

In der Hitze, die Fähigkeit, zu gelatinieren, das gleiche geschieht bei längerem Erhitzen von Gelatinelösung auf 100°. Gleichzeitig tritt ein Niederschlag auf, während die Flüssigkeit Leimgeruch annimmt. Der Niederschlag besteht aus Glutose, man kann dieselbe frei von Alkalien darstellen, indem man mit viel Ammoniak versetzte Gelatinelösung im geschlossenen Gefäß 2 Stunden auf 100°C erhitzt, den Niederschlag abfiltriert und von Ammoniak durch Abdampfen befreit. Die Glutose hat, im Gegensatz zum Glutin der Gelatine, aus dem sie entsteht, nicht mehr die Fähigkeit, zu gelatinieren, dagegen hat sie die Eigenschaft des Leimes, zu kleben. Die Qualität einer Gelatine wird demgemäß geringer, wenn ein Teil des Glutins in Glutose überführt ist. Entsprechend dieser Tatsache sind die am längsten gekochten Gelatinesorten die minderwertigsten, da in ihnen größere Glutosegehalte vorhanden sind. Für die Bestimmung der Glutose neben Glutin in der Gelatine hat Verf. ein Verfahren ausgearbeitet. Schon früher hatte Verf. festgestellt, daß der Schmelzpunkt einer Gelatinegallerte direkt proportional dem Glutiningehalt wächst. Er stellte nun weiterhin fest, daß bei Gallerten, die aus Glutin-Glutosegemischen hergestellt waren, wiederum der Schmelzpunkt direkt proportional dem Glutiningehalt ansteigt. Diese Tatsachen benutzt Verf. in folgender Weise zur Analyse: Er stellt zunächst fest, daß bei einer reinen Gelatinelösung eine Konzentrationsänderung um 10% eine Schmelzpunktsdifferenz von 1,2°C verursacht. Er bestimmt sodann den Schmelzpunkt einer 20prozentigen Gallerte der zu untersuchenden Gelatine, und er bestimmt endlich den Schmelzpunkt einer Gallerte, die 10% der zu untersuchenden Gelatine und 10% Glutose enthält. Die Schmelzpunktsdifferenz der beiden letzten Bestimmungen sei a , der zu ermittelnde Glutiningehalt der Gelatine sei X , der Glutiningehalt reiner Gelatine beträgt 82 Proz. Dann gilt offenbar $\frac{a}{1,2} = \frac{X}{82}$. Nachdem so X , der Glutiningehalt, ermittelt ist, findet man durch Subtraktion von Asche und Wassergehalt $+ X$ von 100 den Glutosegehalt der Gelatine. In der Abhandlung ist ein kleiner Apparat zur genauen Ermittlung der Schmelzpunkte der Gelatinegallerten beschrieben.

Grube.

Arbeiten technischen Inhalts.

Mathers, F. C., **Elektrolytische Fällung von Blei aus Perchloratlösungen.** (Chem.-Ztg. 34, 1316, 1350, 1910.)

Bei der Elektrolyse von Bleisalzlösungen erhält man auf der Kathode im allgemeinen lockere kristallinische Niederschläge, die es bis vor kurzer Zeit unmöglich machten, das Blei elektrolytisch zu raffinieren, oder es zu galvanoplastischen Zwecken zu verwenden. Erst neuerdings gelang es Betts, dichte elektrolytische Bleiniederschläge zu erhalten, indem er in kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung arbeitete und dem Elektrolyten kleine Mengen Leim oder Gelatine zusetzte. Verfasser stellte nun fest, daß auch aus überchlorsaurer Lösung dichte Bleiniederschläge zu erzielen sind, wenn kleine Mengen von organischen Kolloiden wie Leim, Gerbsäure, Süßholzsäure oder Pepton zugegen sind. Besonders gute Resultate wurden bei Zusatz von Pepton erhalten. Gute Niederschläge ergab eine Lösung, die 5 Proz. Blei, 5 Proz. Ueberchlorsäure und 0,05 Proz. Pepton enthielt, bei einer

Stromdichte von 2–3 Amp./dm² und kräftiger Durchrührung des Elektrolyten. Die Raffinierung des Bleies ist bei dieser Methode eine gute, man erhält ein Produkt, welches 99,98 Proz. Blei enthält. Grube.

Majima, R., **Ueber die japanische Lackindustrie.** (Chem.-Ztg. 35, 164, 1910.)

Der durch Anritzen der Rinde von Lackbäumen gewonnene Rohlack wird durch Baumwollstoff gepreßt, dann in einem Holzkübel verrieben und nochmals filtriert. Sodann wird der Rohlack nach einem von Miyama stammenden Verfahren in eine senkrecht stehende Trommel gebracht, in welcher eine wagerechte mit zwei Flügeln versehene Achse rotiert. In dieser Trommel wird das Produkt bei einer Temperatur von 40–50° durchgearbeitet, wobei ein Teil der Feuchtigkeit des Lackes durch eine oben in der Trommel befindliche Öffnung entweicht. Der so vorbereitete Lack wird mit etwas Terpentinöl gemischt und zum Streichen benutzt. Die angestrichenen Gegenstände werden einer Temperatur von 120–170° ausgesetzt und so getrocknet.

Die Güte des Japanlacks hängt ab von der in ihm enthaltenen Menge seines Hauptbestandteils, welcher den Namen Urushiol hat. Die Analyse des Lackes geschieht nach Miyama in der Weise, daß man zunächst durch Erhitzen im Trockenschrank den Wassergehalt bestimmt. Der Trockenrückstand wird mit absolutem Alkohol behandelt, hierbei geht das gesamte Urushiol und Oel in Lösung, während Gummi und das Ferment zurückbleiben. Eine Hälfte der Lösung ergibt, zur Trockne gedampft, den Gehalt an Urushiol + Oel. In der zweiten Hälfte der alkoholischen Lösung wird das Urushiol unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator mit Barytlösung titriert.

Die chemische Konstitution des Japanlacks war bis in die neueste Zeit unbekannt. Man wußte nur, daß eines seiner wirksamen Bestandteile ein Enzym, „die Laccase“ war, welche die Eigenschaft hatte, die Oxydation von Phenolen und ähnlichen Körpern zu beschleunigen. Dem Verf. ist es gelungen, das Urushiol durch Destillation im hohen Vakuum zu reinigen und es zu methylieren. Das reine Urushiol hat die Bruttoformel $C_{20}H_{30}O_2$. Es hat die charakteristischen Reaktionen von Phenolen und nimmt bei der Methylierung zwei Methylgruppen auf; das methylierte Produkt zeigt keine Phenolreaktionen mehr. Das Urushiol muß also ein zweiwertiges Phenol sein. Sein sonstiges Verhalten weist darauf hin, daß es neben den zwei Phenolgruppen eine große ungesättigte Alkylgruppe enthält. Grube.

Jentgen, H., **Beiträge zur Kenntnis der Zellulose. I. Mitteilung. Ueber Hydrozellulose.** (Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 1541, 1910.)

Die Darstellung und das Verhalten der Hydrozellulose wurde vom Verf. untersucht. Die Hydrozellulose wurde dargestellt nach dem Verfahren von Lederer, welcher Zellulose mit einer Lösung von wenig Schwefelsäure in Eisessig bei 60 bis 70° behandelt. Es wurde festgestellt, daß als Lösungsmittel für die Schwefel- oder Salzsäure auch andere nicht dissoziierende organische Stoffe verwandt werden können, wie Aether, Amylacetat, Essigester, Azetessigester, Glycerin usw. Die Hydrolysisgeschwindigkeit der Zellulose hängt ab vom Lösungsmittel, von der Art der Zellulose, der Menge der Säure und von der Temperatur. Bildet man durch Einwirken von Schwefelsäure auf Zellulose Hydro-

zellulose, so tritt Amyloid als Nebenprodukt auf. Eine große Ausbeute dieses Nebenproduktes erhält man beim Behandeln von Zellulose mit einer 10 prozentigen Lösung von Schwefelsäure in Eisessig in der Wärme. Man erhält so eine kolloide Hydrozelluloselösung, die gut haltbar ist und durch gewisse Elektrolyte bei einem ziemlich hohen Schwellenwert ausgeflockt wird. Um festzustellen, ob die Ansicht von Bumke und Wolfenstein, daß die Hydrozellulose nicht primär durch Hydrolyse, sondern sekundär durch Spaltung einer Verbindung von Zellulose mit Säuren entsteht, zu prüfen, wurde bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit trockene Verbandwatte mit ätherischer Salzsäurelösung behandelt. Es ergab sich, daß adsorptiv eine kleine Menge Salzsäure gebunden wurde. Diese Adsorptionsverbindung wird durch Wasser wieder zerlegt. Man muß annehmen, daß diese Adsorptionsverbindung bei der Bildung der Hydrozellulose als intermediäres Zwischenprodukt auftritt. Die häufig ausgesprochene Ansicht, daß Hydrozellulose gegen Säuren und Basen beständig sei, ist unrichtig, da z. B. Schwefelsäure in höherer Konzentration die Hydrozellulose löst und Natronlauge in der Wärme dieselbe in Oxyzellulose verwandelt. Auf eine an diese Arbeit anknüpfende Diskussion zwischen H. Jentgen und C. Schwalbe (Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 2031; 24, 11, 12, 585) kann hier nur verwiesen werden.

Grube.

Haeussermann, C., Ueber das Verhalten der Zellulose gegen reine Salpetersäure. (Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 1760, 1910.)

Behandelt man gut durchlässige Baumwolle bei gewöhnlicher Temperatur wenige Minuten mit Salpetersäure vom spez. Gew. unter 1,415, so erhält man Adsorptionsverbindungen, deren Säuregehalt von der Konzentration abhängt. Die Adsorptionsverbindungen zerfallen beim Behandeln mit kaltem Wasser. Läßt man dagegen die Zellulose längere Zeit mit der Säure in Berührung, so tritt Esterbildung auf, wenn man Säuren mit einem spez. Gew. über 1,36 verwendet. Mit wachsender Säurekonzentration nimmt die Fähigkeit, Ester zu bilden, zu. Die Ester sind gegen Wasser beständig. Sie enthalten mehr als 6,5 Proz. Stickstoff. Der Umstand, daß man durch geeignete Nitrierung Nitrozellulosen mit einem zwischen 6,5 bis 12,5 Proz. schwankendem Stickstoffgehalt darstellen kann, beruht darauf, daß das erste Produkt der Nitrierung immer eine Adsorptionsverbindung ist, die dann nachträglich in Berührung mit überschüssiger Säure Wasser abspaltet und dadurch in einen Ester übergeht. Behandelt man Baumwollfaser bis zur Gewichtskonstanz mit Säure von 1,450 bis 1,463 spez. Gew., so zerfallen die Fasern unter starkem Aufquellen, während geringe Mengen säurelösliche, durch Wasser fällbare Produkte gebildet werden. Die zerfallene Nitrozellulose enthält 6,5 bis 8 Proz. Stickstoff. Säure von 1,469 bis 1,476 spez. Gew. verflüssigt lose Fasern vollständig zu einer viskosen Flüssigkeit, die unter Zusatz von Wasser weiße Flocken abscheidet, welche aus Xyloidinen bestehen mit einem Stickstoffgehalt von 8 bis 9 Proz. Durch Säuren von 1,48 bis 1,50 spez. Gew. wird Baumwolle ohne erhebliche Aenderung ihrer Struktur in sogenannte Pyroxyline überführt, die 9 bis 12,5 Proz. Stickstoff enthalten. Säuren von höherer Konzentration wirken verflüssigend oder pergamentierend und gestatten keine gleichmäßige Nitrierung. Verf. faßt die Salpetersäurepyroxyline auf als Nitrate der Zellulose, die

anderen Nitrozellulosearten dagegen hält er für Nitrate von Zelluloseabkömmlingen. Bei höherer Temperatur wirken konzentrierte Säuren ebenfalls esterifizierend, bei längerer Einwirkung auch stark oxydierend unter Bildung von Oxyzellulose. Verdünnte Säuren bilden bei gewöhnlicher Temperatur bei längerer Einwirkung Hydrozellulose.

Grube.

Voelker, A., Quarzglas und Quarzglas aus weißem Sande, deren Eigenschaften und Verwendungsarten. (Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 1857, 1874, 1910.)

Verf. gibt eine Uebersicht über die bisher gemachten Versuche und technisch durchgeführten Verfahren zur Herstellung von Geräten aus geschmolzenem Quarz und schildert eingehend die Fabrikation von Quarzgegenständen nach dem Verfahren der „Deutschen Quarzgesellschaft“ in Bonn-Beuel.

Grube.

Walter, J., Ueber das Verhalten der Zellulosenitrate zu Dimethylanilin. (Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 62, 1911.)

Verf. hat beobachtet, daß mit Dimethylanilin getränkte Schießbaumwolle zunächst unverändert bleibt und nach 24 Stunden eine grünliche Färbung annimmt, die bei längerer Einwirkung über Blau in Violett übergeht. Gewöhnliche Baumwolle zeigt die Färbung nicht. Der violette Farbstoff läßt sich weder durch Alkohol noch durch verdünnte kochende Essig- oder Salzsäure herauslösen. Durchsichtige Zelluloidblätter, mit Dimethylanilin bestrichen, zeigten die gleichen Färberscheinungen. Zahlreiche andere Körper, wie Anilin, Toluidin, Phenylhydrazin usw. ergaben keine so rasche und brauchbare Färbung mit Schießbaumwolle, wie Dimethylanilin.

Grube.

Schwalbe, C., und Robinoff, M., Ueber die Einwirkung von Wasser und Alkali auf Baumwollzellulose. (Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 256 1910.)

Verf. untersuchten zunächst die Einwirkung von Wasser auf Baumwollzellulose bei verschiedenen Temperaturen, indem sie die Menge dabei gebildeter Hydrozellulose durch die Kupferzahl maßen. Dabei stellten sie fest, daß reine Baumwollzellulose bei Temperaturen von unter 150° nur wenig hydrolysiert wird. Stärkere Wirkung tritt bei Temperaturen über 150° und bei solchen Zellulosen ein, die schon chemisch etwas verändert, wie Filtrierpapier, oder zu stark gebleicht sind. Ferner wurde das Verhalten von Zellulose gegen verdünnte Alkalilaugen in der Kälte untersucht. Die höchste Kupferzahl wurde bei vierprozentiger Alkalilauge beobachtet, bei niedriger und höherer Konzentration des Alkalis waren die Kupferzahlen niedriger. Dagegen sinkt die Löslichkeit der Baumwolle stetig mit zunehmender Konzentration. Die Gummizahl, d. h. das Gewicht der durch Alkohol nach dem Neutralisieren alkalischer Auszüge ausfallenden Flocken, konnte nur bei der nicht ganz reinen Zellulose bestimmt werden, und zwar nahm dieselbe bei Temperaturen über 150° beträchtliche Werte an. Auch bei der Einwirkung heißer Laugen auf Zellulose findet man bei vierprozentiger Lauge die höchste Kupferzahl, bei Temperaturen über 100° nimmt die Kupferzahl allmählich ab, was auf eine Zersetzung der Hydrolysenprodukte hindeutet. Aus den Versuchen geht hervor, daß es zweckmäßig ist, beim Bleichen der Baumwolle Temperaturen über 150° und Laugenkonzentrationen von 4 Proz. zu vermeiden.

Grube.