

diese Specialisirung vorhanden ist. In der Färberei liegen die Verhältnisse jedoch anders. Wer sich die Färberei zu seinem Berufe wählt, weiss vor seiner Ausbildung allermeist nicht, ob er in einer Woll-, Baumwoll- oder Seidenfärberei oder Druckerei Anstellung finden wird, und er würde in seiner Bewegungsfreiheit sehr beschränkt sein, falls er z. B. nur mit der Wollfärberei vertraut wäre; andererseits wird in einer Menge von Färbereien sowohl Wolle als Baumwolle gefärbt und meist auch gebleicht, ferner sind für die gewaltige Halbwollen- und Halbseidenindustrie Kenntnisse in Woll-, Baumwoll- und Seidenfärberei zugleich nothwendig. An einer Färbereischule muss also das Gesamtgebiet der Bleicherei, Färberei und Druckerei gelehrt werden. Die für den praktischen Unterricht hierin nöthigen Maschinen und Vorrichtungen sind sehr zahlreich, da die verschiedenen Gespinnstfasern in losem Zustand, als Halbfabrikate, Stranggarn und Gewebe gefärbt werden und jede dieser Formen wieder verschiedene Maschinen erfordert. Wollte man für all das einen fabrikmässigen Betrieb einrichten, so würde dies, was Kosten und Umfang anbetrifft, weit über das Maass der zu Gebot stehenden Mittel hinausgehen, auch würde der Betrieb einer so vielgestalteten Färberei, Bleicherei und Druckerei wegen der aus den verschiedensten Industriebezirken zu beschaffenden Waaren die grössten Schwierigkeiten bereiten.

Die zweckmässigste Einrichtung von Färbereischulen hat daher an den verschiedenen Stellen einstweilen die verschiedenste Beurtheilung erfahren. Theils sind einzelne Maschinen vorhanden, wie im Grossbetrieb, allein die Beschaffung der hierzu nöthigen Waaren macht Schwierigkeiten und stellt sich für die Schülerarbeiten zu theuer; theils sind die Maschinen in kleinen Modellen vorhanden, doch das Arbeiten hiermit entspricht wieder nicht den Verhältnissen im Grossen; theils sind überhaupt keine Maschinen vorhanden, und es wird die praktische Färberei nur an der Hand von Zeichnungen gelehrt. Eine einheitliche Gestaltung des Unterrichts an Färbereischulen steht hiernach noch aus, ist aber jedenfalls sehr wünschenswerth¹⁾.

¹⁾ Die in jüngster Zeit durch Beihilfe des preussischen Staates neuingerichtete Färbereischule in Aachen besitzt eine Ausstattung von Maschinen, welche in Construction und Handhabung genau den im Grossbetrieb gebrauchten entsprechen, jedoch nur ungefähr ein Viertel der im Grossen üblichen Waarenmengen fassen. So ist z. B. eine automatische Stückfärbemaschine für 1 bis 2 Stücke vorhanden, ein mechanischer Färbeapparat (System Schirp) zum Färben von Partien von 15 bis 25 kglosem Spinnmaterial, von Kammzug, Bobinen etc.,

Durch vorstehende Schilderung dürfte jedenfalls dargelegt sein, dass durchgebildete Färbereichemiker eine dankbare und abwechslungsreiche Thätigkeit in der Industrie entfalten können, und dass andererseits letztere von solchen Chemikern bedeutende Vortheile erwarten darf, dass jedoch Chemiker ohne Specialausbildung sich nur schwer eine befriedigende Stelle in Färbereien zu erwerben vermögen und die Überzeugung von einer nutzbringenden Thätigkeit eines Chemikers in der Färberei- bez. Textilindustrie überhaupt vielfach zerstören oder nicht aufkommen lassen.

Ueber die Untersuchung von Veilchen-präparaten auf Jonon.

Von R. Schmidt.

(Mittheilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium von Haarmann u. Reimer, Holzminden.)

Das Jonon wurde 1893 von Tiemann und Krüger nach Isolirung des Irons aus dem Extract der Iriswurzel und eingehender Untersuchung dieses Körpers synthetisch dargestellt¹⁾.

Als Reaction zum Nachweise des Jonons wurde seine Überführbarkeit durch Kochen mit Jodwasserstoffsaure in einen Kohlenwasserstoff, das Jonen $C_{15}H_{16}$, und die Oxydation des letzteren zu einer wohlcharakterisierten Säure, der Joniregentricarbonsäure (Fp. des Anhydrids 214°) benutzt. Diese Reaction beruht auf der Constitution des im Jonon vorliegenden Kohlenstoffskeletts.

Um noch eine weitere Charakterisirung und einen leichteren Nachweis des Jonons zu ermöglichen, untersuchten Tiemann und Krüger die Derivate desselben und empfahlen, gestützt auf diese Arbeiten, zur Erkennung des Jonons eine Verbindung, welche dasselbe mit p-Br-Phenylhydrazin lieferte. Dieselbe schmolz anfangs nicht scharf um 135° , gab aber nach mehrfachem Umkristallisiren wohlausgebildete, charakteristische Krystalle vom constanten Fp. $142 - 143^{\circ}$ ²⁾.

Als Grund für das erwähnte Verhalten des Jonen-p-Br-Phenylhydrazons ergaben

Kupfer-, Holz- und Bleiwannen für 15 bis 20 kg Stranggarn, eine Chlorkalk- und eine elektrische Continue-Bleicheeinrichtung für 20 bis 40 kg Waare, ferner eine kleine Druckmaschine, Hotflue, Dämpf- und Kochkessel u. s. w. Das nöthige Material für diese Einrichtung ist leicht zu beschaffen und die Kosten des Betriebes stellen sich sehr niedrig.

¹⁾ Ber. 26, 2675. — Compt. rendus 117, 548.
D. R. P. 73 089.

²⁾ Ber. 28, 1754.

weiter fortgesetzte Versuche, dass das Jonon aus einem Gemenge zweier Isomeren (α -Jonon und β -Jonon) besteht, welche beide dasselbe Kohlenstoffskelett besitzen und daher auch das gleiche Jonen und dieselbe Joniregentricarbonsäure, aber verschiedene Derivate mit den substituirten Ammoniaken liefern. Aus dem ursprünglich entstehenden Gemisch der p-Br-Phenylhydrazone bleibt beim Umkristallisiren das α -Jonon-p-Br-Phenylhydrazon vom Fp. 142—143° zurück, während das β -Jonon-p-Br-Phenylhydrazon vom Fp. 118° in Alkohol oder Ligroin leichter löslich ist und in den Mutterlaugen bleibt. — Auch das Semicarbazon des Jonons, dessen Fp. anfangs bei 110° angegeben war, wurde später in zwei Semicarbazone zerlegt, von denen das α -Jonon-Semicarbazon bei 137°, das β -Jonon-Semicarbazon bei 148° schmilzt³⁾.

Im Laufe dieser Untersuchungen ermittelte Tiemann weiter, dass das Verhältniss, in welchem die beiden Spielarten des Jonons zu einander in diesem enthalten sind, von der zur Inversion des Pseudojonons verwendeten Säure abhängig ist, so zwar, dass bei Verwendung sehr verdünnter Säure viel α -Jonon neben weniger β -Jonon entsteht, während durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure in der Hauptsache β -Jonon neben wenig α -Jonon gebildet wird⁴⁾. Auch eine Trennung des Jonons in seine beiden Isomeren wurde alsbald erzielt⁵⁾ und dadurch ein genauer Nachweis und eine quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandtheile des Jonons ermöglicht.

Wenn nun auch die Inhaber der D.R.P. 73 089 und 106 512 auf Grund dieser Erfahrungen in der Lage sind, nicht nur die beiden Bestandtheile für sich in reinem Zustande herzustellen, sondern auch für die stets gleichmässige Zusammensetzung des in den Handel gebrachten Jonons aus seinen beiden Bestandtheilen eine absolute Garantie übernehmen können, so kommen doch seitens der Concurrenz Nachahmungen auf den Markt, welche nicht nur stark mit anderen Substanzen verunreinigt oder absichtlich vermischt sind, sondern welche auch in Bezug auf ihren Gehalt an α -Jonon und β -Jonon starken Schwankungen unterliegen. Die Verkäufer solcher Präparate betheuern, dass dieselben nichts mit dem durch Patente geschützten Jonon gemein hätten bez. letzteres nicht enthielten. Da aber der Consumer, welcher derartige Producte in seinem

Gewerbebetriebe gebraucht, für die Verletzung bestehender Patente gleichfalls haftbar ist, so wird der analytische Chemiker häufig in die Lage kommen, ein Gutachten darüber abzugeben, ob eine derartige Substanz mit Jonon identisch ist oder Jonon enthält. Die Angaben für diese Untersuchungen sind in der Litteratur ziemlich zerstreut. Es mögen daher im Folgenden einige erprobte Methoden zusammengestellt werden.

I. Isolirung des Untersuchungsmateriales aus Parfüms, Pomaden u. s. w. Handelt es sich um alkoholische Lösungen, so werden dieselben in 20 Theile Wasser gegossen, diese Mischung zweimal mit je 10 Theilen Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Ätherauszüge noch 2—3 mal mit Wasser durchgeschüttelt. Der Äther hinterlässt nach dem Filtriren durch ein doppeltes Filter und Absieden das Öl in einem für die weitere Untersuchung geeigneten Zustande.

Aus Mischungen mit Fetten, Harzen oder anderen hochsiedenden Beimengungen muss das Jonon mit Wasserdampf übergetrieben werden. Da diese Substanzen das Jonon hartnäckig zurückhalten, so ist ein längeres Destilliren mit überhitztem Dampf erforderlich. Im Laboratorium, in welchem ein solcher nicht zur Verfügung steht, hilft man sich dadurch, dass man den Inhalt des Destillirkolbens gleichzeitig durch eine Flamme gut erhitzt. In jedem Falle muss die Destillation so lange fortgesetzt werden, als noch flüchtige Bestandtheile übergehen, und das Destillat alsdann mit Äther ausgeschüttelt werden. Häufig empfiehlt es sich, Pomaden zuvor mit 80 proc. warmem Alkohol zu mischen und durch Abkühlen das Fett zum Erstarren zu bringen. Die alkoholische Flüssigkeit kann dann durch Absaugen von dem Fette getrennt werden. Die durch 2—3 maliges Extrahiren erhaltene alkoholische Flüssigkeit wird dann im Dampfstrom destillirt, indem zuerst der Alkohol mit einem schwachen Strom abgetrieben wird.

Das auf die beschriebene Weise erhaltene Rohöl kann zu den weiteren Versuchen direct verwendet werden. Dies muss besonders für die unter III angeführte quantitative Bestimmung geschehen.

Für die qualitativen Proben ist es dagegen vortheilhaft, das Öl im Vacuum überzusieden und die unter 12 mm Druck bei 125—135° siedende Fraction zu verwenden. Aber auch die höher oder niedriger siedenden Anteile können noch reichliche Mengen Jonon enthalten.

³⁾ Berichte 31, 1734.

⁴⁾ Berichte 31, 847 u. 868.

⁵⁾ D. R. P. 106 512, nach Beobachtungen von Dr. G. Lemme.

II. Vorversuch. 0,5 g Öl werden mit einer kalt bereiteten Lösung von 0,5 g p-Br-Phenylhydrazin in 2,5 g Eisessig gemischt. Enthält das Präparat reichliche Mengen Jonon, so erstarrt die Mischung sofort zu einem Krystallbrei. Bei geringerem Gehalte tritt die Krystallisation erst nach Verlauf von 1—2 Stunden ein oder kann durch vorsichtiges Anspritzen mit wenigen Tropfen Wasser erzielt werden. Die Krystalle werden auf Thon gestrichen und auf demselben gut trocken gerieben. Aus dem Schmelzpunkt dieser Krystalle kann man bereits einen vorläufigen Schluss auf die Zusammensetzung des Präparates ziehen.

Der Fp. des rohen β -Jonon-p-Br-Phenylhydrazons liegt bei etwa 110—115°. Dabei ist die Anwesenheit von α -Jonon aber noch nicht ausgeschlossen. Je grösser dagegen der Gehalt an α -Jonon ist, um so höher liegt der meist zwischen 110 und 140° schwankende Fp. der rohen Krystalle, sodass man bei einiger Übung aus demselben schon annähernd das Verhältniss von α -Jonon und β -Jonon erkennen kann. Dies gilt natürlich nur, wenn das Rohöl keine fremdartigen Ketone oder Aldehyde enthält, deren Anwesenheit den Fp. stark herabdrücken oder die Krystallisation ganz verhindern wird. Die höher schmelzenden Präparate lassen leicht durch einige Male wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig siedendem Alkohol (oder Ligroin) das α -Jonon-p-Br-Phenylhydrazon vom Fp. 142—143° isoliren.

III. Trennung der Ketone von andersartigen Beimengungen. Die folgende Methode wurde von Herrn Geheimrath Prof. Dr. A. v. Baeyer in München angegeben und in einem Gutachten niedergelegt, welches derselbe als unparteiischer gerichtlicher Sachverständiger dem Landgerichte in Hamburg erstattete⁶⁾.

Die Ausführung geschieht hiernach in folgender Weise: 50 g rohes Öl werden mit einer Lösung von 83 g p-hydrazinbenzolsulfonsaurem Natrium in 500 ccm Wasser, die mit einer Lösung von 2 g conc. Schwefelsäure in 50 ccm Wasser angesäuert war, in der Schüttelmaschine 10 Stunden geschüttelt. Nach Zusatz von 3 g wasserfreiem Natriumcarbonat, bis zur alkalischen Reaction, wird mit so viel Ammonsulfat versetzt, dass sich nach dem Schütteln mit Äther die Flüssigkeit gut in 3 Schichten theilt, wozu ungefähr 200—250 g Ammonsulfat nötig sind.

⁶⁾ Ein Abdruck dieses Gutachtens wird Fachgenossen, welche derartige Untersuchungen vornehmen wollen, von den Herren Haarmann und Reimer in Holzminden unentgeltlich zur Verfügung gestellt.

Tritt in Folge eines zu grossen Zusatzes von Ammonsulfat Emulsion ein, so muss diese durch Wasserzusatz wieder beseitigt werden. Es wird nun 20 mal mit Äther extrahirt, bis von demselben ölige Substanzen nicht mehr aufgenommen werden. Die beiden wässrigen Schichten werden nach Zusatz von 150 g Phtalsäureanhydrid der Dampfdestillation unterworfen, das übergehende Öl mit Hülfe von Äther gesammelt und im Vacuum gesiedet. Die unter 12 mm Druck bei 125 bis 135° übergehende Fraction enthält das Jonon und wird zur weiteren Untersuchung verwendet.

Der bei dem oben geschilderten Extrahiren erhaltene Äther hinterlässt beim Abdampfen die von Ketonen freien andersartigen Beimengungen, da sämtliche Ketone von der Hydrazinbenzolsulfonsäure aufgenommen werden. Dagegen werden nicht alle Ketone bei der Spaltung wieder abgeschieden (z. B. Pseudojonon). Es wird daher ein Verlust an der Gesamtausbeute zu beobachten sein. Auch bei Verwendung von reinem α -Jonon und reinem β -Jonon sind Verluste von etwa 10 Proc. unvermeidlich.

IV. Trennung von α -Jonon und β -Jonon und Nachweis neben einander. Dies Verfahren⁷⁾ beruht auf der Beobachtung, dass sowohl α -Jonon als auch β -Jonon mit neutraler Bisulfitlösung Verbindungen eingehen, von welchen diejenige des β -Jonons leichter spaltbar ist als die des α -Jonons.

Da ein starker Gehalt des Jonons an Verunreinigungen einen Theil des Jonons an der Bildung der Bisulfitverbindungen hindert, so muss zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung aus α -Jonon und β -Jonon ein Präparat verwendet werden, welches nach der Baeyer'schen Methode (No. III) von Verunreinigungen befreit ist. Will man dagegen nur den qualitativen Nachweis von α -Jonon und β -Jonon nebeneinander führen, so genügt die unter 12 mm Druck bei 125—135° siedende Fraction des Rohöles.

Die Ausführung gestaltet sich in folgender Weise: 75 g stark saure käufliche Bisulfitlösung wird auf dem Wasserbade erwärmt, mit 10 proc. Sodalösung (etwa 25 g) neutralisiert und dann durch Zusatz von 10—12 g Bisulfitlösung wieder angesäuert. Diese Mischung wird mit 25 g Jonon und 15 g Alkohol am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, bis auf Zusatz von Wasser zu einer Probe nur noch eine sehr schwache Trübung eintritt. Je nach der Reinheit des Jonons erfordert diese Operation 10—25 Stunden.

⁷⁾ D.R.P. 106 512.

Man verdünnt nun mit 2 Th. Wasser, schüttelt die ungelösten Antheile, welche die Verunreinigungen neben etwas ungelöstem Jonon enthalten, dreimal mit Äther aus und destilliert die wässrige Bisulfitlösung im Dampfstrome. Hierbei wird in der Hauptsache nur β -Jonon abgespalten. Das Ende der Operation erkennt man daran, dass die übergehenden Öltropfen spärlicher werden und der Inhalt des Kolbens anfängt, stark zu schäumen. Das übergegangene β -Jonon wird dem Destillat (2—3 Liter) mit Äther entzogen. In den Destillirkolben giebt man nun eine Lösung von 30 g Ätnatron und treibt das dadurch abgespaltene α -Jonon im Dampfstrome ab.

Zum Nachweise des α -Jonons stellt man nach Methode II das p-Br-Phenylhydrazon dar. Dasselbe schmilzt roh bei 138—140°, nach 1—2 maligem Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol bei 143° (bei schnellem Erhitzen wird zuweilen auch 145° beobachtet). Die Krystalle zeigen charakteristische Formen: aus Ligroin sechseckige Platten⁸⁾, aus Alkohol rechteckige Tafeln mit abgeschrägten Ecken.

Zur Charakterisirung des β -Jonons dient sein Semicarbazon (c. No. V), welches aus wenig heissem Alkohol in derben, weissen (an der Luft gelbwerdenden) Krystallen vom Fp. 148° erhalten wird. Das Semicarbazon wird durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure leicht gespalten. Das dabei abgeschiedene β -Jonon giebt, in der beschriebenen Weise mit p-Br-Phenylhydrazin behandelt, ein p-Br-Phenylhydrazon, welches aus Alkohol in grossen rechteckigen, bei 118° schmelzenden Tafeln krystallisiert, die wenig länger als breit sind.

V. Nachweis von wenig α -Jonon neben viel β -Jonon. Der Nachweis geringer Mengen β -Jonon in einem Jononpräparat gelingt leicht nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren (No. IV). Liegt aber der umgekehrte Fall vor, dass ein Jonon in der Hauptsache aus β -Jonon besteht und nur einige Procente α -Jonon enthält, so kann man zwar gleichfalls nach No. IV verfahren; für den qualitativen Nachweis führt aber die folgende Methode schneller zum Ziele. Man erkennt ein solches Jonon in der Vorprobe (No. II) daran, dass das p-Br-Phenylhydrazon in rohem Zustande zwischen 110 und 116° schmilzt. 10 g der unter 12 mm bei 125—135° siedenden Fraction werden mit einer Lösung von 7 g Semicarbazidchlorhydrat und 10 g Natriumacetat in 40 g Wasser und mit Alkohol bis zur Lösung ver-

setzt, 12—15 Stunden stehen gelassen und dann mit Wasser gefällt. Das rohe Semicarbazon wird gesammelt, mit Wasser gewaschen und in etwa 50 g Alkohol gelöst. Diese Lösung scheidet nach einigem Stehen in der Kälte einen grossen Theil des vorhandenen β -Jonon-Semicarbazons ab, während der Rest mit dem α -Jonon-Semicarbazon in der Mutterlauge verbleibt. Ist α -Jonon in nicht zu geringer Menge vorhanden, so lässt die Krystallisation zuweilen länger auf sich warten. Durch Reiben mit dem Glasstäbe und Impfen mit einem Krystalle β -Jonon-Semicarbazone erfolgt sie dann sofort. Das ausgeschiedene Semicarbazon wird abgesaugt und mit etwas verdünntem Alkohol nachgewaschen. Es zeigt meist schon nach einmaliger Krystallisation aus wenig heissem Alkohol den Fp. 148°.

Die ersten alkoholischen Mutterlaugen, welche das gesamme α -Jonon enthalten, werden mit etwas verdünnter Schwefelsäure 2 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, in Wasser gegossen und das abgeschiedene Öl mit Äther isolirt. Dasselbe giebt nun ein p-Br-Phenylhydrazon, aus welchem durch mehrmals wiederholte Krystallisation leicht das α -Jonon-p-Br-Phenylhydrazon in seinen charakteristischen Krystallen zu erhalten ist.

Holzminden, Januar 1900.

Verkohlung von Holzabfällen.¹⁾

Von Dr. Hermann Fischer.

Mit Nachstehendem wird bezweckt, diejenigen wesentlichen Gesichtspunkte in Kürze zusammenzufassen, welche bei einer rationalen und rentablen Holzabfall-Verkohlung zu beachten sind.

Die Zahl der Patente, welche die trockene Destillation von Holzsägemehl (Holzkleie), Holzspänen, ausgelaugten Farb- und Gerbhölzern u. s. w. betreffen, ist eine ziemlich grosse, und obschon seit langen Jahren die chemische Verwerthung dieser Abfallstoffe zwecks Gewinnung von Holzgeist, Holzessigsäure und Holzkohle hier und da versucht worden ist, war doch bis jetzt meines Wissens keine Verkohlungsmethode im Stande, sich im grossen Betriebe dauernd zu behaupten. Trotzdem und weil bedeutende Mengen genannter Abfälle in verschiedenen Ländern billig, oft fast umsonst zu haben sind, und da auch der Consum an Holzverkohlungsproducten ein sehr grosser und noch anwachsender ist, werden noch

⁸⁾ Berichte 31, 852.

¹⁾ Vortrag, gehalten am 9. Januar 1900 im Bezirksverein Berlin des Vereins deutscher Chemiker.