

sie von Gayon und Dupetit früher in manchen Fällen nachgewiesen worden war, auf breiter Grundlage untersucht. Er fand Denitrifikation mit alleiniger Stickstoffbildung nur in Kohlenhydratgärungen anaerober Granulobakterienarten; dabei entsteht zugleich Wasserstoff. Sonst liefern die denitrifizierenden Bakterien unter allen Kulturverhältnissen neben Stickstoff Stickoxydul, wenn auch in stark wechselnden Verhältnissen. Bouillon mit 5—12% Nitrat gibt bei 20—37° mit Erde infiziert ein Gas mit mehr als 80% Stickoxydul, sodaß sich ein glühender Span darin entzündet. Bei geringerem Nitratgehalt entsteht im Verhältnis mehr Stickstoff. Der Hauptdenitrifikationsmikrobe dürfte ein polymorpher Sporenbildner, *Bacillus nitroxus*, sein. *Bacillus pyocyaneus* liefert bei 37° in 1%-iger Nitratbouillon ein Gas mit etwa 70%, *Bacillus Stutzeri* mit 10% Stickoxydul. Das Stickoxydul wird von denitrifizierenden Bakterien in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt, der zur Kohlensäurebildung verbraucht wird. *Bacillus Stutzeri* zersetzt Stickoxydul besonders stark, wodurch der geringe Gehalt der Gärungsgase daran erklärt wird. Stickoxydul kann für einige Bakterien, worunter ein *Spirillum*, als Sauerstoffquelle dienen und verhindert das Wachstum von Azotobacter. Der Denitrifikationsprozeß muß durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Zu den bekannten Chemosynthesen konnte als neu hinzugefügt werden die Kohlensäurezerlegung durch einen Mikroben, welcher seine Energie erhält, indem aus Wasserstoff und Stickoxydul bei Gegenwart von Chlorammonium und Natriumcarbonat Wasser erzeugt wird.

A. Spieckermann.

Gebrauchsgegenstände.

Technische Fette und Öle, Seifen, Harze, Wachse.

J. Hertkorn: Über Flockenbildung im Leinöl und Lackleinöl. (Chem.-Ztg. 1910, **34**, 462—463.) — Die Flockenbildung wird zweifellos durch eine absichtliche oder nicht absichtliche Verfälschung oder Verunreinigung des Leinöles mit einem leicht polymerisierbaren Fettsäureglycerid, das sich bei der Temperatur von 240 bis 260° C polymerisiert, dann fest, im heißen Leinöl unlöslich wird und bei größerer Hitze und bei größerem Gehalt an lösend wirkenden, freien Fettsäuren sich entweder zersetzt oder in Lösung geht, hervorgerufen.

A. Hasterlik.

H. A. Gardner: Der Wert gewisser Öle für die Herstellung von Ölfarben. (Journ. Franklin Inst. **171**, 55—72; Chem. Zentralbl. 1911, I, 850.) — Haupterfordernis für solche Öle ist die Fähigkeit, in kurzer Zeit durch Aufnahme von Sauerstoff zu erhärten. Diese Eigenschaft ist insbesondere abhängig von ihrem Gehalt an ungesättigten Verbindungen; ein Maß hierfür ist die Jodzahl, die bei Leinöl etwa 190 beträgt. Derartige Öle sind Sojabohnenöl (Jodzahl im Mittel 130,7), Tungöl oder chinesisches Holzöl (Jodzahl 172), Menhadenöl (Jodzahl 149—161), Harzöl (Jodzahl 28), Sonnenblumenöl (Jodzahl 128), Perillaöl (Jodzahl 206). Sojabohnenöl trocknet nicht so schnell als Leinöl; mit konc. Schwefelsäure gibt es eine schwache fluoreszierende gelbe und grüne Färbung, Leinöl dagegen eine scharf davon zu unterscheidende dunkelbraune Färbung. Tungöl wird bei der Herstellung von Firnissen sehr geschätzt, seltener aber findet es Anwendung zur Herstellung von Ölfarben. Ausgezeichnete Trockenmittel (Sikkative) sind Bleitungate, die durch Fällung des verseiften Tungöles mit Bleiacetat entstehen. Harzöl ist ungeeignet für vorliegenden Zweck. Sogenannte Japanöle sind öfters Gemische aus geschmolzenem Harz, das mit Leinöl und viel Benzin verdünnt wird; ihre Verwendung empfiehlt

Verf. nicht, solange damit keine praktischen Versuche angestellt worden sind. Eingehende Versuche betrafen ferner die Untersuchungen von Trockenmitteln und die Ermittlung des zur Erreichung der größten Wirkung nötigen Gehaltes an Blei und Mangan. Bei Verwendung von Blei- oder Manganlinoleaten wurde die beste Wirkung erzielt bei einem Gehalte an Blei von 0,5% oder von Mangan an 0,05%, oder bei einem Gemische beider Metalle von 0,5% Blei und 0,02% Mangan.

P. W. Neumann.

E. Deussen und B. Eger: Zur Kenntnis der Copaivabalsamöle. (Chem.-Ztg. 1912, **36**, 561—562.) — Um die verschiedenen Handelssorten der Copaivabalsamöle ihrer Herkunft nach zu charakterisieren, empfehlen Verf. die Nitrierungsmethode: Das in Äther gelöste Öl wird so lange der Einwirkung von Stickoxyden (NO_2) ausgesetzt, bis sich das ausgeschiedene β -Nitrocaryophyllen zusammengeballt hat und abgesaugt werden kann. Es wird mit Äther ausgewaschen, auf Ton gestrichen und so zur Wägung gebracht. Paraöl soll 14—16%, Maracaiboöl 5—8% β -Nitrocaryophyllen liefern, während sich bei Balsamen, die mit Gurjunöl verfälscht sind, die Ausbeute entsprechend verringert, derart, daß ein mit 50% Gurjunöl versetztes Para-Copaivaöl nur noch 7,7—8,3% β -Nitrocaryophyllen lieferte. Weiterhin wird Gurjunöl mittels der Turner'schen Farbenreaktion nachgewiesen, die Verf. durch folgende Modifizierung verschärft haben: Ein Tropfen des aus dem Balsam abdestillierten Öles wird in 3 ccm Eisessig gelöst, mit zwei Tropfen einer 1%-igen Natriumnitritlösung versetzt und diese Lösung vorsichtig über konzentrierte Schwefelsäure geschichtet; nur eine innerhalb 5 Minuten eintretende Violettfärbung der Eisessiglösung gilt als positive, die Gegenwart von Gurjunöl beweisende Reaktion. Schließlich ist es möglich, durch Fraktionieren im Vakuum das Gurjunöl abzutrennen, in Acetonlösung mittels Permanganat zu Gurjunenketon zu oxydieren und dieses in das bei 234° schmelzende Semicarbazon überzuführen, für welches außer dem Schmelzpunkt auch das hohe spezifische Drehungsvermögen charakteristisch ist, es beträgt in konzentrierter, wässriger Chloralhydratlösung + 317°. Um eine Verfälschung des Para-Copaivaöles mit afrikanischem Copaivaöl nachzuweisen, haben Verf. das Balsamgemisch durch Vakuumdestillation in vier Fraktionen mit den Siedetemperaturen bis 117°, 122°, 129° und bis 132° zerlegt. Das im afrikanischen Copaivaöl in reichlichen Mengen enthaltene, 10° höher als β -Caryophyllen siedende Cadinen reichert sich in der dritten und vierten Fraktion an; durch Einleiten von Salzsäure-Gas in diese mit absolutem Äther verdünnten Fraktionen entsteht ein Gemisch der Chlorhydrate, dessen Schmelzpunkt dem des reinen Cadinenchlorhydrats (117°) um so näher liegt, je mehr afrikanisches Copaivaöl in dem Ölgemisch vorhanden war. Das optische Drehungsvermögen beträgt für reines Paraöl — 9,7°; durch Zusatz von 5% afrikanischen Copaivaöles wird es auf — 8,72°, von 10% auf — 6,30°, von 20% auf — 3,30° erhöht.

Fr. Hühn.

A. Wichmann: Vereinfachtes Verfahren für die Bestimmung von Säure- und Verseifungszahl im Wachs (Pharm. Zentralh. 1911, **52**, 363 bis 367). — Bei der vergleichenden Untersuchung einheimischer und ausländischer Wachsproben hat Verf. mehrere Verseifungsverfahren geprüft. Die besten Resultate ergaben sich mit dem Berg'schen Xylolverfahren, wie es von P. Bohrisch und F. Kürschner (Z. 1911, **21**, 503) abgeändert worden ist und mit einem von Nyman und dem Verf. ausgearbeiteten Alkoholverfahren. Die Verseifung nach dem Alkoholverfahren geschah in folgender Weise: 3 g Wachs wurden mit 50 ccm absolutem Alkohol in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben versetzt und 5 Minuten auf dem Asbestdrahtnetz über einer kleinen Gasflamme gekocht. Hierauf wurde die heiße Flüssigkeit mit alkoholischer (90%-iger) $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge titriert. Als Indicator dienten 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung. Nachdem die Säurezahl bestimmt worden war, wurden 20 ccm von der obenerwähnten Kalilauge zugefügt und

die Mischung unter häufigem Umschwenken eine Stunde im Sieden gehalten. Nach Zusatz von 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung wurde die überschüssige Kalilauge mit $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure zurücktitriert. Die Flüssigkeit wurde nochmals 5 Minuten erhitzt, wobei die rote Farbe wiederkehrte. Die folgende endgültige Titration wurde als entscheidend angesehen. Verf. konnte ferner feststellen, daß eine Verseifung von Wachs in dem Sterilisierungsapparate von M. Nyman (Pharm. Zentralh. 1910, 51, 183) gute Analyseergebnisse mit großem Zeitgewinn bei weniger Ausgangsmaterial und Lösungsmittel ergibt. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes wurde folgendermaßen ausgeführt: Aus einem Teile der umgeschmolzenen und homogen gemischten Probe wurde bei möglichst niedriger Temperatur in eine schwach erwärmte Glasröhre mit innerem Durchmesser von 2 mm etwas Wachs eingesogen, das auf eine mit Alkohol befeuchtete Glasplatte getropft wurde. Die Wachstropfen werden dabei beinahe kugelförmig und frei von Luftblasen, wenn die Glasröhre dicht an die Glasplatte gehalten wird. Die so erhaltenen Wachskügelchen blieben 24 Stunden im Exsiccator bei etwa 10° liegen. Nachher wurden sie vorsichtig in eine Mischung von Spiritus und Wasser gebracht und die Flüssigkeit allmählich mit kleinen Mengen Spiritus oder Wasser versehen, bis die Wachskugeln frei in der Flüssigkeit schwebten. Der Versuch wurde bei 15° ausgeführt. *P. W. Neumann.*

K. Charitshkoff: Zusammensetzung und Konstitution der Peche und Asphalte. (Chem.-Ztg. 1910, 34, 142.) — Eine große Anzahl natürlicher Peche und Asphaltarten enthalten Stickstoff, und kann man die Peche als salzartige Verbindungen hochkomplizierter Säuren mit eben solchen komplizierten Stickstoffbasen ansehen. Der nachstehende Versuch bestätigt diese Annahme. Die vom Verf. selbst hergestellten und untersuchten Polynaphthen- oder Asphaltogensäuren verharzen beim Erhitzen sehr leicht und nehmen eine dem Asphalt nahekommende Beschaffenheit an. Beim Mischen dieser Säuren mit der molekularen Menge Anilin oder Pyridin entsteht beim Erhitzen eine Verbindung, welche spröde, pechartig, harzähnlich glänzend und schwer schmelzbar ist. Andere solche Basen ergeben ebensolche Verbindungen. *A. Hasterlik.*

Patente.

Dr. Georg Fendler in Steglitz bei Berlin: Verfahren, Flüssigkeiten aller Art, extrakt- oder balsamförmige Stoffe, Fette, Wachse und hygroskopische Substanzen in staubfeine Pulver überzuführen. D.R.P. 229 141 vom 25. Juli 1909. (Patentbl. 1911, 32, 105.) — Es wurde die überraschende, bisher unbekannte Beobachtung gemacht, daß die künstliche, aus Wasserglas und dergl. gewonnene, amorphe, pulverige Kieselsäure eine hohe Aufsaugungsfähigkeit besitzt. Sie vermag nicht nur Flüssigkeiten, sondern auch extraktförmige Substanzen, halbfeste und feste Fette oder Wachse usw. aufzunehmen. Solche mit Hilfe von künstlich gewonnener Kieselsäure hergestellten Mischungen zeigen gegenüber den Kieselgurgemischen den ganz erheblichen Vorzug, daß sie staubfeine und staubende, nicht zusammenballende Pulver bilden. Ihre Anwendung in der Technik und Pharmazie ist eine unbeschränkte. Auch hygroskopische Substanzen lassen sich durch einfaches Verreiben mit amorpher Kieselsäure in haltbare staubig-feine Pulverform überführen.

Jules Meurant in Lüttich: Ölfarbe. D.R.P. 223 754 vom 28. April 1908. (Patentbl. 1910, 31, 1542.) — Es wurde gefunden, daß sich für die Herstellung von Ölfarben mit einem Metallborat als Grundlage Bleiborat, und zwar ein solches, welches durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd mit Borsäure erzielt wird, in ganz hervorragendem Maße eignet. Das Bleiborat läßt zunächst die Erzeugung aller möglichen Töne der herzustellenden Ölfarbe zu und ist dadurch dem Kupferborat überlegen. Es besitzt aber auch gegenüber anderen bleihaltigen Pigmenten, wie Bleisulfat, Bleiweiß, Massicot, die für die Herstellung von Ölfarben Anwendung finden, erhebliche Vorzüge. So leistet ein aus Bleiborat und Leinöl hergestellter Anstrich dem Einflusse salzhaltiger Lösungen, z. B. des Meerwassers, dem Einfluß alkalischer Lösungen, der gleichzeitigen Einwirkung des Sauerstoffes der Luft und salzhaltigen Wassers lange Zeit Widerstand, während die gewöhnlichen bleihaltigen Anstriche in der gleichen Zeit mehr oder weniger vollständig zerstört werden. Infolge dieser Vorteile eignet sich eine mit Bleiborat

als Pigment hergestellte Ölfarbe auch ganz besonders als Anstrichfarbe für Eisen, das für Schiffe, Brücken, Schleusen und dergl. Anwendung findet, wie als Grund auf Türen, Fenstern, Schiffsbekleidungen und dergl. Gegenständen, die gegen Feuchtigkeit geschützt werden sollen.

Edward Halford Strange in Staple Inn, Grafsch. London, und **Edmund Risolière Burrell** in Burello, Wharf, London: Verfahren zur Herstellung von Firnis durch Erhitzen von Kopal unter Druck mit Destillaten von Petroleum oder Ölschiefern. D.R.P. 232405 vom 27. Februar 1910. (Patentbl. 1911, 32, 767.) — Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man durch Erhitzen mit einer erheblich geringeren als der üblichen Menge Lösemittel unter einem 17 Atmosphären nicht überschreitenden Druck verbunden mit gleichzeitigem fortschreitendem Abtreiben von Lösemittel eine möglichst konzentrierte Kopalösung herstellt und diese bei geeignet niedriger Temperatur in bekannter Weise durch Zusatz von Terpentinöl in Terpentinfirnis überführt. Im Fall der Herstellung von Ölfirnis (anstatt von Weingeistfirnis) wird nach der Behandlung im Koche Leinöl bei einer Temperatur von etwa 100° C zugesetzt. Wird infolge von Verunreinigungen Filtration oder Setzenlassen erforderlich, so kann dies bewirkt werden, nachdem die im Koche erhaltene Lösung hinreichend verdünnt worden ist, bei Ölfirnissen vor dem Zusatz des Öles. Den Firnissen können gewünschtenfalls Sikkative zugesetzt werden. M. Schütz.

Ätherische Öle.

Benjamin T. Brooks: Die Rolle der Oxydasen bei der Bildung gewisser Bestandteile der ätherischen Öle I. (Journ. Americ. Chem. Soc. 1912, 34, 67—74.) — Bei der Untersuchung des ätherischen Öles von *Michelia champaca* L. fand der Verf., daß eine energisch wirkende Oxydase zugegen sein müsse. In dem Öl wurden neben einem kristallinen Keton $C_{18}H_{20}O_5$ Benzylalkohol, Benzaldehyd und Benzoesäure festgestellt, die wahrscheinlich alle ihre Bildung der Tätigkeit eines in den Blumen befindlichen Enzyms verdanken. Ähnliche Beobachtungen haben auch andere Autoren an anderen Pflanzen angestellt; so fand u. a. *Lecomte* (Compt. rend. 113, 745) in den Vanilleschoten eine kräftige Oxydase. Die Chemiker von *Roure-Bertrand-Fils* fanden im Pfefferminzöle, diejenigen von *Schimmel & Co.* im Kümmelöle Oxydasen. Im ersteren bildet sich bei der Blüte Menthon auf Kosten des Mentholgehaltes; Pflanzen, die ihrer Blüte beraubt oder von Parasiten befallen wurden, zeigten nur einen geringen Menthongehalt, 3% statt 10—15%. Das Kümmelöl besteht hauptsächlich aus Limonen und Carvon. Pflanzen, bei denen die Blüten entfernt wurden, bildete keinen dieser beiden Stoffe. Der Verf. hat versucht, in Kümmel, Pfefferminz und anderen Pflanzen, welche keton- oder aldehydartige ätherische Öle bilden, ein oxydierendes Enzym nachzuweisen. Hierzu wurden die frischen Pflanzen mit gereinigtem Quarzsand zerrieben und dann mit etwas Wasser zu einem Teig angerieben. Der hieraus ausgequetschte und dann filtrierte Saft wurde in der üblichen Weise mit Guajacharzinktur, *Röhm* und *Spitzer*'schem Indophenol-Reagens, Phenolphthalein und Pyrogallol geprüft; hierbei wurde folgendes gefunden: *Carum carvi* L. enthält in seinen grünen Samen eine Oxydase. *Mentha piperita* enthielt während der Blüte ein oxydierendes Enzym. Vor der Blüte wurden zwar positive aber schwache Reaktionen erhalten, während das Extrakt aus den Blütenstielen starke Reaktion gab. Nach 10—12-stündigem Stehen war die Aktivität der Oxydase in allen Fällen verschwunden; das gleiche tritt beim Erhitzen auf 100° ein. Nach *Schimmel & Co.* (Jahresbericht 1910, I, 126) enthält das Öl von *Mentha sylvestris* einen ziemlich hohen Gehalt an Pulegon, das Öl von *Mentha crispa* Carvon. Amerikanisches Pfefferminzöl enthält neben Menthon Acetaldehyd, Isovaleraldehyd und die entsprechenden Säuren. Neben der Oxydase enthalten die Pfefferminzpflanzen noch eine Katalase. So wurden aus 25 g Pfefferminzblüten 60 ccm eines Extraktes gewonnen, von dem 5 ccm 42 ccm Sauerstoff in 6 Minuten aus 10 ccm einer 3%-igen Wasserstoffsuperoxydlösung frei machten. *Carles* (Journ. Pharm. 12, 148) hat gezeigt, daß die Wurzel vom *Baldrian* ebenfalls eine Oxydase enthält. Der Verf. fand dies bestätigt, er stellte aber zugleich fest, daß der ranzige

Baldriangeruch des Wurzelextraktes von der Bildung von Isovaleriansäure herrührt, die durch ein fettspaltendes Enzym, Lipase, in Freiheit gesetzt wird. Wenn man das Extrakt vorher kocht, tritt der Geruch nicht auf. Die Oxydase in der wachsenden Pflanze hat also jedenfalls die Wirkung, daß aus dem Isovaleraldehyd Isovaleriansäure gebildet wird, die sich dann mit dem Borneol verbindet. Nach der Ansicht von Roure-Bertrand Fils (Jahresbericht, 1901, 4, 18) ist die schnelle Esterbildung in den Pflanzen auf Dehydratation durch die Chlorophyllkörner verursacht. Das Vorkommen von Lipase im Baldrian bestätigt diese Hypothese, wenn auch vielleicht die Wurzel nicht der Sitz der Bildung des Bornylisovalerianates ist. — Das Öl des Rainfarns, *Tanacetum vulgare* L., besitzt einen hohen Gehalt an Thujon und wahrscheinlich auch Thujylalkohol. Aus den Blättern dieser Pflanze wurde eine Oxydase dargestellt. Das ätherische Öl von *Thuja occidentalis* enthält Thujon und Fenchon; in den Blättern findet sich ebenfalls eine Oxydase. Weiter wurden Oxydasen nachgewiesen in *Satureja montana* L., *Calamintha officinalis* Muh. und *Calamintha nepeta*; diese enthalten alle Pulegon. Keine Oxydase konnte dagegen gefunden werden in den wässrigen Extrakten von kultivierten Rosen. Das Öl deutscher Rosen enthält neben geringen Mengen von Citral und Spuren von Nonylaldehyd etwa 75% Phenyläthylalkohol, aber weder Phenylacetylaldehyd noch die zugehörige Säure. Ebenso konnte aus *Andropogon schoenanthus*, deren Öl neben Citronellol und Dipenten 93% Geraniol enthält, keine Oxydase erhalten werden. Die Gegenwart von Oxydasen erklärte wahrscheinlich die Tatsache, daß der Duft vieler Blumen nach dem Abpflücken schnell verschwindet, besonders wenn sie beschädigt werden, wie dies bei *Champaca*- und *Gardeniablüten* der Fall ist. Nach Ansicht des Verf.'s ist für Blumen, die starke Oxydase-Reaktionen gaben, die Enflourage nicht die richtige Art der Behandlung. C. A. Neufeld.

L. Lutz und G. Odin: Eigenschaften und Verfälschungen der flüssigen Petersilienapiole. (Annal. des Falsific. 1910, 3, 295—301 u. 335—342.) — Die flüssigen Apiole sind Produkte aus dem Petersiliensamen. Man unterscheidet sie in grünes und gelbes Apiol und weißes Apiolin. Die reinen Apiole sind dünne niemals viskose Flüssigkeiten mit starkem, eigenartigem Geruche. Sie lassen sich erst beim Erwärmen entzünden, sind vollständig löslich in 90%igem Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzin und Eisessig und trüben sich beim Abkühlen auf + 5° nicht. Der Grad ihrer Reinheit kann durch mehrere Faktoren beeinflusst werden. Da als ihr Ausgangsmaterial der alkoholische Samenzug dient, aus welchem der Alkohol wieder abdestilliert wird, so ist die erste Verfälschung ein Gehalt an jenem, wenn die Destillation nicht vollständig war. Nach der Destillation werden durch Abkühlen Fett und Apiin, die sogenannte Petersilienbutter, entfernt. War die Abkühlung nicht genügend, so gibt das Apiol bei + 5° einen krystallinischen Bodensatz. Die Herstellung von gelbem Apiol aus grünem geschieht entweder durch öfteres Schütteln mit Tierkohle oder durch Verseifen der Fette mit Bleioxyd. War die Verseifung nicht vollständig, so bleiben Reste der Fette zurück, wodurch natürlich die chemischen und physikalischen Konstanten beeinträchtigt werden. Nachstehende Tabelle gibt die wichtigsten Konstanten der 3 Apiole.

Bezeichnung	Löslichkeit in Alkohol	Löslichkeit in Äther	Spez. Gewicht bei 15°	Viskosität	Schwefelsäure-Thermalprobe	Verseifungszahl
Grünes Apiol (roh) . .	klar	klar	1,104—1,107	10—13	34,8—36,5	18,51—25,25
„ „ (gereinigt)	„	„	1,080—1,095	9,16—13,16	32,2—32,5	15,70—29,83
Gelbes „ (roh) . .	„	„	1,127—1,134	6,38—8,35	34,1—40,8	0,56—3,36
„ „ (gereinigt)	„	„	1,124—1,130	9,33—9,50	30,1—37,7	5,05
Apiolin (weiß) . . .	„	„	1,126—1,138	5,63—8,0	33,5—37,3	1,12

Verf. besprechen den Einfluß der genannten Verunreinigungen und der hauptsächlichsten Verfälschungen auf obige Konstanten. Als Verfälschung kommen in Betracht: Alkohol, Ricinusöl, Sellerieöl, Cocosöl und Olivenöl. Wichtige Reaktionen zum schnellen Nachweis von Verfälschungen sind die Salpetersäurereaktion und die Reaktion von Behrens. Mischt man auf einem Uhrglase 3 Tropfen rauchende Salpetersäure mit 1 Tropfen reinem Apiol, so tritt augenblicklich eine heftige Reaktion unter Entwicklung roter Dämpfe ein. Das anfangs dunkelbraune Gemisch färbt sich bald blaßgelb. Fremde Öle verringern die Stärke der Reaktion, grobe Verfälschungen können sie ganz verhindern. Zur Vornahme der Behrens'schen Reaktion gibt man 1 ccm Apiol in ein kleines Reagensglas und schichtet mit einer Pipette ein gleiches Volumen des Behrens'schen Reagens (Gleiche Teile konc. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 und Salpetersäure von 40° Bé.) darüber. Bei reinen Apiolen tritt sofort eine heftige Reaktion unter Aufschäumen und Ausstoßen von nitrosen und aromatisch riechenden Dämpfen ein, wobei die ganze Masse eine braune Farbe annimmt. Ölzusätze vermindern die Heftigkeit der Reaktion; vor allen Dingen tritt Verzögerung derselben ein.

C. Grimme.

J. Marcusson: Bestimmung von Benzin und Benzolkohlenwasserstoffen in Terpentinöl. (Chem.-Ztg. 1912, **36**, 413—414 und 421—422.) — Verf. hat 1909 ein Verfahren zur Bestimmung von Benzin in Terpentinöl angegeben, das auf der Einwirkung stark gekühlter rauchender Salpetersäure auf Öle beruht. Terpentinöl wird vollkommen aufgelöst, vom Benzin bleiben die aus Naphthenen und Paraffinkohlenwasserstoffen bestehenden Anteile ungelöst, während die aromatischen Bestandteile ebenfalls in Lösung gehen, aber durch Zusatz von Wasser als wasserunlösliche Nitroverbindungen abgeschieden und als solche gewogen werden können. Aus dem Gewicht soll unter Zugrundelegung des mittleren spezifischen Gewichtes 1,15 der Rauminhalt berechnet und zu dem Volumen des in Salpetersäure unlöslich gebliebenen Benzins hinzugezählt werden. H. Herzfeld hat an diesem Verfahren dreierlei auszusetzen: Zunächst zieht er das Vorkommen aromatischer Kohlenwasserstoffe überhaupt in Zweifel, ferner hält er die Festsetzung des Umrechnungsfaktors 1,15 für ungenügend begründet und drittens bemängelt er, daß statt des Rauminhalts der Kohlenwasserstoffe derjenige der Nitrokörper in Anrechnung gebracht werden soll. Verf. gibt zu, daß der Faktor 1,15 gewiß nicht immer zutreffen wird, weist aber darauf hin, daß der Faktor sowohl, wie das einfache Inrechnungstellen des Volumens der Nitrokörper als solcher sich bei einer ganzen Reihe von Versuchen, bei denen 10—80% Benzin zugesetzt waren, durchweg als praktisch brauchbar erwiesen hat, jedenfalls wesentlich einfacher ist, als wenn man gezwungen sein sollte, noch näher auf die zugehörigen, schwer bestimmbareren Kohlenwasserstoffe einzugehen. Daß überhaupt aromatische Kohlenwasserstoffe im Benzin enthalten sind, wird heute kaum noch jemand bezweifeln, werden doch große Mengen von Nitrotoluol aus indischem Schwerbenzin fabrikmäßig hergestellt. Herzfeld hat zur Bestimmung von Benzolkohlenwasserstoffen in Terpentinöl die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure empfohlen, worin erstere ungelöst bleiben sollen. Schon Böhme hat dies Verfahren als unzulässig bezeichnet, und Verf. hat bei einer Nachprüfung ebenfalls sehr ungünstige Ergebnisse damit gehabt. Er empfiehlt hier ebenfalls die Anwendung der Salpetersäure. Die Prüfung wird in folgender Weise ausgeführt: 10 ccm des Terpentinöls werden allmählich innerhalb einer halben Stunde in 30 ccm auf -10° gekühlte, rauchende Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 eingetragen; nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen wird mit gekühlter, konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40 auf $75-80$ ccm aufgefüllt. Ist jetzt eine ölige Abscheidung auf der Säure nicht bemerkbar, so war die Probe frei von Benzin. Zur Prüfung auf Benzolkohlenwasserstoffe gießt man die salpetersaure Lösung in einen 150 ccm Wasser enthaltenden 500 ccm-Meßkolben,

dessen Hals mit $\frac{1}{10}$ ccm-Teilstrichen versehen ist, erwärmt $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade, um die Reaktionsprodukte des Terpentinöls sicher zu lösen, und läßt nach dem Erkalten mehrere Stunden stehen. Haben sich dann am Boden oder an der Oberfläche der Flüssigkeit schwere, rotbraune Öltropfen (Nitroverbindungen) abgeschieden, so waren Benzolkohlenwasserstoffe zugegen, dagegen nicht, wenn nur geringe, harzige Massen auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen. Zur quantitativen Bestimmung der Nitroverbindungen versetzt man das Reaktionsgemisch so lange mit Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,60, bis die Öltropfen alle an die Oberfläche getrieben und in den graduierten Teil des Meßkolbens gelangt ist, wo ihr Rauminhalt, der ohne weiteres ein Maß für den Gehalt der Probe an Benzolkohlenwasserstoffen bietet, abgelesen werden kann. Verf. hat das Verfahren an Terpentinöl, das mit 10—50% Benzol, Xylol oder Toluol versetzt war, nachgeprüft und durchweg gute Ergebnisse gehabt. Der Fehler betrug im Höchsthalle 4,5%. Das Verfahren ist zum Nachweis aller Arten Benzin geeignet, sowohl der an Benzolkohlenwasserstoffen armen russischen und pennsylvanischen, wie der daran reichen indischen und galizischen Benzine.

Fr. Hühn.

Kautschuk und Kautschukwaren.

P. Zilehert: Zur Kenntnis der Kautschukharze. (Gummi-Ztg. 1911, 25, 716—717.) — Die Arbeit des Verfassers will darüber Klarheit schaffen, in welcher Zeit unter gleichen Versuchsbedingungen die Extraktion von Kautschuk mit Aceton als erschöpfend anzusehen ist. Die Untersuchungen wurden mit 17 Proben verschiedenster Provenienz und zwar mit gewaschenen, luftgetrockneten Fellen ohne vorherige Trocknung angestellt. Die Extraktionsdauer betrug bis zu 32 Stunden, und zwar wurde die Vorlage stündlich gewechselt. Aus den in einer ausführlichen Tabelle zusammengestellten Werten ergibt es sich, daß die Löslichkeitsverhältnisse der Harze, gleiche Versuchsbedingungen vorausgesetzt, gar nicht so verschieden sind, wie bisher angenommen wurde. Es herrscht sogar im Gegenteil bezüglich des größten Teiles der Harze in dieser Beziehung eine recht bemerkenswerte Übereinstimmung, indem aus harzreichen Kautschuksorten in derselben Zeit zwar absolut mehr, aber auf den Gesamtharzgehalt bezogen ungefähr dieselben Mengen extrahiert werden, wie aus harzarmen Sorten. Nur bezüglich der letzten zu extrahierenden Anteile herrscht größere Verschiedenheit. Jedenfalls scheint eine etwa 10-stündige Extraktionsdauer bei intensiver Arbeit des Extraktors Resultate zu geben, die in den meisten Fällen für technische Zwecke von genügender Genauigkeit sein dürften.

C. Grimme.

Eugen Seidl: Über die Wirkung des Bleioxyds bei der Heißvulkanisation des Kautschuks. (Gummi-Ztg. 1911, 25, 710—713 u. 748—751.) — Aus den interessanten und ausführlichen Untersuchungen des Verf's., die mit einem eigens konstruierten Calorimeter ausgeführt wurden, sich jedoch leider nicht im Rahmen eines kurzen Referats wiedergeben lassen, ergibt sich kurz folgendes: Die die Vulkanisation beschleunigende Wirkung des Bleioxydes kommt dadurch zustande, daß in den Bleiglätte enthaltenden Mischungen eine höhere Temperatur herrscht als in einer gleichzeitig geheizten, andere Minerale enthaltenden Kautschukmischung. Die erhöhte Temperatur dieser Bleioxydmischungen, welche auch höher ist als die der Umgebung, entsteht zum Teil durch die Reaktion zwischen Bleioxyd und Schwefelwasserstoff. Letzterer entsteht durch die Einwirkung von Schwefel auf die Harze und sonstigen Verunreinigungen des Kautschuks, wodurch auch Wärme erzeugt wird. Diese Reaktion geht aber nur dann mit genügender Schnelligkeit vor sich, wenn der entstehende Schwefelwasserstoff sofort gebunden wird. Zu bemerken ist auch, daß durch die Selbsterwärmung die Reaktion zwischen Schwefel und organischer Substanz sehr beschleunigt wird, wie aus den Versuchen im Calorimeter

hervorgeht, wo die Temperatur erst langsam und später immer rascher ansteigt. Sind die organischen Verunreinigungen verzehrt, so sinkt die Temperatur im Vulkanisiergut. Entfernt man aus dem Gummi einen Teil der Verunreinigungen, z. B. beim Para die Harze durch Extraktion, so tritt auch nur eine geringe Temperaturerhöhung ein, und mit ihr eine geringere Beschleunigung der Reaktion. Entfernt man die Verunreinigungen vollständig, so bleibt bei Anwesenheit von Bleioxyd jede Wirkung aus. Das vulkanisierte Produkt enthält dann auch nur Spuren von Bleisulfid, die der Nebenreaktion zwischen Bleioxyd und Schwefel entstammen. Setzt man dem teilweise von seinen Verunreinigungen befreiten Kautschuk mit Schwefel reagierende Substanzen, z. B. Eiweißteer zu, so tritt die beschleunigende Wirkung der Bleiglätte wieder ein, allerdings im verminderten Maße, da Eiweißteer viel träger reagiert als Paraharz. Wie C. O. Weber (Gummi-Ztg. 1902, 16, 564) festgestellt hat, ist der Vulkanisationsprozeß eine endothermische Reaktion. Deshalb gelangt ein Teil der bei der Anwesenheit von Bleioxyd im vulkanisierenden Kautschuk entwickelten Wärme nicht zur Wahrnehmung, da derselbe zum Vulkanisationsprozeß verbraucht wird. Die vulkanisationsbeschleunigende Wirkung der Bleiglätte läßt sich demnach auf eine thermische Reaktion zurückführen. In einem zweiten Teile seiner Arbeit ventiliert Verf. sodann die Frage, ob sich durch andere Reaktionen ein gleicher Effekt erzielen läßt. Für den Fall der Beschleunigung des Vulkanisationsprozesses im Kautschuk sind folgende Bedingungen erforderlich: 1. Beginn der Wärmeentwicklung bei Vulkanisiertemperatur, am besten beim Schmelzpunkte des Schwefels. 2. Vollkommene Abwesenheit von Wasser. 3. Genügende Wärmemenge, um eine Temperaturerhöhung um 10—15° zu erhalten. — Bis jetzt konnte nur eine Reaktion gefunden werden, die diesen Bedingungen entspricht, nämlich die zwischen Natrium-superoxyd und Schwefel. Beim Erhitzen der beiden Komponenten tritt Verpuffung ein unter Bildung von Natriumsulfid und Natriumsulfat, wobei eine beträchtliche Wärmemenge entwickelt wird. Die Reaktion tritt beim Schmelzpunkt des Schwefels ein. Aus den angestellten Versuchen ergibt es sich, daß sich bei der Vulkanisation durch Natrium-superoxyd eine analoge Beschleunigung hervorbringen läßt wie mit Bleiglätte, doch dürfte diese Reaktion technisch kaum in Frage kommen, weil es nicht zugänglich ist, Kautschukwaren, die 5% Natriumsulfid und Natriumsulfat enthalten, zu verwenden. C. Grimme.

Clayton Beadle und Henry P. Stevens: Verfahren zur Bestimmung der Menge der unlöslichen Teile in Roh-Kautschuk. (Analyst 1912, 37, 13—16.) — 1 g des fein zerschnittenen Kautschuks wird im Reagensglase mit 5—10 ccm Phenetol übergossen. Man erwärmt langsam, sodaß die Temperatur in einer halben Stunde auf 100° steigt, dann 1—1½ Stunden lang auf etwa 140° C. Der Kautschuk quillt hierbei zu einer gallertartigen Masse, die plötzlich schnell dünnflüssig wird; dabei entwickelt sich ein eigentümlicher an heißes Fett erinnernder Geruch. Nach dem Abkühlen gießt man die Flüssigkeit in etwa 100 ccm Benzol und läßt die unlöslichen Teile absitzen, dekantiert 1—2-mal mit Benzol, filtriert und wäscht aus. In manchen Fällen ist es vorzuziehen, die gelöste Masse durch wiederholte Dekantation mit Naphtha zu beseitigen, die letzten Spuren zu verdampfen und den Rückstand in einer tarierten Schale zu wägen. Dieses Verfahren ist zwar umständlicher als die Veraschung, gibt dafür aber auch genauere Aufschlüsse über die Art und Menge der unlöslichen Verunreinigungen. C. A. Neufeld.

R. Becker: Einiges über das Kautschuktetrabromid nach Hübener. (Gummi-Ztg. 1911, 25, 677—678.) — Verf. stellt fest, daß bei Gegenwart von Faktis eine ausschließliche Behandlung mit heißem Wasser nicht genügt, um ein chemisch reines Kautschuktetrabromid zu erhalten. Seine Versuche mit Gutta-percha führten zu einem dem Kautschuktetrabromid entsprechenden Bromid. C. Grimme.

D. Spence, J. C. Galletly und J. H. Scott: Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid. Zersetzung des Bromids durch Salpetersäure. (Gummi-Ztg. 1911, **25**, 801—803.) — Veranlaßt durch bei Mitteilungen von O. Korneck (*Z.* 1912, **23**, 636) teilen die Verff. ihre Beobachtungen mit, die sie bei der Zerlegung des Kautschukbromderivats mit Salpetersäure gemacht haben. Es ergab sich, daß nach der Budde'schen Vorschrift Brom in einer oder anderer Form verloren geht. Dieser Bromverlust tritt ein, sowohl wenn ein Überfluß von Silbernitrat vorhanden ist, als auch wenn die anfängliche Stärke der Säure geringer genommen wird, als Budde es angibt. Der Bromverlust ist um so größer, je konzentrierter die Säure ist; er scheint von einer Anzahl Faktoren abzuhängen, welche in der Praxis nicht beherrscht werden können. So vergrößert sich der Verlust bei der Zersetzung des trockenen Tetrabromids bedeutend, wenn man mit dem Tetrabromid in Anwesenheit von Alkohol und Filtrierpapier arbeitet. Der durch Bromverlust bewirkte Kautschukverlust erreicht etwa 2%. Angestellte Versuche mit der Anwendung von Natronkalk zur Zersetzung des Tetrabromids gaben keine ermutigenden Ergebnisse, dagegen erscheint die Zerlegung durch vorsichtiges Schmelzen mit Soda und Salpeter im Platintiegel ohne Schwierigkeit ausführbar. Sie verläuft annähernd, wenn nicht sogar vollkommen, quantitativ. *C. Grimme.*

Patente.

Dr. Meyer Wildermann in London: Verfahren zur Zerlegung von Rohkautschuk in wertvolle und minderwertige Anteile. D.R.P. 229 386 vom 14. Januar 1906. (Patentbl. 1911, **32**, 169.) — Die Erfindung beruht auf dem Gedanken, zur Reinigung von Rohgummi ein Lösungsmittel zu verwenden, welches imstande ist, nicht nur die Harze allein, sondern auch einen Teil des eigentlichen Gummipolyprens selbst aufzulösen, um dem Lösungsmittel dadurch in verhältnismäßig kurzer Zeit den Zutritt auch zu dem Inneren des Gummis zu verschaffen, ohne dabei jedoch den Hauptbestandteil des Gummis aufzulösen, wobei das Lösungsmittel in seiner ursprünglichen Zusammensetzung erhalten bleibt und deshalb im Kreisprozeß für weitere Verwendung benutzt werden kann. Zu dieser Auflösung der Harze und eines Teiles des eigentlichen Gummis wird ein Lösungsgemisch aus zwei Lösungsmitteln verwendet, von denen die eine aus einem oder mehreren einheitlichen Lösungsmitteln bestehende Komponente so beschaffen ist, daß sie für sich allein sowohl den eigentlichen Gummi als auch die Harze aufzulösen vermag, während die zweite Komponente, welche wieder aus einem oder mehreren einheitlichen Lösungsmitteln bestehen kann, nur Harze aufzulösen vermag, sofern diese nicht in Gummi eingeschlossen sind, während die Mischung selbst die Eigenschaft hat, sowohl die Harze als auch einen Teil des Gummipolyprens selbst aufzulösen und sich dadurch einen leichten Zutritt zu dem Inneren der Masse zu verschaffen.

Kautschukgesellschaft Schön & Co. in Harburg a. Elbe: Verfahren zur Gewinnung von reinem Kautschuk, reiner Guttapercha und dergl. aus roher Handelsware. D.R.P. 231 239 vom 29. April 1909. Zusatz zum Patente 195 230 vom 2. Februar 1906. (Patentbl. 1911, **32**, 530.) — Die Erfindung besteht darin, daß die Rohware zur Entfernung der Fäulnis-, Bitter- und Eiweißstoffe, der Schleim-, Farb- und Schmutzteile außer mit dem Harzlöser gleichzeitig noch mit Alkalien behandelt wird, wobei der resultierende Kautschuk eine hellere Farbe erhält und auch bei der gleichzeitigen Abscheidung des Harzes mittels des Harzlösers (Anilin, dessen Homologen oder Substitutionsprodukten) das Nebenprodukt gewinnbare Harz einen helleren Ton gewinnt. Als alkalische Mittel kommen hier Lösungen der Ätzalkalien, deren Carbonate, Ammoniak sowie Erdalkalien in Betracht. Die Wirkung dieser Stoffe auf die zu behandelnde Ware besteht darin, daß die Eiweißstoffe, Schleim- und Bitterstoffe, die im Rohkautschuk mitunter bis zu ganzen Prozenten vorkommen, auflösen. Die Lauge nimmt auch holzige und erdige (Schmutz) Bestandteile mit fort, und man erhält in jedem Falle bei ihrem Zusatz einen viel helleren und daher hochwertigeren Kautschuk, auch ein viel helleres Harz als Nebenprodukt. Insbesondere die sonst im Kautschuk und im Harz verbleibenden, die Braunfärbung erzeugenden Eiweißstoffe werden dadurch vollständig aufgelöst. Das vorstehend für Kautschuk Gesagte gilt in sinngemäßer Anwendung auch für Guttapercha, Belata und dergl.

Francis William Passmore in London: Verfahren zum Regenerieren von Kautschukabfällen und zur Gewinnung von reinem Kautschuk aus Rohkautschuk. D.R.P. 225 229 vom 29. März 1907. (Patentbl. 1910, **31**, 1860.) — Es wurde gefunden, daß die technisch äußerst wertvollen Vorteile des bekannten Terpeneolverfahrens auch mit Hilfe des unter dem Namen Cineol oder Eucalyptol bekannten und entweder syn-

thetisch oder aus ätherischen Ölen hergestellten Stoffes erreicht werden können, und daß die Anwendung des Cineols als Lösungsmittel für den Kautschuk gleich gute Resultate wie das Terpeneol oder die diesem analogen Sauerstoffderivate liefert. Die Verwendbarkeit des Cineols als Lösungsmittel für Kautschuk war unter Berücksichtigung des bekannten Verfahrens keineswegs vorauszusehen. Durch die Benutzung des Cineols oder Eucalyptols als Lösungsmittel für Kautschuk, was das wesentliche Merkmal der Erfindung ist, wird ermöglicht, konzentrierte Lösungen von Kautschuk bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen herzustellen, wobei die charakteristischen physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Kautschuks unbeeinträchtigt bleiben, während Unreinigkeiten, wie Mineralstoffe, Rückstände und dergl., in Cineol oder Eucalyptol unlösliche Stoffe durch Filtrieren oder Dekantieren entfernt werden können. Die Ausscheidung derartiger Unreinigkeiten kann ferner dadurch erleichtert werden, daß man die konzentrierte Eucalyptollösung des Kautschuks mit Benzol oder dergl. mit Eucalyptol mischbaren Flüssigkeiten verdünnt, die den Kautschuk aus der Lösung nicht fällen. Der Kautschuk kann aus der Lösung durch Abdestillieren des Eucalyptols mittels Dampf oder durch Fällen des Kautschuks aus der Eucalyptollösung mittels Alkohol oder Aceton oder dergl. wiedergewonnen werden.

Dr. Fritz Gössel in Stockheim, Oberhessen, und Dr. Arthur Sauer in Zwingenberg, Hessen: Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes aus Sojabohnenöl. D.R.P. 228 887 vom 10. Juni 1909. (Patentbl. 1910, 32, 76.) — Nach dem Verfahren wird Sojabohnenöl in ein Reaktionsprodukt umgewandelt, das durch Weiterbehandlung mit verdünnten Alkalien und nachfolgendes Erhitzen auf Temperaturen bis zu 150° einen kautschukähnlichen, sehr zähen und elastischen Körper liefert, dem durch mechanische Bearbeitung jedwede Gestalt gegeben, und der durch die bekannten Verfahren wie der natürliche Kautschuk vulkanisiert werden kann. Zur Beschleunigung des Vorganges, d. h. der Einwirkung des Alkalis kann man bei höherer Temperatur (etwa 75 bis 150° C) gegebenenfalls unter Druck arbeiten. Soll die Masse vulkanisiert werden, so geschieht das zweckmäßig in der Weise, daß man ihr die notwendige Menge Schwefel vor der Behandlung zwischen den Walzen zusetzt. Statt Sojabohnenöl können auch Gemische von diesem mit solchen Ölen verwendet werden, die allein verwendet nicht das Erzeugnis liefern wie das Sojabohnenöl für sich. Das Verhältnis der Ölarten zueinander richtet sich nach den Eigenschaften des neben dem Sojabohnenöl zur Verwendung kommenden Öles. M. Schütz.

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Als öffentliche Anstalten im Sinne des § 17 des Nahrungsmittelgesetzes sind die städtischen Untersuchungsämter zu Hamm für die Kreise Arnsberg und Brilon, sowie zu Hagen und zu Lüdenscheid für den Stadtkreis bzw. Landkreis Iserlohn anerkannt worden.

München. Dem vor einiger Zeit in den Ruhestand getretenen Vorstände der Landwirtschaftlichen Kreisversuchsstation und Öffentlichen Untersuchungsanstalt Speyer, Kgl. Hofrat Prof. Dr. A. Halenke, wurde in Anerkennung seiner langjährigen Mitarbeit auf dem Gebiete der reichsrechtlichen Regelung des Nahrungsmittel- und insbesondere des Weinverkehrs der Rote Adlerorden IV. Kl. verliehen.

Reutlingen. Zum Vorstände des Städtischen Chemischen Untersuchungsamtes wurde Dr. Georg Werner, bisher Vorsteher des Städtischen Chemischen Untersuchungsamtes Tuttlingen, gewählt; an seine Stelle wurde der Nahrungsmittelchemiker Dr. Wilhelm Jetter aus Rottweil gewählt.

Verein Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Als Mitglieder wurden angemeldet:

- | | | | |
|--|---|--------------------------|--|
| 1. Hermann Burmeister, Nahrungsmittelchemiker
in Hamburg, | } | durch | |
| 2. Dr. Ludwig Geret, Chefchemiker der Liebig-Gesellschaft
in Antwerpen, | } | durch | |
| | | Dr. Hoepfner in Hamburg. | |
| | | Dr. Rapp in München. | |

Der Geschäftsführer:

C. Mai.

Schluß der Redaktion am 17. November 1912.