

David Ernst in München: Lockerungsmittel für das Abläutern von Maische im Gärungsgewerbe. D.R.P. 163 801 vom 14. Januar 1905. (Patentbl. 1905, **26**, 1656.) — Die Erfindung besteht in der Anwendung der Fäden (des Bastes) von Maiskolben als Lockerungsmittel für das Abläutern von Maische im Gärungsgewerbe.

Grove Johnson und **Percy Richard Hare** in Bromley, Kent, Engl.: Verfahren zum Vergären von Lösungen, insbesondere von Bierwürze, mittels des Pilzes *Saccharomyces Thermanditonum*. D.R.P. 161 089 vom 6. März 1904. (Patentbl. 1905, **26**, 1040.) — Die Erfindung betrifft das Vergären von Lösungen mit Hilfe eines von den Erfindern isolierten und *Saccharomyces Thermanditonum* benannten Pilzes, durch den die Gärung verbilligt, ihr Verlauf beschleunigt und die Zusammensetzung und die Haltbarkeit der vergorenen Flüssigkeiten verbessert werden soll. — Der Pilz wird bei einer Temperatur zwischen 30 und 80° in die zu vergärende Flüssigkeit eingeführt. Für die Bierbereitung insbesondere empfiehlt es sich, die Temperatur der angestellten Würze allmählich oder stufenweise während des Gärverlaufs herabzusetzen.

Franz Knipping in Elberfeld: Verfahren und Einrichtung zum Pasteurisieren von Bier und anderen gashaltigen Flüssigkeiten in Fässern oder dergl. D.R.P. 167 136 vom 15. März 1905. (Patentbl. 1906, **27**, 508.) — Das Pasteurisieren des Bieres wird gemäß dem vorliegenden Verfahren unter Ausschluß von Luft und unter Gegendruck von Kohlensäure oder einem anderen geeigneten Gase bewirkt, und zwar in der Weise, daß die mit Bier oder anderen gashaltigen Flüssigkeiten gefüllten Fässer durch eine gemeinsame, für jedes einzelne Faß abschließbare Leitung einerseits mit einem Behälter, der Kohlensäure oder dergl. unter Druck enthält, andererseits mit einer Wassersäule derart in Verbindung gebracht sind, daß der Druck in den Fässern sich während des Pasteurisierens und Abkühlens des Bieres selbsttätig regelt und nahezu konstant bleibt.

Dr. Max Barsickow in Berlin: Verfahren, eisenhaltiges Bier herzustellen. D.R.P. 164 245 vom 8. Mai 1904. (Patentbl. 1905, **26**, 1831.) — Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man metallisches Eisen unter Luftabschluß auf Bier einwirken läßt. — Der Geschmack des Bieres soll dadurch außerdem ein voller und angenehmer und das Schaumbildungs- und -haltungsvermögen infolge der Bildung von Metalleiweißverbindungen ein außerordentlich grosses werden.

Hermann Linzel und **Dr. Carl Bischoff** in Berlin: Verfahren zur Herstellung eines alkoholfreien Getränks aus vergorener Flüssigkeit, insbesondere aus Bier, mittels des Vakuums. D.R.P. 160 497 vom 25. November 1903 (Patentbl. 1905, **26**, 936). — Das Verfahren besteht darin, daß man durch die alkoholische Flüssigkeit bei vermindertem Luftdruck einen Wasserdampfstrom und Luftstrom gemeinsam derart hindurchführt, daß durch teilweise Kondensation des Wasserdampfes die Flüssigkeit ständig bei gleichem Volumen erhalten und ihr Alkohol mit dem überschüssigen Wasserdampf und der verdünnten Luft abgesaugt wird.

Wahl und **Henius** in Chicago: Verfahren zur Herstellung eines alkoholfreien oder alkoholfarmen bierartigen Getränks. D.R.P. 160 496 vom 3. Dezember 1902 (Patentbl. 1905, **26**, 936). — Bei der Herstellung eines alkoholfreien oder alkoholfarmen bierartigen Getränks verfuhr man bisher in der Weise, daß man die Würze wie gewöhnliche Bierwürze behandelte, insbesondere auch vor der Gärung kochte und später durch abermaliges Kochen den Alkohol austrieb. Durch dieses zweimalige Kochen wurde aber der Geschmack des Getränks verdorben, das Hopfenaroma vernichtet und die Farbe übermäßig verdunkelt. — Diese Übelstände werden nach vorliegender Erfindung nun dadurch beseitigt, daß die von der verzuckerten, nicht gekochten Maische abgezogene und gekühlte Würze ungekocht der Gärung unterworfen und erst nach der Gärung nach tunlichster Entfernung der Hefe zum Zwecke der Austreibung des Alkohols und der gleichzeitigen Hopfung mit Hopfen gekocht und alsdann abgekühlt wird. Hierauf kann das fertige Getränk entweder durch Einleiten von Kohlensäure oder durch gelinde Nachgärung noch mit Kohlensäure geschwängert werden. *A. Oelker.*

Konservierungsmittel.

Felice Gorni: Über den Nachweis der Salicylsäure in Nahrungsmitteln. (Boll. Chim. Farm. 1905, **44**, 409—414.) — Nach Ducceschi (Arch. Farmacolog. sperim. 1905, **4**, 23) wirkt Milchsäure störend auf die Eisenchloridreaktion der Salicylsäure. Nach ihm muß man daher bei der Prüfung auf Salicylsäure die Flüssigkeit vorher mit neutralem Bleiacetat behandeln. Ein solches Ver-

fahren wäre aber für die Praxis zu umständlich. Verf. hat daher zunächst festzustellen gesucht, wie und in welchem Grade die Milchsäure die Eisenchloridreaktion zu beeinflussen vermag. Bei Milchsäuremengen, die den im Wein vorhandenen entsprechen, fand Verf., daß aus 100 ccm einer 0,35 %igen Milchsäure enthaltenden Lösung von 4 %igem Alkohol 0,0324 und von 14 Vol.-%igem Alkohol 0,0459 Milchsäure extrahiert wurden. Petroläther zieht gar keine, ein Gemisch gleicher Volumen Äther und Petroläther nur 0,0024—0,0027 g Milchsäure aus. Nach diesen Versuchen läßt sich bei Gegenwart von etwa 0,065 g Milchsäure 1 mg Salicylsäure mit Eisenchlorid im Ätherextrakt nicht mehr nachweisen, 0,5 mg Salicylsäure ist bei Gegenwart von 0,036 und 0,1 mg Salicylsäure bei Gegenwart von 0,008 g Milchsäure nicht mehr erkennbar, indem an Stelle einer Violett- nur eine Gelbfärbung auftritt. In derartigen Fällen wird man den mit Eisenchlorid geprüften Rückstand mit etwas destilliertem Wasser aufnehmen, ansäuern und noch einmal extrahieren. Wein wird man zweckmäßig, statt mit Äther, mit einem Gemisch gleicher Teile Äther und Petroläther extrahieren, zumal ja außer Milchsäure auch Weinsäure, Önotannin etc. störend wirken können. Auf diese Weise sind noch 0,003 g Salicylsäure im l bei Gegenwart von 3—4 %iger Milchsäure nachweisbar. Ganz geringe Mengen Salicylsäure wird man nach Spica oder Montanari (*Z.* 1905, 9, 628) erkennen. — Wie bei Wein wird man auch bei Bier, Milch und Butter verfahren und zur Extraktion Petroläther oder ein Gemisch desselben mit Äther verwenden. *W. Roth.*

A. Trillat: Über die Bildung von Formaldehyd während der Zerstörung des Zuckers durch Erhitzen. (*Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind.* 1906, [NF] 43, 95—103; auch *Compt. rend.* 1905, 140, 215—217.) — Zucker liefert, wie Verf. schon früher festgestellt hat (*Z.* 1906, 11, 484) beim Verbrennen beträchtliche Mengen von Formaldehyd. Beim Erhitzen in geschlossenen Kolben ergab sich, daß sich bereits bei 100° nach 24 Stunden Spuren von Aldehyd gebildet hatten, bei 105° war die Entwicklung nach einigen Stunden deutlich, bei 125° nach einer Stunde, bei 150° begann sie nach einigen Minuten, bei starker Temperatursteigerung tritt die Entwicklung fast momentan ein. Wird Zucker stark erhitzt und dabei eine Entzündung der Dämpfe vermieden, so kann man die Bildung von Trioxymethylen beobachten. Auch bei Luftabschluß bilden sich geringe Mengen von Formaldehyd. Die Analyse der Gase, die sich beim Erhitzen des Zuckers bis zur beginnenden Verkohlung entwickeln, ergab 0,2—5,7 % Formaldehyd, Acetaldehyd (nicht bestimmt), 0,5—1,4 % Benzaldehyd, 0,1—0,5 % Aceton, 0,1—0,5 % Methylalkohol, 1—3 % Essigsäure, 1—3 % Phenolderivate. — Die Beobachtung des Entstehens von Formaldehyd beim Erhitzen des Zuckers erklärt das Vorhandensein von Formaldehyd in mehr oder weniger polymerisierter Form im Karamel. Verf. fand, daß verschiedene Karamelproben 0,005 bis 0,325 g freien Formaldehyd gaben. In den Rohrzuckerfabriken angebranntes Zuckerrohr vergärt infolgedessen nicht. Da im Karamel neben freiem Formaldehyd augenscheinlich dessen Polymere entstehen und dabei dem Methylenitan oder der Formose ähnliche Produkte liefern, so kann die Frage aufgeworfen werden, ob Karamel nicht einfach durch Verbindung dieser polymerisierten Produkte gebildet wird. Die Beobachtung, daß Formaldehyd in Gegenwart kleiner Mengen Alkali erhitzt, eine braune klebrige Masse vom Geruch und Geschmack des Karamels liefert, spricht hierfür. Die antiseptischen und desodorierenden Eigenschaften der bei der Verbrennung des Zuckers entstehenden gasförmigen Produkte wurden auch im großen durch Verbrennen von 4—6 kg Zucker in einem Raum von 100 cbm deutlich nachgewiesen. Das Desinfektionsverfahren mittels Verbrennung von Zucker könnte sich daher zu einem sehr empfehlenswerten gestalten, wenn man es erst näher studiert und Verbrennungsapparate für Zucker konstruiert haben wird, welche die höchst erreichbare Ausbeute an Formaldehyd geben. *G. Sonntag.*

F. Auerbach: Studien über Formaldehyd. I. Mitteilung. Formaldehyd in wässriger Lösung. (Arbeit. Kaiserl. Gesundheitsamt 1905, **22**, 584—629.) — Die Natur der wässrigen Lösungen des Formaldehyds ist noch keineswegs aufgeklärt. Auf Grund von Gefrierpunktsbestimmungen wurde bereits früher angenommen, daß Formaldehyd in wässriger Lösung polymere Formen bildet. Verf. hat es unternommen durch eine Reihe von Messungen den vermuteten Gleichgewichtszustand zwischen einfachem und polymerem Formaldehyd und die Molekulargröße der polymeren Formen festzustellen. Zur Herstellung reiner Formaldehydlösungen (die im Handel befindlichen sind mit 8—20% Methylalkohol verunreinigt) wurde Trioxy-methylen im Stickstoffstrom vergast und die Dämpfe in Wasser aufgefangen. Zur Gehaltsbestimmung der Formaldehydlösungen erwies sich die Sulfitmethode (**Z.** 1905, **10**, 375) als geeignet, nur muß die Korrektur für die auf Hydrolyse beruhende alkalische Reaktion des Sulfits rationell vorgenommen werden, indem man für den „blinden Versuch“ die Sulfidlösung in der gleichen Verdünnung wie bei der Analyse selbst titriert und nur soviel Sulfidlösung hierbei verwendet als am Schlusse der Haupttitration im Überschuß vorhanden war. Bei sehr verdünnten Formaldehydlösungen ist die Romijn'sche Jodmethode anzuwenden, bei der es unbedingt nötig ist, mit reinen, am besten aus Metall hergestellten Laugen zu arbeiten, da käufliches Kalium- und Natriumhydroxyd häufig jodverbrauchende Stoffe, insbesondere Alkohol enthält. Ferner darf keinesfalls Jodlösung und Alkali vor dem Formaldehydzusatz gemischt werden. Eine Reihe von Bestimmungen des spez. Gewichtes reiner wässriger Formaldehydlösungen wurde mittels des Ostwald-Sprengel'schen Pyknometers bei 18° ausgeführt. Durch kryoskopische Molekularbestimmungen wurde die Abhängigkeit des durchschnittlichen Molekulargewichtes von Formaldehyd in seinen wässrigen Lösungen von der Konzentration ermittelt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind im folgenden zusammengefaßt: Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die gefundenen Werte macht es sehr wahrscheinlich, daß in wässrigen Formaldehydlösungen ein Gleichgewicht zwischen einfachen und trimeren Formaldehydmolekeln herrscht. Die aus anderen Gründen nahe gelegte Annahme einer Hydratation des gelösten Formaldehyds und zwar sowohl der einfachen Molekeln (zu Methylenglykol) als der polymeren Molekeln bringt die Versuchsergebnisse zu einer noch besseren Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten. Für die Möglichkeit, daß in den höchst konzentrierten Lösungen noch kleine Mengen höherer Polymere vorkommen, finden sich Andeutungen. Das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Molekelarten in wässrigen Formaldehydlösungen ist reversibel. Es wird sowohl beim Auflösen von Formaldehydgas als von festem, polymerem Formaldehyd in kurzer Zeit erreicht. Der Zustand wässriger Formaldehydlösungen ist also kurze Zeit nach ihrer Herstellung nicht mehr von der Art der Herstellung, sondern nur noch von der Konzentration und der Temperatur abhängig. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht in der Lösung etwas zugunsten der einfachen Molekeln. Die Spaltung der polymeren Molekeln verläuft daher unter Absorption von Wärme. Die Angaben von Foelsing über das „Sterilisol“, (**Z.** 1905, **9**, 232—233), das durch Auflösen von Paraformaldehyd in Wasser von 40—50° unter gleichzeitigem Evakuieren gewonnen wird und sich charakteristisch von gewöhnlichen Formaldehydlösungen unterscheiden soll, wurden nicht bestätigt: Formaldehydlösungen, mögen sie aus Paraformaldehyd oder Formaldehydgas hergestellt sein, werden nach kurzer, nur nach Stunden zählender Zeit in jeder Beziehung identisch. Bei der Destillation wässriger Formaldehydlösungen beliebiger Konzentration ist das Destillat stets ärmer, der Rückstand stets reicher an Formaldehyd als die ursprüngliche Lösung, eine Tatsache, die für die Methoden des Nachweises und der Bestimmung von Formaldehyd zu beachten ist. (Auch bei sehr langer Destillation im Wasserdampfstrom gelingt es schließlich nur annähernd, die gesamte Formaldehydmenge überzutreiben.) Der Siedepunkt

wässriger Formaldehydlösungen bei normalem Druck fällt mit zunehmender Konzentration von 100⁰ bis auf 99⁰. Bei der fraktionierten Destillation wässriger Formaldehydlösungen hat der Rückstand einen höheren Dampfdruck als das Destillat. Die Lösungen mußten sich also in einem labilen Gleichgewichte befinden. Die Ursachen, warum dies nicht in Erscheinung tritt, werden erörtert. Durch quantitative Verfolgung der Verhältnisse bei der Destillation wurde die Abhängigkeit des Formaldehydgehaltes der Dämpfe siedender Formaldehydlösungen vom Formaldehydgehalte der Lösungen ermittelt und daraus die Partialdrucke des Formaldehydes in seinen Lösungen bei 100⁰ berechnet. Nach der Methode des Luftdurchleitens wurden die Partialdrucke des Formaldehyds in seinen wässrigen Lösungen bei 18⁰ ermittelt. Die Kleinheit dieser Werte spricht für die Annahme, daß das Formaldehydgas bei der Auflösung in Wasser nur zum kleinsten Teil seinen Molekularzustand beibehält, zum größten Teil dagegen in hydratisierte und in polymerisierte Molekeln übergeht. Aus den Partialdruckversuchen wurden die Formaldehydmengen berechnet, die in einem gegebenen, bei 18⁰ mit dem Dampfe einer Formaldehydlösung gesättigten Luftraume enthalten sind. Sie beträgt für die stärkste untersuchte Lösung (33,8⁰%) nur 0,66 g in 1 cbm und dürfte auch für die käuflichen 40⁰-%igen Lösungen nicht 1 g erreichen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß in der Praxis vollkommene Sättigung des Dampfes wohl nie erreicht werden wird.

G. Sonntag.

M. Nierenstein: Zum qualitativen Nachweis von Formaldehyd. (Collegium 1905, 158—159.) — Bei der Lebbin'schen Reaktion (Pharm. Ztg. 1896, 41, 681) zum Nachweis von Formaldehyd empfiehlt Verf. anstatt Resorcin eine 1/2⁰-%ige Phloroglucinlösung. Dabei gibt Formaldehyd eine braunrote und Akrylaldehyd eine blaugrüne Färbung. Man verfährt in der Weise, daß man die mit 2—3 ccm Phloroglucinlösung und 5—10 Tropfen Alkali versetzte Aldehydlösung bzw. fettgares Leder schnell aufkocht, um Oxydationsfärbungen zu verhindern. — Eichenrinde, Divi-Divi, Myrobalanen und Sumach geben mit Schiff'schem Reagens nach einigem Stehen Rotfärbung, indem die Gerbsäuren durch die Schweflige Säure zu Aldehyden reduziert werden. Bekanntlich färben sich ja auch Gallussäure, Salicylsäure etc. mit dem Schiff'schen Reagens rot. Die Trillat'sche Reaktion (Compt. rend. 1898, 127, 232) [Diese Reaktion kommt für den Nachweis von Formaldehyd nicht in Betracht, da sie ja als Reaktion für Methalkohol angegeben ist. — Ref.] ist nicht zu empfehlen, da sie zu viel Zeit in Anspruch nimmt; denn man muß das zu benutzende Dimethylanilin erst mehrmals fraktionieren und erhält nur dann eine reine Blaufärbung, wenn man die Fraktion vom Siedepunkt 190—191⁰ anwendet. W. Roth.

E. Rüst: Bestimmung des Formaldehyds in Formaldehydpastillen (Trioxymethylen). (Zeitschr. angew. Chemie 1906, 19, 138—139.) — In einem Erlenmeyer-Kolben werden 1,9—2,0 g des fein gepulverten Trioxymethylens in etwa 70 ccm Normallauge gelöst; dann werden im Verlauf einer Stunde 9—10 g eines 30⁰-%igen Wasserstoffsuperoxyds (Merck) allmählich in kleinen Mengen zugefügt. Nach zweistündigem Stehen erwärmt man die Flüssigkeit mit aufgesetztem Trichter vorsichtig bis zum Sieden, versetzt mit Phenolphthaleinlösung und einem Überschuß von Normalschwefelsäure und titriert mit Normallauge zurück (1 ccm entspricht 0,03 g Formaldehyd). Auf einen etwaigen Alkali- oder Säuregehalt prüft man, indem man eine Pastille in siedendem Wasser löst und dann etwas Phenolphthalein zusetzt; durch einen Tropfen 1/10 N-Alkali muß Rotfärbung entstehen. Verschiedene Sorten von Formaldehydpastillen unterscheiden sich auch durch die Menge von kohligen Stoffen, die sich beim Verdampfen bilden: man zündet eine Pastille bei gelinder Wärme in einer Platinschale an und läßt sie dann von selbst weiter abbrennen.

G. Sonntag.

J. K. Haywood und B. H. Smith: Studie über die Wasserstoff-superoxydmethode zur Bestimmung des Formaldehyds. (Journ. Amer.

Chem. Soc. 1905, **27**, 1183—1188.) — Da Verff. mit dem von Blank und Finkenbeiner angegebenen Verfahren zur Bestimmung des Formaldehyds nicht immer gleichmäßige Resultate erhielten, haben sie den Einfluß der für die Störung in Betracht kommenden verschiedenen Faktoren, wie Dauer der Einwirkung, Temperatur und Konzentration der Lösungen untersucht, und gelangen zum Vorschlage folgender Abänderung des genannten Verfahrens: Man versetzt in einem 500 ccm-Erlenmeyer-Kolben 50 ccm Normal-Natronlauge mit 50 ccm einer 3⁰/₀-igen Wasserstoffsuperoxydlösung. Hierzu gibt man 3 ccm der zu untersuchenden Formaldehydlösung (deren spezifisches Gewicht vorher ermittelt wurde) in der Weise, daß die Ausflußöffnung der Pipette die Oberfläche der Flüssigkeit fast berührt. Auf die Öffnung des Kolbens setzt man jetzt einen Trichter und erwärmt 5 Minuten lang unter gelegentlichem Umschütteln auf dem Dampfbade. Dann läßt man abkühlen, spült den Trichter mit Wasser ab und filtriert den Überschuß an Natronlauge mit Normalsäure (Indikator Lakmus). Aus der angewendeten Menge und dem spezifischen Gewichte der Formaldehydlösung berechnet sich dann der gewichtsprozentische Gehalt an Formaldehyd. *C. A. Neufeld.*

O. v. Spindler: Über den qualitativen Nachweis von Borsäure mit besonderer Berücksichtigung der Nahrungsmittelchemie. (Chem.-Ztg. 1905, **29**, 566—567.) — Vergl. die Originalarbeit des Verf.'s (Z. 1905, **10**, 478—482).

C. E. Calm: Schweflige Säure und Sulfite zum Konservieren von Nahrungsmitteln. (Hyg. Chem. Lab. Chicago 1904; Chem. Centrbl. 1905, **I**, 113.)

Francis Marre: Zur Bestimmung des Formaldehyds. (Rev. génér. chim. pure et appl. 1905, **8**, 64—65; Chem. Centrbl. 1905, **I**, 1671.)

Gebrauchsgegenstände.

Farben.

H. Trillich: Die Bewegung gegen die Bleigefahr und die wichtigsten Ersatzmittel für Bleifarben. (Zeitschr. öffentl. Chem. 1905, **11**, 419—424.) — Die Frage eines vollwertigen Ersatzes für Bleiweiß ist rein praktisch noch nicht als gelöst zu betrachten. Als Substrat für Lackfarben kann dagegen das Bleiweiß in vielen Fällen durch Grünsiegellithopone ersetzt werden. Bei der Herstellung von sogen. Rostschutzfarben verfügt die Industrie jetzt über Mischungen, namentlich eisenoxydhaltiger Farben, die in einzelnen Fällen ihre Überlegenheit gegenüber Mennige dargetan haben. Dem Bleichromgelb hat die Farbentechnik bisher keinen ebenbürtigen Ersatz entgegenzustellen vermocht, während gegenüber dem Bleichromrot die neuen Teerfarblacke einen Sieg davon getragen haben. — Bei dem Verlangen der Maler nach „echten“ Farben können zurzeit weder für künstlerische, noch für technische Zwecke die Bleifarben völlig ausgeschieden werden und die Hygiene der Bleigefahr kann sich nur auf die Verhütung einer Bleiaufnahme in den Körper beschränken. *C. Mai.*

Ernst Erdmann: p-Phenylendiamin als Kosmetikum und „Eugatol“ als sein Ersatz. (Zeitschr. angew. Chem. 1906, **19**, 1053—1054.) — Der Nachweis des p-Phenylendiamins erfolgt durch Ausschütteln der filtrierten, alkalischen Lösung mit Äther und Sublimation des Verdunstungsrückstandes. Schmelzpunkt 140°. In wenig verdünnter Salzsäure gelöst, gibt der Rückstand mit Chlorkalklösung einen weißen Niederschlag von Chinondichlordiimin. Löst man den Rückstand in Wasser, fügt eine Spur Anilinchlorhydrat und dann Eisenchloridlösung zu, so entsteht eine tief blaugrüne Färbung. Auch die rote Färbung, die Fichtenholz oder holzschliffhaltiges Papier mit wässrigen p-Phenylendiaminlösungen liefert, kann als empfindliche Reaktion auf diese Base dienen, ist aber für sich allein nicht ausschlaggebend. — Als ungiftiger Ersatz des p-Phenylendiamins, der im Gegensatz zu diesem keine Hauterkrankungen