

eßbaren Samen gelangten zur Untersuchung: Chinesischer Lotus (*Nymphaea tetragona*), Chinesische süße Mandel (*Prunus Amygdalus*), Gingko-Nuß (*Gingko biloba*). Nur die eßbaren Teile wurden untersucht, bei der Gingkonuß also die Kerne, die 59 % (neben 41 % Schalen) ausmachen. Die Untersuchung geschah nach den offiziellen amerikanischen Methoden. Folgende Zusammensetzung wurde ermittelt:

% der Trockensubstanz	Gingko-Nuß	Lotussame	Mandeln
Protein ( $N \times 6,25$ ) . . . . .	13,1	21,3	25,0
Stärke . . . . .	67,9	47,0	0
Fett (Ätherextrakt) . . . . .	2,9	2,6	57,3
Asche . . . . .	3,4	4,5	2,7
Rohfaser . . . . .	1,0	2,8	3,1
Pentosane . . . . .	1,6	3,6	3,8
Saccharose . . . . .	—	—	2,1
Die Asche enthielt:			
Eisenoxyd ( $Fe_2O_3$ ) . . . . .	0,05	0,08	Spur
Mangan . . . . .	Spur	Spur	Spur
Calciumoxyd ( $CaO$ ) . . . . .	1,0	6,25	10,70
Magnesiumoxyd ( $MgO$ ) . . . . .	7,0	9,23	13,80
Phosphorsäure ( $P_2O_5$ ) . . . . .	14,7	37,00	37,50
Natriumoxyd ( $Na_2O$ ) . . . . .	Spur	0,1	Spur
Kaliumoxyd ( $K_2O$ ) . . . . .	55,2	36,9	34,6

Der Wassergehalt der lufttrockenen Samen betrug bei der Gingkonuß 15,7 %, bei den Lotussamen 12,2 %, bei den Mandeln 7,3 %. Das Fett der Mandeln zeigte die Jodzahl 92,3 und den Brechungsindex 1,4726. Ein Cyanwasserstoff absplattendes Glykosid war in den Mandeln nicht vorhanden.

C. A. Neufeld.

G. Oddo und A. Colombano: Über das Solanin aus *Solanum sodomaeum* Linn. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma 1906, [5] 15, II, 312—219; Chem. Zentrbl. 1906, II, 1650.)

G. Foth: Über die richtige Benutzung der Reimann'schen Wage zur Ermittlung des Stärkegehaltes der Kartoffeln. (Zeitschr. Spiritusind. 1906, 29, 392—393.)

T. Saiki: Verdaulichkeit und Verwertung einiger aus Flechten und Meeralgen gewonnenen Polysaccharide. (Journ. of Biolog. Chem. 1906, 2, 251—265; Chem. Zentrbl. 1906, II, 1856.)

#### Patente.

Emilio Fernando Bolt in Kopenhagen: Verfahren zur Haltbarmachung des aus Karotten gewonnenen Saftes. D.R.P. 179354 vom 8. Oktober 1904. (Patentbl. 1907, 28, 507.) — Zwecks Haltbarmachung des aus Karotten gewonnenen Saftes wird dieser bis zum Eintritt der Alkoholgärung der kurzen Einwirkung eines reinen Weingärungsferments unterworfen, worauf man in bekannter Weise die Hefen mechanisch ausscheidet und den Saft pasteurisiert.

A. Oelker.

### Gebrauchsgegenstände.

#### Ätherische Öle.

A. Birekenstock: Über den Einfluß des Zeitpunktes der Destillation und der Bastardierung auf die Zusammensetzung einiger ätherischer Öle. (Monit. scientif. 1906, [4] 20, I, 352—356.) — Die mitgeteilten Untersuchungen über den Zeitpunkt der Destillation beziehen sich auf Rauten- und Rosmarinöl, diejenigen über die Bastardierung auf Lavendel- und Spiköl. Alge-

risches Rautenöl vom Frühjahr zeigte z. B. ein spezif. Gewicht von 0,8446, Drehung  $-4^{\circ}$ , Erstarrungspunkt  $-11^{\circ}$ ; vom Sommer spezif. Gewicht 0,8386, Drehung  $-4^{\circ}$ , Erstarrungspunkt  $-11^{\circ}$ ; vom Herbst spezif. Gewicht 0,8370, Drehung  $+0^{\circ}40'$ , Erstarrungspunkt  $+9,71^{\circ}$ . — Im April destilliertes Rosmarinöl von Cannes zeigte eine Drehung von  $-0^{\circ}57'$ , dasselbe Öl Ende Juni destilliert  $+5^{\circ}57'$ . Spanisches Rosmarinöl im Mai destilliert hatte ein spezif. Gewicht von 0,8851, Drehung  $+9^{\circ}47'$ ; im Oktober spezif. Gewicht 0,9031, Drehung  $+3^{\circ}12'$ . — Bei Lavendel- und Spiköl bewirkt die Bastardierung solche Abweichungen, daß es nicht möglich ist, bestimmte Grenzzahlen für spezif. Gewicht, Drehung usw. aufzustellen. Um die Reinheit eines Öles zu erkennen, ist es daher erforderlich, es mit einem bestimmten entsprechenden Muster zu vergleichen.

C. Mai.

**J. Schindelmeyer:** Das Öl der *Artemisia Cina*. (Apoth.-Ztg. 1907, 22, 876—877.) — Das Wurmsamenöl enthält neben dem Cineol kleine Mengen Pinen, Terpinen und Terpeneol, teils frei, teils wahrscheinlich auch als Ester. Vom Terpeneol wurden aus 2 kg etwa 30 g isoliert.

C. Mai.

**E. Sundvik:** Über das durch trockene Destillation dargestellte Terpentinöl (Kienöl). (Festschrift für Olof Hammarsten. Upsala und Wiesbaden 1906, No. XVIII.) — In den finnischen und schwedischen sowohl wie auch in den anderen Sprachen der nordischen Länder wird das durch Dampfdestillation von Pinusbalsam, sowie auch das durch trockene Destillation von harzhaltigem Holz gewonnene Öl gewöhnlich mit einem und demselben Namen benannt. Das nach letzterer Methode dargestellte sogenannte Kienöl hat bei dem raschen Aufschwung der Teerindustrie eine so bedeutende Preiserniedrigung erfahren, daß es das echte Terpentinöl (*Ol. Terebinthinae crudum*) aus den Apotheken fast völlig verdrängt hat. Die nicht zu alten Kienöle unterscheiden sich nun vom dampfdestillierten Terpentinöl durch mehrere Reaktionen: 1. Die Bildung des beim Verharzen der Terpene entstehenden Oxydationsproduktes, vermöge dessen das Hämoglobin und andere sogen. Sauerstoffträger eine Blaufärbung des Guajakharzes herbeiführen, erfolgt beim Kienöl nur sehr langsam. Die Reaktion kann manchmal ganz ausbleiben, oder kommt nur sehr schwach zustande. Die Kienöle sind demnach als Gegenmittel bei der Phosphorvergiftung unbrauchbar. 2. Mit Jod fulminieren die Kienöle entweder gar nicht oder doch nur sehr schwach. 3. Während ein mit echtem Terpentinöl durchränkter Papierstreifen beim Eintauchen in ein mit Chlorgas gefülltes Gefäß eine fast explosionsartig entstehende ungeheure Rauchentwicklung hervorbringt, reagieren die Kienöle unter denselben Verhältnissen nur sehr schwach oder gar nicht; meistens sieht man nur eine Chlorwasserstoffentwicklung bzw. eine mehr oder weniger graue Färbung des Papierstreifens. 4. Die Kienöle haben einen teerartigen Geruch. Die Ursache des genannten eigenartigen Verhaltens der Kienöle kann jedenfalls teilweise in einer Anwesenheit von Aldehyden liegen. Aus 10 Liter finnischem Kienöl ließen sich durch Ausschütteln mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfid und weitere Behandlung der ausgeschüttelten Substanz etwa 3 ccm eines schwach gelblich gefärbten Öles isolieren, das ausschließlich aus Furfurol bestand. Ferner ließen sich aus dem vom Furfurol befreiten Öl mit konzentrierter Natronlauge etwa 30 ccm Phenole ausschütteln; dieselben bestanden zum größten Teil aus Guajakol. Wenn man das in dieser Weise gereinigte Kienöl mit Dampf destilliert, wird sein Geruch viel angenehmer, ohne daß jedoch jemals der Geruch der echten französischen Kienöle erreicht wird. Bei dieser Destillation, mag sie auch öfters wiederholt werden, kommt stets eine Kondensation der Terpene vor, und es bleibt ein in Äther lösliches, schön topasgelbes Harz zurück. Diese Verharzung ist offenbar dem leicht verharzenden Sylvestren und Dipenten zuzuschreiben, die nach den von Hjelt und Aschau angestellten Untersuchungen, neben d-Pinen die Hauptmasse des Kienöls ausmachen.

Eine noch stärkere Verharzung kommt bei längerem Schütteln von gereinigtem Kienöl mit kalter starker Schwefelsäure zustande. Möglicherweise beruht das Ausbleiben der Reaktionen mit Jod und Chlor bei den Kienölen auf der besonderen Struktur des Sylvestrens und des Dipentens. Eine weitgegangene Verharzung scheint diese Reaktion zu begünstigen; doch tritt bei Verwendung von Kienöl niemals eine so heftige Reaktion ein wie bei den echten Terpentinen. — Ein ausgezeichnetes Mittel zur Unterscheidung des Kienöls von echtem Terpentinöl hat man ferner in der grüngelben bis braungrünen Färbung, die das Kienöl auch in gereinigtem Zustande mit wässriger schwefliger Säure gibt (Herzfeld's Reaktion), während echtes Terpentinöl hiermit keine Färbung hervorbringt. Auch diese Reaktion ist auf die Kondensation eines der den Kienölen eigenen Terpene zurückzuführen, das sich leichter als das Pinen verändert. Die 17 verschiedenen, vom Verf. untersuchten finnischen Kienöle waren alle rechtsdrehend mit  $(\alpha)_D = 9,70^0$  bis  $17,03^0$ ; auch sechs verschiedene garantierte echte französische Terpentine aus *Pinus maritima* waren rechtsdrehend. Der Siedepunkt der Kienöle liegt wesentlich höher als bei den echten Ölen; das meiste geht bei  $160$ — $170^0$  C über, während das Terpentinöl zum größten Teil schon bei  $155$ — $162^0$  C übergeht. Als  $270$  g des von Aldehyden, Ketonen und Phenolen gereinigten Kienöls der fraktionierten Destillation unterworfen wurden, ergaben sich folgende Fraktionen:

Temperatur	159—161	161—163	163—168	168—170	170—173	173—178° C
Menge des Destillates	0,60	0,80	170,40	50,20	30,70	17,00 ccm

J. Sebelien.

**Bertel Ahlström und Ossian Aschan:** Über die Pinen-Fractionen des französischen und amerikanischen Terpentins. (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1906, **39**, 1441—1446.) — Größere Mengen amerikanischen und französischen Terpentins wurden der gebrochenen Destillation unter Anwendung des Dephlegmators nach Sidney Young unterworfen und die einzelnen Fraktionen, sowie die daraus hergestellten Hydrochloride polarimetrisch verglichen. Aus den mitgeteilten Zahlen ist zu ersehen, daß dem in den beiden Sorten vorhandenen Pinen ein weiteres Terpen, vielleicht ein Gemisch von mehreren, beigemischt ist, das ein dem zugehörigen Pinen entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzt. In dem französischen Terpentinöl wird die Linksdrehung successive vermindert, in dem amerikanischen ändert das Polarisationsvermögen schon bei  $158^0$  sein Zeichen. Die beiden Terpentinsorten müssen zum Teil aus verschiedenen Terpenkohlenwasserstoffen zusammengesetzt sein.

C. Mai.

**H. Herzfeld:** Neues vom Terpentinöl und Terpentinersatzmitteln. (Zeitschr. öffentl. Chem. 1907, **13**, 432—436.) — Die Rückstände aus Fabrikationen, für die Terpentinöl verwendet wird, z. B. von der Kampferfabrikation, die in ihren sonstigen Konstanten dem Kienöl näher stehen, geben oft die Grünfärbung mit Schwefeldioxyd. — Aus Rußland werden die Rückstände der Kienölraffinerien im großen als Kienöl ausgeführt; sie enthalten meist kaum Spuren von Stoffen, die unter  $175^0$  sieden. Auch direkt verfälschtes Kienöl kommt öfters vor; zum Fälschen wird meist Benzol benutzt. — Zur Bestimmung des Abdampfdruckes von Terpentinöl muß dieses auf eine dem Siedepunkt nahe Temperatur erhitzt werden; durch Abdampfen im Wasserbade erhält man infolge der starken Sauerstoffaufnahme viel zu hohe Rückstände. — Gegen Phantasiebezeichnungen, wie Vera-Terpentinöl, Silesia-Terpentinöl, für Ersatzmittel vorzugehen, hält Verf. nicht für angängig, doch sollte ein größtenteils aus Benzin bestehendes Erzeugnis nicht als benzin-freies oder synthetisches Terpentinöl bezeichnet werden. Herkunftsbezeichnungen sind unter allen Umständen als irreführend zu beanstanden. — Unter dem Namen Sangajol kommt ein Benzin in den Handel, das an Schwefelsäure ungefähr 30% abgibt; beim Untersuchen eines Terpentinersatzes durch Behandeln mit konzentrierter

und rauchender Schwefelsäure würde also in diesem Falle zu wenig Benzin gefunden werden. Hier kann dann mit Vorteil die Bromzahl nach *Vaubel* (*Z.* 1906, **11**, 750) herangezogen werden, da das Sangajol kaum nennenswert Brom addiert. Zur Bestimmung der Bromzahl dient mit Vorteil die Bromat-Bromidmischung, die zur Untersuchung von Denaturierungsholzgeist vorgeschrieben ist; man titriert das aus einer abgemessenen Menge mit Schwefelsäure ausgeschiedene Brom mit einer Lösung von 1 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit in 100 ccm Benzin bis zum Verschwinden der Gelbfärbung bei kräftigem Schütteln. Eine große Rolle bei der Anpreisung der Ersatzmittel spielt die Sauerstoffaufnahme; abgesehen davon, daß es schon theoretisch unwahrscheinlich ist, daß mineralische Ersatzmittel Sauerstoff aufnehmen, würde auch die Sauerstoffaufnahme allein die Ersatzmittel dem Terpentinöl nicht ebenbürtig machen, sondern erst das Vermögen der Sauerstoffübertragung auf fettes Öl. *C. Mai.*

**Carlo Grimaldi:** Farbenreaktionen der Harzessenz (Pinolin). (*Chem. Ztg.* 1907, **31**, 1145—1146.) — Die Harzessenz (Pinolin), besonders ihr niedrig siedender Anteil, gibt mit Zinn und Salzsäure sowie mit Brom charakteristische Farbenreaktionen, während Terpentinöl, Kienöl, Kampferöl u. dgl. diese Reaktionen nicht geben. — 100 g der Substanz werden in einem Fraktionierkölbchen von 8 cm Durchmesser mit 1 m langem Kühlrohr mit kleiner Flamme zum gleichmäßigen Sieden erhitzt, jedesmal 3 ccm der ersten 5 Fraktionen getrennt aufgefangen, worauf die folgenden Fraktionen von 5 zu 5° bis 170° gesammelt werden. Zu den einzelnen Fraktionen setzt man vorsichtig, ohne umzuschwenken, die gleiche Menge reiner Salzsäure und ein reiskorngroßes Stückchen Zinn, bringt die Reagenröhren ins siedende Wasserbad, schüttelt nach 5 Minuten kräftig durch, setzt wieder ins Wasserbad und wiederholt von Zeit zu Zeit das Umschütteln. Dabei entsteht mit reinem Pinolin oder einem niedriger siedenden Produkt nach 5 Minuten eine smaragdgrüne Färbung, deren Tiefe beim Abkühlen zunimmt. Bei Gemischen erscheint die Färbung mehr oder weniger schnell erst beim Abkühlen, je nach der Menge des darin enthaltenen Pinolins. Ist die entstehende Färbung undeutlich oder erscheint sie überhaupt nicht, so ist eine größere Menge Substanz, etwa 200—400 g zu destillieren; die Fraktionen zu 30 ccm werden dann weiter in solche zu 3 ccm getrennt. Durch die Reaktion sind 5% Harzessenz in Gemischen mit Terpentinöl und 10% in Gemischen mit Kienöl nachweisbar. — Für die Reaktion mit Brom dient ein durch Abbildung erläuteter Apparat, der aus einem Cylinder von 3 cm Durchmesser besteht, der bei 3 und 15 ccm eine Marke besitzt. Er ist mit eingeschliffenem Stopfen verschlossen, der einen Zweigeghahn und zwei Röhren trägt. Von letzteren ist eine mit einem Gummigebläse verbunden und die andere an ihrem abwärts gebogenen Ende zu einem Trichter von 3,5 cm Durchmesser erweitert. In den Cylinder wird Brom bis zur Marke 3 und Tetrachlorkohlenstoff bis zur Marke 15 ccm eingefüllt. Zum Nachweise von Pinolin wird wie oben destilliert, indem man die 6 ersten Fraktionen von je 1 ccm und dann die folgenden Anteile von 5 zu 5° bis 170° auffängt. Von jeder Fraktion mischt man einen Tropfen in einer Porzellanschale von 4 cm Durchmesser mit 2 ccm eines Gemisches aus 1 Raumteil geschmolzenem Phenol und 2 Raumteilen Tetrachlorkohlenstoff, verteilt die Mischung gleichmäßig über die Schalenwand, hält den Trichter des Apparates darüber, öffnet den Zweigeghahn und drückt vorsichtig auf das Gebläse, sodaß der Bromdampf langsam über die Schalenwand streicht, bis nach vorsichtigem Umschwenken an der Oberfläche des Schaleninhaltes eine Gelbfärbung auftritt, deren Tönung zwischen Citronen- und Saftgelb schwankt und nach wenigen Minuten in Grün umschlägt. Die der Harzessenz ähnlichen Stoffe wie Terpentinöl färben sich dabei nicht, oder sie geben von Rot bis in Violett spielende Töne, wie Kienöl, Harzöl, Kampferöl, Mineralöl usw. Es sind auf diese Weise noch unter 1% Pinolin in Gemischen mit Terpentin- oder Kienöl nachweisbar. *C. Mai.*

## Gummiwaren.

**Paul Alexander:** Die Nitrosite des Kautschuks und deren Verwendung für die Analyse von Rohkautschuken und Kautschukwaren. 2. Mitteilung. (Gummi-Ztg. 1907, 21, 727—730 und 653—656.) — Die Untersuchungen, über deren Ergebnisse berichtet wird, bezweckten die Beantwortung der Fragen, ob die Zusammensetzung des Harries'schen Nitrosites c bei der Darstellung aus Kautschuksorten verschiedener Herkunft konstant ist, ob die Zusammensetzung der Nitrosite des Kautschuks bei Darstellung aus vulkanisierten Kautschukwaren konstant und ob mit Hilfe der Nitrosite eine sichere Bestimmung des Vulkanisationsschwefels möglich ist. — Die Entwicklung der nitrosen Gase erfolgte in einem durch Abbildung erläuterten Apparat, der aus einem halb mit Salpetersäure (1,4) gefüllten Kolben von 500 cm, einem mit glasiger Phosphorsäure beschickten Trockenturm und drei hintereinandergeschalteten, mit Glasschliff verschlossenen Kölbchen für die Kautschuklösung besteht. In die auf dem Wasserbade erwärmte Salpetersäure werden 4—5 erbsengroße Stückchen fester Stärke eingetragen, wobei ein gleichmäßiger Gasstrom erzeugt wird, der beim Schwächerwerden durch Eintragen weiterer 2—3 Stärkestückchen konstant erhalten wird. Als Suspensionsflüssigkeit für den Kautschuk erwies sich Tetrachlorkohlenstoff als am besten, da hierbei keinerlei störende Nebenprodukte auftreten, während bei Anwendung von Benzol als Suspensionsflüssigkeit die Reinigung der Nitrosite mit Wasser unerlässlich ist. Aus den zahlreichen Versuchsergebnissen geht hervor, daß bei der Einwirkung nitroser Gase aus Salpetersäure und Stärke auf die verschiedensten Kautschuksorten tatsächlich eine Verbindung  $C_9H_{12}O_6N_2$  von konstanter Zusammensetzung entsteht, die aber nicht derjenigen des Nitrosites c von Harries ( $C_{10}H_{15}O_7N_3$ )<sub>2</sub> entspricht; sie wäre als 5,6-Dinitrocyclo-octen-1-carbonsäure zu bezeichnen und verhält sich wie eine starke Säure. Wahrscheinlich ist die Zusammensetzung der zur Nitrosierung verwendeten Gase von ausschlaggebender Bedeutung für den Reaktionsverlauf, denn die aus Bleinitrat entwickelten Gase bestehen hauptsächlich aus Stickstoffdioxyd und Sauerstoff, und auch die aus Stärke und Salpetersäure gebildeten Gase enthalten hauptsächlich Stickstoffdioxyd, während aus Salpetersäure und Arsenitrioxyd ein an  $N_2O_3$  reicheres Gas entwickelt wird. Verf. nennt die von ihm in obiger Weise dargestellten Verbindungen Nitrosate. Sie sind dem Nitrosit c von Harries ähnlich, lösen sich leicht in Aceton und Essigäther und werden aus diesen Lösungen durch Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol und Wasser gefällt. Von wässrigen Alkalien und Ammoniak werden sie leicht, von Sodalösung etwas schwerer aufgenommen und durch Mineralsäuren wieder abgeschieden. Die Zersetzungspunkte liegen bei etwa 90—110°. Die Schwankungen der gefundenen Menge Nitrosat auf 1 g Kautschuk berechnet sind nicht sehr bedeutend; das Maximum beträgt 2,3263, das Minimum 1,9950, das Mittel 2,1071. Nach der Formel  $C_9H_{12}O_6N_2$  müßte 1 g Kautschuk 1,9984 g Nitrosat liefern, während 1 g Kautschuk 2,1250 g Nitrosit c entsprechen würden. — Weich vulkanisierter Kautschuk verhält sich bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd im wesentlichen genau wie unvulkanisierter Kautschuk. Der Vulkanisationsschwefel geht quantitativ in das Nitrosat über, was als Beweis dafür angesehen werden muß, daß bei der Bildung der Verbindung  $C_9H_{12}O_6N_2$  eine der doppelten Bindungen des Dimethylcyclooctadiens erhalten bleibt. Mit Hilfe der Nitrosate läßt sich der Vulkanisationskoeffizient weich vulkanisierter Kautschukwaren leicht und sicher bestimmen. Die Probe wird in der bisher üblichen Weise mit Aceton und alkoholischer Natronlauge ausgezogen, 0,5 g des Rückstandes werden in der oben beschriebenen Weise nitrosiert, nach dem Stehen über Nacht die Suspensionsflüssigkeit durch ein Filter abgesehen, das rohe Nitrosat in Aceton gelöst, die filtrierte Acetonlösung durch Eingießen in Wasser gefällt, das gefällte Nitrosat auf gewogenem Filter gesammelt, bei 60° getrocknet und gewogen. 0,3 g davon werden für die Schwefelbestimmung nach dem Natriumsuper-

oxydverfahren verwendet. Der ermittelte Schwefelgehalt wird vom Gewichte des Nitrosates abgezogen und der Rest nach der Gleichung  $2,4 \text{ g schwefelfreies Nitrosat} = 1 \text{ g Reinkautschuk auf Reinkautschuk umgerechnet.}$

*C. Mai.*

**G. Fendler und O. Kuhn:** Neue Studien über Kautschuk und Kautschuk-Untersuchung. (Gummi-Ztg. 1907, **22**, 132—134, 160—163, 215—219 und 249—252.) — Verff. geben zunächst einen Überblick über die Kautschukbestimmungsverfahren, die auf der Fällung des Rohkautschuks aus seinen Lösungen durch Alkohol beruhen; sie halten die Versuche, ein allgemein brauchbares Verfahren darauf gründen zu wollen, für aussichtslos. Dann versuchten sie festzustellen, ob die Schwer- bzw. Unlöslichkeit mancher Kautschuksorten auf ihren Sauerstoffgehalt zurückzuführen sei, oder durch welche anderen Ursachen die Löslichkeit beeinflußt wird. Ferner suchten sie ein Verfahren zu ermitteln, um die Kautschuksubstanz unter Vermeidung tiefgehender Veränderung völlig in Lösung zu bringen. Es ergab sich, daß die Löslichkeit des Kautschuks in kalten Lösungsmitteln vielfach unvollkommen ist; ferner ist sie auch schwankend je nach der Art des Lösungsmittels, der Einwirkungsdauer, der Temperatur, der Häufigkeit des Schüttelns und dem Grade der Zerkleinerung des Kautschuks. Weiter ist die Löslichkeit abhängig von der Behandlung, die der Kautschuk vorher durchgemacht hat. So kann z. B. vorheriges längeres Erhitzen die Löslichkeit erhöhen, wobei wahrscheinlich der Polymerisationsgrad eine wichtige Rolle spielt. Als bestes Lösungsmittel erwies sich Tetrachlorkohlenstoff. Erwärmen mit dem betr. Lösungsmittel erhöht zwar die Löslichkeit, die Lösung ist aber auch bei 30-stündigem Erhitzen noch unvollkommen; aus diesem Grunde kann auch das Verfahren nach Ditmar (*Z.* 1906, **11**, 561) nicht als allgemein durchführbar angesehen werden. — Zur Bestimmung des Kautschuks im Rohkautschuk wird folgende Abänderung des Verfahrens nach Budde (*Z.* 1906, **11**, 560) vorgeschlagen: Etwa 1 g des feinzerschnittenen Kautschuks wird in einem 100 cm-Meßkolben mit etwa 60 ccm Toluol ins siedende Wasserbad gesetzt und der mit dem Stopfen verschlossene Kolben häufig und kräftig geschüttelt. Nach dem Auflösen des Kautschuks und dem Erkalten wird mit Toluol auf 100 ccm aufgefüllt. Von der durch Absitzenlassen oder Durchgießen durch Watte geklärten Lösung werden 10 ccm in einem kleinen Meßcylinder abgemessen, unter Nachspülen des letzteren mit einigen ccm Tetrachlorkohlenstoff in ein Becherglas von 200 ccm übergeführt und dies in ein siedendes Wasserbad eingehängt. Nach dem Verdampfen der Flüssigkeit, d. h. nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde, wird der Rückstand unter Umrühren mit einem Glasstabe mit 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und die Lösung nach Zusatz von 50 ccm des Budde'schen Bromierungsgemisches (16 g = 6 ccm Brom und 1 g Jod in 1000 ccm Tetrachlorkohlenstoff) 24 Stunden bedeckt stehen gelassen. Darauf versetzt man mit 50 ccm absolutem Alkohol, rührt kräftig durch, sammelt den Bromkautschuk auf einem bei 50—60° getrockneten Filter, wäscht zunächst mit einem Gemisch aus 2 Teilen Tetrachlorkohlenstoff und 1 Teil absolutem Alkohol, dann mit letzterem allein aus und trocknet bei 50—60° bis zur Gewichtsbeständigkeit. 456 g Bromkautschuk entsprechen 136 g Reinkautschuk. — Bezüglich des Nitrosit- bzw. Nitrosatverfahrens kommen Verff. auf Grund der mitgeteilten Untersuchungsergebnisse zu der Ansicht, daß auch nach der von Alexander (vergl. das vorstehende Referat) angegebenen Arbeitsweise selbst mit Rohkautschuk keine Ergebnisse erhalten werden, die dazu ermutigen, diesen Weg der Kautschukbestimmung weiter zu beschreiten. — Schließlich wurden noch Untersuchungen über den Einfluß des Luftsauerstoffes auf Kautschuk ausgeführt; aus den Beobachtungen geht hervor, daß nicht alle Kautschuksorten durch den Luftsauerstoff wesentlich beeinflußt werden und daß die bei längerer Aufbewahrung des Rohkautschuks eintretenden Veränderungen häufig nur physikalischer Natur sind.

*C. Mai.*

**C. Harries:** Zur Kenntnis der Einwirkung des Stickstoffoxyds auf Kautschuk. (Zeitschr. angew. Chem. 1907, **20**, 1969—1970.) — Es wird betont, daß es wichtig ist, zur Entwicklung der nitrosen Gase Salpetersäure vom spez. Gew. 1,25 zu verwenden. Verf. bezweifelt nicht die Nützlichkeit der von P. Alexander (vergl. das vorletzte Referat) ausgeführten Untersuchungen, da es wichtig ist zu erfahren, ob ein so vorbereitetes Präparat bei den verschiedenen Kautschukarten eine regelmäßige Zusammensetzung hat. Aber lediglich für die Beurteilung der Frage nach der Verwendbarkeit des Nitrosatverfahrens für die Kautschukuntersuchung haben sie Wert; alle anderen Folgerungen sind dagegen mindestens verfrüht. C. Mai.

**Otto Gottlob:** Über Einwirkung der salpetrigen Säure auf Kautschukarten. (Zeitschr. angew. Chem. 1907, **20**, 2213—2221.) — Bei der Behandlung von rohem oder gereinigtem Kautschuk verschiedener Herkunft mit salpetriger Säure von verschiedenem Gehalt an  $N_2O_4$  erhält man Nitrosite, die zwar zunächst voneinander mehr oder weniger verschieden sein können, sich aber alle auf den gleichen einheitlichen Körper, das „Nitrosit c“ von Harries zurückführen lassen. Die Annahme Alexander's (Z. 1908, **15**, 315) von der Existenz eines „Nitrosates“  $C_9H_{16}N_2O_6$  erscheint nicht genügend gestützt. Um das „Nitrosit c“ rein zu erhalten muß genau nach der Vorschrift von Harries verfahren werden; insbesondere ist es nötig, beim Umfällen aus Essigester-Äther genügende Mengen Äther zur Fällung zu benutzen und den Niederschlag auf dem Filter mit Äther mehrmals abzupressen, um möglichst alle Spuren von Essigester, die das Präparat sonst verschmieren würden, zu entfernen. Getrocknet wurden die Nitrosite 5—6 Stunden im Vakuum von 10 bis 12 mm bei der Temperatur des siedenden Benzols. Für die Ausführung von technischen Untersuchungen erscheint es unwesentlich, welche Zusammensetzung der nitrosen Gase man wählt, doch ist mit Rücksicht auf die gleichmäßigere Zusammensetzung der entstehenden Niederschläge die Entwicklung aus Arsentrionoxyd und verdünnter Salpetersäure vorzuziehen. — Die Abspaltung von Kohlendioxyd bei der Nitrosierung des Kautschuks ist nur gering; sie beträgt je nach der Zusammensetzung der nitrosen Gase 0,27—0,37% des Kautschuk-Kohlenstoffes. C. Mai.

**Th. Budde:** Über die Wertbestimmung des vulkanisierten Kautschuks. (Gummi-Ztg. 1907, **21**, 1205—1208.) — Das Verfahren, das sich zur Bestimmung des Reinkautschuks in kaltvulkanisierten Kautschukwaren, die keine Schwermetalle enthalten, sowie in warmvulkanisierten Waren, die frei von Antimonsulfid und Blei sind, eignet, beruht auf der Addition von Brom und dessen massanalytischer Bestimmung in dem erhaltenen Bromschwefelkautschuk. (Vergl. auch Z. 1906, **11**, 560.) Die möglichst fein zerschnittene Probe — von gehaltreichen Waren 0,1—0,15 g. von gehaltärmeren entsprechend mehr — wird mit 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff übergossen, nach 24-stündigem Stehen 50 ccm Bromierungsflüssigkeit (auf 1000 ccm Tetrachlorkohlenstoff 6 ccm Brom und 1 g Jod) zugesetzt und 6 Stunden unter bisweiligem Bewegen beiseite gestellt. Darauf wird das halbe Volumen absoluten Alkohols zugesetzt, die klare Flüssigkeit nach kurzem Stehen durch ein bei 50—60° getrocknetes, gewogenes Filter mit der Vorsicht abgegossen, daß kein Bromschwefelkautschuk mit aufs Filter gelangt. Das Zurückbleibende wird mit einem Gemisch von zwei Teilen Tetrachlorkohlenstoff und einem Teil Alkohol mit Hilfe eines Glasstabes ausgedrückt und die Flüssigkeit aufs Filter gegeben. Bei kautschukarmen Mischungen kann der Rückstand dann ohne weiteres getrocknet werden. Bei gehaltreichen Proben dagegen wird der ganze im Kolben befindliche Niederschlag mit 30 ccm Schwefelkohlenstoff übergossen, nach 24-stündigem Stehen mit 50 ccm Petroläther vermischt, die Mischung durch das gleiche Filter gegossen und mit Alkohol nachgespült. Das Filter wird mit den darauf befindlichen geringen Teilchen bei 50—60° getrocknet und gewogen. Durch Multiplikation mit 0,298 ( $456 : 136 = 1 : x$ ) erhält man aus dem Filterinhalt

den Reinkautschuk. In dem im Kolben zurückgebliebenen Hauptteil wird der Bromgehalt massanalytisch bestimmt und durch Multiplikation des Bromgehaltes mit 0,425 ( $320 : 136 = 1 : x$ ) auch aus ihm der Reinkautschuk berechnet; beide Zahlen zusammen geben den Reinkautschuk in der untersuchten Probe an. Zur Brombestimmung wird der Kolbeninhalt mit 25 ccm  $\frac{1}{5}$  N.-Silbernitratlösung übergossen, nach Bedeckung mit einem Trichter vorsichtig 10 ccm rauchende Salpetersäure zugesetzt, nach Beendigung der ersten Einwirkung auf dem Asbestdrahtnetz mit kleiner Flamme erhitzt und die Flüssigkeit in leichtem Sieden erhalten, bis alle Stückchen des Bromschwefelkautschuks verschwunden sind. Nach dem Verdünnen mit etwa 5 ccm Wasser und Zugabe von 1 ccm Ferriammoniumsulfatlösung wird der Silberüberschuß mit  $\frac{1}{5}$  N.-Rhodanammoniumlösung zurücktitriert. Aus dem verbrauchten Silbernitrat wird die aufgenommene Brommenge und aus dieser der Reinkautschuk berechnet;  $320 \text{ Br} = 136 \text{ C}_{10}\text{H}_{16}$ . Der Chlorgehalt von kaltvulkanisierten Mustern, der eine Fehlerquelle bedeutet, ist bei Dauerwaren gering, sodaß der Fehler vernachlässigt werden kann. Kunstgummi gibt zu Fehlern keinen Anlaß. Andere zum Verlängern des Kautschuks gebräuchliche Stoffe, wie Harze, Fette, Mineralfette addieren entweder kein Brom oder gehen in Lösung. In der Bestimmung der Bromaufnahmefähigkeit ist daher ein Maßstab zur Beurteilung der Patentgummiwaren gegeben; je mehr Brom sie addieren, um so mehr Kautschuk enthalten sie.

C. Mai.

**S. Axelrod:** Methode zur direkten Bestimmung des Kautschukgehaltes in vulkanisierten Kautschukmischungen. (Gummi-Ztg. 1907, **21**, 1229—1231.) — 1 g der vulkanisierten Mischung wird im Ölbad am Rückflußkühler in 100 ccm Petroleum vom Siedepunkt  $300^{\circ}$  gelöst, was durchschnittlich zwei Stunden, bei Mischungen mit höheren Vulkanisationskoeffizienten etwas längere Zeit in Anspruch nimmt. Von der abgekühlten Lösung werden unter starkem Umschütteln 10 ccm abpipettiert und in einem Becherglase von 300 ccm mit 50 ccm Bromlösung nach Budde (6 ccm = 16 g Brom und 1 g Jod in 1000 ccm Tetrachlorkohlenstoff) unter Umrühren versetzt. Der entstehende weiße Niederschlag wird nach 3—4-stündigem Stehen unter Umrühren mit 100—150 ccm Alkohol versetzt, bis die ganze Flüssigkeit eine strohgelbe Farbe angenommen hat. Nach dem vollständigen Absitzen des Niederschlages wird dieser auf ein Filter gebracht, zuerst mit einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff, dann nur mit Alkohol gänzlich ausgewaschen. Das gewogene Bromid wird verascht und das Gewicht der Asche in Abzug gebracht. Für die Berechnung des Gehaltes an reiner Kautschuksubstanz dient der Faktor 314. Der weiße Körper, der ein Bromid des vulkanisierten Kautschukes darstellt, enthält 31,2—31,4% Kohlenstoff + Wasserstoff, 66,52—67,6% Brom und 0,69—1,3% Schwefel. Er unterscheidet sich mit steigendem Schwefelgehalt immer mehr von den Tetrabromiden des Rohkautschuks, indem er sich im Gegensatz zu den letzteren nicht mehr völlig in Schwefelkohlenstoff löst.

C. Mai.

**Oscar Dinglinger:** Untersuchungen einiger Handelsfaktisse in ihrem Zusammenhange mit Kautschuk. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 736—737.) — Die Untersuchungen erstrecken sich auf braune Faktisse von zwei deutschen und zwei französischen Fabriken. Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß die nichtschwimmenden Faktisse bedeutend mehr acetonunlösliches geschwefeltes Öl enthalten als die schwimmenden. Diese weisen aber auch nur wenig freies Öl, dafür viele organische Zusätze, wie Paraffin auf. Es scheint, als ob es nur schwer möglich wäre, Faktis ohne Zusatz von spezifisch leichten organischen Stoffen schwimmend herzustellen. — Ein Zusatz von Faktis braucht eine Kautschukmischung nicht immer zu verschlechtern. Im Gegenteil kann besonders bei nicht ganz guten Kautschuksorten der Zusatz eines geeigneten Faktis auf Reißfestigkeit und Elastizität erhöhend, auf die Oxydationsfähigkeit vermindernd wirken. — Zugluft ist für Kautschuk schädlich und zwar wirkt trockene



Zugluft noch ungünstiger ein als feuchte. Kautschuk soll daher zugfrei und nicht zu trocken aufbewahrt werden.

C. Mai.

**Last:** Einiges über Regenerate. (Gummi-Ztg. 1907, **22**, 134—135.) — Pyridin als Lösungsmittel für Teer und Pech ist ebenso wie bei der Untersuchung von vulkanisiertem Kautschuk auch bei Regeneraten nicht anwendbar, da es beträchtliche Mengen Kautschuksubstanz mitlöst. Eine quantitative Bestimmung der Kautschuksubstanz in Regeneraten durch Nitrosibildung ist nicht möglich, da als Endergebnis ein Stoffgemenge erhalten wird, das nicht die Grundlage einer Berechnung bilden kann. Der Unterschied im Verhalten der verschiedenen Regeneratnitrosate gegenüber dem der Nitrosate von Rohkautschuk und vulkanisiertem Kautschuk scheint Ditmar's Ansicht, daß die durch energische chemische Behandlung hergestellten Regenerate bereits Zerfallprodukte des Kautschuks sind, zu bestätigen.

C. Mai.

**Pseudo-Flaschenscheiben.** (Gummi-Ztg. 1907, **22**, 283—284.) — Es wird darauf hingewiesen, daß Scheiben zu Flaschenverschlüssen in den Handel kommen, die aus alten Automobilluftschläuchen gestanzt sind. Die Preise für diese minderwertige Ware sind nicht viel niedriger, als die für gute geschnittene Scheiben. Das Verwerfliche dabei ist, daß meist die Herkunft des Materiales verschwiegen und so eine Täuschung des Käufers bewirkt wird.

C. Mai.

**Rud. Ditmar:** Einiges über die mikroskopische Analyse von Kautschuk und Kautschukwaren. (Gummi-Ztg. 1907, **21**, 418.) — Wegen seiner Elastizität sind von Kautschuk nur mit dem Gefriermikrotom brauchbare Schnitte herstellbar. Um auch ohne ein solches Kautschuk mikroskopisch untersuchen zu können, empfiehlt Verf. folgendes Verfahren: Von der zu untersuchenden Probe werden auf einem Brett mit einem durch Wasser gezogenen Rasiermesser möglichst feine Scheibchen geschnitten. Der dünnste der Schnitte wird getrocknet, auf einem Objektträger mit einem kleinen Tropfen Tetrachlorkohlenstoff befeuchtet, auf beide Enden des Objektträgers mit einer heißgemachten Nadel etwas gereinigtes Kautschukharz (von den Rheinischen Gummiwerken in Mainz beziehbar) gebracht, die Enden des Objektträgers über der Bunsen-Flamme etwas erwärmt und ein zweiter Objektträger fest aufgepreßt. Der durch den Tetrachlorkohlenstoff erweichte Kautschukschnitt wird dabei zu einer ganz dünnen durchsichtigen Schicht zusammengedrückt, die sich bei 220-facher Vergrößerung untersuchen läßt. Stärkere Vergrößerung ist wegen der Dicke des Objektträgers, bezw. wegen der Unmöglichkeit der Verwendung eines Deckglases zum Zusammendrücken nicht anwendbar. Mischungen, die Goldschwefel enthalten, sowie schwarze Produkte lassen sich nicht mikroskopieren; in allen anderen Mischungen sind aber Faserstoffe, Leder, Harz, Teer, Sand, Asphalt, regenerierter Kautschuk u. s. w. mikroskopisch leicht erkennbar.

C. Mai.

**A. Slingervoet Ramondt:** Zusammenstellung der wissenschaftlichen Veröffentlichungen aus dem Gesamtgebiet des Kautschuks. (Gummi-Ztg. 1907, **21**, 1047—1051, 1076—1079, 1096—1100 und 1123—1127.)

**C. Harries:** Über Kautschuk. (Zeitschr. angew. Chem. 1907, **20**, 1265—1271.)

**Max Ohm:** Die Balata. (Apoth.-Ztg. 1903, **23**, 33—34.)

**Hugo Kühl:** Kautschukuntersuchungen. (Apoth.-Ztg. 1907, **22**, 1127—1128.)

## Berichte über die Tätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Bericht über die Tätigkeit der städtischen Lebensmittel-Untersuchungsanstalt Altenburg, S. A. in den Jahren 1904, 1905 und 1906. Dem Stadtrat zu Altenburg erstattet vom Leiter der Anstalt Dr. W. Bouhon. Altenburg 1907. 2° 33 S. — 1904: Zur Untersuchung gelangten 704 Gegenstände, von denen 191 = 27,1% zu beanstanden waren. Es