

Sectionsbefund: Die Vergiftung macht sich stets durch die an den geätzten Stellen sich findenden gelben Flecken bemerkbar; die Flecken werden durch Kalilauge nicht entfärbt, sondern dunkler, röthlichbraun.

Nachweis: Destillation (ev. mit Schwefelsäure) und Prüfung des Destillates auf Salpetersäure: a) In Schwefelsäure gelöstes Brucin, mit einem Tropfen einer salpetersäurehaltigen Lösung versetzt, giebt eine schöne Rosafärbung.

b) Die zu prüfende Lösung mit Eisenvitriol versetzt und auf concentrirte Schwefelsäure gegossen, erzeugt eine dunkelbraune Zone.

c) Indigolösung wird durch Salpetersäure entfärbt.

d) In Schwefelsäure gelöstes Diphenylamin giebt mit salpetersäurehaltigen Lösungen (tropfenweise) versetzt eine starke blaue Färbung.

Anmerkung: Bei der Reaction ad b) und ad d) thut man gut, die Reagenten in denen sich die concentrirte Schwefelsäure befindet, fast horizontal zu neigen und dann langsam die wässerige Lösung zufließen zu lassen; es tritt alsdann sehr schöne Zonenbildung ein, die selbst die geringste Spur erkennen lässt. — Bei Reaction ad d) ist stets ein kleiner Ueberschuss Wasser in der oberen Flüssigkeit nöthig.

4. Königswasser.

Als Gemisch von Salz- und Salpetersäure wird es durch den Nachweis der es zusammensetzenden Bestandtheile gefunden.

5. Oxalsäure.

Vergiftungen mit Oxalsäure sind häufig.

Sectionsbefund: Die Leichen sind aufgeweicht, die inneren Theile der Leiche gallertartig aufgequollen und röthlich gefärbt.

Nachweis: Eindampfen der zu untersuchenden Theile zur Trockniss, Extraction mit Alkohol, Verdunstungsrückstand des Alkohols mit Wasser aufgenommen und auf Oxalsäure geprüft:

a) Mit Gypswasser geben die Oxalsäure und ihre Salze einen in Mineralsäuren löslichen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag.

Der Niederschlag von Calciumoxalat bildet Krystalle, die unter dem Mikroskope „briefcouvertartig“ aussehen, das heisst als Quadrate bzw. Rhomben mit helleren Diagonalen bei durchfallendem Lichte erscheinen; solche Krystalle finden sich auch im Harn und Blut schon begrabener Leichen¹⁾.

b) Beim Erhitzen mit Superoxyden, z. B. Braunstein, giebt freie Oxalsäure eine Entwicklung von Kohlensäure.

Sind Gegengifte gegeben und so unlösliche Salze gebildet, so muss durch Kochen mit kohlenurem Natron aufgeschlossen und dann erst das so gebildete oxalsure Natron nachgewiesen werden.

Zur Reindarstellung der Oxalsäure wird das Natronsalz durch Bleiacetat zersetzt, der entstehende Niederschlag gewaschen, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt und in der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit die Oxalsäurekrystalle durch vorsichtiges Eindampfen gewonnen.

Das oxalsure Kali wird genau wie die Oxalsäure nachgewiesen; Sectionsbefund ist derselbe.

II. Alkalien (kaustische).

Die Alkalien (kaustische) rufen auf den damit in Berührung kommenden Körpertheilen Aetzungen, ähnlich wie die Säuren hervor.

Im Allgemeinen weist man Aetzalkalien durch Prüfung des Alkohol- auszuges mit Quecksilberchlorür nach. — Vitali extrahirt, um alle Alkalien zu gewinnen, nach dem Alkohol mit Wasser in Siedehitze, extrahirt den beim Verdampfen dieser Lösung gewonnenen Rückstand mit Alkohol und fällt mit Alkohol aus. Dann ev. noch vorhandene unlösliche Verbindungen mit Eiweissstoffen extrahirt er mit Salzsäure²⁾.

In analoger Weise wie die kaustischen Alkalien, nur schwächer, wirken die kohlenure Alkalien.

¹⁾ Z. anal. Ch. 1889, 760.

²⁾ Chem. Centralbl. 88, 503.

1. Kali.

Die Vergiftungen, welche mit kaustischem Kali vorkommen, sind meistens solche mit Kalilauge, da solche im Handel gebräuchlich ist.

Sectionsbefund: Bei solchen Vergiftungen ist stets eine stark alkalische Reaction der verletzten Theile und deutliche Anätzung, ähnlich wie bei Säuren, wahrzunehmen. Die geätzten Stellen sind glatt und schlüpfzig.

Nachweis: Zum Nachweis wird die stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, die durch Extraction mit Wasser gewonnen ist, in einem Kolben auf ca. $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ ihres ursprünglichen Volumens abdestillirt: ist die alkalische Reaction nicht verschwunden, so kann sie nicht von bei etwa eingetretener Verwesung gebildetem Ammoniak herrühren.

Zum Nachweis des Kalis selbst zerstört man einen Theil der Massen in der oben angegebenen Weise (S. 729) mit Chlorsäure und Salzsäure, dampft ein, glüht und extrahirt die Asche mit Wasser; in demselben löst sich das Kali und wird nun mit Platinchlorid in salzsaurer Lösung nachgewiesen: ein gelber, krystallinischer, in Alkohol unlöslicher Niederschlag, der ev. zur quantitativen Bestimmung durch Wägen auf einem bei 110° getrockneten Filter dienen kann.

Als qualitativer Nachweis dient noch:

Die Fällung eines schweren Niederschlages durch Weinsteinssäure (doch darf die Lösung nicht zu verdünnt sein); man thut gut, die kalihaltige Lösung zur Weinsteinssäurelösung tropfenweise zuzufügen.

Die Fällung eines gallertartigen Niederschlages durch Kieselfluorwasserstoffsäure.

Die charakteristische Blauviolettfröbung der Flamme und das Auftreten der für Kali bezeichnenden Spectralbänder bei Beobachtung im Spectralapparate.

Der Nachweis von kohlensaurem Kali erfolgt in derselben Weise wie bei Aetzkali.

Auf dem Objectträger unter Zusatz von Salpetersäure krystallisirt, zeigt Kali gestreifte dünne Prismen.

2. Natron.

Analog, doch minder heftig wie die Wirkung des Kalis, ist die des Natrons.

Der Sectionsbefund ist derselbe.

Der Nachweis wird in derselben Weise wie beim Kali geführt. Die Natronsalze geben mit antimonsaurem Kali in neutraler wässeriger Lösung einen krystallinischen Niederschlag, sie werden ausserdem durch die charakteristische Gelbföbung der Flamme, sowie die betreffenden Spectrallinien im Spectrum erkannt.

Lässt man Natron auf einem Objectträger unter Zusatz von Salpetersäure krystallisiren, so zeigt es rhombische Platten.

Kohlensaures Natron wird wie Aetznatron nachgewiesen.

3. Ammoniak.

Auch Vergiftungen mit Ammoniak kommen recht häufig vor.

Sectionsbefund: Der Befund bei diesen Vergiftungen ist ähnlich dem bei Kali und Natron, die Aetzungen sind scharf und deutlich, das Blut dünnflüssig.

Nachweis: In vielen Fällen wird Ammoniak schon an dem charakteristischen Geruch und dem Entweichen der alkalisch reagirenden Gase erkannt.

Man destillirt das wässerige Extract des Untersuchungsobjectes in eine gut gekühlte Vorlage über, bis der Rückstand neutral oder schwach sauer reagirt ($\frac{2}{3}$ der ganzen Menge überzudestilliren genügt meistens). — Dass bei Theilen, welche schon stark verwest sind und selbst Ammoniak entwickelt haben, der Nachweis schwer oder gar nicht zu führen ist, leuchtet ein.

Im Destillat wird Ammoniak nachgewiesen:

Durch Phosphormolybdänsäure; der gelbe Niederschlag ist in Säure unlöslich, dagegen löslich in Alkalien.

Durch Bildung einer Rothfärbung, beziehungsweise bei grösseren Mengen eines rothen Niederschlages, mit Nessler's Reagens. Durch Fällung der Lösungen vermittelt Platinchlorid: Bildung eines gelben krystallinsichen Niederschlages, der beim Glühen nur metallisches Platin zurücklässt.

Durch Bildung weisser Nebel, wenn der Lösung ein in Salzsäure getauchter Rührstab genähert wird.

Kohlensaures Ammoniak wie Ammoniak.

III. Phosphor.

Vergiftungen mit Phosphor gehören nicht zu den Seltenheiten, wenn auch die Fälle, in welchen derselbe in verbrecherischer Absicht gegeben wurde, wenig häufig vorkommen, da ja schon das Leuchten der damit versetzten Speisen, der intensive Geruch und Geschmack vor dem Genusse warnen.

Sectionsbefund: Bei Phosphorvergiftungen wird fast immer Reizung und Entzündung im Magen wahrgenommen. Oft wird bei den Speiseresten, Eingeweidetheilen u. dergl. noch ein Aufsteigen von Dämpfen und starkes Leuchten, das besonders stark beim Umrühren der zu untersuchenden Theile auftritt, bemerkt. Fettleberbildung wird gleichfalls oft beobachtet.

Nachweis: Von den verschiedenen Methoden des Nachweises von Phosphor in Leichentheilen u. dergl. sollen hier als hauptsächliche Methoden nur das Lipowitz'sche, das verbesserte Sonnenschein-Mitscherlich'sche und das Destillationsverfahren mit Kalilauge eingehender besprochen werden. Die übrigen Nachweisungsmethoden liefern, da sie durch verschiedene Nebenumstände erschwert oder verhindert werden, kein stets sicheres Resultat.

Zum vorläufigen Nachweis von Phosphor kann die Schwärzung eines mit Silbernitratlösung getränkten Papierstreifens durch die entweichenden Dämpfe dienen; man hängt einen solchen Streifen in das die Objecte enthaltende Gefäss und schliesst dasselbe. — Dass ein Leuchten auf Anwesenheit von Phosphor deutet, ist bereits erwähnt.

1. Erhitzt man die zu untersuchenden Massen mit Kali in einem Kolben und leitet die sich entwickelnden Gase in eine Lösung von Silbernitrat, so wird bei Anwesenheit von Phosphor die Lösung bald durch Reduction zu metallischem Silber geschwärzt; nach dem Abfiltriren des schwarzen Niederschlages kann man, nachdem man das überschüssige Silber durch Salzsäure abgeschieden, den Phosphor durch Eindampfen und Fällen mit Ammoniummolybdat nachweisen, es ist jedoch zu bemerken, dass diese Prüfungsmethode dann erfolglos ist, wenn sich im Untersuchungsobject Schwefel befindet.

2. Nach Lipowitz weist man Phosphor dadurch nach, dass man das zu prüfende Object mit Schwefelsäure schwach ansäuert und nach Zusatz einiger Stückchen Schwefel destillirt. Das Destillat ist auf Phosphor zu prüfen. Die auf dem Rückstand sich ausscheidenden Schwefelkugeln werden bei Anwesenheit von Phosphor beim Erwärmen leuchten und rauchen, und, wenn sie durch rauchende Salpetersäure oxydirt werden, den Nachweis von Phosphorsäure liefern. — Nur bei Anwesenheit von Oelen liefert diese Methode keine sicheren Resultate.

3. Nach dem von Sonnenschein verbesserten Mitscherlich'schen Verfahren wird Phosphor folgendermaassen nachgewiesen:

Die zu untersuchenden, gut zerkleinerten Objecte werden, mit Schwefelsäure stark angesäuert, in einen langhalsigen Kolben gebracht. Der Kolben ist durch einen durchbohrten Stopfen verschlossen; durch die Durchbohrung geht ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr, das an dem im Kolben befindlichen Ende kurz U-förmig umgebogen ist, so dass sich die Oeffnung dicht unter dem Stopfen befindet, während der zweite verticale Schenkel durch ein mit kaltem Wasser gefülltes Kühlgefäss geht und in ein kleines, Silbernitratlösung haltendes Gefäss taucht.

Wird nun der Kolbeninhalt bis zum Sieden langsam erhitzt, so bemerkt man bei Anwesenheit von Phosphor, oft im Halse, stets aber im Glasrohr ein blitzartiges Leuchten, das sich schliesslich constant an der in das Kühlwasser tauchenden Stelle des Rohres hält.

War Phosphor zugegen, so wird sich das Silber in der untergestellten Absorptionsflüssigkeit geschwärzt haben und Phosphorsäure gebildet sein, welche, nach Abscheidung des überschüssigen Silbers durch Salzsäure, mit Ammoniummolybdat nachzuweisen ist.

Aber selbst wenn der Phosphor durch theilweise Oxydation in phosphorige Säure übergeführt ist, wird stets in der Vorlage Phosphorsäure, durch den beim Erhitzen übergegangenen Phosphorwasserstoff entstanden, nachzuweisen sein und als Beweis dafür dienen, dass Phosphor oder eine niedere Oxydationsstufe desselben in den Objecten vorhanden gewesen sei. In solchem Falle ist übrigens ein Destilliren mit metallischem Zink und Schwefelsäure sehr zu empfehlen. — Ein Ueberspritzen etwa vorhandener phosphorsäurehaltiger Körper ist durch die getroffenen Vorrichtungen unmöglich.

Man thut gut, da die Contenta oft bei längerem Kochen an den Wänden des Kolbens anhaften und dann leicht ein Zerspringen desselben veranlassen, die Destillation aus dem Paraffinbade vorzunehmen. Man kann alsdann fast bis zur Trockniss destilliren, das Kochen bleibt stets ruhig und verläuft ohne das sonst häufig und stark auftretende Stossen vollständig gefahrlos.

Die quantitative Bestimmung des Phosphors ist in phosphorsäurefreien Körpern leicht durch Oxydation und Fällung mit molybänsaurem Ammoniak, Lösen des Niederschlages in Ammoniak und Fällen dieser Lösung mit Magnesiamixtur auszuführen.

Eine sehr genaue Bestimmungsmethode ist auch folgende: Man fällt das gehörig concentrirte salpetersaure Destillat mit der Ammoniummolybdatlösung aus, lässt mehrere Stunden bei ca. 40° stehen, absetzen, filtrirt durch ein getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit 2procentiger Salpetersäure und trocknet 50 Minuten bei 100° C. und wägt.

Der Niederschlag enthält: 1,62 Proc. Phosphor; er ist genügend getrocknet, wenn er an den das Filtrirpapier berührenden Theilen sich bläut.

Sind die Untersuchungsobjecte (Leichentheile und dergl.) phosphorsäurehaltig, so muss man ein genaues Gemisch herstellen, davon in einem Theile nach dem Filtriren die Phosphorsäure fällen und im anderen Theile nach der Oxydation mit Chlorsäure dieselbe Bestimmung ausführen; aus der Differenz beider Bestimmungen erhält man annäherungsweise den Gehalt an freiem Phosphor durch Berechnung.

Zum Schlusse möchte ich noch darauf hinweisen, dass bei Phosphorvergiftungen vielfach, da besonders häufig Phosphorzündhölzchen in Anwendung kommen, neben dem Phosphor sich Blei, von der in den Zündhölzern enthaltenen Mennige herrührend, auffinden lassen und so auch als Beweisthatsache für das Vorhandensein einer Phosphorvergiftung dienen können.

Auch Mangan tritt wiederholt neben Phosphor in auffälliger Menge auf, und rührt von dem ebenfalls oft in Streichhölzern vorkommenden Mangansuperoxyd her. — Auch Arsen und Antimon finden sich oft im Phosphor der Mäusepillen.

Analog wie bei dem Phosphor ist der Nachweis der Vergiftung bei der phosphorigen Säure, wie dies bereits bei dem Sonnenschein-Mitscherlich'schen Apparate erwähnt ist.

Die tödtliche Dose ist bei Phosphor sehr verschieden, je nach der Art und Weise, in der er zur Wirkung kommt: in gelöster Form, in Oel und dergl.; in fein zertheiltem Zustande wirkt er viel energischer als in grossen compacten Massen; die Dosis toxica wird gewöhnlich von 2—6 Centigramm angenommen. Phosphor hält sich in Leichen oft monatelang, besonders wenn die Theile feucht bleiben.

IV. Blausäure und Cyankalium.

I. Blausäure.

Die Blausäure ist wegen ihrer ausserordentlich schnellen und energischen Wirkung ein vielfach bei Selbstmorden angewandtes Mittel, es fehlen jedoch auch nicht die Fälle, wo dieselbe zur Ausführung von Verbrechen gedient hat.

Sectionsbefund: Bei der Blausäurevergiftung finden sich auffällige äussere Erscheinungen, mit Ausnahme des in den Leichentheilen scharf auftretenden Blausäuregeruches, nicht.

Nachweis: So leicht Blausäure zersetzbar ist, so sind doch Fälle beobachtet, in denen noch nach dem Liegen der Leiche während 10 Tage Blausäure absolut sicher nachgewiesen werden konnte.

Obwohl in den meisten Fällen ein auffälliger Geruch wahrzunehmen ist, so darf doch umgekehrt das Fehlen desselben nicht als Beweis für das Nichtvorhandensein einer Blausäurevergiftung angesehen werden.

Zum Nachweis destillirt man die zerkleinerten Theile nach Zusatz von Alkohol, wenn ein solcher nicht, was allerdings sehr zu empfehlen ist, schon vorher zur Conservirung erfolgt ist, aus einem langhalsigen Kolben in eine Lösung von Silbernitrat über (in letztere muss das Entwicklungrohr des Kolbens tauchen).

Man kann auch mit Vortheil die Prüfung auf Cyan mit derjenigen auf Phosphor vereinigen unter Anwendung des Mitscherlich-Sonnenschein'schen Apparates.

Bei Anwesenheit von Blausäure entsteht im Destillat ein weisser Niederschlag; erfolgt bei länger fortgesetzter Destillation die Bildung neuer Mengen des Niederschlages nicht mehr, so wechselt man die Vorlage und fügt in

das Destillationsgefäß, das mit einem bis zum Boden gehenden Trichterrohr versehen ist, eine Lösung von Weinsäure. Der zuerst in der Silberlösung erzeugte Niederschlag wird auf einem bei 110° getrockneten Filter gesammelt, gewogen und dann zum weiteren Nachweis der Blausäure benutzt.

Zu dem Behufe wird der Niederschlag mit Wasser und Salzsäure in einem wohlverschlossenen Kölbchen geschüttelt, schnell filtrirt, gewaschen und das Filtrat zu folgenden Versuchen verwandt.

Ein Theil wird mit Kalilauge, einem Eisenoxydulsalz (Vitriol), einem Eisenoxydsalz (Chlorid) versetzt und dann mit Salzsäure übersättigt:

Bei Gegenwart von Blausäure tritt die Bildung eines blauen Niederschlages (Berliner Blau) ein, der besonders gut bei geringeren Mengen nach dem Absetzenlassen und Filtriren wahrzunehmen ist.

Ein zweiter Theil des Filtrates wird mit Ammoniak und gelbem Schwefelammonium versetzt, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommene Rückstand mit Eisenchlorid versetzt:

Die Entstehung einer blutrothen Färbung beweist die Gegenwart von Blausäure.

Ist im Destillat neben dem Cyansilber auch Chlorsilber ausgeschieden, ein Fall, der öfters eintreten kann, so muss das Chlor durch Schmelzen mit kohlsaurem Natron und Fällen aus salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat in einem besonders gewogenen Theile des Silberniederschlags bestimmt und bei der quantitativen Bestimmung in Abrechnung gebracht werden.

2. Cyankalium.

Vergiftungen mit Cyankalium sind häufiger als Blausäurevergiftungen, weil Cyankalium durch seine Verwendung in der Industrie leichter zu erhalten ist.

Die Wirkung der Sectionsbefund und der Nachweis sind analog wie bei Blausäure (unter Zusatz von Weinsäure), doch muss man sich hier, wie bei dem Nachweis der Blausäure, vorher auf's Genauste von der Abwesenheit von Blutlaugensalz, das, obwohl es ungiftig ist, doch mit Weinsäure Blausäure entwickeln kann, überzeugt haben.

Will man neben Blausäure noch Kali nachweisen, so geschieht dies in der bei Kali angegebenen Weise.

V. Mineralische Gifte.

1. Quecksilber.

Von den verschiedenen Salzen des Quecksilbers ist zweifelsohne das Sublimat (Quecksilberchlorid) als das wichtigste zu bezeichnen.

Sectionsbefund: Bei einer Sublimatvergiftung finden wir die Schleim

häute des Magens und der Därme aufgeweicht, entzündet, zum Theil weiss bis grau gefärbt. Die Theile, welche das Gift passirt hat, sind sämmtlich angeätzt.

Nachweis. Für den Nachweis von Sublimat hat man zunächst das betreffende Untersuchungsobject mit Aether zu extrahiren und das Extract zu verdunsten; der mit Wasser aufgenommene Verdunstungsrückstand dient dann zur Anstellung der verschiedenen Reactionen. Diese Behandlung mit Aether scheint aus dem Grunde stets als zuerst ausführbar angezeigt, weil sich gerade Sublimat durch seine Löslichkeit in Aether von fast allen Quecksilbersalzen unterscheidet. Quecksilberbijodid und ölsaures Quecksilberoxyd verhalten sich analog.

Legt man in eine schwach angesäuerte Quecksilberlösung einen Streifen Kupferblech oder besser Goldblech, so schlägt sich auf demselben das Quecksilber in Gestalt eines dünnen Ueberzuges vollständig nieder; besser noch ist es, zwei Goldblechstreifen, die mit den Polen einer schwachen galvanischen Batterie verbunden sind, in die Flüssigkeit zu bringen.

Durch Zusammenrollen des vorher mit Aether, Alkohol und Wasser abgewaschenen Blechstreifens und Einbringen in ein Glasröhrchen, in welchem man es erhitzt, erhält man dann im kälteren Theile des Rohres ein Sublimat von metallischen Quecksilberkügelchen, die man lösen und zu weiteren Reactionen verwenden kann.

Man kann auch den Goldstreifen in Salpetersäure tauchen und die so erhaltene salpetersaure Quecksilberlösung zur weiteren Prüfung benutzen.

Ausser den angeführten Proben zeichnen sich Quecksilbersalze noch dadurch aus, dass sie:

Mit Jodkalium einen rothen, in Quecksilberchlorid und Jodkalium löslichen Niederschlag geben.

Mit Kali geben die Oxydsalze einen braunen (Quecksilberoxychlorid), bei grösseren Mengen Kalis einen gelbrothen Niederschlag (Quecksilberoxyd).

Mit kohlsaurem Natron oder Aetzkalk im Glasrohr erhitzt, geben die Quecksilberverbindungen einen Anflug von metallischen Quecksilberkügelchen.

Mit chromsaurem Kali geben sie in nicht zu verdünnten Lösungen einen rothgelben Niederschlag.

Schwefelwasserstoff erzeugt in Quecksilberlösungen zuerst einen weissen Niederschlag, dann wird derselbe durch gelbroth, roth, rothbraun immer dunkler bis schliesslich schwarz. Es bilden sich nach einander Doppelsalze von unzersetztem Salz und immer mehr Schwefelquecksilber, bis der zuletzt resultirende Niederschlag reines Schwefelquecksilber ist; dasselbe ist in Schwefelammonium unlöslich, löslich in Schwefelkalium, fast unlöslich in Salpetersäure; unter Luftabschluss erhitzt, sublimirt es als rothes Schwefelquecksilber.

Quecksilberamidochlorid, Quecksilberoxyd, salpetersaures Quecksilberoxyd, schwefelsaures Quecksilberoxyd erzeugen dieselben Leichenerscheinungen wie Sublimat.

Der Nachweis geschieht, nachdem man sich vorher durch Aetherextraction von der Abwesenheit von Sublimat überzeugt hat, durch Behandeln der Objecte mit Salzsäure beziehentlich mit Salpetersäure und Prüfung in der angegebenen Weise.

Die Quecksilberoxydulsalze, Calomel, salpetersaures Quecksilberoxydul werden durch Salpetersäure oxydirt und wie Oxydsalze nachgewiesen, stets aber muss die erwähnte Aetherextraction vorausgehen.

Um Calomel von Sublimat zu unterscheiden, erwärmt man das Object mit kohlensaurem Natron, prüft im Filtrat auf Chlor, im Rückstand durch Lösen in kalter Salpetersäure und Zusatz von Salzsäure auf Quecksilberoxydul.

Die Oxydulsalze unterscheiden sich, wie oben erwähnt, dadurch von den Oxydsalzen, dass sie einen schwarzen Niederschlag mit Kalilauge geben und aus ihren Lösungen durch Salzsäure als Calomel gefällt werden.

Hingegen werden sie nicht von kohlensaurem Baryt, Kaliumbichromat, Oxalsäure, Natriumphosphat gefällt, wie es bei den Oxydsalzen der Fall ist.

Beim Nachweis des Calomel ist auf die leichte Ueberführung desselben in Sublimat zu achten.

Zinnober wird durch Chlorsäure und Salzsäure in Lösung gebracht und dann wie angegeben nachgewiesen.

2. Blei.

Vergiftungen mit Blei sind fast nur bei den löslichen Bleisalzen beobachtet worden.

Sectionsbefund: In den Schleimhäuten finden sich häufig weisse Flecken, Punkte, die jedoch sehr bald verschwinden; Darm und Magenschleimhaut sind bei chronischen Vergiftungen erweicht und gelb bis braun gefärbt.

Nachweis: Behandlung des Objectes mit starker Salpetersäure oder Salpetersäure und Chlorsäure. Das Filtrat wird nach Verjagung der überschüssigen Säure mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der entstandene Niederschlag wird auf ein Filter gesammelt, getrocknet und in einem Tiegel mit Cyankalium geschmolzen. Nach längerem Schmelzen wird die Masse mit Wasser ausgezogen, durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt und mit Wasser und zuletzt mit Alkohol gewaschen, getrocknet (bei 115°) und gewogen.

Das so gewonnene metallische Blei kann dann in Salpetersäure gelöst und zu weiteren Prüfungen verwandt werden.

Der bei vorstehender Behandlung mit Salpetersäure (resp. gleichzeitig mit Chlorsäure) ungelöst bleibende Rückstand wird stets zur weiteren Prüfung getrocknet, eingeäschert und mit Salpeter verpufft. Der hierbei resultirende Rückstand wird mit Natriumcarbonat zum Schmelzen erhitzt, die erkaltete Schmelze mit Wasser ausgelaugt, das ungelöst Gebliebene gewaschen, in Salpetersäure gelöst und dann auf Blei geprüft.

Es sei bemerkt, dass Blei sich in Spuren vielfach in nicht vergifteten Leichen findet (durch Genuss in bleiernem Gefässen bereiteter Speisen).

Schwefelwasserstoff giebt mit Bleilösungen einen anfangs hellen, dann dunkelbraun bis schwarz werdenden Niederschlag, der in Schwefelammonium unlöslich ist.

Mit Cyankalium geschmolzen geben, wie erwähnt, Bleisalze Abscheidung metallischen Bleies.

Ammoniak fällt einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag.

Chromsaures Kali giebt einen gelben, in verdünnter Salpetersäure unlöslichen, durch Ammoniak roth werdenden Niederschlag, besonders beim Ueberschichten mit Ammoniak sichtbar.

Schwefelsäure und Sulfate bewirken einen schweren weissen, in Wasser schwerlöslichen Niederschlag, löslich in kaustischem Kali, Ammoniumtartrat und Natriumhyposulfit.

Salzsäure: einen in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslichen, schön krystallinischen Niederschlag.

Vor dem Löthrohr geben Bleiverbindungen neben dem Korn von metallischem Blei einen gelblichen Beschlag, der mit Hinterlassung eines bläulichen Scheines flüchtig ist.

Die übrigen Bleisalze werden nach Lösung genau wie vorher angegeben nachgewiesen.

3. Kupfer.

Kupfervergiftungen sind häufig, tödtlicher Ausgang verhältnissmässig selten, da Kupfersalze als Vomitiva wirken.

Sectionsbefund: Magenschleimhäute entzündet und angeätzt, öfter grün gefärbt. Erbrechen, Kolik, Durchfall.

Nachweis: Zum Nachweis wird die Lösung der zerstörten Leichentheile durch Abdampfen von überschüssiger Säure befreit, mit Wasser verdünnt, einer längeren Behandlung mit Schwefelwasserstoff unterzogen, das ausgefällte braune Schwefelkupfer auf einem Filter gesammelt, geglüht und unter Zusatz von Schwefelblumen im Wasserstoffströme als Halbschwefelkupfer quantitativ bestimmt. (Spuren Kupfer in fast allen Leichen älterer Personen durch Genuss kupferhaltiger Speisen, z. B. Gurken etc. vorhanden!)

Es sei hier darauf ausdrücklich hingewiesen, dass ein Gehalt an Kupfer, wie er sich z. B. in Pfeffergurken findet, nach neuerdings angestellten Untersuchungen in keiner Weise als schädlich zu bezeichnen ist, da er selbst kleinen Kindern erwiesenermaassen nicht nachtheilig war.

Zur weiteren Feststellung kann man das Kupfer in Salpetersäure lösen und damit die einzelnen Proben anstellen.

Mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt intensiv blaue Färbung.

Ferrocyankalium brauner, in Salzsäure unlöslicher Niederschlag.

Kali bei geringer Menge grünlicher, bei grösserem Ueberschuss blauweisser Niederschlag, der durch Kochen schwarz wird. Die Fällung wird verhindert bei Anwesenheit von Weinsäure, Citronensäure und ihren Salzen.

Eisen (metallisch) überzieht sich mit metallischem Kupfer.

Die Flamme wird durch Kupfer grün gefärbt. Die Boraxperle wird in der äusseren Flamme grün, in der inneren Flamme braunroth gefärbt.

4. Silber.

Vergiftungen mit salpetersaurem Silberoxyd, denn nur dieses ist in Betracht zu ziehen, gehören zu den Seltenheiten.

Sectionsbefund: Die berührten Theile sind stets angeätzt, theils weisslich, theils schwarz gefärbt.

Nachweis: Der Nachweis geschieht am besten durch Schmelzen mit Salpeter und kohlensaurem Natron, Auslaugen und Waschen des Unlöslichen mit Wasser, Lösen in Salpetersäure und Prüfung dieser Lösung.

Durch Salzsäure: Chlorsilber (löslich in Ammoniak).

Schwefelwasserstoff: Schwefeläther.

Zink: metallisches Silber.

Chromsaures Kali braunrother, in Ammoniak und Säuren löslicher Niederschlag.

Jodkalium in Salpetersäure und Ammoniak unlöslicher gelber Niederschlag, der durch letzteres weiss gefärbt wird.

5. Wismuth.

Die Giftigkeit dieses Metalls wird von den Einen behauptet, von Anderen bestritten; es ist ein häufig bei Magenleiden angewendetes Mittel.

Nachweis: Das Vorhandensein wird nach Zerstörung der organischen Massen durch Chlorsäure etc. durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und hierdurch bedingte Fällung als Schwefelwismuth erwiesen. Das in möglichst wenig Salpetersäure gelöste Schwefelmetall giebt, in viel Wasser gegossen, eine milchige Trübung von Wismuthoxychlorid.

Beim Schmelzen mit Cyankalium und kohlensaurem Natron wird

metallisches Wismuth gebildet. Vor dem Löthrohr giebt es auf der Kohle einen gelbrothen, in der Reductionsflamme verschwindenden Beschlag.

Kali und Ammoniak fällen einen im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag von Wismuthoxydhydrat.

6. Arsen.

Dieses Gift kann als das zu verbrecherischen Zwecken am häufigsten verwandte bezeichnet werden. Schon aus den ältesten Zeiten sind Vergiftungen mit Arsen bekannt.

Es ist demnach auch nicht zu verwundern, dass der Nachweis dieses Giftes besonders genau und bis in die kleinsten Details durchgeführt worden ist und wir jetzt im Besitze von Methoden sind, mit denen wir noch Hundertstel Milligramme mit absoluter Sicherheit und Schärfe in Leichentheilen und dergl. nachzuweisen im Stande sind.

Von den Arsenikpräparaten ist es vorwiegend wieder die arsenige Säure (Arsenik), welche vielfach bei Vergiftung angewandt wird.

Sectionsbefund: Meist sind die Schleimhäute stark entzündet, an einzelnen Stellen finden sich, in das Gewebe eingebettet, kleine Körnchen von Arsenik, die bei der stets vorzunehmenden genauen Durchmusterung der Untersuchungsobjecte mit der Lupe gefunden werden und dann für sich zu untersuchen sind.

Nach Binz und Schulz wird durch frisches Protoplasma sowie durch den lebenden Organismus Arsensäure zu arseniger Säure reducirt und umgekehrt arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt; durch diese dauernden Reductions- resp. Oxydationsprocesse erklärt sich die ätzende und die Gewebe zerstörende Wirkung des Arsens. — (Binz, Arzneimittellehre S. 158.)

Durch Arsenik wird meistens der Eintritt der Verwesung gehemmt und die Leichentheile werden mumificirt. Es darf jedoch, da Fälle, wo diese Erscheinungen nicht eintreten, auch vorkommen, durch die Abwesenheit dieser Merkmale nicht auf das Nichtvorhandensein einer Arsenikvergiftung geschlossen werden.

Neuere Zusammenstellungen von Mumificationen und Arsenvergiftungen von Prof. Zaaijer (Vierteljahrsschrift f. gerichtl. Medicin 44, 249) haben erwiesen, dass Arsenvergiftung, wie gesagt, nicht immer Mumification zur Folge haben muss, dass aber auch umgekehrt Mumification einer Leiche an und für sich durchaus kein Beweis für Arsenvergiftung ist, vielmehr sehr wohl eintreten kann ohne Arsenvergiftung.

Nachweis: Eine eingehende Beschreibung aller der Methoden zu geben, welche bislang zum Nachweis von Arsenik empfohlen sind, würde für den Umfang vorliegenden Werkes zu weit führen, und wir begnügen uns deshalb, die in der Praxis sich als besten erwiesen habenden Methoden zunächst zu beschreiben.

a) Die wohl zerkleinerte, mit Wasser angerührte Masse wird mit Chlorgas, bis die organischen Massen käsig geworden, behandelt, nach 24stündigem bedeckten Stehen in einer mit gekühlter Vorlage versehenen Retorte destillirt bis zum Verjagen des Chlors, und dann sowohl das Destillat wie der Rückstand genauer geprüft.

Eine kleine Abänderung besteht in der Aufnahme des mit Chlor behandelten Rückstandes mit die Arsensäure lösendem Alkohol. Die so erhaltene, mit Salzsäure versetzte Lösung dient dann zur weiteren Prüfung.

b) Von der wissenschaftlichen Deputation wurde eine Commission gewählt, die folgendes Verfahren vorschlug, das jedoch, obwohl sehr scharf, dadurch unpraktisch erscheint, dass die dickflüssige, an den Wänden des Glasgefäßes sich fest ansetzende Substanz leicht Zerspringen des Gefäßes beim Erwärmen zur Folge haben kann und ausserdem geringe Mengen Arsen als Chlorür bei Gegenwart von Chloriden sich verflüchtigen könnten.

Die Methode besteht im Erhitzen der zerkleinerten Massen mit ca. $\frac{1}{6}$ (bei sehr dünnflüssigen Massen ca. $\frac{1}{12}$) ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte bis zur Verkohlung und Behandlung mit einem gleichen Quantum Salpetersäure (von 1,2 spec. Gew.) in derselben Weise. Nach Verjagung der Salpetersäure wird mit Wasser ausgelaugt und die wässrige Lösung zur Untersuchung benutzt.

c) Eine an Methode a sich anschliessende Methode besteht in der Behandlung der mit Wasser oder Kali aufgeweichten Theile mit Chlorgas, Verjagung des überschüssigen Chlors, Behandeln des Filtrates mit Schwefelwasserstoff bei 70° längere Zeit (über 12 Stunden), Filtriren des entstandenen Niederschlages nach Verjagung überschüssigen Schwefelwasserstoffes, Trocknen und Erwärmen des getrockneten Niederschlages mit rauchender Salpetersäure. — Nach der hierdurch bewirkten Zerstörung bez. Lösung folgt eine Uebersättigung mit kohlen-saurem Natron, ein Eindampfen der Lösung zur Trockne, Glühen der Masse, Auslaugen der erkalteten Masse mit Wasser und genauere Prüfung der vom Unlöslichen abfiltrirten, mit Schwefelsäure übersättigten Lösung.

Nach den Versuchen von Sonnenschein ist diese sehr gute Methode nur dann nicht ausreichend, wenn es sich um Nachweis ausserordentlich geringer Mengen Arsenik handelt.

Dass übrigens das erwähnte Verfahren durch Behandlung des Schwefelwasserstoffniederschlags mit rauchender Salpetersäure etc. bei allen auch nach anderen Methoden erhaltenen, auf Arsen zu prüfenden Schwefelwasserstoffniederschlägen anzuwenden ist, ist klar.

d) Eine weitere Methode besteht in der Verflüchtigung des Arsens als Arsenchlorür durch Einwirkung von Salzsäure.

Die mit Kochsalz im Ueberschuss vermischten Untersuchungsobjecte werden in einer geräumigen tubulirten, mit einem Trichterrohr versehenen

Retorte, die mit einer gut gekühlten Vorlage (oder auch einem Kühler) verbunden ist, mit Schwefelsäure vorsichtig bis zur Entwicklung aller im Chlornatrium zur Verfügung stehenden Salzsäure behandelt. Die Temperatur wird bei dieser Behandlung vorsichtig und langsam immer mehr bis schliesslich zum Kochen gesteigert.

Zur vollständigen Auffangung etwa nicht vollständig condensirten Arsenchlorürs dient ein an der Vorlage angebrachtes, in destillirtes Wasser tauchendes Absorptionsrohr. Die überdestillirte Arsenverbindung dient zum weiteren Nachweis. — Besonders wichtig bei diesem Verfahren ist, dass stets das Kochsalz vorwalte, damit keine Reduction durch möglicherweise gebildete schweflige Säure eintrete. Es wird deshalb auch Behandlung mit der ca. 4—6 fachen Menge Salzsäure angewandt, jedoch kann der Fall eintreten, dass Spuren Arsenik nicht übergehen und im Destillat deshalb nicht gefunden werden.

Wegen dieser Umstände hat Sonnenschein das Verfahren in folgender Weise verändert und sehr gut erprobt gefunden:

e) Es wird in einem auf dem Chlorzinkbade befindlichen Kolben aus Schwefelsäure und Kochsalz Salzsäure entwickelt und in die in einer tubulirten, mit gut gekühlter Vorlage (und mit dem sub d) beschriebenen, in Wasser tauchenden Absorptionsrohr) versehenen Retorte befindlichen Leichentheile, welche mit Wasser angerührt sind, geleitet, und zwar durch ein in die das Untersuchungsobject umgebende Flüssigkeit kaum eintauchendes, zwischen Retorte und Entwicklungsgefäss durch Quetschhahn abzuschliessendes Glasrohr. — Die Entwicklung des Salzsäuregases wird so lange fortgesetzt, bis die in der Retorte befindliche, sich bei der Absorption des Gases erwärmende Masse vollständig damit gesättigt ist. Nach Eintritt dieses Punktes wird unter stetiger Entwicklung von Salzsäuregas mit Erwärmen der zu diesem Behufe im Wasserbade stehenden Retorte begonnen und so lange mit der Gasentwicklung fortgefahren, als noch eine tropfbare Flüssigkeit überdestillirt; ist dies nicht mehr der Fall, so wird das Entwicklungsrohr durch den Quetschhahn geschlossen, das Entwicklungsgefäss entfernt und noch kurze Zeit die Retorte weiter erwärmt.

Nach dem Erkalten des Apparates werden die in der Vorlage und dem Absorptionsgefäss befindlichen Flüssigkeiten vereinigt und zur weiteren Untersuchung benutzt.

Der in der Retorte gebliebene Rückstand wird nun mit chlorsaurem Kali (und wenn nöthig mit neuen Mengen Salzsäure) oder mit Chlorsäure statt des chlorsauren Kalis versetzt, erhitzt und nach Zerstörung der organischen Massen (siehe Einleitung) und Verjagung des reinen Chlors mit Schwefelwasserstoff etc. behandelt (siehe c).

Der Niederschlag von Arsensulfür wird durch Chlorsäure und Salz-

säure oxydirt und nach Verjagung überschüssigen Chlors dem erwähnten Gemisch der Destillate zugesetzt.

Dieses Destillat wird, wenn eine quantitative Bestimmung erforderlich ist, durch Chlorsäure und Salzsäure oxydirt, mit Ammoniak übersättigt und dann durch Magnesialösung die Arsensäure als arsensaure Ammoniakmagnesia gefällt und in bekannter Weise bestimmt. — Zur qualitativen Bestätigung der Anwesenheit von Arsen wird der so gewogene Niederschlag (arsensaure Ammoniakmagnesia) dann weiter verwandt.

f) Eine verhältnissmässig kurze und sehr sichere Methode des Arseniknachweises ist endlich noch folgende¹⁾:

Die zerkleinerten Leichentheile werden nach der in der Einleitung beschriebenen Methode mit Chlorsäure (oder chlorsaurem Kali) und Salzsäure sorgfältig zerstört und das erhaltene Filtrat wird nach Verjagung des meisten überschüssigen Chlors mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Eine Verflüchtigung selbst ganz minimaler Spuren Arsens ist ausgeschlossen, da der Arsensäure keine flüchtige Chlorverbindung entspricht. Nachdem das Durchleiten des Schwefelwasserstoffes längere Zeit fortgesetzt wurde, bis kein merklicher Niederschlag mehr entsteht, wird es unterbrochen und die den Niederschlag enthaltende, stark nach Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit erwärmt, bis der Geruch verschwunden ist, und dann von Neuem durchgeleitet. Dieses abwechselnde Durchleiten und Erhitzen geschieht so lange, bis keine Veränderung mehr dadurch hervorgehoben wird, also alles Arsen reducirt und gefällt ist.

Der erhaltene Schwefelwasserstoffniederschlag wird nach dem Absetzen filtrirt, gewaschen, mit dem Filter in einer Lösung von Schwefelkalium (besser als Schwefelammonium, weil dieses Spuren Kupfer löst) digerirt, filtrirt, aus dem Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure im Ueberschuss das Arsen wieder als Schwefelarsen gefällt, auf einem Filter gesammelt und gewaschen.

Der gut getrocknete Niederschlag wird dann mit rauchender Salpetersäure erwärmt, die abgesetzte Lösung filtrirt, mit Weinsäure, Salmiak und Ammoniak (letzteres im Ueberschuss) versetzt, und nach dem Stehenlassen an einem warmen Ort (wenn nöthig nochmals erfolgter Filtration) mit Magnesiamixtur ausgefällt.

Die so abgeschiedene arsensaure Ammoniakmagnesia wird (nach circa 12 stündigem Stehen) auf einem bei 100^o getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und mit kaustischem Ammoniak gut gewaschen, bei 100^o getrocknet und gewogen. Der Niederschlag kann dann in Schwefelsäure gelöst und in den Wasserstoffentwickler zur weiteren Prüfung gebracht werden. —

¹⁾ Diese Methode ist als allgemein gebräuchliche und für alle Fälle passende besonders hervorzuheben.

Arsen und Antimon trennt man nach Zambelli und Luzatto leicht und sicher, indem man die noch feuchten, gut gewaschenen Sulfide beider Körper mit Wasserstoffsuperoxyd mehrere Stunden auf ca. 40° erwärmt, dann die Temperatur auf nahezu 100° steigert und filtrirt. Die Arsensäure geht in's Filtrat, das Antimon bleibt als Oxyd ungelöst. (Annali di Chim. et Farm. 86, 229.)

Zur Darstellung des Arsens in Gestalt eines metallischen Spiegels bedient man sich der Eigenschaft, dass der aus Zink und Schwefelsäure (oder Salzsäure) bei Gegenwart von Arsenverbindungen entwickelte Arsenwasserstoff durch Glühhitze in metallisches Arsen und in Wasserstoff zerlegt wird.

Hat man daher nach einer der erwähnten Methoden das Arsen abgeschieden und wieder in Lösung (nicht salpetersäurehaltig oder schweflige Säure haltig) gebracht, so giesst man dieselbe in den sogenannten Marsh'schen Apparat.

Derselbe besteht aus einem mit bis zum Boden reichendem Trichterrohr versehenen Wasserstoffentwicklungsgefäss, dessen Gas erst einen mit Stücken trocknen Chlorcalciums oder mit Schwefelsäure benetzten Bimbleinstücken gefüllten Cylinder und eine oder mehrere mit Aetzkali gefüllte U-Röhren passiren muss, ehe es in ein an mehreren Stellen eng ausgezogenes, aus schwer schmelzbarem Kaliglas bestehendes Glasrohr gelangt, um dann durch eine Lösung von Silbernitrat zu entweichen.

Sollte die im Entwickler befindliche Flüssigkeit stark schäumen und so ein Uebersteigen in die Trockenapparate zu befürchten sein, so verhindert man dies durch Zusatz von ein Paar Tropfen Amylalkohol. Um die öfters eintretende Verlangsamung in der Entwicklung zu heben, fügt man einige Tropfen salpetersäurefreien Platinchlorids zu. Die Entwicklung wird sofort heftiger durch Niederschlagen von metallischem Platin und dadurch erzeugter galvanischer Contactwirkung.

Dass bei Beschickung dieses Apparates sowohl, wie bei den vorausgehenden Operationen stets nur absolut reine und wiederholt auf Abwesenheit von Arsen geprüfte Reagentien in Anwendung kommen dürfen, sei nochmals ausdrücklich wiederholt. Man thut gut, den Schwefelwasserstoff aus Schwefelcalcium oder Schwefelbarium (dargestellt durch Glühen von Gyps mit Kohle und Mehl, das entstandene Schwefelbarium wird mit dem 4. Theil Gyps zu Würfeln geformt) zu entwickeln, da wie Otto nachgewiesen hat, mit dem aus Schwefeleisen entwickelten Schwefelwasserstoff häufig Spuren Arsen übergehen. Jacobsen reinigt Schwefelwasserstoff durch Ueberleiten über 2—3 g Jod in einem 5—6 cm langen Rohre¹⁾.

Da auch Salzsäure oft leicht zu übersehende Spuren Arsen enthält

¹⁾ Ber. Ges. 20, 1999.

so thut man gut, auch diese, wenn sie nicht concentrirt, vorher auf dem Wasserbade zu concentriren und erst dann zu prüfen.

Ist die Säure schon concentrirt, so destillirt man in eine gekühlte Vorlage ab. Da das Arsenbichlorid mit concentrirten Salzsäuredämpfen flüchtig ist, findet sich in diesem Falle das Arsen im Destillat. Nach Beckurts erhält man eine absolut arsenfreie Salzsäure, wenn man nach Zusatz von Eisenchlorür zur arsenhaltigen Säure fractionirt destillirt. Die in der destillirten Säure vorhandenen Spuren Eisen sind für gerichtlich-chemische Untersuchungen ohne Bedeutung. Aus der rohen Salzsäure stellt man absolut arsenfreie nach Otto dar, indem man dieselbe, nach ev. Verdünnung auf 1,12 spec. Gewicht, mit aus gewöhnlichen Materialien entwickeltem Schwefelwasserstoff so lange behandelt, bis sie darnach riecht, dann bei 30—40° in geschlossenem Gefässe 24 Stunden stehen lässt, um nochmals mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, bis sie dauernd nach Schwefelwasserstoff riecht. Nach Absetzenlassen und Filtriren destillirt man bis auf $\frac{1}{10}$ ab; Arsen fällt nämlich in Gegenwart anderer durch Schwefelwasserstoff fällbarer Körper, wie solche in roher Salzsäure sich stets finden, vollständig durch Schwefelwasserstoff aus.

Um alle Reagentien zusammen auf Reinheit von Arsen zu prüfen, zerstört man am besten nach dem angegebenen Gange ca. 500 g Fleisch, Kartoffeln oder dergl., behandelt die so gewonnene Lösung nach der vorgeschriebenen Weise¹⁾ und prüft schliesslich im Marsh'schen Apparat, den man ca. 8 Stunden, mit der Lösung beschickt, gehen lässt.

Tritt nach dieser Zeit kein Spiegel ein, so sind die Reagentien genügend rein.

In jedem Falle überzeuge man sich, bevor man die qu. Lösung in den Gasentwickler bringt, durch ca. einstündiges Gehenlassen des Apparates nochmals von der Reinheit der Reagentien. Ist, nachdem die Entwicklung längere Zeit gedauert und das schwer schmelzbare Glasrohr währenddessen vor einer ausgezogenen Stelle durch eine untergestellte Flamme im Glühen erhalten wurde, nicht die Spur eines metallischen Anfluges hinter der glühenden Stelle wahrzunehmen, so giesse man erst dann in den Entwickler die zu prüfende Lösung.

Entsteht jetzt ein Anflug von Arsen, und hat man die Lösung vorher in der sub f angegebenen Weise mit Ammoniak, Weinsäure und Magnesia-lösung behandelt, so ist bei Auftreten des Spiegels im Marsh'schen Apparat kein Zweifel, dass dasselbe von Arsen herrühre; es sollen aber dennoch hier ausdrücklich die Unterschiede zwischen einem durch Arsen und einem durch Antimon entstandenen Spiegel hervorgehoben werden.

Uebrigens sei hinzugefügt, dass das Arsen sich (wenn irgend erheb-

¹⁾ Unter Anwendung recht reichlicher Mengen der betreffenden Reagentien.

lich) gleich zu Anfang im Marsh'schen Apparat entwickelt und mit den ersten Theilen des Wasserstoffes übergeht.

Antimonspiegel:

Glänzend schwarz, schwerer flüchtig, sublimirt in Kugeln.

Mit Salpetersäure weisse Antimon-säure, mit Silbernitrat unverändert.

Die Lösung in Königswasser giebt mit Ammoniak und Schwefelammonium eine Flüssigkeit, die beim Verdunsten orangefarbiges Schwefelantimon hinterlässt. Schwefelantimon ist löslich in Salzsäure.

Schwer löslich in Chlor und unter-chlorigsaurem Natron.

Joddämpfe färben den Spiegel car-minroth; diese Jodverbindung ist nicht flüchtig, wird beim Erwärmen heller.

Jodhaltende Jodwasserstoffsäure bleibt anfangs ohne Wirkung und färbt später carminroth.

Arsenspiegel:

Schwarzbraun, leicht flüchtig, sublimirt in rhomboëdrischen Krystallen.

Mit Salpetersäure löslich, nach dem Verdunsten der Lösung erzeugt Silbernitrat einen braunrothen Nieder-schlag.

Die salpetersaure Lösung giebt mit Ammoniak und Schwefelammonium eine Flüssigkeit, die gelbes Schwefelarsen beim Verdunsten hinterlässt. Schwefelarsen ist unlöslich in Salzsäure.

Leicht löslich in Chlor und unter-chlorigsaurem Natron.

Joddämpfe färben den Spiegel gelb; diese Jodverbindung ist flüchtig.

Jodhaltige Jodwasserstoffsäure löst auf und hinterlässt einen gelben Rückstand nach dem Verdunsten.

Eine elektrolytische Entwicklung von Arsenwasserstoff, bei welcher der Arsenwasserstoff durch Wasserstoff verdünnt und je nach Belieben in Silber oder ein glühendes Glasrohr geleitet werden kann, giebt C. H. Wolff an¹⁾.

In neuerer Zeit hat Flückiger darauf hingewiesen²⁾, dass die Gutzeit'sche Reaction, nach welcher Arsenwasserstoff gegen mit Silbernitratlösung getränktes Papier (1 : 1) geleitet einen gelben Fleck ($\text{Ag}_3\text{AsAgNO}_3$) erzeugt, schärfer sei als die Marsh'sche Probe; der gelbe Fleck wird durch Einwirkung von Wasser schwarz (Ag), während ähnliche Flecke, durch Schwefelwasserstoff entstanden, zunächst unverändert bleiben. Nur Phosphorwasserstoff giebt ähnliche Flecke und es müssen deshalb vorher die Phosphorwasserstoff entwickelnden Verbindungen durch Chlor oder Brom zerstört werden.

Ist Arsenik nach diesen Methoden mit Sicherheit constatirt, so wird noch oft die Frage gestellt, ob das gefundene Arsen nicht von aussen her in die Leiche gedrungen sein kann. Ein Eindringen aus arsenhaltiger Erde ist nach den Angaben von Orfila und Sonnenschein nicht anzunehmen;

¹⁾ Z. anal. Chem. 27, 125.

²⁾ Z. anal. Chem. 30, 113.

dennoch ist es aber gut, Kirchhofserde, die Kleider, Schmuckgegenstände der Leiche (Kränze) zu prüfen, weil besonders letztere arsenhaltige Farben häufig haben, und andererseits, weil im Falle, dass in der Umgebung der Leiche kein Arsen gefunden, das Auffinden desselben in der Leiche desto gravirender ist.

Garnier und Schlagdenhauffen weisen nach, dass das natürliche arsen-saure Eisen der Erde unlöslich in kaltem Wasser sei, und dass lösliche Arsenverbindungen in die Erde gebracht bei Ueberschuss von Wasser in 7 Monaten völlig unlöslich wurden und dass die löslichen Arsenverbindungen sich bereits im Umkreis von 60 cm von der Einbringungsstelle in unlösliche Verbindungen verwandelt hatten. Eine Verschleppung durch Tageswasser ist also unmöglich¹⁾.

Die Lebensweise vor der Vergiftung und besonders, ob in der Zeit vor der Vergiftung arsenhaltige Medicamente genossen sind, ist ebenfalls genau zu erforschen.

Es ist anzunehmen, da sich Arsen spurenweise wiederholt in Leber, Milz etc. nicht mit Arsen vergifteter Personen findet, dass dasselbe, analog dem Kupfer und Strychnin (siehe diese) sich in den Resorptionsorganen ansammle bez. längere Zeit in diesen Organen verbleibe. — Neuere Versuche haben ergeben, dass sich in Leber, selbst bei acuter Vergiftung, stets nur Spuren von Arsen finden.

Der Befund und der Nachweis bei den anderen Arsenpräparaten ist derselbe wie bei arseniger Säure und wird nur durch die Auffindung eines ev. vorkommenden zweiten Körpers (Chlor, Kupfer oder Schwefel) erweitert.

Ueber Nachweis von Arsen und Zinn in Farben, Geweben, Gespinnsten nach der Verordnung vom 10. April 1887 siehe: Pharmaceut. Jahresberichte 23, 545.

7. Antimon.

Vergiftungen mit Antimon kommen hauptsächlich durch Brechweinstein vor.

Sectionsbefund: Die berührten Theile sind entzündet und angeätzt.

Nachweis: Die Körpertheile und dergl. werden durch Chlorsäure und Salzsäure bei niedriger Temperatur wie angegeben zerstört. Man thut gut, im mit einer Vorlage versehenen Kolben zu arbeiten, um etwa sich verflüchtigendes Antimonchlorür nicht zu verlieren.

Die Lösung wird, wie bei Arsen angegeben, mit Schwefelwasserstoff behandelt, der Niederschlag in Schwefelammonium gelöst (Unterschied von Wismuth, dessen Sulfid sich nicht in Schwefelammonium löst), mit Salzsäure aus dieser Lösung gefällt und in möglichst wenig Salzsäure

¹⁾ Pharmaceut. Jahresbericht. Beckurts, 22, 587.

gelöst. In dieser Lösung wird durch Zusatz von viel Wasser Antimon-oxychlorid gefällt (Algarothpulver).

Man kann auch die Antimonlösung in einen Wasserstoffapparat (siehe Arsen) bringen: es entsteht dann ein Spiegel von den bei Arsen beschriebenen Eigenschaften.

In Antimonlösungen, welche mit genügenden Mengen Weinsäure und Salmiak versetzt sind, bringt Magnesialösung nach Uebersättigen mit Ammoniak keinen Niederschlag hervor.

Die Antimonsalze (Chlorür, Sulfid, Oxyd) rufen dieselben Erscheinungen hervor und werden in derselben Weise nachgewiesen.

8. Zinn.

Vergiftungen mit Zinnsalzen sind äusserst selten.

Nachweis. Die Vergiftung mit Zinn wird nachgewiesen dadurch, dass man, wie angegeben wurde, mit Chlorsäure zerstört, mit Schwefelwasserstoff behandelt, den entstandenen Niederschlag in gelbem Schwefelammonium löst und mit Salzsäure aus dieser Lösung wieder ausfällt. Das so erhaltene Schwefelzinn wird gelöst und näher untersucht.

Quecksilberchlorid scheidet bei Gegenwart von Zinnoxidulsalzen, je nach der Menge der letzteren, weisses Chlorür oder metallisches Quecksilber beim Erwärmen aus.

Zinnverbindungen geben mit Cyankalium und Soda auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt ein Korn von metallischem Zinn.

Die durch Schmelzen mit Cyankalium reducirten, in Salzsäure gelösten Zinnverbindungen geben mit Goldchlorid einen purpurfarbenen Niederschlag, verdünnt eine Färbung. Zinn in Farben siehe: Pharmaceut. Jahresberichte 23, 545.

9. Zink.

Vergiftungen mit Zink sind selten.

Nachweis: Durch Chlorsäure und Salzsäure (S. 729) werden die betreffenden Objecte zerstört, mit Schwefelwasserstoff wie angegeben ausgefällt, und in der vom Schwefelwasserstoffniederschlag aus saurer Lösung abfiltrirten Flüssigkeit das Zink als Schwefelzink nach Uebersättigen mit Ammoniak durch Schwefelammonium gefällt, dieses in Säure gelöst und geprüft.

Zinkverbindungen geben, mit Soda auf der Kohle erhitzt, einen heiss gelben, kalt weissen Niederschlag, der mit Kobaltlösung befeuchtet sich beim Glühen grün färbt (Riemann'sches Grün).

Mit Kali werden Zinksalze weiss, gallertartig gefällt, der Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels in der Kälte und wird aus dieser Lösung nur durch anhaltendes Kochen, aber nicht durch Chlorammonium gefällt (Unterschied von Thonerde); erhitzt färbt sich der Niederschlag gelb, beim Erkalten wird er wieder weiss.

Schwefelwasserstoff giebt einen in stärkeren Mineralsäuren löslichen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag von weissem Schwefelzink.

Das Zink fällt auch aus ganz schwach schwefelsauren, stark verdünnten Lösungen quantitativ aus und ist diese Art der Bestimmung sehr zu empfehlen.

10. Eisen.

Vergiftungen mit Eisensalzen sind äusserst selten.

Nachweis: Soll es nachgewiesen werden, so werden die organischen Körper durch Chlorsäure und Salzsäure, oder Verpuffen mit Salpeter zerstört und das Eisen nach Fällung der in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle im Filtrat durch Ammoniak und Schwefelammonium gefällt. Nach Lösung des Schwefeleisens wird dasselbe auf irgend eine bekannte Methode (Titriren, Fällern mit Ammoniak oder dergl.) quantitativ bestimmt, da nur abnorm grosse Mengen als giftig bezeichnet werden können.

Von den charakteristischen Reactionen sei hier nur auf die Fällung als Berliner Blau, die Rothfärbung der Oxydsalze mit Rhodankalium, die Schwärzlich-Grünfärbung mit Schwefelammon und die Färbung der Boraxperle (äussere Flamme beim Erhitzen roth, kalt gelb, innere Flamme grün) hingewiesen.

11. Chrom.

Von chromsauren Salzen ist nur Kaliumchromat bez. -bichromat zu berücksichtigen.

Befund. Bei Vergiftungen damit sind die Schleimhäute angeätzt.

Nachweis. Die Objecte werden nach dem gewöhnlichen Gange zerstört. Nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung wird das Filtrat eingedampft, mit Salpeter geschmolzen, mit Wasser extrahirt und auf Chrom geprüft.

Man kann auch die Objecte direct trocknen und mit Salpeter verpuffen. Die Chromate geben mit Silbernitrat einen rothbraunen Niederschlag, mit Bleiacetat einen gelben, mit Ammoniak erhitzt roth werdenden Niederschlag.

Mit Wasserstoffsuperoxyd und Aether geschüttelt, geben die Chromate der Alkalien eine intensiv blaue Färbung (Ueberchromsäure).

Die Phosphorsalzperle wird durch Chrom grün gefärbt.

12. Barium und Calcium.

Vergiftungen mit diesen alkalischen Erden kommen kaum oder doch nur höchst selten vor.

Man weist sie dadurch nach, dass man das Object trocknet, einäschert, mit concentrirter Lösung von kohlensaurem Natron kocht, filtrirt, im

Filtrat auf die unlösliche Salze bildenden Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure) prüft, den gewaschenen Rückstand mit Salzsäure (verdünnt) aufnimmt und in dieser Lösung Barium oder Calcium nachweist.

Die Barytsalze zeichnen sich durch ihr in Säuren unlösliches Sulfat, fällbar durch Gypswasser (Unterschied von Kalk), durch den in verdünnten Säuren fast unlöslichen Niederschlag von Kieselfluorbarium (auf Zusatz von Kieselfluorwasserstoff), die Grünfärbung der Flamme und das Auftreten der charakteristischen Spectrallinien aus.

Die Kalksalze geben mit Oxalsäure einen in Essigsäure unlöslichen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. (Krystallform siehe bei Oxalsäure.)

Das Chlorcalcium ist löslich in absolutem Alkohol (Unterschied von Barium) und giebt der Flamme eine mattrothe Färbung; es liefert die charakteristischen Spectrallinien.

Durch Citrate wird die Fällung der Kalksalze durch Kohlensäure, Phosphorsäure, Oxalsäure verhindert.

Am meisten Barium findet sich bei Vergiftungen in den Knochen, weniger in Leber, Niere, Hirn, am wenigsten (Spuren) in Lungen, Herz, Muskeln¹⁾.

VI. Alkaloïde.

Unter dem Theile Alkaloïde sollen dem Umfange des Werkes entsprechend nur diejenigen, welche häufiger vorkommen und zu berücksichtigen sind, Erwähnung finden. Der allgemeine Gang findet sich am Schlusse mit dem allgemeinen Untersuchungsgang für Metalle zusammen.

I. Morphin.

Bei den häufigen, theils mit reinem Morphin, theils mit Opium u. dgl. vorkommenden Vergiftungen, die grösstentheils durch Verwechslung vorräthig gehaltener Pulver vorkommen, sind in einzelnen Fällen Congestionen nach Lungen und Gehirn bemerkbar.

Nachweis. Die zu untersuchenden Objecte werden nach der in der Einleitung beschriebenen Weise abwechselnd mit Alkohol und Wasser behandelt. Die schliesslich in Wasser und Alkohol gleich löslichen Extracte werden mit Ammoniak im geringen Ueberschuss versetzt und an einem mässig warmen Ort so lange stehen gelassen, bis der Geruch nach Ammoniak vollständig verschwunden ist. Der hierbei ausgeschiedene, gesammelte und mit kaltem Wasser auf dem Filter gewaschene Niederschlag wird in heissem Alkohol gelöst, filtrirt, die Lösung verdunstet und der Rückstand eingehend geprüft.

¹⁾ Ber. Ges. 21, 373.

Andererseits kann man das Object, nach Entfernung der übrigen Alkaloïde, mit Ammoniak stark übersättigen, unverzüglich mit Amylalkohol heiss ausschütteln, filtriren, das Filtrat verdampfen und den Rückstand, nach nochmaligem Eindampfen mit Salzsäure, prüfen.

Die Morphiumsalze sind in Wasser, verdünntem Alkohol, fixen Alkalien und Kalkwasser löslich, unlöslich in Aether, Amylalkohol und Chloroform.

Das Morphin (frei) ist löslich in Amylalkohol und Alkohol (kochend), dagegen schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Ammoniak.

Neutrale Eisenchloridlösung giebt mit Morphinsalzen eine intensive Grünfärbung.

Jodsäure wird in Gegenwart freier Säure zu Jod reducirt, das durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff an der Rosafärbung, welche es dem Schwefelkohlenstoff ertheilt, erkannt wird.

Werden Morphiumsalze in concentrirter Schwefelsäure gelöst und in diese Lösung ein Krystall von Salpeter geworfen, so umgiebt sich letzterer durch Einwirkung der nascirenden Salpetersäure mit einer braunen Zone (Sonnenschein und Husemann).

Platinchlorid giebt einen gelben, käsigen Niederschlag, Phosphormolybdänsäure einen flockigen, gelben, Quecksilberchlorid einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Mikrochemisch ist Morphin an den charakteristischen Nadeln des salzsauren Salzes zu erkennen.

Es sei bemerkt, dass zur Erhaltung sicherer und entscheidender Reactionen die zu prüfende morphiumbaltige Lösung möglichst rein erhalten werden muss.

Morphium hält sich längere Zeit, ca. 4 Monate, in begrabenen Körpertheilen und ist deshalb bei nicht sehr alten Leichen zu berücksichtigen.

2. Opium.

Für den Nachweis des Opiums ist neben dem Nachweis des eben besprochenen Morphiums noch der des zweiten charakteristischen Bestandtheiles, der Meconsäure, von Wichtigkeit, oft ebenso noch der des Narcotins. Letzteres wird durch Ausschütteln der aus den zu prüfenden Objecten wie oben erhaltenen Alkoholauszüge mit Aether in alkalischer Lösung und Verdunsten des Aetherextractes gesondert, und wenn nöthig durch nochmaliges Behandeln der sauer gemachten Lösung des Aetherverdunstungsrückstandes mit Aether, Abgiessen des Aethers, Alkalischemachen der Lösung und Extrahiren mit Aether, aus dem Verdunstungsrückstand des letzteren reiner gewonnen.

Das Narcotin krystallisirt in Rhomboëdern (spitz) oder büschelförmig gruppirten Nadeln.

Phosphormolybdänsäure fällt Narcotin bräunlichgelb, flockig.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die auf Zusatz von einer Spur Salpetersäure in Carmoisinroth übergeht.

Meconsäure wird dadurch nachgewiesen, dass der beim Verdunsten der aus saurer Lösung erhaltenen alkoholischen Auszüge bleibende Rückstand, wie angegeben, mit saurem Wasser gekocht und die erhaltene Lösung nach dem Erkalten und Filtriren mit Bleiessig so lange versetzt wird, als noch ein Niederschlag entsteht. Der so erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und in der von Schwefelblei abfiltrirten Lösung die Meconsäure nach dem vorsichtigen Verdunsten derselben nachgewiesen.

Das Filtrat von dem durch Bleiessig gefällten Niederschlag dient, nach Entfernung des Bleis durch Schwefelwasserstoff und Verjagen des Schwefelwasserstoffs, zum Nachweis des Morphins, welches auf Zusatz von Ammoniak (wie oben gezeigt) ausgeschieden wird, während im Filtrat von dem durch Ammoniak gefällten Niederschlag Narcotin nachzuweisen ist.

Die Meconsäure krystallisirt in Säulen oder Schuppen.

Eisenchlorid giebt eine blutrothe, durch Zusatz von Goldchlorid nicht veränderliche Färbung. (Unterschied von Rhodansalzen!)

Silbernitrat fällt einen weisslich gelben Niederschlag.

Die anderen vielen Pflanzenbasen des Opiums aufzuführen, wäre, da sie für forensischen Nachweis ohne Bedeutung sind, unnütz.

Es ist auch vorgeschlagen, bei Prüfungen auf Opium die weinsauen Extracte mit Gyps anzurühren, nach dem Erstarren zu zerreiben, zunächst im Soxhletapparat mit Aether das Narcotin, dann, nach dem Alkalischemachen mit Natriumcarbonat, mit Aether Morphin, Narcotinreste und Codeïn zu extrahiren und schliesslich den Rest des Morphins mit Amylalkohol zu erschöpfen. Narcotin und Codeïn werden durch Chloroform aus saurer Lösung getrennt, wobei ersteres in Lösung geht. Codeïn wird durch Aether alkalisch ausgeschüttelt¹⁾.

3. Strychnin.

Vergiftungen mit diesem in verschiedenen Strychnosarten vorkommenden, äusserst stark wirkenden Gifte kommen häufig vor, da das Gift als Fuchsgift vielfach zugänglich ist. Es kommt auch in sogenannten Abdominal-Pulvern für Pferde vor, die leichtfertiger Weise vielfach im Handverkauf abgegeben werden!

Befund. Die Symptome der Vergiftung selbst sind so charakteristisch und scharf ausgeprägt, dass sie stets eine Andeutung von stattgehabter Strychninvergiftung geben. Es entsteht Athemnoth, Zuckungen und starr-

¹⁾ Z. anal. Chem. 29, 118.

krampfartige Erscheinungen; der Körper krümmt sich rückwärts, so dass Füße und Kopf, der hintenüber geworfen ist, sich zu berühren streben. Die Augen treten hervor, der Leib ist hart und gespannt. Die Todtenstarre hält lange vor.

Das Strychnin wird nicht im Organismus zersetzt, sondern unverändert in dem Harn bald nach Aufnahme ausgeschieden. Die Leber behält wahrscheinlich einen Theil des Giftes zurück, analog wie bei anderen Giften. (Dragendorff-Rautenfeld.) — Verfasser hat wiederholentlich bei acuten Strychninvergiftungen, obwohl sehr viel Strychnin noch im Magen gefunden wurde, in Leber, Milz und Niere nicht die Spur des Giftes nachweisen können.

Nachweis. Der aus den Objecten durch Extraction und Behandlung des Extractes mit Alkohol und Wasser, wie in der Einleitung beschrieben, erhaltene, schwach saure Auszug wird mit Kalilauge übersättigt und mit Chloroform oder Aether geschüttelt. Der beim Verdunsten des Chloroforms (bez. Aethers) bleibende Rückstand wird durch Schütteln mit Aether nach dem Ansäuern gereinigt, dann aus ihm durch Schütteln in alkalischer Lösung mit Aether das ev. vorhandene Strychnin extrahirt und genauer geprüft.

Chandelon mischt die zerhackten Objecte mit entwässertem Gyps, extrahirt nach dem Trocknen und Pulvern mit 90 proc. Alkohol in siedender weinsaurer Lösung, nimmt nach dem Verdunsten des filtrirten Alkohols mit Wasser auf und mischt nach Einengen auf 25 ccm nochmals mit Gyps. Die erstarrte und gepulverte Masse extrahirt er mit Chloroform im Soxhlet'schen Apparate, dampft das Extract auf 100 ccm ein, versetzt mit gleichem Volumen einer gesättigten ätherischen Oxalsäurelösung und lässt stehen: Ausscheidung von oxalsaurem Strychnin in Nadeln.

Als für das Strychnin hauptsächlich charakteristisch gilt die Eigenschaft, dass es in concentrirter Schwefelsäure farblos sich lösend auf Zusatz von oxydirenden Körpern¹⁾ erst blau, dann purpurfarben, violett, roth und schliesslich gelb (oder grünlich) wird. Die erwähnte Probe stellt man nach Sonnenschein am besten so an, dass man die mit Schwefelsäure zerriebene, zu prüfende Substanz auf einem weissen Schälchen mit einem Rührstabe, der in eine Lösung von gepulvertem Bichromat in Schwefelsäure getaucht ist, umrührt; man erkennt so die geringsten Spuren deutlich an der eintretenden Blaufärbung.

Morphium, welches die Schärfe der Reaction beeinträchtigen könnte, wird dadurch abgetrennt, dass man die alkalische Lösung mit Aether schüttelt. Morphinium bleibt ungelöst, Strychnin geht in Lösung.

¹⁾ Als solche können dienen: Chromsäure, Mangansuperoxyd, Mennige, übermangensaure Kali, jodsaures Kali und am besten Kaliumbichromat.

Was die Reactionen, welche einige andere Körper, wie Anilin, Curarin, Papaverin, Solanin, Narcein, Veratrin etc. geben und welche der angeführten ähnlich sind, anbetrifft, so ist zu bemerken, dass diese Körper sämmtlich (mit Ausnahme von Anilin) schon auf Zusatz der Schwefelsäure gefärbt werden und sich hierdurch wesentlich von Strychnin unterscheiden; Anilin aber giebt mit Schwefelsäure eine weisse und unlösliche Verbindung, die auf Zusatz von Kaliumbichromat erst gelblich, dann bläulich wird, später eine schön violette Färbung annimmt und schliesslich dunkel, fast schwarz wird; es ist demnach hinlänglich von Strychnin verschieden.

Das in letzter Zeit wiederholt hervorgehobene Auftreten von Leichenalkaloïden (Ptomaïne) kann bei einiger Aufmerksamkeit keine Veranlassung zu Verwechslungen geben. Einmal haben die Ptomaïne durchaus keinen bitteren Geschmack, zweitens ist die Kaliumbichromatreaction niemals so rein blau wie beim Strychnin und drittens und hauptsächlich wirken sie, subcutan eingespritzt, nicht wie Strychnin. Stellt man also Geschmacksproben an und injicirt die qu. Lösung in kleinen Mengen subcutan, so ist Verwechslung und Irrung ausgeschlossen. Schon ca. $\frac{1}{50}$ mg Strychnin ruft bei Fröschen (diese sind am empfindlichsten), subcutan in den Schenkel gespritzt, nach ca. 5—10 Minuten Opisthotonus und Tod sicher hervor.

Strychninsalze schmecken intensiv bitter, sind in Wasser löslich (Strychnin als Base sehr schwer) und geben mit Goldchlorid einen amorphen, später krystallinisch werdenden, gelben, in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag, mit Platinchlorid einen gleichen, sich ebenso verhaltenden Niederschlag, mit Gerbstofflösung einen flockigen, weissen Niederschlag, mit Phosphormolybdänsäure einen hellgelben, voluminösen Niederschlag.

4. Coniin.

Diese aus dem Schierling (*Conium maculatum*) stammende Base wird oft dadurch erkannt, dass man, abgesehen von dem zu liefernden chemischen Nachweis, in den zu untersuchenden Objecten organisirte Theile pflanzlichen Ursprungs findet, die man botanisch identificiren kann.

Die Blätter des Schierlings sind dreifach gefiedert, auf dicken, runden, gekielten, an der Basis mit randhäutiger Scheide versehenen Stielen sitzend. Die kleineren Blättchen sind eirund und gesägt, die Spitze läuft stachel förmig aus. Alle Theile der Pflanze sind kahl und mattgrün und riechen, besonders beim Uebergiessen mit Kalilauge, intensiv widerlich.

Nachweis. Das als Hauptbestandtheil giftig wirkende Coniin wird aus den zu untersuchenden Objecten, nach Extraction mit Alkohol (siehe oben Einleitung) etc., mit Kalilauge und Aether ausgeschüttelt und bleibt nach dem Verdunsten des letzteren zurück.

Es hat den eigenthümlichen, besonders bei Gegenwart von überschüssigem Kali auftretenden, stechenden, widerwärtigen Geruch, ist ein wasserhelles Oel, löslich in Aether, Alkohol und ätherischen und fetten Oelen, bei 212° (oder nach anderen Angaben bei 168°) ohne wesentliche Zersetzung siedend und flüchtig und bildet mit Säuren in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer lösliche, nicht krystallinische Salze.

Platinchlorid giebt ein tiefrothes, krystallinisches, auf 100° erhitzt Coniin ausscheidendes Doppelsalz.

Gerbstofflösung giebt eine weisse Trübung.

Goldchlorid einen hellgelben Niederschlag.

5. Atropin.

Dieses schon seit den ältesten Zeiten bekannte Gift erzeugt als auffallendstes Symptom Pupillenerweiterung.

Nachweis. Man behandelt die Objecte in der schon wiederholt angegebenen Weise (siehe Einleitung) mit Alkohol und Wasser bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur.

Der zuletzt erhaltene Rückstand wird mit Alkali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten Atropin, das durch nochmalige Behandlung durch Schütteln mit Aether in saurer und alkalischer Lösung, wie angegeben, gereinigt wird; die so erhaltene reine Lösung giebt:

mit Platinchlorid einen gelben, sich ballenden Niederschlag,

mit Tanninlösung eine schmutzig weisse Fällung,

mit Goldchlorid einen gelben, krystallinisch werdenden Niederschlag,

mit Jodlösung einen weissen Niederschlag

und zeichnet sich vor allem durch die pupillenerweiternde Wirkung aus. — Mikroskopisch erkennt man die geringsten Mengen an den in Büscheln gruppirten zarten Nadeln.

Der Nachweis der dieselben Eigenschaften und Wirkungen (nur schwächer) zeigenden verwandten Alkaloïde, Solanin und Daturin, ist genau derselbe wie bei Atropin und braucht desshalb nicht besonders erwähnt zu werden.

Bei allen ist auf den eventuellen Nachweis botanischer Elemente grösstes Gewicht zu legen.

6. Colchicin.

Vergiftungen mit der aus der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale*) stammenden Pflanzenbase sind häufiger.

Befund. Es sind bei solchen Vergiftungen die Schleimhäute, die Milz, Rückenmark, Gehirn stark geröthet. Das Muskelfleisch ist rosen-

roth, meist wird die Verwesung verlangsamt. Am meisten findet sich nach Laborde und Houdé im Magen, Darm, Harn, weniger in Leber und Pankreas, nichts im Blut¹⁾.

Nachweis. Das mit Alkohol gewonnene, saure Extract des Untersuchungsobjectes wird durch Aether extrahirt, der nach dem Verdunsten das meiste Colchicin zurücklässt.

Man kann auch mit Magnesia usta alkalisch machen und mit Chloroform ausschütteln.

Als charakteristische Reaction ist anzusehen, dass die anfangs violett-blaue, später rothbraun gefärbte salpetersaure Lösung (es muss concentrirte Säure angewendet werden) des Alkaloïdes auf Zusatz von Kali intensiv orangegelb gefärbt wird. Concentrirte Schwefelsäure bringt in der salpetersauren Lösung an den Contactstellen vorübergehend Violett-färbung hervor.

Phosphormolybdänsäure fällt einen flockigen, orangegelben Niederschlag,
Tannin einen flockigen, voluminösen Niederschlag,
Jodlösung einen kermesfarbenen,
Goldchlorid einen gelben Niederschlag.

7. Digitalin.

Digitalin, der wichtigste Bestandtheil von Digitalis purpurea, wirkt pupillenerweiternd, entzündet die Magenschleimhäute.

Nachweis. Eine wirklich charakteristische scharfe Reaction für Digitalin ist nicht bekannt; mit Schwefelsäure gelöst und mit einem in Bromwasser getauchten Rührstab umgerührt, giebt es eine violettrothe Färbung. Um es rein zu isoliren, fällt man den wässerigen Auszug des Objectes mit Bleiessig; nachdem man aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch Natriumcarbonat, den Kalk durch Oxalsäure und die Magnesia durch Phosphorsäure gefällt hat, schlägt man das Digitalin durch Tannin nieder und macht aus dem so erhaltenen feuchten Tanninniederschlag das Gift durch Bleioxyd und Extraction mit Alkohol frei. Die erhaltene Lösung ist dann genauer chemisch und physiologisch zu prüfen.

Das Digitalin hat einen sehr bitteren Geschmack und giebt mit concentrirter Schwefelsäure und Gallenlösung anfangs eine schön rothe Zone, später eine rothe Lösung; es ist in Säuren löslich und reducirt alkalische Kupferlösung. In Aether geht es aus saurer Lösung über!

Am sichersten wird es, wenn dies möglich, durch den Nachweis pflanzlicher Formelemente erkannt.

¹⁾ Pharmaceut. Jahresbericht 22, 651.

8. Picrotoxin.

Das in den Kockelskörnern sich findende Picrotoxin kommt selten bei Vergiftungen in verbrecherischer Absicht in Anwendung. Es hat einen scharf bitteren Geschmack, krystallisirt in glänzenden, vierseitigen Säulen, löst sich leicht in heissem Alkohol und schwerer in kaltem Alkohol oder in heissem Wasser, noch schwerer in kaltem Wasser; es wird durch Jodlösung nicht gefällt und reducirt Fehling'sche Kupferlösung.

Kenntlich ist es, nachdem es aus dem Object durch Extraction mit Alkohol und Behandeln des Extractionsrückstandes mit Aether in saurer Lösung gewonnen ist, durch seinen bitteren Geschmack, die Reduction der Kupferlösung und die mikroskopischen Krystalle.

Botanischer Nachweis einzelner Fragmente ist am sichersten.

An diese Behandlung der organischen Basen wollen wir noch zum Schluss kurz einige Bemerkungen über Kohlenoxydvergiftung und Chloroform schliessen.

9. Kohlenoxydgas¹⁾.

Unglücksfälle und Selbstmorde kommen durch Kohlenoxydgas häufig vor. Die Leichenstarre ist bei diesen Vergiftungen stark, die Organe sind blutreicher als gewöhnlich und das Blut ist hellroth.

Der Nachweis für Kohlenoxyd wird ausser durch den Sectionsbefund durch die chemische und spectroscopische Probe geliefert.

Saugt man durch das Object mittelst eines Aspirators Luft, die man, nach dem Durchstreichen der Objecte, in Waschflaschen mit Schwefelsäure und Eisenacetat wäscht, so ruft dieselbe, schliesslich in eine Palladiumchlorürlösung geleitet, eine Abscheidung metallischen Palladiums hervor.

Im Blut wird Kohlenoxyd durch Spectralprobe nachgewiesen. Die von gewöhnlichem, normalem Blute nicht wesentlich verschiedenen zwei Spectralbänder (Absorptionsbänder) im Gelbgrün des Spectrums werden nämlich durch Zusatz und Schütteln des Kohlenoxydblutes mit Schwefelammonium nicht verändert, während sie bei normalem Blute zu dem dem reducirten Hämoglobin entsprechenden Bande verschmolzen werden.

Nach Hoppe-Seyler ist Kohlenoxydblut auch insofern verändert, als es mit einem gleichen Volum Natronlauge auf einer weissen Porzellanschale versetzt schön zinnoberroth gefärbt wird, während gewöhnliches Blut unter gleichen Verhältnissen missfarbig, schmutzigbraungrün wird. Kohlenoxyd ist im Blute von mir noch 8 Wochen nach dem Tode nachgewiesen, da sich das Blut durch Kohlenoxyd gut conservirt hatte, und sowohl die chemischen wie die spectralanalytischen Reactionen auf das Bestimmteste eintreten liess. — Neuere Reactionen über Kohlenoxydblut siehe²⁾

¹⁾ Vergl. über Kohlenoxyd „Luft“ in Bd. I.

²⁾ Pharmaceut. Jahresbericht 23, 555.

10. Chloroform.

Vergiftungen mit Chloroform werden am besten durch Destillation der Objecte und Prüfung des Destillates dadurch nachgewiesen, dass man einen Theil desselben mit alkoholischer Kalilauge und Anilin erwärmt und das Chloroform am charakteristischen Geruch des dabei entstehenden Isocyantrils erkennt. Diese Reaction ist äusserst scharf und zutreffend.

Ist das Chloroform resorbirt, so destillirt man am besten auf dem Wasserbade durch ein Rohr, das wie beim Marsh'schen Apparat an mehreren eng ausgezogenen Stellen im Glühen erhalten wird; hinter der glühenden Stelle befindet sich ein Streifen in Jodkaliumkleister getränkten Papiers: Ist Chloroform vorhanden, so wird es durch die Glühhitze in seine elementaren Bestandtheile zerlegt; das Chlor entwickelt aus dem Jodkalium Jod und dieses färbt das Papierstreifen blau, während flüchtige Chlorkohlenstoffverbindungen sich als weisse Nadeln an den kalten Stellen des Rohres ansetzen.

Als besonders scharf ist nach Schwarz hier die Farbenreaction mit Resorcinalkali hervorzuheben. Erhitzt man Resorcinlösung bei Gegenwart von Natronlauge mit chloroform- oder chloralhaltigen Lösungen zum Sieden, so entsteht selbst bei Spuren ein rother Farbstoff, der, durch Säuren verschwindet, durch Alkalien wiederkehrt.

Nachdem wir so die Reactionen und den Nachweis der einzelnen häufiger vorkommenden organischen und unorganischen Gifte beschrieben, wollen wir zum Schluss noch auf die Wege eingehen, mittelst welcher man im Stande ist, die verschiedenen Gifte neben einander nachzuweisen, ohne durch den Nachweis des einen die Möglichkeit des Nachweises eines anderen zu schädigen.

I. Nachweis mineralischer Gifte.

Allgemeiner Gang.

Nachdem die organischen Massen, wie in der Einleitung angegeben, zerstört sind, wird in der bei Arsen (sub 6) angegebenen Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Der resultirende Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und das Filtrat einstweilen (mit a bezeichnet) bei Seite gestellt.

Der Niederschlag wird noch feucht mit gelbem Schwefelammonium (oder besser Schwefelkalium, weil dieses kein Kupfer löst) digerirt und filtrirt. Aus dem Filtrate werden durch Salzsäure die Schwefelmetalle wieder ausgefällt, filtrirt, getrocknet und in einem geräumigen Porzellan-

tiegel mit Salpetersäure zur Trockne und alsdann, nach Hinzufügung eines Ueberschusses von Aetznatron, in einem Silbertiegel zum Glühen gebracht. Die erkaltete Schmelze wird, nach dem Aufweichen mit Wasser, mit $\frac{1}{3}$ des ganzen Volums Alkohol (0,83 spec. Gewicht) versetzt und an einem warmen Orte vollständig absetzen gelassen. Antimon setzt sich als Natriumantimoniat ab, Zinn und Arsen bleiben in Lösung. Der abfiltrirte, mit einem Gemisch von gleichen Volumen Alkohol (wie oben) und Wasser, später 1 Vol. Wasser und $\frac{1}{2}$ Vol. Alkohol gewaschene Niederschlag wird dann gelöst und auf Antimon geprüft.

Man kann die frisch gefällten Sulfide von Arsen und Antimon auch durch Behandeln mit Wasserstoffsperoxyd in der bei Arsen angegebenen Weise trennen. Antimon scheidet sich als Oxyd dabei ab, Arsen geht als Arsensäure in Lösung.

Das Filtrat wird nach Verjagen des Alkohols mit Salzsäure angesäuert, mit Schwefelwasserstoff behandelt, der Niederschlag abfiltrirt und mit kohlensaurem Ammoniak digerirt. Nach dem hierauf erfolgten Filtriren bleibt Zinn ungelöst zurück, während Arsen in Lösung geht und aus derselben durch Zusatz von Salzsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt wird. Jedes einzelne Metall wird alsdann für sich nach der im speciellen Theil angegebenen Methode nachgewiesen.

Die in Schwefelkalium unlöslichen Schwefelmetalle werden mit Salpetersäure erwärmt und so bis auf Quecksilber, das ungelöst zurückbleibt, gelöst. Der Rückstand wird mit Königswasser gekocht und die eingedampfte Lösung mit Alkohol, durch den etwa gebildetes Bleisulfat nicht gelöst wird, während Quecksilber als Sublimat in Lösung geht, extrahirt.

Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte salpetersaure Lösung wird nun mit Alkohol und Schwefelsäure zur Fällung des Bleies als Sulfat mehrere Stunden bei Seite gestellt. Die vom ev. ausgeschiedenen Bleisulfat abfiltrirte Lösung wird durch Zusatz von Ammoniak auf Wismuth (fällt weiss) und grossen Ueberschuss des Fällungsmittels auf Kupfer (Blaufärbung) geprüft (man kann noch nach Uebersättigen mit Essigsäure eine zweite Probe auf Kupfer durch gelbes Blutlaugensalz machen).

Die oben mit a bezeichnete Lösung wird nach dem Einengen mit Ammoniak und Schwefelammonium übersättigt, filtrirt und mit schwefelammoniumhaltigem Wasser gewaschen.

Der entstandene Niederschlag wird in concentrirter Salzsäure gelöst, filtrirt, mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydirt und mit Ammonium übersättigt: Niederschlag von Eisen, Thonerde und Phosphaten der alkalischen Erden. — In Lösung gehen die Zinksalze, die mit Schwefelwasserstoff aus dem mit Essigsäure oder sehr verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Filtrat als Zinksulfid fallen.

Das vom Schwefelammonium-Niederschlag geschiedene Filtrat wird, nach Zerstörung des Schwefelwasserstoffs mit Salzsäure und Chlorsäure, und nach dem Concentriren nach bekannten analytischen Methoden auf alkalische Erden geprüft. Nach Abscheidung derselben wird das Filtrat in zwei Theile getheilt; der eine wird mit phosphorsaurem Natron auf Magnesia, der andere durch Eindampfen und Glühen auf Alkalien untersucht.

Hat man irgend ein Metall nach diesem Gange gefunden und abgetrennt, so prüft man es natürlich durch weitere eingehende Reactionen auf seine Identität; ob es in löslicher oder unlöslicher Form, ob als Oxyd oder Oxydul vorhanden war; das Nähere hierzu finden wir im speciellen Theil bei den einzelnen Körpern.

Die beim Behandeln mit Chlorsäure und Salzsäure gebliebenen festen Rückstände werden getrocknet, verkohlt, mit Salpeter in einem geräumigen Tiegel verpufft und bis zum Schmelzen erhitzt.

Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Wasser ausgelaugt und die wässrige Lösung auf Phosphorsäure und Schwefelsäure, nach Abscheidung der Kieselsäure durch Eindampfen mit Salzsäure, geprüft.

Der in Wasser unlöslich gebliebene, in verdünnter Salpetersäure gelöste Rückstand lässt, wenn Zinn vorhanden war, dieses als Zinnsäure zurück, während in der Lösung auf Blei, Silber und Baryt zu prüfen ist.

Dass natürlich bei allen diesen Operationen mit absolut reinen Reagentien gearbeitet werden muss und, wenn Spuren gefunden werden, zu berücksichtigen ist, ob dieselben nicht durch irgend welchen Zufall oder unwesentlichen Umstand in die qu. Objecte gekommen sein können, braucht wohl kaum erwähnt zu werden. —

Allgemeiner Gang für Fälle, wo keine besonderen Gifte vermuthet sind, also auf alle organischen und unorganischen Gifte zu prüfen ist.

Bei einem solchen Fall überzeugt man sich, wie angegeben, zuerst von der Reaction (Säuren und Alkalien). Hierauf prüft man auf die angegebene Weise einen Theil des Objectes im Sonnenschein-Mitscherlich'schen Apparat (siehe Phosphor) auf Phosphor, und kann hierbei im Destillat gleichzeitig Blausäure wahrnehmen. Ist solche vorhanden, so wird die grössere Masse in der unter Blausäure angegebenen Weise auf dieselbe geprüft. Sämmtliche hierbei bleibenden Rückstände werden vereinigt und in der in der Einleitung angegebenen Weise mit Alkohol in saurer Lösung zur Extraction der Alkaloide behandelt.

Der hierbei erhaltene saure, in Wasser und Alkohol gleichmässig lösliche Rückstand (der stets sauer bleibt!), wird nun (nach dem Stass-Otto'schen Verfahren) in diesem Zustande zuerst mit Aether bis zur Er-

schöpfung extrahirt, es gehen hierbei in Lösung: Colchicin, Digitalin und Picrotoxin (Spuren Atropin), von denen die beiden ersten mit Gerbstofflösung fällbar sind, das Picrotoxin nicht.

Es wird nun mit Alkali übersättigt und wieder mit Aether geschüttelt: es lösen sich die übrigen Alkaloïde mit Ausnahme des Morphins. — Die beim Verdunsten des Aethers bleibenden, noch ziemlich unreinen alkaloidhaltigen Rückstände werden nun durch abwechselndes Ausschütteln mit Aether in saurer Lösung (wobei nur Farbstoffe und dergl. in Aether übergehen) und in alkalischer Lösung (wobei die Alkaloïde in Aether übergehen und durch Verdunsten desselben gewonnen werden) gereinigt.

Die schliesslich erhaltenen reinen Alkaloïdsalze kann man noch durch Behandeln mit Wasser und Schwefelsäure und Ausschütteln des Alkaloïds nach Uebersättigen mit kohlen-saurem Kali durch Alkohol rein gewinnen.

Von den so erhaltenen Alkaloïden sind

geruchlos und starr:

Brucin, Veratrin, Narcotin, Strychnin, Atropin,

flüssig und stark riechend:

Coniin und Nicotin. Von letzteren ist das Coniin mit Chlorwasser fällbar, das Nicotin nicht.

Von den starren, geruchlosen Alkaloïden werden mit Schwefelsäure allein gefärbt in der Kälte Brucin (rosenroth), beim Erwärmen Veratrin (gelb, orange und kirschroth nach einander) und Narcotin (gelb, blau, violett und dunkelroth nacheinander).

Mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat färbt sich Strychnin blauviolett in der Kälte, während Atropin einen blumenartigen Geruch giebt.

Das noch in alkalischer wässriger Lösung gebliebene Morphinum wird durch Schütteln mit heissem Amylalkohol, nach Uebersättigen mit Chlorammonium, extrahirt und nach dem Verdunsten desselben gereinigt.

Wenn man so die Alkaloïde getrennt und vorläufig nachgewiesen hat, identificirt man sie durch die eingehenden Reactionen genauer.

Der Gang der Fällung der Alkaloïde durch Phosphormolybdänsäure, kohlen-saures Kali etc., der für einzelne Fälle nur empfehlenswerth ist, würde, hier angeführt, zu weit führen und muss deshalb nur angedeutet, im Uebrigen aber auf Sonnenschein's Angaben (siehe dessen gerichtl. Chemie) verwiesen werden.

Eine zweite Methode der Isolirung der Alkaloïde besteht im Extrahiren des bei der Alkoholwasserextraction erhaltenen Rückstandes mit heissem Amylalkohol und Entziehen der Alkaloïde aus dem Amylalkohol durch heisses salzsäurehaltiges Wasser, ein Verfahren, das zur Reingewinnung öfter zu wiederholen ist.

Nach einer dritten Methode endlich wird statt des Aethers Benzin verwandt, welches die meisten Alkaloïde allerdings leichter löst, aber den

Nachtheil eines höheren Siedepunktes hat, was besonders bei flüchtigen Alkaloïden in Betracht kommt.

Ob in einem Falle die eine oder andere Extractionsmethode anzuwenden oder die verschiedenen Methoden zu combiniren sind, kann nur Praxis und Erfahrung ergeben.

Sämmtliche bei der Alkaloïduntersuchung gebliebenen Rückstände werden vereinigt, mit Chlorsäure und Salzsäure zerstört und wie angegeben auf anorganische Gifte weiter geprüft.

An diese rein chemischen Untersuchungen schliesst sich noch als zweiter Theil derjenige, welcher die von Gerichtschemikern oft verlangten mikroskopischen Prüfungen behandelt.

Es sollen nur die am häufigsten vorkommenden Prüfungen, nämlich auf Blut, Haare und Samenflecken kurz angeführt werden.

A. Blutnachweis.

Die vom Richter dem untersuchenden Chemiker fast immer gestellte, so zu sagen stereotyp gewordene Frage bei Blutuntersuchungen lautet: „Ist der verdächtige Fleck Blut und im Bejahungsfalle, ist es Thierblut oder Menschenblut?“

Analog dieser Fragestellung zerfällt auch der Blutnachweis in zwei gesonderte Theile: 1. Den Nachweis von Blut überhaupt und 2. die Unterscheidung von Menschenblut und Thierblut.

1. Der Nachweis von Blut im Allgemeinen zerfällt in einen chemischen, mikroskopischen und spectroscopischen Theil.

Der chemische Nachweis wird sich, ausser auf die allgemeinen Bestandtheile des Blutes, Eiweiss, Eisen etc., auf die gerade nur das Blut charakterisirenden Bestandtheile desselben, und dies ist hauptsächlich der Blutfarbstoff, zu erstrecken haben.

Die allgemeinen Reactionen: Coagulation von Eiweiss durch salpetersaure oder essigsäure Fällung mit Millon's Reagens, Nachweis von Eisen oder Stickstoff (letzteres nach Lassaigne durch Erhitzen mit Natrium etc.) sind nur von allgemeiner, bestätigender Bedeutung; wichtiger ist der Nachweis des Blutfarbstoffes. Derselbe geschieht wie folgt:

Mit Natriumwolframat giebt Blut einen braunrothen, in verdünnten Säuren unlöslichen, aber in Ammoniak mit dunkler Färbung löslichen und aus dieser Lösung durch Säuren wieder ausfällbaren Niederschlag (Sonnenschein).

Wird eine noch so schwache, kaum äusserlich als gefärbt zu erkennende wässerige Blutlösung vor den Spalt des Spectralapparates gebracht, so treten im Spectrum die für Blut charakteristischen beiden Absorptionsbänder zwischen den Frauenhofer'schen Linien D und E auf.

Sehr charakteristisch für die Anwesenheit von Blut ist es, wenn man den Blutfarbstoff krystallinisch gewinnen kann; man erreicht dies am besten dadurch, dass man eine Spur des zu prüfenden Fleckes auf einem Objectträger mit Eisessig (derselbe muss höchst concentrirt sein und hängt von seiner Concentration die Möglichkeit der Häminkrystalldarstellung wesentlich ab) erweicht, nach Hinzufügung von Kochsalz (Spuren) und mehr Eisessig bis zum Sieden erwärmt und dann langsam verdunsten lässt. Man prüft alsdann, nach Befeuchten mit Wasser und Bedecken mit einem Deckglase, das Object mikroskopisch und findet bei Anwesenheit von Blut die durch ihre gerstenkorn- oder wetzsteinartige Form ausgezeichneten, manchmal auch rhombödrischen, oft kreuzförmig gruppirten Häminkrystalle, die in Wasser und Essigsäure unlöslich, dagegen in Alkalien löslich sind. Sie zeichnen sich durch ihre gelbbraune, später dunkelbraun werdende Färbung und durch ihr Verhalten im polarisirten Licht aus.

Schaltet man nämlich zwischen Ocular und Objectiv des Mikroskopes ein Nicol'sches Prisma und zwischen Object und Spiegel ein zweites Prisma ein, und stellt dieselben so, dass das Gesichtsfeld möglichst hell erscheint, so sieht man die Krystalle dunkelbraun auf hellem Grunde; dreht man jetzt das obere Prisma um 90° , so erscheinen dieselben hellleuchtend, goldglänzend, auf schwarzem Gesichtsfelde.

Aehnlich krystallisierende Körper wie Indigo, der übrigens schon an der blauen Farbe der Krystalle zu unterscheiden ist, Harnsäure etc. zeigen dies Verhalten und überhaupt die Farbe und das Lösungsverhalten der Häminkrystalle nicht, sind also nicht mit ihnen bei einiger Aufmerksamkeit und Kenntniss zu verwechseln.

Zum Schluss soll noch eine Probe erwähnt werden, welche, obwohl sie auch bei einigen, wenn auch seltener vorkommenden Stoffen im bejahenden Sinne eintritt, dennoch deshalb von Bedeutung ist, weil sie selbst mit Kali, Seife, Schmutz, Koth, warmem Wasser u. dergl. behandeltes Blut noch mit grösster Schärfe angiebt und deshalb, wenn sie ein positives Resultat giebt, zwar nur bedingt die Anwesenheit von Blut anzeigt, wenn sie aber in negativem Sinne ausfällt, als absoluter Beweis für die Abwesenheit von Blut dienen kann.

Es ist dies die Probe mit Guajakharz. Bringt man nämlich in eine Lösung von frisch getrocknetem und gepulvertem Guajakharz in Terpentinquor¹⁾ eine Spur eines Blut haltenden Fleckes, so färbt sich anfangs der Fleck, später aber die ganze Flüssigkeit intensiv blau.

¹⁾ Derselbe wird dadurch bereitet, dass man reines Terpentinöl mit gleichen Volumen Chloroform und Alkohol versetzt, zu diesem Gemisch $\frac{1}{10}$ des Volums des Terpetinöls an Eisessig zufügt und nun so lange Wasser zutropft, wie die Flüssigkeit noch klar bleibt.

Man kann übrigens bei grösseren, schon verwaschenen Flecken dieselben mit Jodkalium extrahiren und mit Zinkacetat das Filtrat ausfällen; der so erhaltene Niederschlag wird dann zur weiteren Prüfung und Darstellung der Hämkristalle benutzt.

Neuere Versuche über Darstellung von Blutlösung mit Kochsalzextraction und Hämkristallen finden wir von Klein und Bellonne¹⁾.

2. Ausser diesen Blutproben ist noch die mikroskopische Prüfung der Objecte auf etwa vorhandene charakteristische Formelemente von höchster Bedeutung, da sie nicht nur Beweis von der Anwesenheit von Blut liefert, sondern gestattet, das Blut seiner Abstammung nach genau und sicher zu unterscheiden und festzustellen. Man befeuchtet zu dem Behufe die losgelösten Flecken mit schwefelsäurehaltigem Glycerin oder auch, was sich als sehr praktisch erwiesen, mit mit Kohlensäure übersättigtem Wasser, bedeckt mit einem Deckgläschen und lässt aufweichen, während man gleichzeitig genau mikroskopisch beobachtet.

Wie man am besten den verdächtigen Fleck löst, hängt von den Nebenumständen ab und lässt sich nicht ein für alle Mal sagen. Ist das Blut auf Holz, Eisen u. dergl., so schabt man es am besten ab und erweicht die Abschabel. Bei Geweben bringt man besonders stark gefärbte Fädchen direct in's Erweichungsmittel bez. unter's Mikroskop. Bei Erde extrahirt man am besten mit Wasser und dann mit schwach ammoniakhaltigem Wasser.

Es werden sich bald einzelne besonders auffällige Formelemente von bestimmter Structur loslösen und zu ihrer alten Form aufquellen. Man nimmt runde Scheibchen wahr, die einen runderhabenen Rand nach beiden Seiten und in der Mitte eine Abplattung zeigen; sie sehen von der Seite gesehen wie ein Löffelbiscuit, von oben gesehen wie ein Schälchen aus. Einige von ihnen erhalten nach dem Aufweichen fast vollständig glatte Ränder wieder, während die Mehrzahl doch mehr zackige und eckige Umrisse zeigt. An der Form der Blutscheiben selbst kann man mit Sicherheit den Unterschied zwischen dem Blut von Fischen, Amphibien Vögeln einerseits und Säugethieren andererseits machen. Erstere haben nämlich ovale, elliptische Form, während die Säugethiere kreisrunde Blutscheibchen zeigen (eine Ausnahme bildet das Kameelgeschlecht, das elliptische Blutscheiben hat). Die Frage, ob Blut vom Säugethier oder einem anderen Thiere, Vögel oder dergl. herrührt, ist deshalb absolut sicher auf Grund der beobachteten Form zu beantworten. Anders steht es mit Beantwortung der Frage, ob Blut Menschenblut oder Thierblut, ev. von welchem Thiere sei. Die Unterschiede des Blutes der einzelnen Säugethiere, beziehentlich des Menschen, bestehen einzig und allein in der Ver-

¹⁾ Z. anal. Chem. 28, 386.

schiedenheit des Blutscheibendurchmessers und nie wird, da die Unterschiede nur Tausendstel Millimeter (wie aus den unten angeführten Zahlen ersichtlich) betragen, ein gewissenhafter Mikroskopiker, selbst wenn er mit den besten Messapparaten und der eingehendsten Erfahrung ausgerüstet ist, wenn er auf Grund vieler eingehenden, an besonders gut aufgequellten Blutscheiben gemachten Messungen den Durchschnittsdurchmesser der fraglichen Blutscheibchen festgestellt hat, mehr sagen können als: „das untersuchte Blut ist möglicherweise, es ist wahrscheinlich, es ist höchst wahrscheinlich Menschenblut“. Ist allerdings nur die Alternative gestellt, ob das Blut Vogelblut oder Menschenblut ist, dann lässt sich die Frage durchaus positiv beantworten.

Die Blutscheibchen der einzelnen Thiere haben ca. folgende Durchmesser (nach Schmidt):

Mensch	0,0077 mm	(0,0074—0,0080 mm)
Hund	0,0070 -	(0,0066—0,0074 -)
Schwein	0,0062 -	(0,0060—0,0065 -)
Ratte	0,0064 -	(0,0060—0,0068 -)
Maus	0,0061 -	(0,0058—0,0065 -)
Kaninchen	0,0064 -	(0,0060—0,0070 -)
Ochse	0,0058 -	(0,0054—0,0060 -)
Katze	0,0056 -	(0,0053—0,0060 -)
Pferd	0,0057 -	(0,0054—0,0048 -)
Schaf	0,0045 -	(0,0040—0,0048 -)

Ausser diesen Blutscheiben (rothen) kommen noch die sogenannten farblosen, bedeutend grösseren, nicht abgeplatteten, innerlich granulirten Blutzellen als sehr charakteristisch in allerdings wesentlich geringerer Anzahl vor.

Die Messungen der Blutscheiben werden durch das Objectiv- oder Ocularmikrometer in der bekannten Weise ausgeführt.

Zum Schlusse möchten wir noch erwähnen, dass, wie bei allen Untersuchungen, so ganz besonders bei Blutuntersuchungen stets Gegenproben mit bekannten Objecten zur Controle und zum Vergleich anzustellen sind.

Man thut wohl daran, sowohl getrocknetes (auf Geweben eingetrocknetes) als frisches Blut zum Vergleich heranzuziehen.

Ausser auf die charakteristischen Formelemente des Blutes ist sorgfältig auf andere darin vorkommende organische Gebilde (Pflanzentheile, Federtheile, Haare und dergl.) zu achten, weil dieselben oft von ausschlaggebender Bedeutung sind.

B. Haare.

Der Vergleich und die Identitätsfeststellung von Haaren ist in criminellen Fällen oft von höchster Bedeutung.

Es können im Folgenden natürlich nur die allernöthigsten und wich-

tigsten Merkmale und Eigenschaften des Haares, besonders des menschlichen Haares, angegeben werden, während im Uebrigen auf die grösseren Specialwerke von Pfaff (das menschliche Haar), die Handbücher der gerichtlichen Medicin etc. zu verweisen ist.

Das menschliche Haar besteht aus Haarbalg, Wurzel und Schaft. Der Haarbalg ist die Einstülpung der Kopfhaut, welche zur Aufnahme des Haares dient; die Wurzel ist der in dieser Einstülpung befindliche untere, keulenförmige Theil des Haares; mit dem „Haarknopf oder Haarkolben“ sitzt das Haar auf dem Haarbalg; der Schaft ist das eigentliche ausserhalb der Haut befindliche Haar. Die einzelnen Theile des Balges und der Wurzel finden sich eingehend in Köllicker's Gewebelehre beschrieben und verweisen wir darauf. Der Schaft selbst oder das eigentliche Haar besteht aus folgenden Theilen: 1. Das Oberhäutchen (Cuticula), ein Epidermisüberzug in Form einer durchsichtigen, aus kernlosen, dachziegelförmig übereinander gelegten Schüppchen (die besonders bei Behandlung mit Alkalien hervortreten) gebildeten Schicht.

2. Die Rindensubstanz. Sie ist der Haupttheil des Schaftes und besteht aus den durch Vereinigung der platten, länglichen, häufig mit Pigmentkörnern gefüllten Zellen gebildeten Haarfasern; sie zeigt ihrer ganzen Länge nach deutliche Längsstreifung und ist oft dunkel punktirt oder gefleckt.

Viele, besonders die feinen Haare, bestehen nur aus diesen beiden Bestandtheilen, bei anderen, jedoch bei keiner Haarspecies beständig, kommt noch hinzu: 3. die Mark- oder Achsensubstanz. Dieselbe zieht sich, in Gestalt zweier Reihen körniger polyëdrischer Zellen, von der Gegend des Haarknopfes bis fast in die Spitze des Haares. Oft erscheint der Markstrang dunkel gefärbt, und man zog aus dieser, angeblich von Pigment herrührenden Färbung viele Schlüsse auf das Ergrauen, die frühere Farbe des Haares, das Alter der Personen, von denen das Haar stammte u. dgl.; neuere Untersuchungen haben jedoch als zweifellos festgestellt, dass die Färbung nicht von Pigment, sondern von eingeschlossener Luft herrühre, also alle diese Schlüsse wegfallen müssen.

Die Farbe des Haares ist wesentlich bedingt durch die Färbung der Rindensubstanz.

Die Dicke, Länge, Form und Anordnung der Haare bieten solche Verschiedenheiten dar, dass man wohl sagen kann, kaum ein Haar gleicht dem anderen und deshalb die gewissenhafte Beurtheilung vorgefundener Haare äusserst schwierig ist.

Die Länge der Haare ist sehr verschieden und, abgesehen von den Fällen, wo ganze, unzerrissene oder zerschnittene Haare vorliegen, von geringerer Bedeutung. Wichtiger ist die Dicke; es mögen hier einzelne Daten folgen:

	Mann	Frau	Greis	Knabe (15 Jahr)
Nackenhaar . . .	0,054	0,058	0,050	0,048 m
Stirn	0,062	0,077	0,051	0,051 -
Schläfe	0,068	0,065	0,063	0,054 -
Scheitel	0,075	0,076	0,057	0,052 -
Augenbraue . . .	0,090	0,059	0,073	0,051 -
Wirbel	0,062	0,073	0,049	0,062 -
Backenbart . . .	0,104	—	—	— -
Kinnbart	0,125	—	0,101	— -
Pubes	0,121	0,113	0,079	— -

Als Vergleich mögen folgende Messungen von Thierhaaren dienen:

Kaninchenhaar	{ lang	0,056 m
	{ Flaum	0,012 -
	{ Bart	0,198 -
Katzenhaar	{ lang	0,056 -
	{ Flaum	0,012 -
	{ Bart	0,198 -
Hund	{ Bauch	0,021 -
	{ lang	0,050 -

Die Dicke des Markstrangs zur Schaftbreite ist ca. folgende:

	Mark : Schaft			
	Mann	Weib	Greis	Knabe
Nackenhaar . . .	— —	0,007 : 0,043	— —	0,090 : 0,061
Stirn	0,012 : 0,091	0,008 : 0,054	0,011 : 0,043	— —
Schläfe	0,014 : 0,096	0,013 : 0,066	0,014 : 0,063	— —
Scheitel	0,010 : 0,053	0,012 : 0,081	0,012 : 0,067	0,011 : 0,055
Braue	0,010 : 0,042	0,014 : 0,060	— —	0,011 : 0,053
Backenbart . . .	— —	— —	0,030 : 0,120	— —
Pubes	0,015 : 0,099	0,012 : 0,105	0,014 : 0,067	— —

Thierhaare:

Pudel	{ 0,007 : 0,024	Anderer Hund	{ 0,006 : 0,019
	{ 0,009 : 0,025		{ 0,009 : 0,021
	{ 0,009 : 0,027		{ 0,009 : 0,024
Katze	0,039 : 0,060	Kaninchen	0,057 : 0,075

Aus vorliegenden Messungen und darauf basirten weiteren Untersuchungen ergibt sich:

Dass aus der Dicke eines einzelnen Haares kein sicherer Schluss auf seinen Standort gemacht werden kann. Ebenso wenig kann das Geschlecht hieraus erkannt werden.

Aus dem Fehlen des Markstranges in den Haaren einen Schluss zu ziehen, dass das Haar von kleinen Kindern herrühre, ist nicht möglich.

Sicherer ist die Dicke für die Entscheidung, ob ein Haar Menschenhaar oder Thierhaar ist, als Merkmal zu benutzen.

Haare von mehr als 0,106 mm Durchmesser finden sich nur ausnahmsweise bei Menschen, ebenso wie längere Haare von nur 0,010 mm Breite. Ausschreitungen nach beiden Seiten sind demnach mit grosser Wahrscheinlichkeit als Thierhaare anzusprechen.

Von noch grösserer Wichtigkeit zur Unterscheidung des Menschen- vom Thierhaare ist das Verhältniss der Breite der Marksubstanz zur Breite des ganzen Haares. Bei Hunden, Hasen, Katzen u. s. w. ist der Markstrang im Verhältniss zur Breite des Schaftes von einem Durchmesser, der sich beim Menschen selbst nicht einmal beim Barthaar findet; die grösste Mark- zur Schaftbreite war beim Menschen: 0,032 : 0,123 mm, beim Thier dagegen (Kaninchen) 0,057 : 0,075 mm. Wird also bei dünnerem Haar ein sehr breiter Markstrang gefunden, so ist es keinesfalls ein Menschenhaar; zudem ist beim Menschen der Markstrang des Haares gleichmässig fortlaufend oder aus einer Reihe regelmässiger körniger Zellen bestehend, während er bei den Thieren, je nach der Art, durch dazwischen liegende lichtbrechende Bläschen regelmässig unterbrochen ist.

Sind mehrere Haare gefunden, dann kann man allerdings aus den durch ihre Untersuchung erhaltenen Resultaten weitgehendere Schlüsse ziehen, als bei einem einzelnen Haar.

Die Form der Haare selbst ist sehr verschieden. Der Querschnitt ist oft rund; bei dickem gekräuselten Haare der Stärke der Kräuselung entsprechend mehr oder minder platt gedrückt. Am Ende laufen die Haare in eine Spitze aus, die bei längeren Haaren allmählich zuläuft, bei kurzen Haaren (Nase, Brauen, Wimper etc.) plötzlich stark conisch sich verjüngt.

Nach dem Verschneiden erhält das Haar eine breite, gerade abgrenzende Endfläche, die sich mit der Zeit wieder abstumpft, jedoch niemals wieder spitz, sondern höchstens halboval wird.

Man kann daraus Folgendes schliessen:

Ein längeres, nur schwach oder allmählich gebogenes, in eine Spitze auslaufendes Haar ist, da ja Männerhaare doch stets verschnitten werden, ein Frauenhaar oder ein Kinderhaar; ein längeres, mit Wurzel versehenes, am anderen Ende stumpf bis halboval endigendes Haar, das gleichmässige Dicke zeigt, ist ein Haupthaar und zwar ein einmal verschnittenes oder abgerissenes Haar und kann das Haar eines Mannes sein; ein Haar mit Wurzel, dessen Ende durch eine scharfe Fläche oder zerfaserte Ausläufe begrenzt ist, und dessen Markstrang bis zu diesem Ende geht, ist kurz vor der Trennung vom Haarboden abgerissen oder abgeschnitten; ein an beiden Seiten stumpf endigendes Haar ist abgerissen oder abgeschnitten.

Bei dem Untersuchen und Vergleichen der Haare in forensischen Fällen sind alle einzelnen Merkmale auf's Genaueste und Sorgfältigste in

Betracht zu ziehen, z. B. ob sie an Blut kleben, ob Fetttheile, Fettpolster, Hauttheile, Samenthiere und dergl. daran befindlich, ob sie mit Höllenstein, Blei oder dergl. gefärbt, ob sie zerschlagen, zerschnitten, zerfasert sind, welche Anordnung der einzelnen Zellen der Marksubstanz, welche Spitze, was für eine Farbe sie haben und dergl. mehr. Aus Zusammenstellung aller dieser Momente lassen sich dann oft recht genügende Schlüsse ziehen.

Was die Veränderung der Haare an schon begrabenen Leichen betrifft, so ist erst durch Chevalier bewiesen, dass sich die Farbe der Haare bei längerem Begrabensein der Leichen verändert.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass sich bei Arsenvergiftungen in den Haaren Arsen nachweisen lässt.

C. Samenflecken.

Das Suchen nach solchen Flecken kommt meist bei Bettzeug, Hemden und Kleidungsstücken vor. Man muss zuerst naturgemäss die Stellen prüfen, welche durch Samen am leichtesten befleckt werden. Die Prüfung muss bei passender Beleuchtung mit grösster Genauigkeit durchgeführt werden, weil die Flecken oft sehr schwer zu finden sind. Sie halten sich verhältnissmässig lange und unverändert und erscheinen als scharf und dunkel begrenzte, meist stark gesteihte Flecken von gelblich grauer Farbe. Oft bilden sie eine aufliegende, glasartige Schicht, oft kaum einen Anflug.

Für den Nachweis des Spermas ist unbedingt die mikroskopische Auffindung der charakteristischen Samenfäden (Spermatozoa) nöthig.

Der Eiweiss und Phosphate haltende, alkalisch reagirende Samen hat frisch einen eigenthümlichen, an den Geruch von frischgewaschener Wäsche erinnernden Geruch. Die für den Nachweis wesentlichsten Bestandtheile desselben sind die Samenfäden; es sind dies birnförmige, theils ovale Gebilde, die mit einer langen fadenförmigen, schwanzartigen Verlängerung versehen sind.

Sie kommen in grösserer Menge im Samen vor, es sei jedoch bemerkt, dass ihre Zahl öfter abnimmt, ja sogar Fälle beobachtet sind, in denen sie im Sperma ganz fehlen.

Ausser ihnen finden sich noch Kugeln, Bläschen, Körner, Epithelialzellen, Schleim und dergl. im Samen.

Zum Nachweis der Samenfädchen, ohne welche man nie auf Anwesenheit von Samen mit Sicherheit schliessen darf, entfernt man, wenn der Fleck eine dicht aufliegende Schicht bildet, dieselbe durch Loslösen mit einem Messer, erweicht sie mit ammoniakhaltigem Wasser und untersucht mikroskopisch.

Ist der Fleck nicht abnehmbar, sondern fein und dünn, so schneidet man ihn aus, rollt den Ausschnitt kugelförmig zusammen, bringt ihn in

ein Spitzglas und erweicht ihn mit warmem Wasser ca. $\frac{1}{2}$ Stunde, unter mehrmaligem Wenden und Drücken, fügt einige Tropfen Ammoniak hinzu, lässt die trübe Flüssigkeit nach Herausnahme des Ausschnittes absetzen und prüft den Bodensatz wiederholt mikroskopisch bei 300—400facher Vergrößerung. Man kann auch direct einen befleckten Faden mit ammoniakalischem Wasser erweichen und prüfen.

Man nimmt dann Splitterchen scharfkantiger, glasartiger Structur wahr, die durchfurcht erscheinen; nach längerem Quellen lösen sich die Theile immer mehr auf und man erkennt sehr bald ovale bis birnförmige Gebilde, die fadenförmige Verlängerungen zeigen; ihre Grösse beträgt ca. $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{22}$ Millimeter, wovon ca. $\frac{1}{120}$ auf den kopfartigen Theil kommt.

Man muss jedoch stets noch vollständig mit diesem fadenförmigen Ansatz versehene birnförmige Körper wahrnehmen, wenn man auf Gegenwart von Samenfäden schliessen will; das blosses Auffinden einzelner kopfartiger und davon getrennter, fadenartiger Theile reicht nicht aus, da hier leicht Verwechslungen eintreten können.

Für alle diese mikroskopischen Untersuchungen ist die Anfertigung von Mikrophotographien von höchster Bedeutung. Die nicht retouchirten Bilder geben ein ebenso positives, durchaus objectives Beweismaterial, wie vorgelegte Arsenspiegel u. dergl.; sie heben also den Fehler der Zeichnung, die stets mehr oder weniger subjectiv bleibt und bleiben muss, vollständig. —

Nachdem es dem Verfasser dieses Abschnittes gelungen ist, die Mikrophotographie vollständig vom Sonnenlichte zu emancipiren¹⁾, ist auch das letzte Bedenken, welches ihrer Anwendung für forensische Zwecke entgegenstand, gehoben. Wir brauchen jetzt nicht mehr auf das Eintreten klaren Sonnenlichtes zu warten, wir können vielmehr sofort das Beobachtete im Photogramme wiedergeben und somit einem Verderben der meist nur wenig haltbaren, extemporirten Präparate vorbeugen. Zudem sind die Apparate und Einrichtungen für Mikrophotographie sehr vereinfacht und vervollkommnet worden.

Betreffs der Details muss auf das citirte Werk verwiesen werden, welches auch vollständige Anleitung zum Arbeiten auf diesem Gebiete giebt.

¹⁾ Siehe: Jeserich, Mikrophotographie. Verlag von J. Springer, Berlin.

Nachträge.

1. Nachtrag zu Seite 536, Zeile 18 von oben:

Kastanienholzextract lässt sich von Eichenholzextract auf folgende Weise unterscheiden¹⁾: Man bringt den käuflichen Extract durch Verdünnen mit Wasser auf annähernd 2 Proc. Gerbstoffgehalt, kocht 100 ccm der Lösung unter Zusatz von 0,5 g conc. H_2SO_4 einige Minuten und versetzt nach dem Auskühlen mit 20 g NaCl, filtrirt. In einem Probirgläschen mischt man 15 ccm dest. Wasser mit 10 Tropfen gelbem Schwefelammonium und giebt 1,5—2 ccm des Extractfiltrates zu, schüttelt gut und lässt absitzen; der Niederschlag von Kastanienholzextract ist anfangs bräunlich, dann röthlich mit blauem Schein, von Eichenholzextract ist er gelblichbraun. Die überstehende Flüssigkeit ist bordeauxroth bez. orange. Es ist angezeigt, bei dieser Prüfung immer einen Parallelversuch mit reinem Eichenholzextracte, der leicht aus den Slavonischen Extractfabriken zu beziehen ist, zu machen.

Nach der angeführten Methode zeigen einige andere Extracte folgende Niederschläge:

- Eichenrinde: anfangs gelblich, später rehbraun;
- Valonea: anfangs gelblichgrün, später chamois;
- Knoppfern: anfangs gelblich, später rothbraun;
- Myrobalanen: anfangs grünlich, bleibt unverändert;
- Sumach: anfangs gelbgrün, bleibt unverändert;
- Divi-Divi: anfangs hellgrünlichgelb, bleibt unverändert;
- Rove: anfangs intensiv gelb, später gelbbraun;
- Hemlock: nach längerer Zeit gelbbraun;
- Quebracho: keinen Niederschlag;
- Japonica und Gambier: keinen Niederschlag.

¹⁾ Eitner und Meerkatz: Unterscheidung des Kastanienholzextractes von Eichenholzextract, „Gerber“ Bd. 11, No. 261.

2. Nachtrag zu Seite 543, Zeile 22 von oben:

Nach Jahoda²⁾ kommt diesem Körper die Formel $C_{18}H_{25}NO_5$ zu, Wladika²⁾ fand $C_{34}H_{45}NO_{10}$; Fahrion³⁾ bestreitet, dass derselbe stick-

²⁾ „Gerber“ Bd. 16, No. 390.

³⁾ Z. f. angew. Chemie 1891, 172.

stoffhaltig ist, sondern sieht darunter Oxyfettsäuren; Jahoda¹⁾ hält demgegenüber seine Behauptung aufrecht.

¹⁾ Ebenda 1891, 325.

3. Nachtrag zu Seite 548, Zeile 6 von unten:

Die aus Dégras, Thran und Unschlitt hergestellte Lederschmiere soll bei einem Wassergehalte von 10—20 Proc. nie mehr als 4—5 Proc. an Dégrasbildner enthalten, da sonst die Schmiere zu zähe wird und schwieriger in's Leder eindringt; soll in bestimmten Fällen mit Dégras allein geschmiert werden, so darf der Gehalt davon nicht über 10 Proc. liegen, eventuell ist mit gutem Thran (Robbenthran) unter Zusatz von Wasser zu verdünnen.

4. Nachtrag zu Seite 550, Zeile 1 von oben:

700 ccm Brühe werden in einem Kolben mit 13 g reinem Ba CO₃ auf einem Wasserbade durch $\frac{1}{2}$ Stunde unter häufigem Umschütteln erwärmt; man kühlt ab, filtrirt, dampft 100 ccm in einer Platinschale ein, trocknet bis zur Gewichtskonstanz, verascht und wiegt; den Rest lässt man über Hautpulver gehen, entfernt die ersten 300 ccm, da das Hautpulver etwas Bariumsalze zurückhält, dampft das vierte Hundert ein, trocknet wie oben, verascht und wiegt. Differenz giebt gerbende Substanzen in 100 ccm Brühe. Bei zu langem und zu starkem Erhitzen wird etwas Gerbstoff mit niedergeschlagen. Da bei Brühenuntersuchungen gewöhnlich auch eine Säurebestimmung ausgeführt wird, so kann man zur Ermittlung der gerbenden Substanzen in Brühen auch wie folgt verfahren: Man giebt zur Absättigung der Säuren eine diesen äquivalente Menge MgO oder CaO zu, kocht $\frac{1}{2}$ Stunde, bringt auf ein bestimmtes Maass, filtrirt und verfärbt wie bei den Gerbstoffanalysen, d. h. man entfernt nur die ersten 30 ccm Hautfiltrat und dampft die nächsten 100 ccm schon ein. Nach meinen Versuchen werden keine Kalk- und Magnesiasalze von Haut zurückbehalten. Sind die Brühen zu stark, über 0,7—0,8 g gerbende Substanzen in 100 ccm Brühe, so müssen sie entsprechend verdünnt werden.

5. Nachtrag zu Seite 550, am Schlusse des Absatzes b:

Das ammoniakalische Filtrat vom Magnesianiederschlag ist kirschroth gefärbt, wenn eine Eichenrindenbrühe (rein oder gemischt) vorlag. Diese Reaction kann auch zum Erkennen von mit Eichenrinde gegerbtem Leder dienen.

Nachtrag zu dem Abschnitt „diätetische Präparate“.

Bereitung der Phosphorwolframsäure und Fällung der Peptone.

Auf Seite 646 wurde angegeben, dass man bei Bereitung der Phosphorwolframsäure 200 ccm Schwefelsäure hinzumischen solle. Es empfiehlt sich,

die Schwefelsäure fortzulassen und sie erst später der Lösung des Untersuchungsobjectes hinzuzufügen.

Man stelle sich eine Mischung von 1 Vol. concentr. Schwefelsäure und 3 Vol. Wasser her und gebe zu 50 ccm der Peptonlösung 50 ccm der verdünnten Schwefelsäure. Den durch Phosphorwolframsäure erzeugten Niederschlag wasche man nicht mit dieser Säure, sondern mit der verdünnten (25 vol.-procentigen) Schwefelsäure aus.

Sachregister.

Den Seiten-Citaten des zweiten Bandes ist eine II vorgesetzt. Man wolle aber beachten, dass bei allen mit Unterabtheilungen versehenen Citaten des zweiten Bandes nur jeweils die führenden Stichwörter, nicht aber die einzelnen Unterabtheilungs-Wörter mit II bezeichnet sind.

A.

- | | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Abfallsalz (der Fabrikation von Kalisalpeter) 528.
 — Chlorkalium 530.
 — Gesamt-Kali 530.
 — salpetersaures Kali 528.
 Absorptionscoefficient d. Ackererde 1069.
 Absorptionsflüssigkeiten für Gasanalysen 57.
 Absorptionspipette nach Hempel 88.
 Abwägen der zu analysirenden Substanz 10.
 Aether II 662.
 Aetherische Oele (als Arzneimittel) II 687*.)
 — Benzol 688.
 — Chloroform 688.
 — fette Oele 687.
 — Sassafrasöl 688.
 — Schwefelkohlenstoff 688.
 — Wasser 687.
 — Weingeist 687.
 Aethyläther II 662.
 Aethylanilin II 49.
 Aethylmonobromid II 661.
 Aethylorange 135.
 Aetznatron 410.
 — Probenahme 410.
 — kaustische Soda mit wenig Aetznatron 412.
 — kaustisches Sodasalz 412.
 — mit wenig kohlenurem Natron 411.
 Alaun 421 (s. unter Ammoniak- und Kali-Alaun).
 Alaunfestigkeit des Ultramarins II 151.
 Alaunschiefer, gebrannte (als künstliche Puzzolanen) 681.
 Alizarin (als Indicator) 135.
 — II 122.</p> | <p>Alizarin.
 — Probefärben 124.
 — Rückstand u. Aschengehalt 124.
 Alizarinblau II 125.
 Alizarin gelb G G II 111.
 Alizaringrau, Alizarinschwarz II 128.
 Alizarinorange II 124.
 Alkannapapier 151.
 Alkoholometrische Tabellen II 432.
 Allyl-Senföl II 691.
 Aloë, Nachweis in bitteren Likören II 442.
 Aluminium 876.
 Aluminiumacetat 421.
 — Kali- und Natronsalze 421.
 — qualitative Prüfungen 421.
 Aluminiumstahl 876.
 Aluminiumsulfat 419.
 — freie Säure 420.
 — qualitative Prüfungen 419.
 Amalgamprobe (Quecksilber) 897.
 Amerikanische Wasserluftpumpe 17.
 Amidoazobenzol II 104.
 Amidoazobenzolsulfosäure II 106.
 Amidobenzolsulfosäure II 57.
 Ammoniak-Alaun 421.
 — Eisen 422.
 — freie Säure 422.
 — Gesamttacidität 426.
 — qualitative Prüfungen 421.
 — Thonerde 423.
 Ammoniakflüssigkeit II 78.
 Ammoniak, Halb-Normal-159.
 Ammoniumbromid II 654.
 Ammoniumnitratlösung 166.
 Amylacetatlampe 978.
 Amylalkohol, tertiärer II 660.</p> | <p>Analyse, chemisch-technische, vereinfachende Modificationen der 8.
 Analysen, Berechnung, Zusammenstellung und Begutachtung 41.
 Analysen-Hauptbuch 38
 Analysenresultate, Eintragen der 35.
 Analyse, qualitative 8.
 Analytische Operationen der chemischen Grossindustrie 3.
 Analytisches Arbeiten des Praktikers 3.
 Anhydrid s. rauchende Schwefelsäure 277.
 Anilinblau II 97.
 — Alkaliblau 97.
 — Spritblau 97.
 — Wasserblau 99.
 Anilinöl II 35.
 — Anilin 35.
 — Blauanilin 40.
 — Fuchsinechappés 42.
 — Rothanilin 41.
 — technische Anilinöle 39.
 — technische Toluidine 42.
 — Xylidin 38.
 Anisöl II 689.
 Anthracen II 31.
 — Carbazol 33.
 — Luck'sche Anthracenbestimmung 32.
 Anthracenfarbstoffe II 121.
 — Alizarin 122.
 — Alizarinblau 125.
 — Anthragallol 127.
 — Nitroalizarin 124.
 — Pupurin 125.
 Anthracenöl II 6 und 12.
 Anthrachinon II 62.
 Anthragallol II 127.
 Anthrapurpurin II 126.</p> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

*) Die einzelnen unter „Arznei-Mittel“ besprochenen ätherischen Oele sind im Sachregister citirt.

Antifebrin II 674.
 Antimon 913.
 Antimonprobe nach Weil 913.
 Antimonzinnober II 200.
 Antipyrin II 678.
 Apfelsinentinctur 136.
 Apomorphinhydrochlorid II 683.
 Apparate, analytische, die in Fabriklaboratorien gebräuchlichen wichtigeren 49.
 Arac, Verfälschungen des II 440.
 Aräometer, Prüfung auf Richtigkeit 187.
 Arnaudon's Grün II 196.
 Arsen 922.
 — Bestimmung nach Pearce 922.
 Arsenlösung, titrirte 165.
 Arsensäure II 76.
 — arsenige Säure 76.
 — Kalk 76.
 — Salpetersäure 76.
 Arznei-Mittel*) II 653.
 — Alkaloide 679.
 — — Ätherische Oele 687.
 — Anorganische 654.
 — aromatische Verbindungen 666.
 — Bitterstoffe 685.
 — Desinfectionsmittel 702.
 — Fettreihe 658.
 — Medicinische Seifen 695.
 — Organische 658.
 — Rohdrogen, Werthbestimmung 692.
 — Verbandstoffe 698.
 Asbest 1053.
 — Asbestfarben 1054.
 — Asbestplatten 1055.
 — Superatorplatten 1054.
 Asphalt 986.
 Atropinsulfat II 679.
 Auflösen der zu analysirenden Substanz 14.
 Auramin II 93.
 Aurantia II 120.
 Ausfällen des Niederschlages 15.
 Azoblau II 114.
 Azofarbstoffe II 104.
 — Alizarin gelb G G 111.
 — Amidoazobenzol 104.
 — Amidoazobenzolsulfosäure 106.
 — Chrysoidin 105.
 — Farbstoffe aus β -Naphtholdisulfosäuren 110.

Azofarbstoffe.
 — Orseilleersatz 111.
 — Sulfoazobenzol - α - naphthol 108.
 — Sulfoazobenzol - β - naphthol 109.
 — SulfoDimethylamidoazobenzol 107.
 — Sulfo-Dioxyazobenzol 108.
 — Sulfo-Oxyazobenzol 108.
 — Sulfo-Oxyazonaphthalin 109.
 — Sulfo-Phenylamidoazobenzol 106.
 — Tetrazofarbstoffe 112.
 — Triamidoazobenzol 105.
 Azolithmin 119.
 Azoschwarz II 113.
 Azotometer von Knop-Wagner 68.

B.

Bacteriologische Prüfung des Wassers 1116.
 — Allgemeines 1116.
 — Anmerkungen 1136.
 — Discontinuirliche Sterilisationsmethode 1126.
 — Fleischwasserpeptongelatine 1123.
 — „Impfen“ der Nährgelatine 1132.
 — Plattenverfahren 1120.
 — Probenahme 1127.
 — Sterilisiren 1121.
 — Stiehcultur 1120.
 — Versendung 1131.
 — Zählen der Colonien 1134.
 Barytwasser, titrirtes nach Stutzer 160.
 Barytweiss II 213.
 Baumwollwatte, entfettete (Verbandwatte nach Bruns) II 698.
 Baur'scher Apparat 74.
 Beleuchtungs-Industrien 925.
 — Glycerin 1003.
 — Kerzenfabrikation 988.
 — Paraffin- und Mineralöl-Industrie 1011.
 — Petroleum 980.
 — Steinkohlengas 925.
 Benzidin farbstoffe II 113.
 — Azoblau 114.
 — Benzopurpurin 114.
 — Chrysamin 114.
 — Congoroth 114.
 Benzalchlorid (Benzylchlorid) II 58.
 Benzaldehyd II 59.

Benzidin II 52.
 Benzoësäure II 60 u. 667.
 Benzoflavin II 95.
 Benzol II 28.
 — für Blauanilin 29.
 — für Rothanilin 29.
 Benzophenol II 666.
 Benzopurpurin 136 u. II 114.
 Benzopurpurinpapier 151.
 Benzotrichlorid II 59.
 Benzylchlorid II 58.
 Benzylirte Violett's II 90.
 Bergamottöl II 688.
 Bergblau II 157.
 Berliner Blau II 156.
 Berthier's Probe 771.
 Betanaphtholorange II 109.
 Bicarbonat 400.
 — Gehalt an Bicarbonat 401, an Carbonat 402.
 Biebricher Scharlach II 112.
 Bier II 301.
 — Alkohol 314.
 — Asche 319.
 — Bitterstoffe, fremde 325.
 — Brauerpech 312.
 — Extract 315.
 — Extractgehalt d. Würze 324.
 — freie Säure 320.
 — Gerste 304.
 — Glycerin 323.
 — Hopfen 310.
 — Kohlensäure 319.
 — Malz 307.
 — Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chlor 322.
 — Proteinstoffe 319.
 — Rohmaterialien 301.
 — Saccharin 325.
 — Salicylsäure 325.
 — Spec. Gewicht 314.
 — Vergährungsgrad 324.
 — Wasser als Rohmaterial 301.
 — Zucker und Dextrin 320.
 Bieressig II 446.
 Binitronaphthol II 119.
 Binitronaphtholsulfosäure II 119.
 Bisulfat 343.
 — freie Säure 343.
 — Salpetersäure 343.
 Bittermandelöl II 59.
 Bittermandelölgrün II 92.
 Bixin II 194.
 Blanc fixe II 213.
 — Leimprobe 213.
 Blau von Poirrier 136.
 Blauholz II 174.
 — Allgemeines 174.

*) Die einzelnen in diesem Abschnitte besprochenen Arznei-Mittel etc. sind im Sachregister sowohl mit ihren rationellen, als im Verkehr üblichen Namen (z. B. Glycerin als solches und als Propenylalkohol) citirt.

- Blauholz.
 — Allgemeines über Werthbestimmung der Farbholzextracte 179.
 — Blauholzextract 175.
 — Directschwarz 178.
 — Hematine 178.
 — Indigoersatz 178.
 — Probefärbung 176.
 — Verfälschung des Extractes mit Melasse, Kastanienextract u. s. w. 177.
 Blei 904.
 — Bleiprobe mit schwarzem Fluss und Eisen in Tutten 904.
 — in eisernen Tiegeln 904.
 — Röstreductionsprobe 905.
 — Rössler's Verfahren 905.
 Bleikammerbetrieb 245.
 — Farbe der Kammergase 247.
 — Gehalt der Kammergase an Salpetergasen 247.
 — Geschwindigkeit d. Gase 248.
 — Theorie des Processes 245.
 Bleipapier 151.
 Bleisuperoxyd 548.
 — Bleisuperoxyd 549.
 — freie Salpetersäure 548.
 — salpetersaures Blei 549.
 Bleiweiss II 208.
 — Bleigehalt 211.
 — Deckkraft 211.
 — Einfluss von Wismuth, Eisen u. Kupfer im Blei 210.
 — Erkennung der erreichten Neutralität des Bleiacetats 209.
 — Essigsäure 211.
 — färbende Suboxyde 209.
 — Glühverlust 211.
 — Kohlensäurebestimmung 211.
 — Verfälschungen 211.
 — verschiedene Herstellungsverfahren 209.
 — Zusätze 210.
 Blutlaugensalz 510.
 — Allgemein-Technisches 510.
 — Betriebslaugen 522.
 — Durchschnittsgehalte der Betriebsproducte 523.
 — Feinlauge 523.
 — Herstellung der analytischen Lösungen 516.
 — Rohsalz, Schmiersalz und Feinsalz 523.
 — Schmelzen 519.
 — stickstoffhaltige Rohstoffe 517.
 — weisse Potasche 518, schwarze Potasche 519.
 Blutlaugensalz-Schmelzen 519.
 — Feinkali 520.
 — Feinsalz 520.
 — Rohsalz 520.
 — Salzabfall 520.
 — schwarze Potasche 520.
 Blutholz s. Campecheholz II 174.
 Blutmehl 588.
 — Feuchtigkeit 588.
 — Phosphorsäure 589.
 — Stickstoff 589.
 Bodenanalyse 1063.
 — chemische Analyse 1071.
 — physikalische Analyse 1069.
 — Probenahme 1065.
 — Schlämmanalyse 1066.
 — Vorbereitung d. Probe 1066.
 Böckmann's technischer Trockenschrank 22.
 Böttger's Reagenspapier 151.
 Bordeaux II 111.
 Borsäure II 654.
 Brantwein II 439.
 — Alkohol 439.
 — Essigsäure 440.
 — Fruchtbrantwein 440.
 — Furfural 440.
 — Fuselöl 441.
 — Kupfer 440.
 — Rückstand 440.
 — Salzsäure 440.
 — Schwefelsäure 440.
 — Spec. Gewicht 439.
 — Verfälschungen 440.
 — Zuckercouleur 443.
 Brasilienholz II 205.
 Brasilin u. Brasilein II 205.
 Brauerpech II 312.
 — wässriger Auszug, Prüfung des — 312.
 — Harz 313.
 — — neutral reagirendes 313.
 — fettes Oel 313.
 — Schmelzpunkt 312.
 — Wasser 312.
 Braunkohlenaschen (als künstl. Puzzolanen) 681.
 Braunkohlentheer 1016.
 — Probdestillation 1017.
 — Schmelzpunkt 1017.
 — Spec. Gewicht 1017.
 Braunschweiger Grün II 195.
 Braunstein 440.
 — Feuchtigkeit 449.
 — Kohlensäure 448.
 — Mangansuperoxyd maassanalytisch 442 u. 448, gasvolumetrisch 444.
 — zur Zersetzung nöthige Salzsäure 449.
 Bremerblau II 158.
 Brennmaterialien 746.
 — Allgemeines 746.
 — Analyse 754.
 — Asche 756.
 — Elementaranalyse 768.
 — Heizwerth 771.
 — Hüttenrauch 776.
 — Koksausbeute 764.
 — Phosphor 767.
 — Probenahme 750.
 — Schlacke 759.
 — Schwefel 760.
 — Stickstoff 765.
 — Wärmeverluste in d. Rauchgasen 774.
 — Wasser 755.
 Brillantgrün II 93.
 Brom II 71.
 Bromäthyl II 67.
 Bromnatronlauge 169.
 Bromoform II 659.
 Bromwasserstoffäther II 661.
 Bronzefarben II 213.
 — Surrogate 214.
 Brot II 618.
 — Alaun 619.
 — Asche 619.
 — Kleie 619.
 — Kupfer 619.
 — Wasser 619.
 Brucin in Strychnossamen II 693.
 Brucinprobe 272.
 Büchner's transportable Form des Bunte'schen Bürette 61.
 Büretten, Prüfung auf Richtigkeit 188.
 Bunte'sche Bürette 51.
 — besondere Vorsichtsmassregeln bei ihrem Gebrauch 58.
 — transportables Gestell nach Büchner 61.
 Butter II 606.
 — Asche 606.
 — Casein 606.
 — Fett 606.
 — Kunstbutter 609.
 — Milchzucker 606.
 — Verfälschungen 607.
 — Wasser 606.
 C.
 Cacao II 635.
 — Asche 636.
 — Cacaoschalen 636.
 — Fett 635.
 — Mehl 637.
 — Stärke 636.
 — stickstofffreie Substanz 636.
 — stickstoffhaltige Substanz 636.
 — Theobromin 636.

- Cacao.
 — Verfälschungen 636, 637.
 Cajeputöl II 690.
 Calcimeter von Scheibler 77.
 Calciumcarbonat-Schlamm 345.
 Campecheholz II 174.
 Caput mortuum II 197.
 Carbonsäure (als Arznei-Mittel)
 II 666.
 Carbonsäure u. Rohcarbonsäure
 II 17.
 — qualitativer Nachweis 17.
 — quantitative Bestimmung 19.
 — Rendement der Rohcarbonsäure 24.
 — Theersäuren in Rohcarbonsäure 21.
 — Wassergehalt 25.
 Carbolwatte II 701.
 Carbonisirte Sodalaugen 368.
 — Bicarbonat 368.
 Carminlack II 202.
 Carthamin II 206.
 Casselmann's Grün II 195.
 Catgut (als Nähmaterial für Verbandstoffe) II 702.
 Celluloid 542.
 — Asche 544.
 — Eigenschaften 543.
 — Pyroxylin 544.
 Cellulosefabrikation II 488.
 — Ausbringen der Sulfitlaugen 491.
 — Cellulose, fertige 495.
 — Gase, Prüfung auf SO₂ und SO₃ 491.
 — Gesamtschwefelsäure 492.
 — freie schwellige Säure 492.
 — Kalk 493.
 — Kochlaugen 494.
 — Monosulfit Schlamm, kalkhaltiger 494.
 — Natroncellulose 488.
 — Sulfitlaugen, Herstellung 490.
 — — Prüfung 492.
 — Sulfitcellulose 489.
 Cerealienmehle, präparirte s. Diätetische Praeparate II 648.
 Ceresinkerzen 999.
 — Ceresin 1000.
 — Harz 1000.
 — Lep 1000.
 — Nachweis im Bienenwachs 998.
 — Paraffin 1000.
 — Proberaffination 1000.
 — Rohmaterial 999.
 — Schmelzpunkt 1000.
 — Trockenverlust 1000.
 — Verunreinigungen, künstliche und natürliche 1000.
- Cerise II 95.
 Chamäleonlösung 161.
 Chance-Claus-Process 368, seine analytische Controle 375.
 Chilisalpeter (als Rohmaterial der Salpetersäure) 315.
 — Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Natron 317.
 — Feuchtigkeit 317.
 — Kali 318.
 — Natriumnitratbestimmung (Allgemeines 318, Methode Ulsch 322, mit Nitrometer 326, Methode Schlösing-Grandeau-Wagner 329, Chromat- und Quarz-Methode 329).
 — Summarische Salpeterproben 316.
 — Unlösliches 317.
 — Vorprüfungen 315.
 Chinarinde II 692.
 — Gehalt an Chinaalkaloiden 692.
 Chininsulfat II 683.
 Chlor, elektrolytische Gewinnung aus Chlorkalium 438.
 — flüssiges 438.
 Chloralformamid II 664.
 Chloralhydrat II 663.
 Chlorammonium (aus Gaswasser) 960.
 — Feuchtigkeit 960.
 — Gesamtchlor 960.
 — Unlösliches, Schwefelsäure, Kalk u. organische Substanz 960.
 Chlorammonium-Verfahren, die zur Chlorgewinnung 436.
 Chlorkalium aus Schlempekohle 501.
 Chlorkalium, Stassfurter 498.
 — Chlorkalium 498.
 — Chlornatrium 500.
 — Feuchtigkeit 501.
 — Kalk und Magnesia 501.
 — Schwefelsäure 501.
 — Unlösliches in Wasser 501.
 Chlorkalk 427.
 — Braunstein 441.
 — Chlor, unabsorbirtes in den Clorkalkkammern 473.
 — Chlorbestimmungsmethoden, exacte 475.
 — Deacon-Hurter-Process 453.
 — Kalkstein, gebrannter und gelöchter Kalk 460.
 — technische Methoden 486.
 — Technisches 471.
 — Theoretisches über Chlorkalk 462.
- Chlorkalk.
 — Verfahren neuere zur Gewinnung von Salzsäure und Chlor 427.
 — Weldon-Process 449.
 Chlormethyl II 66.
 Chlornatrium, reines, Prüfung 297.
 Chloroform II 658.
 Chlorsaures Kali 489.
 — Allgemeines 489.
 — analytische Controle 492.
 — chlorsaures Kali 493.
 — Mutterlauge 493.
 — Pfannenlauge 492.
 Chlorzink II 72.
 Chokolade II 637.
 — Analyse: siehe Cacao II 635.
 — Asche 637.
 — Mehl 637.
 — Rohrzucker 638.
 — Verfälschungen 637.
 Chrom 921.
 Chromat-Methode (für Salpeter) 329.
 Chromfarben, gelbe und rothe II 187.
 — Chromgelb 187 u. 188.
 — Chromorange 188 u. 189.
 — Chromroth 187 u. 189.
 — chromsaures Kali, Prüfung 188.
 Chromfarben, grüne II 196.
 — Chromhydrat 196.
 — Chromoxyd, wasserfreies 196.
 — Guignet's Grün 196.
 — Mischungen von Chromgelb mit blauen Farben 196.
 Chromstahl 878.
 Chrysin II 114.
 Chrysanilin II 94.
 Chrysaurein II 109.
 Chrysoidin II 105.
 Cichorie, Nachweis in Kaffeepulver II 630.
 Citratlösung nach Petermann 168, nach Wagner 168.
 Citratmethode 576.
 Citronenöl II 688.
 Citronensäure II 666.
 Cocablätter II 693.
 — Cocain 693.
 Cocainhydrochlorid II 684.
 Coccin II 111.
 Cochenille II 201.
 — Carmin 202.
 — Carminlack 202.
 — Cochenille ammoniacale 202.
 — colorimetrische Werthbestimmung 203.

Cochenille.
 — Kennzeichen einer guten Cochenille 201.
 — Kuchen-Cochenille 202.
 — Probefärben 203.
 — Verfälschungen 202.
 — volumetrische Werthbestimmung 204.
 Cochenilletinctur 133.
 Cölin II 158.
 Cörulein II 118.
 Cöruleum II 158.
 Cognac, Verfälschungen des II 440.
 Condensirte Milch II 604.
 — mit Rohrzucker 605.
 — ohne Rohrzucker 605.
 — Rohrzucker 605.
 — Verwendung abgerahmter Milch, Nachweis der 605.
 Conditoreiwaaren II 620.
 — Arsen in Anilinfarben 620.
 — Asche 620.
 — Beschwerungsmittel, mineralische 620.
 — Farbstoffe, organische gelbe 621.
 — Metallfarben, giftige 620.
 Congopapier 151.
 Congoroth 139 u. II 114.
 Controlstation 31.
 Corallin (als Indicator) 132.
 Corallin, gelbes II 120.
 — rothes 121.
 Cottonöl im Olivenöl II 471.
 Creolin II 705.
 — Analyse 705.
 — äussere Beurtheilung 705.
 Crocein-Scharlach II 112.
 Cud bear II 184.
 Curcumin 140.
 Curcumapapier 147.
 Cyaneisen-Farben II 155.
 — Berliner Blau 156.
 — Pariser Blau 155.
 — Turnbull Blau 157.
 Cyanosin II 117.

D.

Dachschiefer 630.
 Darrprobe (von Cement) 709.
 Deacon-Hurter-Process 453.
 — Chlorwasserstoff 457.
 — Gesamt-Chlor 456.
 — Kohlensäure 459.
 — wirksames Chlor 456.
 Dégras II 542.
 — Asche 544.
 — Dégrasbildner 542, 547.
 — Dichte des wasserfreien 544.
 — Harzöl 548.

Dégras.
 — Kaufwerth-Berechnung 545.
 — Kolophonium 548.
 — Lederfasern 545.
 — Moëllon und Weissgerber-Dégras 542.
 — Vaselineöl 548.
 — Verfälschungen 546.
 — Wasser 543.
 — Wollfett 547.
 Dehydrothiotoluidin II 127.
 Denaturierungsmittel des Spiritus, amtliche Prüfungsvorschriften II 429.
 Denaturierungsmittel f. Salz 294.
 Desinfectionsmittel II 702.
 — Carbolpulver 704.
 — Carbonsäure, rohe 704.
 — Creolin 705.
 — Lysol 706.
 — Werthbestimmungen 703.
 Destillation der Steinkohlen (bei der Gasfabrikation) 926.
 — Steinkohlen 926.
 — Generatoröfen 928.
 Destillation d. Steinkohlentheers s. Steinkohlentheer II 1.
 Destillations-Rohglycerin 1003.
 Dextrin 557.
 — Acidität 558.
 — Dextrin 558.
 — Eigenschaften eines guten 557.
 — in kaltem Wasser lösliche Antheile 557.
 — Maltose 557.
 — Stärke 558.
 — Wasser 558.
 Dextrose II 391.
 — gewichtsanalytisch 391.
 — maassanalytisch 393.
 Diätetische Präparate II 644.
 — I. Pepton, Fleischextract etc. 644.
 — Albumose-Stickstoff 645.
 — Alkohollösliche Stoffe 647.
 — Ammoniak-Stickstoff 645.
 — Asche 647.
 — Eiweiss-Stickstoff 645.
 — Fett 647.
 — Gesamt-Stickstoff 647.
 — Pepton-Stickstoff 646.
 — Wasser 647.
 — II. Kindermehle, Leguminosen-Mehle etc. 648.
 — Dextrin 650.
 — Diastase, Wirkungswerth in Malzextracten 652.
 — Eiweiss, verdauliches 648.
 — Extractstoffe, stickstofffreie 650.

Diätetische Präparate.
 — Holzfaser 651.
 — Kohlehydrate, in Wasser lösliche (Dextrin, Zucker) 650.
 — — durch diastatische Fermente lösliche 651.
 — — — unlösliche 651.
 — Zucker 650.
 Diäthylsulfon - Dimethylmethan II 660.
 Diamidoazobenzol II 105.
 Diaphanometer II 428.
 Diastase II 414.
 Diastase, Wirkungswerth in Malzextracten II 652.
 Dichtheit, Prüfung der Gasrohrleitungen auf 978.
 Dietrich's Tabellen zum Azotometer 72.
 Digitalin II 685.
 Dijodparaphenolsulfonsäure II 672.
 Dimethylamidoazobenzol (als Indicator) 123.
 Dimethylanilin II 47.
 — Anilin 48.
 — Monomethylanilin 48 u. 49.
 Dimethyläthyl-Carbinol II 660.
 Dinitrobenzol II 35.
 Dinitrodibromfluorescein II 116.
 Dinitrosoresorcin II 128.
 Dinitrotoluol II 35.
 Dioxyanthrachinon s. Alizarin II 122.
 Diphenylamin II 50.
 Diphenylaminblau II 100.
 Diphenylaminorange II 106.
 Diphenylaminprobe (auf Salpetersäure) 271.
 Dipikrylamin II 120.
 Directschwarz II 178.
 Doppel-Schraubklammer zu Lunge's Gasvolumeter 94.
 Doppelsuperphosphate 587.
 Drachenblut II 207.
 Dünger s. Handelsdünger 565.
 Düngergemische 592.
 — Kali 593.
 — Phosphorsäure 593.
 — Stickstoff 592.
 — Wasser 593.
 Dünger-Untersuchung, titrirte Lösungen für 165.
 Durchschnittsproben 23.

E.

Ebonit 1049.
 Echtblau II 102.
 Echtgelb II 106.
 Echthroth (Sulfo-Oxyazonaphthalin) II 109.

- Eidotter, conservirter (f. Glacé-ledergeberei) II 548.
 Eisen 851.
 — Arsen 865.
 — Kobalt und Nickel 865.
 — Kohlenstoff 853.
 — Kupfer 865.
 — Mangan 858.
 — Phosphor 859.
 — Probenahme 851.
 — Silicium 852.
 Eisenammoniakalaun - Lösung 170.
 Eisenchlorid II 74.
 — Eisenchlorür 74.
 Eisenerze 824.
 — Chrom 843.
 — Eisen, maassanalytische Bestimmungen 843.
 — Gewichtsanalyse 829.
 — Mangan, Bestimmung 834.
 — — maassanalytisch 847.
 — — Trennung von Eisen und Aluminium 831.
 — Metalle, sonstige begleitende 837, 838.
 — Phosphorsäure 839.
 — Probenahme 827.
 — qualitative Untersuchung 824.
 — Schwefelsäure und Schwefel 841.
 — Titansäure 842.
 Eisenfarben, rothe II 197.
 — Caput mortuum 197.
 — Eisenmennige 197.
 Eisenlegirungen 866.
 — Allgemein-Analytisches 872.
 — Allgemein-Technisches 866.
 — Aluminium und Aluminiumstahl 876.
 — Ferroaluminium 874.
 — Ferrochrom u. Chromstahl 877 u. 878.
 — Ferromangan und Manganstahl 873 u. 874.
 — Ferrosilicium und Ferromangansilicium 874.
 — Ferrotitan 882.
 — Ferrowolfram, Wolfram und Wolframstahl 880, 881 882.
 — Kupfer in Stahl 885.
 — Nickelstahl 883.
 — Reactionstafel 870.
 Eisenmennige II 197.
 Eisenmethode (der Braunbestimmung) 448.
 Eisessig s. Essigsäure II 68.
 Eispunktsbestimmung d. Thermometer 180.
 Elaïdinprobe II 465.
 Elaïn s. Oleïn 995.
 Englischroth II 197.
 Entfärbungsmittel (Glasfabrikation) 638.
 Entfärbungspulver (Blutlaugensalzrückstände) 513 u. 1022.
 — färbende Beimischungen 1022.
 — „Kohlensubstanz“ 1022.
 Eosin II 115.
 Eosinscharlach II 116.
 Erdnußöl im Olivenöl II 471.
 Erd-Orseille II 182.
 Erlanger Blau II 155.
 Erythrosin II 117.
 Essig II 443.
 — Aldehyd 446.
 — Erkennung von Wein-, Bier- u. Obst-Essig 446.
 — Essigsäure 444.
 — Färbemittel 444.
 — Fuchsin 444.
 — Salpetersäure 446.
 — Salzsäure 445.
 — Schwefelsäure 444.
 — vegetabilische Substanzen, scharfe 445.
 — Verunreinigungen 445.
 — Weinsäure, freie 446.
 Essiggessenz II 444.
 Essigsäure II 68.
 — Eisessig 69.
 — empyreumatische Bestandtheile 69.
 — schweflige Säure 69.
 — Werthbestimmung 69.
 Essigsprit II 444.
 Exalgin II 676.
 Explosivstoffe 533.
 — Knallsätze 542.
 — Nitrokörper, feste 538.
 — Nitrokörper, flüssige 540.
 — Rohstoffe 533.
 — Schiesspulver 536.
 Extractionsapparat von Szombathy und Soxhlet II 447.
- F.**
- Fabrikanalysen, Ausführung der 22.
 — Allgemeines 22.
 — Probenahme fester Materialien 24.
 — — flüssiger Materialien 28.
 — — der Gase 30.
 Fabrikanalytiker, Obliegenheiten des 35.
 — äussere Stellung des 46.
 Fabrikations-Hauptbuch 39.
 Fabriklaboratorien, innere Einrichtung derselben 43.
 Faltenfilter 17.
 Farbholzextracte II 175.
 — Asche 180.
 — Nichtfarbstoffe 180.
 — Wasser 180.
 — Werthbestimmung 179.
 — Wiener Gerbstoffbestimmungsmethode 180.
 Farbstoffe organischer (Theer-) Basen II 87.
 — Anilinblau 97.
 — Auramin 93.
 — Benzoflavin 95.
 — Benzylirte Violets 90.
 — Brillantgrün 93.
 — Chrysanilin 94.
 — Diphenylaminblau 100.
 — Fuchsin S 89.
 — Gallocyanin 102.
 — Grenadin 95.
 — Hofmann's Violett 89.
 — Indophenol 101.
 — Induline 103.
 — Ledergelb 95.
 — Malachitgrün 92.
 — Mauveïn 97.
 — Meldola'sches Blau 102.
 — Methylenblau 100.
 — Methylgrün 91.
 — Methylviolett 89.
 — Naphthalinrosa 96.
 — Paraphenylblau 103.
 — Patentblau 93.
 — Rosanilin 87.
 — Rosindulin 104.
 — Säuregrün S 93.
 — Säureviolett 91.
 — Safranin 95.
 — Victoriablau 100.
 Fasseier, conservirte für Glacé-ledergeberei II 548.
 — Eieröl 549.
 — Kochsalz 549.
 — Wasser 549.
 Fehling'sche Lösung 169.
 Feinlaugung der Blutlaugensalz-Fabrikation 523.
 — Feinkali 523.
 — weisse Potasche 523.
 Feinsalz der Blutlaugensalz-Fabrikation 523.
 — Feinkali 523.
 — Potasche 523.
 Fenchelöl II 690.
 Ferroaluminium 874.
 Ferrochrom 877.
 Ferromangan 873.
 Ferromangansilicium 874.
 Ferrosilicium 874.
 Ferrotitan 882.
 Ferrowolfram 880.

- Fette II 447.
 — Elaidinprobe 465.
 — Erstarrungspunkt 457, 466.
 — Esterzahl 453.
 — feste 471, 474, 476.
 — flüssige 459.
 — Harzgehalt 472.
 — Hehner'sche Zahl 450.
 — Identificirung der flüssigen 464.
 — Jodzahl 452.
 — Maumené's Verfahren 465.
 — Moleculargewicht der unlöslichen Fettsäuren 454.
 — Nichtfette 448.
 — Olivenöl 470.
 — Reichert'sche Zahl 451.
 — Rohmaterialien 447.
 — säuren, freie 460.
 — Schmelzpunkt 457 u. 466.
 — Seife 461.
 — specifisches Gewicht 455.
 — unverseifbare, fettähnliche Substanzen 462.
 — Verseifungszahl 454.
 — Wachsorten 471, 474.
 — Wasser 448.
- Filter, mit Salz- und Flusssäure ausgewaschene 21.
 Filterveraschung im feuchten Zustande 19.
 Filtriren, das — des Niederschlages 16.
 Fichtenharz 1060.
 Firnisse 1062.
 Fischmehl (Fischguano) 592.
 — Asche, Sand, Thon 592.
 — Feuchtigkeit 592.
 — Phosphorsäure 592.
 — Stickstoff 592.
- Fischtalg (als Hilfsstoff der Gerberei) s. Japantalg II 537.
 Flavin II 190.
 Flavescin 140.
 Fleisch II 626.
 — Cochenille 626.
 — Finnen 626.
 — Fuchsin 626.
- Fleischextract s. Diätetische Präparate II 644.
 Fleischmehl s. Fischmehl 592.
 Florentiner Lack (Carminlack) II 202.
 Flores cirae II 686.
 Fluor, Bestimmung in Handelsdüngern 581.
 Fluoresceïn II 115.
 Fluoresceïn 142.
 Französischer Purpur II 184.
 Friedrichs'scher Patenthahn 66.
 Fruchtsäfte II 621.
- Fuchsin II 87.
 Fuchsin S II 89.
 Fuchsin, Nachweis von — im Orseilleextract II 186.
 Fundamentalabstand, Prüfung der Punkte des — bei Thermometern 183.
 Furfuröl II 429.
 Fuselöl II 420.
 — Verfahren Roese - Stutzer-Reitmair 420.
 — Traube's capillarimetrische Methode 424.
 — Traube's Stalagmometer 425.
- Futterstoffe II 561.
 — Abfälle, gewerbliche 561.
 — Esterzahl 568.
 — Extractionsapparat 564.
 — Fett 563.
 — Fettsäuren, freie 567.
 — Feuchtigkeit 571.
 — Früchte 561.
 — Grünfutter 580.
 — Heu 580.
 — Jodzahl 569.
 — Kartoffeln 582.
 — Mineralstoffe, einzeln 571.
 — — zusammen 571.
 — Probenahme 561.
 — Proteinstoffe, Trennung von anderen stickstoffhaltigen Bestandtheilen 569.
 — Rohprotein 569.
 — Samen 561.
 — Sauerfutter 585.
 — Schlempe 585.
 — Spreu 580.
 — Stroh 580.
 — stickstofffreie organische Stoffe 575.
 — Topinambur 585.
 — Träger 585.
 — Verdaulichkeitsbestimmungen 576.
 — Vorbereitung der Proben 562.
 — Wurzeln 581.
- G.**
 Gabelklammer zu Lunge's Gasvolumeter 94.
 Gallein 142 und II 118.
 Gallocyanin II 102.
 Galloflavin II 127.
 Gallussäure II 61.
 Gas s. Steinkohlengas 925.
 Gasbürette nach Hempel 87.
 — nach Winkler-Hempel 91.
 Gasdruckmesser, einschlenkliger von Langen-Lux 249.
 Gaswage nach Lux 98.
 Gaswasser 956.
 — Abflusswasser 957.
- Gaswasser.
 — Analyse, vollständige 958.
 — Salmiakgeist u. Chlorammonium aus Gaswasser 959 u. 960.
 — techn. Prüfung des schwachen u. starken Wassers 956.
 Gawalowski's Probestecher 27 u. 29.
 Gay-Lussac-Gase 252.
 — Gesamt-Acidität, Schwefel und Stickstoff 252.
 — salpetrige Säure 252.
 — Sauerstoff 252.
 — schweflige Säure 252.
 — Stickoxyd 254.
 — Stickoxydul 255.
- Gefüllte Seifen II 481.
 Gelbbeeren II 192.
 — Probefärben 193.
 Gelbholz II 191.
 — Morin 192.
 — Probefärben 192.
- Generatoröfen (zur Steinkohlengasfabrikation) 928.
 — Rauchgase 930.
 — Schieberstellung und Zug 929.
 — Temperatur 929.
 — Verbrauch an Wasser und Brennmaterial 929.
- Gerbbrühen II 549.
 — Brühmesser 549.
 — Essigsäure 550.
 — Gerbsäure 550.
 — Kohlensäure 552.
 — Milchsäure 550.
 — Schwefelsäure 550.
- Gerbe-Extracte II 536.
 — Holz-Extracte 536.
 — Rinden-Extracte 536.
- Gerbstoffe II 517.
 — Asche 523.
 — Feuchtigkeit 523 u. 532.
 — Gantter's Methode 529.
 — Gewichtsmethode der Wiener Versuchsstation 523.
 — Gewichtsmethode von v. Schröder 528.
 — Löwenthal-v. Schröder's Methode 518.
 — Nichtgerbstoff 524.
 — organische Substanz, unlösliche 524.
 — Spindelmethode von v. Schröder 532.
 — zuckerähnliche Stoffe 533.
- Gerichtlich-chemische Untersuchungen II 719.
 — Alkaloide 755.
 — Allgemeines 719.

Gerichtlich-chem. Untersuchung.
 — Allgemeiner Untersuchungs-
 gang 763.
 — Ammoniak 736.
 — Antimon 752.
 — Arsen 745.
 — Atropin 760.
 — Barium 754.
 — Blausäure 739.
 — Blei 742.
 — Blutnachweis 767.
 — Calcium 754.
 — Chloroform 763.
 — Chlorsäure-Extraction 729.
 — Chrom 754.
 — Colchicin 760.
 — Coniin 759.
 — Cyankalium 740.
 — Digitalin 761.
 — Eisen 754.
 — Haare 770.
 — Kali 735.
 — Kaliumchlorat-Salzsäure-Ex-
 traction 728.
 — Königswasser 733.
 — Kohlenoxyd 762.
 — Kupfer 743.
 — Morphium 755.
 — Natron 735.
 — Opium 756.
 — Oxalsäure 734.
 — Phosphor 736.
 — Pierotoxin 762.
 — Quecksilber 740.
 — Salpetersäure 733.
 — Salzsäure 733.
 — Samenflecken 774.
 — Schwefelsäure 732.
 — Silber 744.
 — Strychnin 757.
 — Wismuth 744.
 — Zink 753.
 — Zinn 753.
 Gerste II 304.
 — Eiweissstoffe 307.
 — Farbe und Geruch 306.
 — Keimfähigkeit 306.
 — Körnergewicht 305.
 — Mehligkeit des Kornes 305.
 — Schimmelbildung 306.
 — spec. Gewicht 305.
 — Sperrigkeit 305.
 — Volumgewicht 304.
 — Wasser 307.
 Geschliffene Seifen II 481.
 Gespinnstfasern II 215.
 — chemische Prüfung 218.
 — mikroskopische Prüfung 224.
 — Reagentien zur Prüfung 215.
 — vorbereitende Operationen
 217.

Getreide, Nachweis in Kaffee-
 pulver II 630.
 Getreideprüfer von Brauer II
 304.
 Gewürze II 638.
 — alkoholischer Extract 639.
 — Asche 639.
 — mikroskopische Prüfung
 638.
 — Pfeffer 640.
 — Tabelle von Gewürzanalysen
 642.
 — Vanille 640.
 — Verfälschungen 638, 640.
 Glas 632.
 — Analyse 650.
 — Eigenschaften 643.
 — Glasmaterialien 632.
 — Glassatz 638.
 — Prüfung 646.
 — Schmelzfehler 643.
 Glycerin II 665, I 1003.
 — Acetinverfahren 1009.
 — Asche 1004.
 — Brechungsindex 1007.
 — Dextrin und Zucker 1005.
 — flüchtige organische Säuren
 1005.
 — Gesamttrückstand 1004.
 — Rohglycerine 1003.
 — spezifisches Gewicht 1006.
 Gold 894.
 — bei Legiren mit Silber 895.
 — bei Legiren mit Cadmium
 896.
 Granatwurzelrinde II 694.
 — Werthbestimmung 694.
 Graphit II 207.
 — reiner Kohlenstoff 207.
 — Kieselsäure und Sesquioxide
 207.
 — Wasser 207.
 Grenadin (Grenade) II 95.
 Grünöl II 6.
 Guajacol II 673.
 Guajakkupfersulfatpapier 152.
 Guanophosphate 584.
 Guignet's Grün II 196.
 Gummi, arabischer 559.
 — Ersatz-Gummis 563.
 — Senegalgummi 559.
 — Tragantgummi 560.
 — Unterscheidung von arabi-
 schem Gummi, Senegalgummi
 und Dextrin 561.
 Gummigutti, Nachweis in bitteren
 Likören II 442.
 Guttapercha 1050.
 Gyps 736.
 — Anhydrit 737.
 — cubisches Gewicht 738.

Gyps.
 — Verunreinigungen 737.
 — Wasser 737.
 „Gypstreiben“ des Cementes
 714.

H.

Haare als Rohstoff für Blut-
 laugensalzfabrikation 517.
 Haarhygrometer 1085.
 Hämatoxylin 143.
 Hämatoxylinpapier 152.
 Hamburgerweiss II 210.
 Handelsdünger 565.
 — allgemeine Untersuchungsmethoden
 566.
 — Probenahme 565.
 — specielle Vorschriften für
 die Untersuchungen 583.
 — Vorbereitung der Proben
 566.
 Harnanalyse II 707.
 — Anilin 715.
 — Blut 716.
 — Chlor 708.
 — Cystin 709.
 — Eiweiss 712 u. 716.
 — Gallensäuren 715.
 — Gallfarbstoffe 715.
 — Hämoglobin 715.
 — Harnsäure 710.
 — Harnsedimente 716.
 — Harnstoff 709.
 — Harnzylinder 717.
 — Indigobildende Substanz
 711.
 — Infusorien 717.
 — Kreatinin 711.
 — Phosphorsäure 708.
 — Pilze 717.
 — Rhodan 709.
 — Schleim 717.
 — Schwefelsäure 708.
 — Schwefelwasserstoff 715.
 — Zucker 713.
 Hartgummi 1049.
 Harze 1056.
 — Allgemeines 1056.
 — chemische Untersuchung
 1056.
 — Fichtenharz 1060.
 — Anhang, Siegellack 1060.
 — Lacke (Firnisse) 1062.
 Harzseifen II 481.
 Hefe II 417.
 — Gährkraft 417.
 — mikroskopische Prüfung
 419.
 — Säuren, flüchtige 419.
 — Stärke in der Presshefe
 420.

Hefe.
 — Stickstoffgehalt und Stickstoffumsatz 420.
 — Triebkraft 418.
 Hefnerlampe (für Photometrie) 978.
 Heizwerth von Brennmaterialien 771.
 Helianthin II 107.
 Hematine II 178.
 Hempel's Apparate zur technischen Gasanalyse 86.
 Herzfeld'scher Apparat (zur Best. von Fuselöl) II 421 u. 441.
 Hexanitrodiphenylamin II 120.
 Himberysrup II 622.
 — Unterscheidung vom künstlichen 622.
 Hochdruckdampfprobe (von Cement) 712.
 Hochofenschlacken (als künstliche Puzzolanen) 681.
 Hofmann's Violett II 89.
 Holländerweiss II 210.
 Holz-Extracte, Verwendung in der Gerberei II 536.
 Holzgeist s. Methylalkohol II 63.
 Holzgeist (als Denaturierungsmittel) II 430.
 — Abscheidung mit Natronlauge 430.
 — Aceton 430.
 — Aufnahmefähigkeit für Brom 431.
 — Farbe 430.
 — Mischbarkeit mit Wasser 430.
 — Siedetemperatur 430.
 Homotropin II 680.
 Honig II 622.
 — Asche 626.
 — Drehungsvermögen 621.
 — Mehl, Stärke, Dextrin 625.
 — Melasse 625.
 — Rohrzucker 623.
 — Stärkezuckersyrup 623.
 — Trockensubstanz 625.
 — Wasserzusatz 625.
 Hopfen II 310.
 — äussere Eigenschaften 310.
 — geschwefelter Hopfen 311.
 — Hopfenmehl 310.
 — „Verbesserungen“ des Hopfens 312.
 Horn als Rohstoff für Blutlaugensalzfabrikation 517.
 Hortensien-Blau II 155.
 Hüttenrauch, schädliche Wirkung des 776.

Hüttenrauch.
 — Allgemeines 776.
 — analytischer Nachweis 778.
 Hydraulischer Kalk 682.
 — lösliche Kieselsäure 682.
 — grober u. feiner Sand 683.
 Hydraulischer Modul 688.
 Hygrometer 1084.
 Hyoscynhydrobromid II 681.

I.

Indicatoren 107.
 — Allgemeines 107.
 — Empfindlichkeitstabelle von Trommsdorff 111.
 — Empfindlichkeitsgrenze von Reagenzpapieren 112.
 — technisch wichtige 112.
 — technisch weniger wichtige 135.
 — Aethylorange 135.
 — Alizarin 135.
 — Apfelsinentinctur 136.
 — Azolithmin 117.
 — Benzopurpurin 136.
 — Blau von Poirrier 136.
 — Blauholzinctur 138.
 — Cochenilletinctur 133.
 — Congoroth 139.
 — Curcumin 140.
 — Flavescin 140.
 — Fluoresceïn 142.
 — Galleïn 142.
 — Hämatoxylin 143.
 — Indigblauschwefelsäure 143.
 — Lackmoid 127.
 — Lackmus 112.
 — Lehmann-Petri'scher Farbstoff 143.
 — Mesitylenchinon 144.
 — Methylorange 118.
 — α -Naphtholbenzeïn 144.
 — Naphtholgrün 130.
 — Nitrophenol 145.
 — Phenacetolin 134.
 — Phenolphthaleïn 123.
 — Polysulfid-Indicator 145.
 — Rosolsäure (Corallin) 132.
 — Tropäolin 00 146.
 — Tropäolin 000 146.

Indicatoren-Papiere, technisch wichtige 146; technisch weniger wichtige 151.
 Indigblauschwefelsäure 143 u. II 165.
 Indigcarmin II 165.
 Indigo II 159.
 — Asche 167.
 — äussere Prüfung 160.
 — Feuchtigkeit 167.
 — Handelssorten 160.

Indigo.

— Künstlicher Indigo 163.
 — organische Beimengungen 167.
 — Oxydationsmethoden 171.
 — Probefarben 167.
 — Reductions-Methoden 170.
 — spezifisches Gewicht 166.
 — Werthprüfungen, praktische 172.
 Indigoersatz II 178.
 Indigopurpur II 166.
 Indigo, rother II 184.
 Indigviolett II 166.
 Indophenol II 101.
 Induline II 103.
 Invertzucker II 396.
 Iripapier 152.

J.

Japantalg (als Hilfsstoff in der Gerberei) II 537.
 — Dégrasbildner 537.
 — leimartige Substanzen 537.
 — Schmelzpunkt 537.
 Jenaer Normalglas 179.
 Jod II 70.
 — Chlorjod, Jodcyan 70.
 Jodäthyl II 68.
 Jodkaliumstärkelösung 170.
 Jodkaliumstärkepapier 152.
 Jodlösung, titrirte 164.
 Jodmethyl II 67.
 — Phosphor- und Schwefelgehalt 67.
 Jodoform II 659.
 Jodzinkstärkelösung 170.

K.

Käse II 612.
 — Asche 612.
 — Fett 612.
 — Feuchtigkeit 612.
 — Milchzucker 612.
 — Proteïnsubstanz 612.
 — Verfälschungen 613.
 Kaffee II 628.
 — gebrannte, künstliche 629.
 — — — Beschwerung mit Wasser und Zucker 629.
 — Asche 631.
 — Bohnen, rohe, künstliche Färbung 628.
 — Caffein 631.
 — Fett 631.
 — Pulver, Verfälschungen 630.
 — Surrogate 630, 631.
 — Wasser 629.
 Kaiser-Grün II 194.
 Kaiserschwarz (aus Blauholz) II 178.

- Kali, Bestimmung in Handelsdüngern 580.
 — im Kainit 580.
 — im Peruguano 580.
 Kalisalpeter 525.
 — Abfallsalz 528.
 — Chlornatrium 530.
 — empirische Salpeterproben 532.
 — Feuchtigkeit 532.
 — Kalisalpeter 530.
 — Laugen 525.
 — Magnesia 531.
 — Rohstoffe 525.
 — Unlösliches 531.
 Kalisalpeter (als Rohstoff für Handelsdünger) 588.
 Kalisalze 592.
 — Kali 592.
 — Unlösliches 592.
 — Wasser 592.
 Kaliseifen II 481.
 Kalisulfat aus Stassfurter Chlorkalium 502.
 — freie Säure und Chlorkalium 503.
 — Feuchtigkeit und Rückstand 503.
 — Gesamt-Kali 502.
 — Gesamtschwefelsäure 503.
 Kalisulfat aus Schlempekohle 504.
 — schwefelsaures Natron 504.
 Kaliumbichromat II 81.
 — schwefelsaures Kali 81.
 Kaliumbromid II 655.
 Kaliumchlorat II 656.
 Kaliumjodid II 655.
 Kalk, gebrannter 667.
 — Analyse 669.
 — Ausgiebigkeit 669.
 — Probenahme 668.
 — Prüfung des Dünger-Kalkes 669.
 — rasche Prüfung 669.
 Kalk, Bestimmung in Handelsdüngern 582.
 Kalkmilch 674.
 — Aetzkalk 676.
 — Analyse, vollständige 676.
 — Gesamtkalk 674.
 — kohlensaurer Kalk 674.
 — Sand 676.
 — spezifisches Gewicht 674.
 Kalkmilch-Rückstand 676.
 — Kalk 677.
 — gröbere u. feinere Steine 677.
 — Wasser 678.
 Kalkmörtel 670.
 — Apparat von Holmblad 673.
 — Auswahl der Steine 671.
 Kalkmörtel.
 — Bewohnbarkeit eines Hauses 673.
 — Feuchtigkeit 673.
 — gröbere Steine 673.
 — Güte des Kalkes 672.
 — Hydratwasser 673.
 — Kohlensäure 674.
 — Verhältniss von Sand zu Kalk 670.
 Kalkphosphatlösung, titrirte 167.
 Kalksand-Pisébau 743.
 Kalksandsiegel 743.
 „Kalkschatten“ II 534.
 Kalkschlamm 409.
 Kalkstein 656.
 — Allgemeines 656.
 — Analyse 658.
 — abgekürzte technische Prüfung 665.
 Kalkstein, gebrannter und gelöschter Kalk zur Chlorkalkfabrikation 460.
 Kamptulikon 1052.
 Kasseler Gelb II 189.
 Kasseler Braun II 207.
 Kaustische Soda 405.
 — Aetznatron 410.
 — ausgesogte Salze 408.
 — Bodensatz 409.
 — kaustische Lauge 406.
 — kaustische Sodasalzlauge 413.
 — kaustisches Sodasalz 412.
 Kautschuk 1032.
 — chemische Prüfung 1042.
 — Gewinnung 1032.
 — Kautschuk-Ersatzmittel 1049.
 — physikalische Prüfung 1040.
 — Untersuchung 1039.
 — Verarbeitung 1034.
 Kernseifen II 481.
 Kerzenfabrikation 988.
 — Ceresinkerzen 999.
 — Paraffinkerzen 1001.
 — Stearinkerzen 988.
 — Wachskerzen 997.
 Kerzenmaterial (technische Stearinsäure) 994.
 — Carnaubawachs 995.
 — Neutralfett 994.
 — Neutralfett u. Kohlenwasserstoffe 994.
 — Oelsäure 994.
 — Paraffin u. Ceresin 995.
 Kesselbraun (Umbra) II 207.
 Kiesabbrände 239.
 — Schwefel 239.
 — Kupfer 240.
 Kindermehle s. Diätetische Präparate II 648.
 Kirchnerberger Grün II 194.
 Kjeldahl's Stickstoffbestimmung 568
 Knochenkohle II 288.
 — Entfärbungskraft 291.
 — kohlensaurer Kalk 288.
 — Wasser 288.
 Knochenmehl 591.
 — Feuchtigkeit 591.
 — Haut und hornartige Stoffe 591.
 — Phosphorsäure 591.
 — Stickstoff 591.
 Knochenmehl, aufgeschlossenes 591.
 — Gesamt-Phosphorsäure 591.
 — lösliche Phosphorsäure 591.
 — Stickstoff 591.
 Knochenphosphate 584.
 Knop-Wagner's Azotometer 68.
 Kobalt 915.
 — Smaltprobe 915.
 — elektrolytische Bestimmung 916.
 Kobaltfarben II 158.
 — Coeruleum 158.
 — Kobalt-Ultramarin 158.
 — Smalte 158.
 Kobaltgrün II 196.
 Kobaltpapier 152.
 Kobaltultramarin II 158.
 Kochsalz 287.
 — Durchschnittspröbe 290.
 — Gesamt-Chlor 293.
 — gewöhnliches Salz 290, denaturirtes Salz 294.
 — Kalk und Magnesia 294.
 — Schwefelsäure 293.
 — Unlösliches 293.
 — Wasser 291.
 Kohlenoxyd, Nachweis in Luft 1094.
 Kohlensäure, Bestimmung in Betriebsgasen 55; rasche Bestimmung gebundener — in festen Substanzen u. Flüssigkeiten (durch Messung des verdrängten Wassers) 78; dito in Gasen (durch Absorption in Meterröhren) 81; nach Bunte 51; nach Orsat 61; nach Winkler 85; nach Hempel 86; nach Winkler-Hempel 91.
 Kohlensaures Natron, titrirte Lösung von 159.
 Kohlenstoff, freier im Theer II 15.
 Korksteine 744.

- Kornbranntwein, künstlicher II 440.
- Kraut-Orseille II 181.
- Kremserweiss II 210.
- Kressol II 54.
- Metakressol 54.
- Orthokressol 54.
- Parakressol 54.
- Kreuzbeeren s. Gelbbeeren II 192.
- Krystalsoda 399.
- deren Mutterwasser 399.
- Kuchen-Cochenille II 202.
- Kümmelöl II 689.
- Künstliche Steine 742.
- Kalksandziegel 743.
- Korksteine 744.
- Kunstsandsteine 744.
- rheinische Schwemmsteine 744.
- Schlackensteine 744.
- Küpen-Methoden (z. Best. des Indigblaus) II 170.
- Kunstsandsteine 744.
- Kupfer, Bestimmung in Stahl, 885.
- Kupfer 898.
- elektrolytische Bestimmung 900.
- Bestimmung nach Weil 898.
- nach Parkes 899.
- Kupferchlorid II 73.
- Kupferfarben, blaue II 157.
- Bergblau 157.
- Bremerblau 158.
- Kupferfarben, grüne II 194.
- Braunschweiger Grün 195.
- Casselmann's Grün 195.
- Scheele's Grün 196.
- Schweinfurter Grün 194.
- L.**
- Laboratoriumsanalysen 32.
- Analysen d. Laboratoriumstirirungen 33.
- Analysen und Obliegenheiten des Laboratoriumschemikers 35.
- Sammeln, Auswechseln und Aufbewahren der Proben 32.
- Laboratoriumschemiker 35.
- Laboratoriumstirirungen 33.
- Lac-Dye II 204.
- Probefärben 204.
- Unterscheidung von Persio 204 und von Cochenille 205.
- Lacke 1062.
- Lackmoid 127.
- Lackmoidpapier 149.
- Lackmus 112.
- Lackmus.
- Darstellung von reinem Lackmus 115 u. 116.
- Herstellung einer empfindlichen Lackmustinetur 113, 114, 116 u. 117.
- Lackmuspapier 146.
- Lärchenschwamm, Nachweis in bitteren Likören II 442.
- Langen-Lux'scher einsehenkliger Gasdruckmesser 249.
- Langsambinder (Cemente) 706.
- Langenglycerin 1003.
- Lavendelöl II 689.
- Leder II 534.
- Abfälleverwerthung 559.
- Asche 555.
- Auslaugeverlust 556.
- Auswaschverlust 556.
- Fällen desselben mit Magnesia 556.
- Beschwerung (mit Mineralsalzen, Traubenzucker, Extract) 558.
- Brühmesser 549.
- Dégras 542.
- Durchgerbung 553.
- Eidotter, conservirte 548.
- gelöste Eiweisskörper im Weichwasser 535.
- Fettgehalt 555.
- Fischtalg 537.
- Gerbung, Art der 559.
- Holzextracte 536.
- Hilfsstoffe 534.
- Leder, Kennzeichen von gutem 554.
- Rindenextracte 536.
- Säurebestimmung in Gerbrühen 550.
- Thran 537.
- Traubenzucker 557.
- Unschlitt 536.
- Volumgewicht 555.
- Wasser 555.
- Leder als Rohstoff für Blutlaugensalzfabrikation 517.
- Ledergelb II 95.
- Ledermehl 588.
- Feuchtigkeit 588.
- Phosphorsäure 589.
- Stickstoff 589.
- Leguminosenmehle, präparirte s. diätetische Präparate II 648.
- Lehmann-Petri'scher Farbstoff (als Indicator) 143.
- Leichtbenzol II 11.
- Leichtöl (Theerdestillation) II 6.
- Leim 551.
- Asche 552.
- Leim.
- Eigenschaften eines guten 551.
- fremde Stoffe 554.
- Geruch 554.
- Leimproben, praktische 551.
- Säuregehalt 553.
- Trockenfähigkeit 553.
- Leuchtgasanalyse 967.
- Allgemeines 967.
- dampfförmige Kohlenwasserstoffe 968.
- Leuchtgas s. Steinkohlengas 925.
- Liebig, M., Apparat zur Sauerstoffbestimmung 83.
- Liköre II 439.
- bittere 442.
- Invertzucker 441.
- Rohrzucker 441.
- Verfälschungen bitterer Liköre 442.
- Linoleum 1051.
- Liter, wahres und Mohr'sches 187.
- Lösungen, titrirte für Düngeruntersuchungen 165.
- Louisen-Blau II 155.
- Luft 1084.
- Feuchtigkeit 1084.
- Kohlenoxyd 1092.
- Kohlensäure 1087.
- organische Substanzen, Staub und Mikroorganismen 1099.
- Temperatur 1084.
- Lufttreiben⁴ des Cementes 714.
- Lunge's Gasvolumeter 92.
- Nitrometer 63, 326.
- Lux'sche Gaswage 98.
- Lysol II 706.
- M.**
- Maassanalyse 107.
- Magdalaroth II 96.
- Magnesiatrieben des Cementes 714.
- Maische, a) süsse II 407.
- Dextrin 411.
- Maltose 411.
- mechan. Prüfung 409.
- saccharometrische Prüfung 407.
- unaufgeschlossene Stärke 409 u. 411.
- vergärbare Kohlehydrate 411.
- Verlauf der Zuckerbildung, Controle des 410.
- b) vergohrene II 412.
- Alkohol 416.
- Dextrin 415.

- Maische.
 — Diastase 414.
 — Gährungsprocess, Controle des 415.
 — Maltose 414.
 — mikroskopische Prüfung der Hefe 414.
 — saccharometrische Prüfung 412.
 — Säure 415.
 — Trebergehalt 415.
 — Vergährungsgrad 412.
 Malachitgrün II 92.
 Maltose II 395.
 Malz II 307.
 — äussere Kennzeichen 307.
 — Extractausbeute 308.
 — Malzausbeute der Gerste 307.
 — Treber 309.
 — Wasser 308.
 Malz (zur Spiritusfabrikation) II 405.
 — diastatische Wirkung 405.
 — Säure 406.
 Manchesterbraun II 105.
 Mangan 917.
 — Bestimmung in Erzen 917.
 Manganstahl 874.
 Martiusgelb II 119.
 Matthieu-Plessy's Grün II 196.
 Mauveïn II 97.
 Medicinische Seifen II 695.
 — Alkali 696.
 — Alkali, freies 696.
 — Alkalicarbonat 696.
 — Carbolseife 697.
 — Fettsäure 695.
 — metallische Verunreinigungen 696.
 — Sublimatseife 697.
 — Verfälschungen 696.
 — Wasser 695.
 Mehl II 613.
 — Alaun 615.
 — Backfähigkeit 618.
 — Chloroformprobe 616.
 — Feuchtigkeit 614.
 — Klebergehalt im Weizenmehle 614.
 — Kleisterbildung 618.
 — mineralische Beimengungen 615.
 — Mutterkorn 617.
 — Unkräutersamen 617.
 — Weizenmehl im Roggenmehl und umgekehrt 614.
 Melasse (als Rohmaterial für Spiritus) II 402.
 — Gährfähigkeit 403.
 — Zucker 402.
 Meldola'sches Blau II 102.
 Mennige II 197.
 — Blei, gesammtes 199.
 — Bleiglätte 197.
 — Bleioxyd, rothes 199.
 — Glühverlust 199.
 — Mennige 198.
 — Superoxyd 199.
 Menthol II 691.
 Mergel (als Rohmaterial für Cementfabrikation) 686.
 Mesitylenchinon (als Indicator) 144.
 Messkolben, Prüfung auf Richtigkeit 185.
 Messutensilien, Prüfung der 176.
 Metadioxybenzol II 673.
 Metalle, die übrigen ausser Eisen 888—924.
 Metaxylo I II 30.
 Methylacetanilid II 676.
 Methylalkohol II 63.
 — quantitative Bestimmung 63.
 — Aceton 65.
 Methylanilin II 46.
 — Monomethylanilin 46.
 — Dimethylanilin 47.
 Methyl-diphenylamin II 50.
 Methylenblau II 100.
 Methylgrün II 92.
 Methylorange 118.
 Methylviolett II 89.
 Milch II 588.
 — Albumin 600.
 — Asche 602.
 — Caseïn 600.
 — Conservierungsmittel 603.
 — Fett 594.
 — Milchzucker 602.
 — spec. Gewicht d. Milch 589.
 — des Milchserums 592.
 — Trockensubstanz 593.
 — Verfälschungen 588.
 — Wasser 593.
 — Wasserzusatz 592.
 Mineral-Blau II 155.
 Mineralfarben II 155.
 — blaue 155.
 — braune 207.
 — gelbe 187.
 — grüne 194.
 — rothe 197.
 — schwarze 207.
 — weisse 208.
 Mineralgrün II 196.
 Mineralphosphate 583.
 Mineralweiss II 213.
 Minimetricher Apparat von Winkler-Lunge 819, von Lunge-Zeckendorf 1088.
 Mitisgrün II 194.
 Mittelbinder 706.
 Mittlergrün II 196.
 Modul, hydraulischer 688.
 Mörtelindustrie 655.
 — Gyps 736.
 — hydraulischer Kalk 682.
 — Kalkmilch 674.
 — Kalkmörtel 670.
 — Kalkstein 656 u. Kalk 667.
 — künstliche Steine 742.
 — Portlandcement 683.
 — Puzzolanen 680.
 — Romancement 682 u. 727.
 — Wasserglas 739.
 Mohr'sches Liter 187.
 Molybdänlösung 166.
 Molybdänrückstände, Verarbeitung von 173.
 Molybdänsäure-Methode 574.
 Monatsdurchschnitt 43.
 Monatsmittel 42.
 Mond's Chlorgewinnung aus Chlorammonium 436.
 Mond's Regenerations-Verfahren für Sodarrückstand 365; seine analytische Controle 377.
 Monoäthyleosin II 116.
 Monomethylanilin s. Methyl-anilin II 46.
 Morin II 192.
 Morphinhydrochlorid II 682.
 Münchener Stearinkerze (s. photometrische Versuche) 978.
 Musivgold II 214.
 Mutterlaugen der Krystallsoda 399, der Salzsoolen 286, der Le Blanc-Soda 361.

N.

- Nachträge (zu Lunge's Nitrometer u. Gasvolumeter) 1142.
 — (zu Leder) II 776.
 Nachwirkungserscheinungen bei Thermometerglas 180.
 Nadelapparat von Tetmayer (für Cementprüfung) 705.
 Nähmaterial (für Verbandstoffe) II 702.
 Nahrungsmittel II 588.
 — Brot 618.
 — Butter 606.
 — Cacao 635.
 — Chokolade 635.
 — condensirte Milch 604.
 — Conditoreiwaaren 618.
 — Fleisch 626.
 — Fleischwaaren 626.
 — Fruchtsäfte 621.
 — Gewürze 638.
 — Honig 621.
 — Käse 612.
 — Kaffee 628.

- Nahrungsmittel.
 — Mehl 613.
 — Milch 588.
 — Schweineschmalz 609.
 — Thee 632.
 — Wurst 627.
 — Zucker 621.
 Naphtalin (Steinkohlentheerdestillation) II 9, 12 u. 31.
 Naphtalinrosa II 96.
 Naphtagarin II 128.
 Naphtionsäure II 57.
 Naphtol II 54.
 — α -Naphtol 54.
 — β -Naphtol 55.
 α -Naphtolbenzein (als Indicator) 144.
 Naphtolblau II 102.
 β -Naphtoldisulfosäuren, Farbstoffe aus II 110.
 Naphtolgelb S II 119.
 Naphtolgrün II 129.
 — als Indicator I 130.
 Naphtylamin II 50.
 — α -Naphtylamin 50.
 — β -Naphtylamin 51.
 Naphtylamingelb II 119.
 Naphtylphenylamin II 51.
 Napolin II 116.
 Natriumaluminat 417.
 — Kieselsäure 419.
 — Natron und Thonerde 417.
 — Rückstand, unlöslicher 419.
 Natriumbichromat II 81.
 Natriumbromid II 655.
 Natriumnitratbestimmung im Salpeter 318.
 Natriumnitrit II 79.
 — Bestimmung 79.
 Natroncellulose II 488.
 Natronlauge, titrirte 158.
 Natronseifen II 481.
 Nelkenöl II 690.
 Nessler's Reagens 169.
 Neu-Blau II 102 u. 155.
 Neuwieder Grün II 194.
 Nicht-Theer-Farbstoffe, die wichtigeren Mineral- u. organischen — II 155.
 — blaue Farben 155.
 — braune Farben 207.
 — gelbe Farben 187.
 — grüne Farben 194.
 — rothe Farben 197.
 — schwarze Farben 207.
 — weisse Farben 208.
 — Anhang: Bronzefarben 213.
 Nichttrocknende Oele II 464.
 Nickel 915.
 — elektrolytische Bestimmung 916.
 Nickelstahl 883.
 Niederschlag, Ausfällen des 15.
 — Auswaschen 19.
 — Glähen 19.
 — Stehenlassen 15.
 — Trocknen 19.
 Nigrosaline II 178.
 Nitranilin II 53.
 — m-Nitranilin 53.
 — p-Nitranilin 53.
 Nitroalizarin II 124.
 Nitrobenzol II 33.
 — leichtes und schweres 33.
 — Siedepunktverhältnisse 33.
 Nitrofarbstoffe II 118.
 — Aurantia 120.
 — Binitronaphtol 119.
 — Naphtolgelb S 119.
 — Pikrinsäure 118.
 Nitrokörper, feste 538.
 — Binitrocellulose 539.
 — Cellulose, nicht nitrirte 539.
 — kohlenaurer Kalk 539.
 — Mononitrocellulose 539.
 — qualitative Prüfung 538.
 — Salpeter 539.
 — Stickstoff, Gesamt- 539.
 — Nitrocellulose — 539.
 — Trinitrocellulose 539.
 — Unlösliches 539.
 Nitrokörper, flüssige 540.
 — Binitrocellulose 541.
 — chloresaures Kali 541.
 — Feuchtigkeit 541.
 — Kampher 541.
 — Mononitrocellulose 541.
 — Nitroglycerin 541.
 — Paraffin 541.
 — qualitative Prüfung 540.
 — Schwefel 541.
 — Trinitrocellulose 541.
 Nitrometer von Lunge 63.
 Nitronaphtalin II 34.
 Nitrose des, Gay-Lussac's 249.
 — salpetrige Säure 249.
 — Stickstoffverbindungen insgesamt 251.
 Nitrophenol (als Indicator) 145.
 Nitrotoluol II 34.
 Nöbel'scher Schlämmapparat 102.
 Normalglas, Jenaer 179.
 Normalthermometer 179.
 Nudeln II 621.
 — Binitrokresol 621.
 — Pikrinsäure 621.
- .
- Obstessig II 446.
 Oel-Blau II 155.
 Oellacke 1062.
 Oel (Elaïn, technische Oelsäure) 995.
 — Leinölsäure 996.
 — Neutralfett und Kohlenwasserstoffe 995.
 — Palmitinsäure und Stearinsäure 995.
 Oleomargarin 996.
 Olivenöl II 470.
 — Cottonöl 471.
 — Erdnussöl 471.
 — Sesamöl 470.
 — Verfälschungen 470.
 Opium II 693.
 — Morphin 693.
 Orange I II 108.
 Orange II II 109.
 Orange III II 107.
 Orange IV II 106.
 Orangeblüthenöl II 688.
 Orellin II 194.
 Organische Nicht-Theerfarbstoffe II 159.
 — blaue 159.
 — gelbe 190.
 — rothe 201.
 Orlean II 193.
 — Asche 193.
 — Bixin und Orellin 194.
 — Probefärben 193.
 Orsat'scher Apparat 61.
 Orseilleersatz II 111.
 Orseillepräparate II 181.
 — Farbstoffgehalt der Flechten 183.
 — französischer Purpur 184.
 — Kraut-Orseille und Erd-Orseille 181 u. 182.
 — Orseilleextract 183.
 — — Verfälschung mit Blauholz- oder Rothholzextract 185.
 — — mit Fuchsin 185.
 — Orseille in Teig 183.
 — Persio 184.
 — Probefärben 185.
 Orthooxybenzoëssäure II 668.
 Orthodioxylbenzol-Monomethyläther II 673.
 Orthosulfaminbenzoëssäureanhydrid II 670.
 Orthoxylol II 30.
 Oxalsäure II 70.
 Oxalsäure, Normal- 157.
 p-Oxyäthylacetanilid II 677.
 Oxyallyltricarbonsäure II 666.
 Oxydations-Methoden (z. Best. des Indigblaus) II 171.
 Oxytoluyltropoinhydrobromid II 680.

P.

Päonin II 121.
 Palladiumchlorürpapier 152.
 Palmöl (als Rohstoff der Stearin-
 kerzenfabrikation) 993.
 — freie Fettsäuren 993.
 — Palmkernöl 993.
 Papagei-Grün II 194.
 Papier II 497.
 — absolute Festigkeit 497.
 — Asche 499.
 — Dicke 505.
 — Gewicht pro qm 505.
 — Holzschliff 504.
 — Leimung 504.
 — mikroskopische Prüfung 501.
 — Säure, freie 504.
 — Widerstand gegen Zerkit-
 tern 499.
 — Zugfestigkeitsprüfer von
 Wendler 496.
 Paraffinkerze des Vereins der
 Gas- und Wasserfachmänner
 (für Photometrie) 978.
 Paraffinkerzen 1001.
 — Schmelzpunkt des Paraffins
 1002.
 Paraffin- und Mineralöl-Indu-
 strie 1011.
 — Allgemeines 1011.
 — Handelsöle 1023.
 — Handelsparaffin 1022.
 — Hilfsstoffe des Betriebes
 1021.
 — Rohöl 1018.
 — Rohparaffin 1019.
 — Schweißkohle 1014.
 — Theer 1017.
 Paraphenylblau II 103.
 Paraxylol II 30.
 Pariser Blau II 155.
 Pariser Lack (Carminlack) II
 202.
 Patentblau II 93.
 Patenthahn von Friedrichs 66.
 Pannetier's Grün II 196.
 Pech (im Steinkohlentheer) II
 7 u. 15.
 — Erweichungstemperatur 16.
 — „flüssiger Zustand“ (prac-
 tischer Schmelzpunkt) 16.
 — Pechrendement 15.
 — Schmelzpunkt 15.
 Pepton s. diätetische Präparate
 II 644.
 Perkin's Violet II 97.
 Perlweiss II 211.
 Permanentweiss II 213.
 Persio II 184.
 Perugano 589.
 — Ammoniakstickstoff 589.

Perugano.
 — Feuchtigkeit 590.
 — Gesamtstickstoff 589.
 — organischer Stickstoff 589.
 — Salpetersäurestickstoff 589.
 — unlösliche Phosphorsäure
 590.
 — wasserlösliche Phosphor-
 säure 590.
 Perugano, aufgeschlossener
 589.
 — lösl. Phosphorsäure 589.
 — Stickstoff 589.
 Petroleum 980.
 — Entflammungspunkt 981.
 — fractionirte Destillation 983.
 — organoleptische Prüfung 980.
 — photometrische Messung 984.
 — specif. Gewicht 980.
 — sonstige Prüfungen 984.
 — Anhang, Asphalt 986.
 Pfeffer II 640.
 — Piperin 640.
 — Rohfaser 641.
 — Stärkemehl 641.
 — Stickstoff 641.
 — Verfälschungen 641.
 — Wasser 641.
 Pfefferminzöl II 690.
 Phenacetin II 677.
 Phenol II 53; s. auch Carbol-
 säure.
 Phenol (als Arzneimittel) II 666.
 Phenolphthalein 123.
 Phenolphthaleinpapier 152.
 Phenylacetamid II 674.
 Phenylcarbonsäure II 667.
 Phenylchloroform II 59.
 Phenyl-Dimethyl-Isopyrazolon
 II 678.
 Phenylbraun II 105.
 Phenylendiamin II 52.
 — Metaphenylendiamin 52.
 — Paraphenylendiamin 52.
 Phenylsalicylat 669.
 Phloxin II 117.
 Phosphatschlacken 585.
 Phosphin II 94.
 Phosphor 547.
 — Arsen 547.
 — fester Rückstand 547.
 — Gehalt des rothen Phosphors
 an weissem 547.
 Phosphormolybdänsäure 171.
 Phosphorsäure, Bestimmung der
 in Handelsdüngern 573.
 — citratlösliche Phosphorsäure
 578.
 — gewichtsanalytische Bestim-
 mung der unlöslichen und
 Gesamt-Phosphorsäure 574.

Phosphorsäure.
 — gewichtsanalytische Bestim-
 mung der wasserlöslichen
 Phosphorsäure 577.
 — maassanalytische Bestim-
 mung der wasserlöslichen
 Phosphorsäure 577.
 Phosphorwolframsaures Natron
 171.
 Photometrie 976.
 Phtalsäure und Phtalsäureanhy-
 drid II 61.
 Phtalsäurefarbstoffe (Phtaleine)
 II 115.
 — Eosin 115.
 — Eosinscharlach 116.
 — Erythrosin 117.
 — Fluorescein 115.
 — Gallein und Coerulein 118.
 — Phloxin, Cyanosin und Rose
 bengale 117.
 — Rhodamin 117.
 — Spriteosin 116.
 Physostigminsalicylat II 681.
 Pikrinsäure II 118.
 Pipetten, Prüfung auf Richtig-
 keit 190.
 Platin 920.
 — docimastische Probe für
 Platinlegirungen 920.
 Platinlösung 169.
 Platinrückstände, Verarbeitung
 von 171.
 Platintiegel, Reinigen der 22.
 Plattenprobe (von Cement) 710.
 Polirroth II 197.
 Polysulfid-Indicator 145.
 Ponceau R, RR und RRR II
 111.
 Portlandcement 684.
 — Bindezeit 705.
 — chemisch-physikalische Prü-
 fung 693.
 — Druckfestigkeit 723.
 — Eigenschaften 689.
 — Grundzüge der Fabrikation
 684.
 — mechanische Prüfung 702.
 — — Romancements 727.
 — Verfälschungen 698.
 — vergleichende Festigkeits-
 prüfungen von Portland-
 Roman- u. Schlackencement
 733.
 — Zugfestigkeit 716.
 Porzellan s. Thonwaren 611.
 Potasche 497.
 — Chlorkalium 497 u. 507.
 — Gesamt-Alkalinität 507.
 — Gesamt-Kali 507.
 — Kalisulfat 502.

Potasche.

- kieselsaures Kali 507.
- kohlen-saures Kali 507.
- kohlen-saures Natron 508.
- phosphorsaures Kali 507.
- Potasche 506.
- Potaschlaug 505.
- Potaschschmelzen 504.
- Schlempekohle 509.
- Schmelzrückstand 508.
- schwefelsaures Kali 506.
- Unlösliches 507.
- Wasser 508.
- Potaschlaug 505.
- Aetz-Kali 505.
- Ferrocyankalium 505.
- kohlen-saures Kali 506.
- kohlen-saures Natron 506.
- spezifisches Gewicht 505.
- Potaschschmelzen 504.
- Gesamt-Alkalinität 504.
- Schwefelkalium und schwefelsaures Kali 505.
- unterschwefligsaures Kali 505.
- wasserlösliches Kali 505.
- Potaschschmelzrückstand 508.
- Gesamt-Kali 508.
- wasserlösliches Kali 508.
- Potaschschmelzrückstand, oxydirter 509.
- Chlorcalcium 509.
- Gesamt-Kali 509.
- Schwefel 509.
- Präcipitirte Phosphate 586.
- Presshefe s. Hefe II 417.
- Stärke 420.
- Presstal 996.
- Preussisch-Blau II 155.
- Primerose II 116.
- Primulin II 127.
- Probefärben der Theerfarbstoffe II 84.
- Probekisten 25.
- Probenahme fester Materialien 24, flüssiger Materialien 28, der Gase 30.
- Probstecher 26.
- von Gawalowski 27 u. 29.
- Propenylalkohol II 665.
- Pseudocumidin II 46.
- Psychrometer 1087.
- Pulvern der Substanz 9.
- Purpurin II 125.
- Isopurpurin 126.
- Flavopurpurin 126.
- Puzzolanen, künstliche 681.
- Pyoktaninverbandstoffe II 702.
- Pyridinbasen (als Denaturierungsmittel) II 431.
- Farbe 431.

Pyridinbasen.

- Mischbarkeit mit Wasser 431.
- Siedetemperatur 431.
- Titration der Basen 432.
- Verhalten gegen Cadmiumchlorid 431.
- Wasser 432.
- Pyrite 226.
- Arsen 234.
- Durchschnittsprobe 226.
- Feuchtigkeit 227.
- kohlen-saure Erden 237.
- Kupfer 232.
- Schwefel 227.
- Zink 236.

Q.

- Qualitative Analyse 8.
- Quantitative Analyse 9.
- Abwägen der Substanz 10.
- Auflösen und Verdampfen 14.
- Ausfällen und Stehenlassen des Niederschlages 15.
- Auswaschen 19.
- Filtriren 16.
- Pulvern der Substanz 9.
- Trocknen und Glühen 19.
- Quarz-Methode (für Salpeter) 329.
- Quecksilber 897.
- Amalgamprobe 897.
- Quercetin II 190.
- Quercitron II 190.
- Flavin 190.
- Profefärben 191.
- Prüfung der Rinde und des Extractes 191.
- Quercetin 190.
- Quercitronextract 190.

R.

- Rapport 41.
- Raschbinder (Cemente) 706.
- Rauchende Salpetersäure 342.
- Gesamtsäuregehalt 343.
- Untersalpetersäure 342.
- Rauchende Schwefelsäure 277 und II 77.
- Abwägen 278.
- Gehaltstabelle von Winkler 281 und II 78.
- von Gnehm 282.
- Salpetersäure 278 und 196.
- schweflige Säure II 78.
- Titriren mit Natron 279, mit Wasser 282.
- Raymond-Blau II 155.
- Reactionstafel für Eisenlegierungen 870.
- Reagentien, Prüfung der 191.

Reductions-kohle 345.

- Reich'scher Apparat zur Bestimmung der schwefligen Säure 240.
- Reinigungsmasse, frische 941.
- Allgemeines 941.
- Analyse 948.
- cubisches Gewicht 949.
- Eisenoxyd und Eisenoxydul 950.
- Feuchtigkeit 949.
- Gesamt-eisen 950.
- Hydratwasser u. organische Substanz 949.
- Reinigungsmasse, gebrauchte 950.
- Cyan 950.
- Eisenoxyd neben Oxydul 954.
- Eisenoxyd und Eisenoxydul zusammen 954.
- Feuchtigkeit 954.
- freier Schwefel 953.
- Gesamt-eisen 954.
- Gesamtschwefel 953.
- Glührückstand 955.
- organische Substanz und Hydratwasser 955.
- schwefelsaures Ammoniak, Rhodanmonium und Ammoniak 953.
- Resorcin II 56.
- Resorcin II 673.
- Resoringelb II 108.
- Resorcinphtalein II 115.
- Revolverofen (für Sodaschmelze) 348.
- Rhabarber, Nachweis in bitteren Likören II 443.
- Rhodamin II 117.
- Ricinolschwefelsäure II 479.
- Rinden-Extracte, Verwendung in der Gerberei II 536.
- Rinman'sches Grün II 196.
- Röstgase 240.
- schweflige Säure 240.
- Rohcarbolsäure s. Carbolsäure II 17.
- Rohgas (der Steinkohlengasfabrikation) 930.
- Ammoniak 930.
- Cyan 939.
- Kohlen-säure 936.
- Schwefelwasserstoff 934.
- Theer 937.
- Rohglycerine 1003.
- Destillations-Rohglycerin 1003.
- Laugenglycerin 1003.
- Saponificationsglycerin 1003.
- Rohkautschuk 1042.
- Aeste 1042.

- Rohkautschuk.
 — organische und anorganische Beimengungen 1042.
 — Wasser 1042.
 Rohguttaperchas. Rohkautschuk 1042.
 Rohkupferschlacken (als künstl. Puzzolanen) 681.
 Rohöl der Paraffinfabrikation 1018.
 — Bewerthung d. Gasöles 1019.
 — Erstarrungspunkt 1018.
 — Kreosotgehalt 1018.
 — spezifisches Gewicht 1018.
 — ungesättigte Kohlenwasserstoffe 1019.
 — Verhalten beim Sieden 1019.
 Rohparaffin 1019.
 — Probenahme 1020.
 — Oel 1020.
 — Paraffin 1021.
 — Schmutz 1020.
 — Wasser 1020.
 Rohphosphate 583.
 — Guanophosphate 584.
 — Knochenphosphate 584.
 — Mineralphosphate 583.
 — Phosphatschlacken 585.
 — präc. Phosphate 586.
 Rohnsodalauge 353.
 — Allgemeines über Auslaugen 353.
 — Aetznatron 359.
 — Chlornatrium 359.
 — Ferrocyannatrium 359.
 — Gesammt-Schwefel 360.
 — Gehaltstabelle 358.
 — Kieselsäure u. Sesquioxyde 360.
 — Schwefelnatrium 359.
 — schwefelsaures Natrium 359.
 — Stärke 357.
 — Untersuchung einer carbon. Durchschnittsprobe 361.
 Rohnsodaschmelze 349.
 — Aetznatron 352.
 — Chlornatrium 352.
 — freier Kalk 351.
 — Gesammt-Kalk 351.
 — kohlen-saures Natron 352.
 — Rohnsodabrod 349.
 — Schwefelnatrium 352.
 — schwefelsaures Natron 353.
 Rosanilin II 87.
 Rosanilinchlorhydrat II 87.
 Rosanilinsulfosäure II 89.
 Roscellin II 109.
 Rose bengale II 117.
 Rosenöl II 689.
 Rosindulin II 104.
 Rosmarinöl II 689.
 Rosolsäure (als Indicator) 132.
 Rosolsäure II 120.
 — gelbes Corallin 120.
 — rothes Corallin 121.
 Rothholz II 205.
 — Brasilin und Brasileïn 205.
 — Wasser und Asche 205.
 — colorimetrische Prüfung.
 — Probefärben 205.
 Rothholzextract in Orseilleextract II 185.
 Rückstände, Verarbeitung einiger (Platin-, Molybdän-, Uran- und Silber-) 171.
 Rum, Verfälschungen des II 440.
- S.**
- Saccharin II 670.
 Saccharometer II 226.
 Sächsisch-Blau II 155.
 Sächsisch-Grün II 196.
 Säurefuchsin II 89.
 Säuregelb II 106.
 Säuregrün S II 93.
 Säurenitrometer 64.
 Säureviolett II 91.
 Safflor II 206.
 — Carthamin (Safflorroth und Safflorextract) 206.
 Safranin II 95.
 Safrasin II 116.
 Salicylsäure II 60 u. 668.
 Salicylsäure-Phenyläther II 669.
 Salmiakgeist (aus Gaswasser) 959.
 Salpeterlauge (der Kalisalpeter-Fabrikation), aräometrische Prüfung 525.
 — leichte Salpeterlauge 526.
 — leichte Salzlauge 526.
 — schwere Lauge 525.
 Salpeter-Nitrometer 326.
 Salpetersäure 330.
 — Chlor 341.
 — Eigenschaften der gewöhnlichen und rauchenden 334.
 — Eisen 341.
 — Gehaltstabelle 336.
 — Guttman's Verbesserungen 331.
 — Jod 341.
 — Metalle, schwere und Erden 341.
 — Rückstand 340.
 — salpetrige Säure resp. Untersalpetersäure 341.
 — Schwefelsäure 341.
 — Stärke 335.
 Salpetersäure, Normal- 157.
 Salpeterverdampflauge (von Kalisalpeter-Fabrikation) 527.
 Salpeterverdampflauge.
 — Chlor 528.
 — Kali 528.
 — Kalk und Magnesia 528.
 — Salpetersäure 528.
 — Schwefelsäure 528.
 Salpetrigsaures Natron s. Natriumnitrit II 79.
 Salzsäure 309.
 — Arsen 309.
 — Begutachtung nach äusserem Aussehen 346.
 — Betriebscontrole 303.
 — Chlor 313.
 — Chlorwasserstoff 313.
 — Gehaltstabelle 301.
 — Schwefelsäure 309.
 — schweflige Säure 313.
 — schweflige u. arsenige Säure zugleich 313.
 — Stärke 309.
 — Verunreinigungen 308.
 Salzsäure, titrirte 156.
 Salzsoolen 284.
 — doppeltkohlen-saurer Kalk 287.
 — Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia 286.
 — Gesammt-Chlor 286.
 — Schwefelsäure 286.
 — Wasser 287.
 Santonin II 686.
 Santorinerde 680.
 Sapocarboll II 706.
 Saponifications-Glycerin 1003.
 Sauerstoff, Bestimmung des in Betriebsgasen nach Bunte 51; nach Orsat 61; nach Lindemann-Winkler 81; nach M. Liebig 83; nach Winkler 85; nach Hempel 86; nach Winkler-Hempel 91.
 Schaffgot'sche Lösung 169.
 Schaffner-Helbig's Regenerations-Verfahren für Sodarrückstand 367.
 Schaffner's Regenerations-Verfahren für Sodarrückstand 365.
 Scheele's Grün II 196.
 Scheibler's Calcimeter 77.
 Schiesspulver 536.
 — fremde Bestandtheile 537.
 — Kohle 537.
 — Salpeter 536.
 — Schwefel 537.
 Schlacken s. Eisenerze 824.
 Schlackensteine 744.
 Schlammapparate v. Nöbel 102; von Schöne 103.
 Schlammeylinder, Kühn-Wagner'scher 1068.

- Schlämpe II 432.
 — Alkohol 432.
 Schlämpekohle 509.
 Schlamm bassins (der Portland-
 cementfabrikation) 694.
 Schmiermittel 1024.
 — flüchtige Oele 1029.
 — Säuregehalt 1030.
 — Verhalten der Oele an der
 Luft 1030.
 — Viscositätsgrad 1025.
 Schmiersonder der Blutlaugensalz-
 Fabrikation 523.
 — Feinkali 523.
 — Potasche 523.
 Schöne'scher Schlämmapparat
 103.
 Schumann's Volumenometer 101.
 Schweißkohle 1014.
 — Schweißfähigkeit 1015.
 — Wasser 1016.
 Schwefel 222.
 — Asche 223.
 — Feuchtigkeit 223.
 — Gasschwefel 223.
 — Schmelzpunkt 222.
 — Schwefel 223.
 — — nutzbarer 224.
 — sicilianischer u. regenerirter
 222.
 — spec. Gewicht 223.
 — — der Schwefellösungen in
 Schwefelkohlenstoff 224.
 — als Rohstoff f. Schießpulver
 534.
 — — f. Ultramarin II 145.
 — — f. Zündhölzer 546.
 — in Erzen u. Schlacken 923.
 — ausbringbare Schwefelmenge
 923.
 — Lechgiebigkeit 923.
 — Lechrückhalt 923.
 — Röstgrad 923.
 Schwefelarsenverbindungen
 (als Hilfsstoff der Gerberei)
 II 535.
 Schwefellaugen der regenerirten
 Sodarückstände 377.
 Schwefelnatrium (als Hilfsstoff
 der Gerberei) II 535.
 Schwefelsäure 255.
 — Ammon 277.
 — Arsen 274.
 — Ausbringen 256.
 — Blei 273.
 — Eisen 273.
 — Metalle, sonstige 273.
 — reducirende Substanzen 273.
 — Reduction der spec. Gewichte
 verschiedener Stärken auf
 andere Temperaturen 266.
 Schwefelsäure.
 — Salzsäure 265.
 — Sauerstoffverbindungen des
 Stickstoffes 270.
 — schweflige Säure 265.
 — Selen 277.
 — spezifische Gewichtstabelle
 nach Lunge u. Isler 260.
 — Stärke 257.
 — Thallium 277.
 — Verunreinigungen, feste 273.
 — — gasförmige überhaupt
 265.
 Schwefelsäure, titrirte 154, 159.
 Schwefelsaures Ammoniak 588.
 — Feuchtigkeit 588.
 — Prüfung auf Rhodan 588.
 — Stickstoff 588.
 Schweflige Säure, Bestimmung
 in Röstgasen nach Lunge 244,
 nach Reich 240.
 Schweineschmalz II 609.
 — Wasser 609.
 — Baumwollsamöl 610.
 — Rindstearin 611.
 Schweinfurter Grün II 194.
 — Bestimmung des Kupferge-
 haltes 195.
 — mikroskopische Prüfung 195.
 — mineralische Beimengungen
 195.
 Schweitzer's Reagens 171.
 Schwemmsteine, rheinische 744.
 Schwerbenzol II 11.
 Schweröl (Theerdestillation) II 6.
 Seelöwenkranz II 541.
 Seide (als Nähmaterial f. Ver-
 bandstoffe) II 702.
 Seife II 481.
 — Alkali, gesammtes 483.
 — borsäures Alkali 484.
 — Dextrin 487.
 — Fettsäuren 485.
 — freies und an Fettsäuren ge-
 bundenes Alkali 484.
 — Gesamtfett 486.
 — Glycerin 486.
 — Harz 486.
 — kiesel-saures Alkali 484.
 — kohlen-saures Alkali 484.
 — Neutralfett 486.
 — Stärke 487.
 — unverseifbare Bestandtheile
 486.
 — Wasser 482.
 — Zucker 486.
 Seifenlaugenglycerin 1004.
 Senegalgummi 559.
 Senfsamen II 639 u. 694.
 — Schwefel 639.
 — Senföl 640 u. 694.
 Sennesblätter, Nachweis in
 bitteren Likören II 443.
 Sesamöl im Olivenöl II 470.
 Siebbüchse von Michaelis 703.
 Siebe für Bodenanalyse etc.
 1067.
 Siedepunkt des Wassers bei ver-
 schiedenen Barometerständen
 182.
 Siedepunkts-Bestimmung der
 Thermometer 181.
 Siegellack 1060.
 Silber 888.
 — Bestimmung nach Gay-
 Lussac 890; nach Vollhard
 892; nach Balling 893.
 — Cupellationsprobe 888.
 Silberlösung, titrirte 161.
 Silberrückstände, Verarbeitung
 von 175.
 Smalte II 158.
 Smalteprobe (Kobaltprobe auf
 trockenem Wege) 915.
 Smaragdgrün II 196.
 Soda 379.
 — Aetznatron 392.
 — Allgemeines 379.
 — Analyse 385.
 — —, vollständige 389.
 — Bicarbonat 390.
 — chemisch reine, Prüfung der
 396.
 — cubisches Gewicht 386.
 — kiesel-saures Natron u. Thon-
 erde-Natron 393.
 — Klarheit der Lösung 387.
 — Kochsalz 388.
 — Mahlung, Feinheit der 388.
 — Schwefelnatrium 392.
 — schweflig-saures Natron 393.
 — Sulfat 389.
 — Titer 381.
 — Unlösliches, in Wasser 388.
 Sodamutterlaugen 361.
 — Aetznatron 362.
 — Gesamttalkalität 361.
 — Hyposulfid 361.
 — Sulfid 362.
 — Sulfat 361.
 Sodarückstand 363.
 — Allgemeines 363.
 — Analyse des unoxydirten 373.
 — Controle des Chance-Claus-
 Process 375.
 — Controle des Mond'schen
 Verfahrens 377.
 — Regenerationsverfahren 365.
 Sodaschmelzprocess 347.
 — Handöfen 348.
 — Revolveröfen 348.
 Solidgrün II 92.

- Solvay, Ernest, Patente zur Gewinnung von Chlor u. Salzsäure 428, 433, 437.
- Soxhlet'scher Extractionsapparat II 447.
- Sozodolsäure II 672.
- Speisewasser (und Abwässer), technische Prüfung, einige Worte zur 1139.
- genaue Durchschnittsproben 1140.
- Spiritus II 390.
- Aldehyd 427.
- alkoholometrische Tabellen 432.
- denaturirter Spiritus im Brantwein 428.
- Denaturierungsmittel, aml. Prüfungsvorschriften 429.
- Dextrose 391.
- Diaphanometer 428.
- Fettsäuren 428.
- Furfurol 429.
- Fuselöl 420.
- Getreidearten 401.
- Hefe 417.
- Invertzucker 396.
- Kartoffeln 398.
- Maische, süsse 407.
- — vergohrene 412.
- Maltose 395.
- Malz 405.
- Malzgetreide 404.
- Melasse 402.
- Pyridin 429.
- Rohspiritus 420.
- Schlämpe 432.
- Stärkemehl 397.
- Spriteosin II 116.
- Sprittessig II 444.
- Stärke II 373.
- Abfallproducte 388.
- Hülfrohstoffe 389.
- Kartoffelwagen 379.
- Körnergrösse 383.
- Rohmaterial 373.
- spezifisches Gewicht der Kartoffeln 377.
- Stärke, Prüfung der 382.
- Stärkemehlbestimmungen 373, 398.
- Verunreinigungen und Verfälschungen 387.
- Wasser 384.
- Stärkelösung 170.
- Stearinkerze, Münchener (für photometrisch. Versuch.) 978.
- Stearinkerzen 988.
- Allgemeines 988.
- Controle des Verseifungsprocesses 993.
- Stearinkerzen.
- Glyceringehalt der Fette 990.
- Oleomargarin 996.
- technische Oelsäure (Oleïn, Elain) 995.
- technisches Stearin (Kerzenmaterial) 994.
- Verfälschungen von Talg u. Palmöl 993.
- Steingut und Steinzeug s. Thonwaren 611.
- Steinkohlen s. Brennmaterialien 746.
- Steinkohlengas 925.
- Destillation der Steinkohlen 926.
- Gaswasser 956.
- reiner Salmiakgeist und Ammoniaksalze 959.
- Reinigungsmasse 941.
- Rohgas 930.
- Strassengas 960.
- Steinkohlentheer, Destillation des II 1.
- Allgemeines 1.
- Anthracenöl 6 u. 12.
- Carbonsäure 7, 12 u. 17.
- Destillation 4.
- Grünöl 6.
- Kohlenstoff, freier 13 u. 15.
- Leicht- und Schwerbenzol 11.
- Leicht- und Schweröl 6.
- Naphtalin 9 u. 12.
- Pech 7.
- Pechrendement 15.
- Probedestillation als analyt. Controle 10.
- Schema einer Theerdestillation 9.
- spezifisches Gewicht 13.
- Vorlauf 5.
- Steinkohlen (zur Gasfabrikation) 926.
- Eintheilung 927.
- Gasausbeuten 928.
- Gasgiebigkeit 926.
- Steinkohlenaschen (als künstl. Puzzolanen) 681.
- Stereochromie 740.
- Stickstoffbestimmung in Handelsdüngern 566.
- Ammoniak-Stickstoff 572.
- Methode Dumas 568.
- — Kjeldahl 568.
- — König 568.
- — Ruffe 568.
- — Will-Varrentrapp-Péligot 566.
- organischer Stickstoff 572.
- Salpeterstickstoff 573.
- „Stören“ des Cementes 708.
- Strassengas 960.
- Ammoniak 966.
- Cyan 966.
- Gesamtschwefel 961.
- Kohlsäure 966.
- Leuchtgasanalyse 967.
- Photometrie 976.
- Schwefelkohlenstoff 964.
- Schwefelverbindungen, organische 965.
- Schwefelwasserstoff 965.
- spec. Gewicht 966.
- Undichtigkeiten in der Rohrleitung 978.
- Verbrennungswärme 974.
- Verunreinigungen 960.
- Streuozucker, gemahlener II 621.
- Verfälschungen 621.
- Strychninnitrat II 681.
- Strychnossamen II 693.
- Werthbestimmung 693.
- Sulfanilsäure II 57.
- Sulfat 298.
- freie Säure und Salz 298.
- vollständige Analyse 299.
- Sulfitecellulose II 489.
- Sulfoazobenzol-Alphanaphtol II 108.
- Sulfoazobenzol-Betanaphtol II 109.
- Sulfo-Dimethylamidoazobenzol II 107.
- Sulfo-Dioxyazobenzol II 108.
- Sulfonal II 660.
- Sulfo-Oxyazobenzol II 108.
- Sulfo-Oxyazonaphtalin II 109.
- Sulfo-Phenylamidoazobenzol II 106.
- Superatorplatten 1054.
- Superphosphate 586.
- mit bis 20 Proc. wasserlöslicher Phosphorsäure 586.
- mit mehr als 20 Proc. wasserlöslicher Phosphorsäure 587.
- citratlösliche Phosphorsäure 588.
- Doppelsuperphosphate 586.

T.

- Talg (als Rohmaterial der Stearinkerzenfabrikation) 993.
- Baumwollstearin u. Cottonöl 993.
- Palmkernöl u. Cocosöl 993.
- Wasser, Nichtfette u. Kalkseife 993.
- Wollschweissfett 993.
- Tartrazin II 127.
- Technische Gasanalyse 781.
- Erfahrungen, neue analytische und practische 793.

- Technische Gasanalyse.
 — Feuchtigkeit 796.
 — Fischer'scher Apparat für Rauchgas - Untersuchungen 804.
 — Fischer's Apparat zur Untersuchung von Generatorgasen 811.
 — Generatorgas 797.
 — Gichtgas 797.
 — Hempel's Methoden z. Best. von Wasserstoff und Methan 815.
 — Kohlenwasserstoffe, schwere 801.
 — Methan 801.
 — Mischgas 797.
 — Orsat-Lunge'scher Apparat 808.
 — Probenahme 781.
 — Reduction von Druck und Temperatur 788.
 — Russ 796.
 — Temperatur-, hohe, Messung 789.
 — Thörner's Universal-Apparat 811.
 — Wassergas 797.
 — Wasserstoff 801.
 — Zugmessung 789.
 Technische Oelsäure s. Olein 995.
 Technische Stearinsäure s. Kerzenmaterial 994.
 Tetmayer'scher Nadelapparat (für Cementprüfung) 705.
 Tetrabromfluorescein II 115.
 Tetradjodfluorescein II 117.
 Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol II 92.
 Tetrzofarbstoffe II 112.
 — Azoschwarz 113.
 — Biebricher Scharlach 112.
 — Crocein-Scharlach 112.
 — Tetrzofarbstoffe aus Benzidin und seinen Homologen 113.
 Thalliumoxydulpapier 153.
 Thee II 632.
 — Asche 633.
 — Extract 633.
 — Färbungen 632, 634.
 — Feuchtigkeit 633.
 — Gerbstoff 634.
 — grüner und schwarzer 632.
 — Thein 633.
 — Verfälschungen 632.
 Theerdestillation s. Steinkohlentheer, Destillation des II 1.
 Theerfarben II 28.
 — allgemeiner Gang für die Untersuchung d. Farbstoffe 129.
 Theerfarben.
 — Anthracenfarbstoffe 121.
 — Azofarbstoffe 104.
 — Farbstoffe 82.
 — Farbstoffe organischer Basen 87.
 — Nitrokörper 118.
 — Phtalsäurefarbstoffe 115.
 — Rosolsäure (Aurin) 120.
 — Spectroskopische Untersuchung 139.
 — Theer-Rohproducte 28.
 — sonstige Rohproducte 63.
 — vereinzelt dastehende Farbstoffe 127.
 Thenard's Blau II 158.
 Thermometer; Prüfung des Eispunktes 180; des Siedepunktes 181; der Punkte des Fundamentabstandes 183.
 Thioflavin II 127.
 Thiosulfatlösung, titrirte 162.
 Thon 594.
 — Analyse nach Bischof 597.
 — abgekürzte Thonanalysen 602.
 — pyrometrische Prüfungen 605.
 — rationale Analyse 603.
 — als Rohmaterial für Ultramarin II 143.
 Thonerde-Verbindungen 415.
 Thonwaaren 611.
 — Brennversuche 619.
 — chemische Analyse 613.
 — Eintheilung 611.
 — rationale Analyse 617.
 — Schlämmanalyse 618.
 — Anhang. Dachschiefer 630.
 Thran (als Hilfsstoff der Gerberei) II 537.
 — Baumwollsamenoil 541.
 — Brechungsexponent 538.
 — Dégrasbildner 540.
 — Dichte 538.
 — Farbenreactionen zur Unterscheidung der verschiedenen Thrane 537.
 — Harzöl 538.
 — Leinoil 541.
 — Schmelzpunkt der Fettsäuren 540.
 — Seelöwenthran 541.
 — Unverseifbares 539.
 — Vaselineil 538.
 Thrane II 465.
 Thymol II 691.
 Tinte II 506.
 — Chemismus der Tintenbildung 507.
 — Copirfähigkeit 515.
 Tinte.
 — Durchschlagkraft 515.
 — Eigenschaften einer guten Schreib- und Copir-Tinte 509.
 — Eisengehalt 516.
 — — minimaler 510.
 — Haltbarkeit im Glase 513.
 — Identitätsnachweis 516.
 — Klebrigkeit der Schriftzüge 515.
 — Leichtflüssigkeit 515.
 — Normaltypen 511.
 — Schwarzwerden der Schriftzüge 512.
 — unvergängliche u. vergängliche 509.
 — Vorprüfung 511.
 Titrirte Lösungen, die in der Technik gebräuchlichsten 153.
 Töpferwaaren s. Thonwaaren 611.
 o-Toluidin II 52.
 Toluol II 30.
 Tragantgummi 560.
 Trass 680.
 Treber, Gehalt der Maischen an II 415.
 „Treiben“ von Cement 709.
 Triäthylrosanilin II 89.
 Triamidoazobenzol II 105.
 Triamidotoluylidiphenylcarbinol II 87.
 Tribrommethan II 659.
 Trichloraldehydformamid II 664.
 Trichloraldehydrat II 663.
 Trichlormethan II 658.
 Trichlormethylcarbonsäure (Trichloressigsäure) II 662.
 Trijodmethan II 659.
 Trinitrophenol II 118.
 Trioxyanthrachinon (Purpurin) II 125.
 Triphenylrosanilin s. Anilinblau II 97.
 Trockenes Verfahren (Cementfabrikation) 686.
 Trockenschrank, technischer von Böckmann 22.
 Trocknende Oele II 464.
 Tropäolin D II 107.
 Tropäolin O II 108.
 Tropäolin OO II 106.
 Tropäolin 00 und 000 (als Indicatoren) 146.
 Tropäolin 000 II 108.
 Tropäolin 000 No. II, II 109.
 Tropäolin Y II 108.
 Türkische Umbra II 207.
 Türkischrothöl II 478.
 — Abstammung 480.
 — Ammoniak 479.

Türkischrothöl.
 — Fettschwefelsäuren, lösliche 479.
 — Gesamtfett 478.
 — Natron 479.
 — Neutralfett 479.
 — Schwefelsäure 479.
 — Vorprüfung 478.
 Turnbullblau II 157.

U.

Ulsch'sche Methode zur Natriumnitratbestimmung im Chilisalpeter 322.
 Ultramarin II 142.
 — Controle des Betriebes 147.
 — Prüfung des fertigen Ultramarins 150.
 — Rohmaterialien 142.
 — Ultramarin-Analyse 152.
 Ultramarinpapier 153.
 Umbra II 207.
 Undichtheiten in Gasrohrleitungen, Nachweis der 978.
 Unschlitt, als Hilfsstoff in der Gerberei II 536.
 — Schmelzpunkt 536.
 — Schwefelsäure 536.
 — „Weichtalg“ 536.
 Unterschweifligsaures Natron, titrirtes 162.
 Uran 917.
 — techn. Probe auf Urangelb 917.
 Uranlösung, titrirte 167.
 Uranrückstände, Verarbeitung von 173.

V.

Vanille II 640.
 Venetianerweiss II 210.
 Veratrin II 682.
 Verbandstoffe II 698.
 — Asche 698.
 — Carbolwatte 701.
 — chemisch reine (Mull) 700.
 — Fettsäuren 699.
 — Holzgummi 699.
 — Holzwolle u. Holz wollwatte 700 u. 701.
 — Jodoformpräparate 701.
 — Jute, rohe 700.
 — „Knirschen“ der Watte (Stearinsäure) 699.
 — Nähmaterial 702.
 — neutrale Reaction 699.
 — präparirte 701.
 — Pyoktanin-Verbandstoffe 702.
 — Salicylpräparate 701.
 — Sterilität 699.

Verbandstoffe.
 — Sublimatpräparate 701.
 — unpräparirte 698.
 — Verbandgaze 700.
 — Verbandwatte nach Bruns 698.
 Verdampfen, rasches 14.
 Verdampfungsversuche im Dampfkessel 773.
 Vereinskurve, deutsche (für photometrische Versuche) 978.
 Vesuvium II 105.
 Victoriablau II 100.
 Victoriagrün II 92.
 Violetsolide II 102.
 Violets, gebläute (benzylirte) II 90.
 Volumbeständigkeit, Prüfung des Cementes auf 709.
 Volumenometer von Schumann 101.
 Verlauf (Theerdestillation) II 5.
 Vulkanfiber 1050.
 Vulkanisirter Kautschuk 1042.
 — Asche 1044.
 — Aschenbestandtheile, einzelne 1044.
 — Chlorschwefel 1043.
 — Gesamtschwefel 1046.
 — Kaufwerth der Kautschukfabrikate 1048.
 — Verfälschungsmittel, extrahirbare 1047.
 — Vulkanisirungsprocess 1042.
 — Vulkanisirungsschwefel 1047.

W.

Wachse, flüssige II 465.
 Wachskerzen 997.
 — Bienenwachs 997.
 — Ceresin u. Paraffin 998.
 — Harz 999.
 — Neutralfette 999.
 — Säure- u. Aetherzahl 997.
 Walrathskerze, englische (für photometrische Versuche) 978.
 Waschblau II 155.
 Wasser 1104.
 — Ammoniak 1109 u. 1111.
 — Chlor 1106.
 — Kieselsäure, Eisen, Thonerde, Kalk, Magnesia 1105.
 — organische Substanzen 1109.
 — Phosphorsäure 1110.
 — Härte 1111.
 — Rückstand und Glühverlust 1104.
 — Salpetersäure 1106 u. 1111.
 — salpetrige Säure 1108 u. 1110.
 — Schwefelsäure und Alkalien 1105.
 Wasser, als Hilfsstoff der Gerberei II 534.
 Wasser-Blau II 155.
 Wasserglas 739.
 — Gesamt-Kieselsäure 741.
 — qualitative Prüfungen 740.
 — Stereochromie 740.
 — Trockenrückstand 741.
 Wasserluftpumpe, amerikanische 17.
 Wasser, Siedepunkt bei verschiedenen Barometerständen 182.
 „Wassertreiben“ des Cementes 714.
 Wau II 192.
 — Waugrün 192.
 Weichtalg, Verwendung in der Gerberei II 536.
 Wein II 327.
 — Aepfelsäure 344.
 — Alkoholfällung 354.
 — Asche 338.
 — Aschenbestandtheile, einzelne 338.
 — Bernsteinsäure 344.
 — Beurtheilung 359.
 — Böckser 364.
 — Citronensäure 343.
 — Extractbest., directe 335.
 — — indirecte 337.
 — flüchtige Säuren 340.
 — Fuchsin 357.
 — Gerbstoff 355.
 — Gesamtsäuren 339.
 — Glycerin 351.
 — Gypsen 363.
 — Heidelbeerfarbstoff 358.
 — Kahmpilz 364.
 — Ligusterfarbstoff 358.
 — Malvenfarbstoff 358.
 — Polarisation 346.
 — Rothweinfarbstoff 357.
 — Salicylsäure 356.
 — Salpetersäure 345.
 — Schwarzwerden 364.
 — Schweflige Säure 356.
 — Schwefelsäure 339.
 — spezifisches Gewicht 328.
 — Theerfarben 358.
 — Vaporimeter 333.
 — Weingeist 329.
 — Weinstein und freie Weinsteinsäure 341.
 — Weissweinfarbstoff 357.
 — Zucker 348.
 Weinessig II 443.
 Weingeistlacke 1062.
 Weinstein u. Weinhefe II 366.
 — einfache, handelsübliche Methoden 367.

- Weinstein und Weinhefe.
 — Originalmethode Goldenberg, modificirt von Fresenius 369.
 — Salzsäuremethode Goldenberg 370.
 — Klein's Methode 371.
 — Methode Philips 371.
 — Methode Scheurer-Kestner 368.
 — Methode Warington 368.
 Weldon-Pechiney-Process 429.
 Weldon-Process 449.
 — Basis 451.
 — Gesamt-Mangan 451.
 — Mangansuperoxyd 451.
 Wiener Grün II 194.
 Wiener Lack (Carminlack) II 202.
 de Wilde und Reycher's Chlorverfahren 434.
 Winkler's Gasbürette 85.
 Winkler's Kohlensäureapparat 77.
 Wismuth 917.
 Wismuthnitrat, basisches II 657.
 Wochendurchschnitt 43.
 Wochenmittel 42.
 Wolfram 881 u. 920.
 Wolframbronze II 214.
 Wolframstahl 882.
 Wollappen als Rohstoff für Blutlaugensalzfabrikation 518.
 Wurst II 627.
 — Mehl 627.
 — Fuchsin 627.
- X.**
- Xylidin II 38, 45.
 Xylol II 30.
- Z.**
- Ziegelmehl (als Mörtelmaterial) 681.
 Ziegelwaaren s. Thonwaaren 611.
 Zimmtöl II 690.
 Zink 907.
 — Bestimmung mit Schwefelnatrium nach Schaffner 907.
 — — mit Schwefelnatrium u. Phenolphthalein nach Balling 908.
 — — durch Umsetzung des Schwefelzinks mit Silbernitrat 909.
 — — mit Ferrocyankalium 910.
 — metallisches Zink im Zinkstaub 911.
 Zinkblende, Schwefelbest. 232.
 Zinkgrün II 196.
 Zinkstaub II 71.
 — Werthbestimmung 71.
 Zinkweiss II 212.
 — Wasser 213.
 Zinn 914.
 — Deutsche Zinnprobe 914.
 — Cornische Zinnprobe 914.
 Zinnbronze II 214.
 Zinnchlorid II 76.
 Zinnchlorür (Zinnsalz) II 75.
 Zinnober II 200.
 — anorganische und organische Verunreinigungen 200.
 Zucker II 226.
 — Abfalllaugen 299.
 — Alkalität 251.
 — allgem. Bestimmungsmethoden 226.
 — Apparat von Soleil-Dubosq 242.
 — Apparat von Soleil-Ventzke-Scheibler 232.
 — aräometrische Bestimmungen 226.
 — Asche 253.
 — Beobachtungsröhren 243.
 — Deckgläser 244.
 — Diffusionsrückstände 266.
 Zucker.
 — Digestionsverfahren 261.
 — Dünnsaft 267.
 — Extractionsverfahren 258.
 — Farbenmaass 255.
 — Füllmassen 270.
 — Halbschattenapparat 240.
 — Inversionsmethode 246.
 — Invertzucker 245 u. 278.
 — Knochenkohle 288.
 — Melasse 270.
 — Pressschlamm 287.
 — Raffinose 247.
 — Rohrzucker 226.
 — Rüben 257.
 — Rübensaft 267.
 — Saturationsgas 294.
 — Scheideschlamm 287.
 — Schnitzelmühle 264.
 — Stammer's Alkoholbreimethode 262.
 — Strontiansaccharat 299.
 — Syrupe 270.
 — Wasser 248.
 — Zucker 270.
 Zuckerkalk II 296.
 — Kalk 297.
 — Reinheit 297.
 — Zucker 296.
 Zündwaaren 545.
 — Bindemittel 551.
 — Ersatzgummis 563.
 — Füllstoffe 550.
 — gewöhnlicher und rother Phosphor 547.
 — Sauerstoff abgebende Körper 548.
 — Schwefel, Stearin, Paraffin und Wachs 546.
 — gleichzeitige Prüfung auf arabisches Gummi, Senegalgummi und Dextrin 561.
 — Zuschläge s. Eisenerze 824.
 Zuschläge (Glasfabrikation) 637.

Druckfehler und Berichtigungen im Abschnitte „Leder“¹⁾.

- Seite 534 Zeile 5 von unten statt „im Narben“ lies „in der Narbe“.
- 535 - 12 u. 13 von oben „auf demselben“ ist zu streichen.
 - 535 - 13 von oben nach „Glacéleder“ ist ein Beistrich zu setzen.
 - 535 - 15 - - statt „Narben“ lies „Narbe“.
 - 536 - 9 - - - „intensive“ lies „intensiv grüne“.
 - 536 - 5 - unten - „30 Proc.“ lies „30 ° C.“
 - 541 - 4 - oben - „die mit“ lies „die getrocknet mit“.
 - 541 - 13 - - - „die in Aether löslichen, Bleiseifen“ lies „die in Aether lösliche Bleiseife“.
 - 544 - 6 - - - „kommt nicht im Handel vor“ lies „kommt selten im (englischen, aber nicht im österreichischen, deutschen und französischen) Handel vor“.
 - 544 Anmerkung 1, 3. Zeile derselben statt „bezw. Eisenseife“ lies „bezw. der Dégras keine Eisenseife“.
 - 546 Zeile 15 von oben statt „1 g 18“ lies „19.18“.
 - 547 Anmerkung 1, Zeile 2 derselben statt „eine unnütze Arbeit“ lies „keine unnütze Arbeit“.
 - 550 Zeile 12 von oben statt „Koberstein“ lies „Kohnstein“.
 - 551 - 1 - oben nach „H₂ SO₄“ ist einzuschalten „des Filtrates von ad b)“.
 - 552 - 8 - - statt „2“ lies „2a“.
 - 552 - 18 - unten ist „weniger“ zu streichen.
 - 554 - 13 - oben statt „Zäherblöcken“ lies „Zähneblöcken“.
 - 555 - 10 - - - „derselbe“ lies „dasselbe“.
 - 556 - 4 - - nach „Wassergehalt“ füge hinzu „(12,5 Proc.)“.
 - 559 - 13 - - statt „Mineralsalze im Auswaschverlust“ lies „Mineralsalze, im Auswaschverlust den Traubenzucker“.
 - 560 - 4 - - statt „Aschenbrühe“ lies „Aescherbrühe“.

¹⁾ Durch ein unglückliches Versehen konnten obige vom Verf. dieses Abschnittes nachgetragenen Berichtigungen nicht mehr rechtzeitig im Texte selbst berücksichtigt werden.



Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ der

Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie.

Herausgegeben von

Dr. Ferdinand Fischer.

Erscheint in halbmonatlichen Heften.

Preis für den Jahrgang von 24 Heften M. 20,—.

*Bei direktem Bezuge oder durch den Buchhandel auch vierteljährliche Abonnements
zum Preise von M. 5,—.*

Berichtet, unterstützt von hervorragenden Fachleuten, in übersichtlicher Anordnung über alle das Gesamtgebiet der angewandten Chemie betreffenden Vorkommnisse und Fragen in **Originalarbeiten** und **Berichten** aus etwa 170 deutschen und ausländischen Zeitschriften, sowie über die hierher gehörenden **Patente** des In- und Auslandes.

Färber-Zeitung.

Zeitschrift für

Färberei, Zeugdruck und den gesammten Farbenverbrauch.

Unter Mitwirkung

von

Dr. Heinrich Lange,

Leiter der Königl. Färberei- und Appreturschule in Crefeld.

Herausgegeben

von

Dr. Adolf Lehne.

Preis des Jahrgangs von 24 Heften mit Mustern M. 16,—.

Vierteljahresschrift

über die

Fortschritte auf dem Gebiete

der

Chemie der Nahrungs- und Genussmittel,

der

Gebrauchsgegenstände, sowie der hierher gehörenden Industriezweige.

Herausgegeben

von

Dr. A. Hilger

Professor an der Universität Erlangen.

Dr. R. Kayser

Vorstand d. chem. Laborat. am bayer. Gewerbemuseum zu Nürnberg.

Dr. J. König

Professor u. Vorstand der Agrikulturchem. Versuchsstation zu Münster i. W.

Dr. E. Sell

Professor an der Universität Berlin, Mitglied des Kais. Gesundheitsamtes.

1. Jahrgang. Das Jahr 1886. 4 Hefte. Preis M. 10,—.

2. Jahrgang. Das Jahr 1887. 4 Hefte. Preis M. 14,—.

3. Jahrgang. Das Jahr 1888. 4 Hefte. Preis M. 12,—.

4. Jahrgang. Das Jahr 1889. 4 Hefte. Preis M. 14,—.

5. Jahrgang. Das Jahr 1890. 4 Hefte. Preis M. 14,—.

6. Jahrgang. Das Jahr 1891. 4 Hefte. Preis M. 14,—.

Siebenter Jahrgang. Das Jahr 1892. 1. Heft. Preis M. 2,40.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Analyse der Fette und Wachsarten.

Von

Dr. Rudolf Benedikt,

Professor an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Zweite Auflage.

Mit in den Text gedruckten Holzschnitten.

Preis M. 9,—.

Die chemische Untersuchung des Eisens.

Eine

Zusammenstellung der bekanntesten Untersuchungsmethoden

für

Eisen, Stahl, Roheisen, Eisenerz, Kalkstein, Schlacke, Thon, Kühle, Koks, Verbrennungs- und Generatorgase.

Von

Andrew Alexander Blair.

Vervollständigte deutsche Ausgabe

von

L. Rürup,

Hütten-Ingenieur.

Mit 102 in den Text gedruckten Abbildungen.

Preis in Leinwand gebunden M. 6,—.

Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse.

Nach eigenen Methoden.

Von

Dr. Alexander Classen,

Professor an der Technischen Hochschule in Aachen.

Dritte vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit 43 Holzschnitten und 1 Lithographirten Tafel.

Preis M. 6,—.

Zusammensetzung und Verdaulichkeit der Futtermittel.

Nach vorhandenen Analysen und Untersuchungen

zusammengestellt von

Dr. Th. Dietrich und Dr. J. König

Professor und Vorsteher der landwirthschaftlichen Versuchsstation
in Marburg. in Münster.

— Zweite vollständig umgearbeitete und sehr vermehrte Auflage. —

In zwei Bänden.

Preis in Leinwand gebunden M. 50,—.

Das Wasser,

seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer.

Von

Dr. Ferdinand Fischer.

Zweite umgearbeitete Auflage.

Mit in den Text gedruckten Abbildungen.

Preis in Leinwand gebunden M. 8,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige.

An der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen
Deutschen Reichspatente dargestellt

von
Dr. P. Friedlaender,

a. o. Professor an der technischen Hochschule zu Karlsruhe i. B.

1877—1887. Preis M. 24,—.

Zweiter Theil 1887—1890. Preis M. 24,—.

Papier-Prüfung.

Ein Leitfaden bei der Untersuchung von Papier.

Herausgegeben von

Wilhelm Herzberg,

Erster Assistent der Abtheilung für Papier-Prüfung an der Königlichen mechanisch-technischen
Versuchs-Anstalt zu Charlottenburg.

Mit 22 in den Text gedruckten Figuren und 2 Tafeln in Lichtdruck.

Preis gebunden M. 5,—.

Die Pflanzenstoffe

in chemischer, physiologischer, pharmakologischer und toxikologischer Hinsicht.

Für Aerzte, Apotheker, Chemiker und Pharmakologen

bearbeitet von

Dr. A. Husemann,

weil. Professor der Chemie an der Kantonsschule
in Chur,

und

Dr. A. Hilger,

o. ö. Professor an der Universität
Erlangen,

Dr. Th. Husemann,

Professor der Medicin an der Universität Göttingen.

Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. — Zwei Bände.

Preis M. 30,—; gebunden M. 32,40.

Carbolsäure und Carbolsäurepräparate,

ihre Geschichte, Fabrikation, Anwendung und Untersuchung.

Von

Dr. H. Köhler,

Fabrikdirektor.

Mit 23 in den Text gedruckten Holzschnitten.

Preis M. 4,—.

Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel.

Von

Dr. J. König,

Professor und Vorsteher der agric.-chem. Versuchsstation Münster i. W.

Erster Theil:

Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel.

Nach vorhandenen Analysen mit Angabe der Quellen zusammengestellt.

Mit einer Einleitung über die Ernährungslehre.

Dritte sehr vermehrte und verbesserte Auflage. Mit in den Text gedruckten Abbildungen.

In Leinwand gebunden Preis M. 25,—.

Zweiter Theil unter der Presse.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Die Verunreinigung der Gewässer,

deren schädliche Folgen, nebst Mitteln

zur
Reinigung der Schmutzwässer.

Mit dem Ehrenpreis Sr. Majestät des Königs Albert von Sachsen gekrönte Arbeit.

Von

Prof. Dr. J. König,

Vorsteher der agric.-chem. Versuchsstation Münster i. W.

Mit zahlreichen Abbildungen im Text und 10 lithographirten Tafeln.

Preis M. 20,—; gebunden M. 21,50.

Die Prüfung

der

chemischen Reagentien auf Reinheit

von

Dr. C. Krauch,

Chemiker in der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt.

Zweite, gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Preis in Leinwand gebunden M. 6,—.

Physikalisch-chemische Tabellen.

Von

Dr. H. Landolt und Dr. Richard Börnstein.

Zweite Auflage unter der Presse.

Taschenbuch

für die

Soda-, Pottasche- und Ammoniak-Fabrikation.

Herausgegeben im Auftrage des Vereins Deutscher Sodafabrikanten

von

Dr. G. Lunge,

Professor der technischen Chemie am eidgenöss. Polytechnikum in Zürich.

Zweite, umgearbeitete Auflage.

Mit 14 in den Text gedruckten Figuren.

Preis in Leder gebunden M. 7,—.

Leitfaden für Zuckerfabrikchemiker

zur Untersuchung der in der

Zuckerfabrikation vorkommenden Produkte und Hilfsstoffe.

Von

Dr. E. Preuss,

Chemiker des Dr. C. Scheibler'schen Laboratoriums (R. Fiebig) in Berlin.

Mit 33 in den Text gedruckten Abbildungen.

Preis in Leinwand gebunden M. 4,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.





Biblioteka Politechniki Krakowskiej



II-345697

KRAKÓW



Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000290680