

Trockenmilch. Ch. H. Campbell, Neu-York. Amer. 1 002 496.

Reinigen und Bleichen von **Wachs** aller Art. Richter & Richter. Engl. 20 649/1910.

Farben; Faserstoffe; Textilindustrie.

Färben von **Acetylcellulose**. E. Knoevenhagel, Heidelberg. Amer. 1 002 408.

Küpfenfarbstoffe der **Anthrachinonreihe**. M. Hessenland. Übertr. [M]. Amer. 1 002 270.

Schwefelhaltige Küpfenfarbstoffe der **Anthrachinonreihe**. [M]. Engl. 4065/1911.

Bleiweiß. E. Euston. Übertr. Euston Lead Co., St. Louis, Mo. Amer. 1 002 380.

App. und kontinuierliches Verf. zur Herst. von **Bleiweiß**. C. Ellis. Übertr. Ellis-Foster Co. Amer. 1 002 246.

Verf. und App. zum **Breitfärben** von Stückwaren in kurzem Bade. J. P. Bemberg, A.-G. Engl. 8288/1911.

Verein deutscher Chemiker.

Der Verein Chemische Reichsanstalt E. V.

zu Berlin hält seine diesjährige ordentliche Mitgliederversammlung am 16. Dezember, nachmittags 5 Uhr im Hofmannhaus, Berlin W. 10, Sigismundstraße 4, ab. Die Tagesordnung umfaßt den Bericht des Schatzmeisters (Rechnungsabschluß);

Bericht über den Gesellschaftsvertrag zwischen dem Verein Chemische Reichsanstalt E. V. und der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften; Bau und Verwaltung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie; kleine Mitteilungen. Gr. [V. 80.]

Referate.

I. 5. Chemie der Nahrungs- u. Genußmittel, Wasserversorgung u. Hygiene.

König, Kuhlmann und Tlenemann. Die chemische Zusammensetzung und das biologische Verhalten der Gewässer. (Landw. Jahrbücher 40, 409 bis 474 [1911].) Vf. beschäftigt sich mit der Frage, wie die natürliche Flora und Fauna eines Wassers durch außergewöhnliche Zuflüsse und Verunreinigungen verändert wird, vor allem auch damit, ob sich für alle möglichen Stoffe Leitformen oder Leitbionosen finden. Zur Beantwortung dieser Frage wurden die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem biologischen Befund für vier verschiedenerlei Wässer zu ermitteln gesucht, nämlich: 1. für ein natürliches Wasser, d. h. ein Wasser, welches keinen Stoff einseitig in größerer Menge enthält; 2. für ein mit anorganischen Stoffen, vorwiegend Chloriden, verunreinigtes Wasser; 3. für ein vorwiegend mit organischen Stoffen verunreinigtes Wasser; 4. für ein mit organischen und anorganischen Stoffen verunreinigtes Wasser. Es wurde folgendes ermittelt:

Die vorstehenden Untersuchungen bestätigen die schon zum Teil bekannten Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den biologischen Verhältnissen der Gewässer, z. B. daß die Fliege *Ephydra riparia* als ein Leitorganismus für Salzwässer, die Fadenbakterien *Sphaerotilus*, *Beggiatoa*, ferner *Tubificiden* als Leitorganismen für stark mit organischen Stoffen verunreinigte bzw. faulige Gewässer anzusehen sind. Der neue, in der Emscher aufgefundenene höhere Pilz kann vielleicht als Leitorganismus eines mit organischen und anorganischen Stoffen verunreinigten Wassers angesehen werden. Wenn aber aus solchen Beziehungen neuerdings vielfach geschlossen wird, daß die biologische Untersuchung eines Gewässers allein ausreiche, um seine Beschaffenheit bzw. die Art seiner Verunreinigung festzustellen, ist dies nicht zutreffend. Denn eine Reihe pflanzlicher und tierischer Organismen kommen in reinen wie in unreinen Ge-

wässern vor, und wenn dann auch das häufigere oder seltenere Auftreten der Formen einen Anhalt dafür abgeben kann, ob und welche Verunreinigung vorliegt, so sehen wir doch aus den Untersuchungen über die mit Abwässern aus Sulfitcellulosefabriken verunreinigten Flüsse, sowie aus den Untersuchungen über die Emscher, daß hier die Lebewesen vorwiegend durch den Gehalt an organischen Stoffen bedingt werden; selbst ein ziemlich hoher Gehalt an unorganischen Stoffen (Salzen) spielt dabei keine Rolle. Andererseits kann selbst eine geringe Menge gewisser organischer Stoffe, besonders solcher tee-riger Natur, jegliches organisches Leben unterdrücken bzw. vernichten. Man wird daher bei der Beurteilung von Verunreinigungen der Gewässer durch Schmutzwässer, so wertvoll hierbei auch die biologische Untersuchung ist, die chemische Untersuchung nicht entbehren können. Sie muß vielmehr, um mit Sicherheit die Art und den Grad der Verunreinigung festzustellen, mit der biologischen Untersuchung Hand in Hand gehen.

rd. [R. 2952.]

P. Krlache. Die Kaliwerke im Elb- und Wesergebiete und die Wasserversorgung von Magdeburg und Bremen. (Chem. Industr. 34, 362 [1911].) Im Jahre 1894 machte die Stadt Magdeburg beim Landgericht Magdeburg einen Prozeß gegen die Mansfelder Kupferschiefer bauende Gewerkschaft und die im Abflußgebiet der Saale liegenden sieben Kaliwerke wegen Verunreinigung des Elbwassers anhängig. Im Jahre 1909 wurden die Kaliwerke in erster Instanz freigesprochen; gegen den Freispruch hat die Stadt Magdeburg beim Oberlandesgericht Naumburg Berufung eingelegt. Dieser sich schon über 17 Jahre hinziehende, für die chemische Industrie bedeutsame Riesenprozeß, der dreizehn Gutachten, zwei Jahre hindurch dauernde Untersuchungen der Elbe- und Saalewassers und eine große Anzahl von Schriftsätzen der beiden Parteien veranlaßte, ist für sich allein eine Abhandlung zu der Frage: „Industrielle Abwässer und städtische Wasserversorgung“, und ein typisches Beispiel da-

für, daß die Schädigungen durch industrielle Abwässer bei kritisch-wissenschaftlicher Prüfung nicht derart sind, wie allgemein angenommen wird. Zu diesem Ergebnis kommt der Vf. in seiner Abhandlung, in der er zunächst kurz den bisherigen Verlauf des Prozesses und die verschiedenen Gutachten bespricht. Eingehender erörtert der Vf. „die in einem Schriftsatz am 17./1. 1911 eingereichten acht technischen Fragen“ und die „Untersuchung von Prof. Ost, Hannover, über die Wasserversorgung von Bremen und die Kaliwerke im Wesergebiet“, welche geeignet erscheinen, das Ergebnis weiter zugunsten der beklagten Kaliwerke zu beeinflussen. Die wichtigsten Punkte seien hier erwähnt. Von den Ende 1910 bestehenden Kalisalzbergwerken liegen 28 oberhalb Magdeburg im Elbgebiet, 37 im Wesergebiet; in Rücksicht auf die Wasserversorgung von Magdeburg und Bremen ist keine Konzession abschlägig beschieden worden. Am 2./6. 1909 verlegte Magdeburg die Schöpfstelle vom linken auf das rechte Elbufer; bis 1909 enthielt das Wasser im Durchschnitt 32,8 mg MgO, nach dem 2./6. 1909 nur noch 20,3 mg. Beide Magnesiumgehalte sind nicht hoch; das als gut bezeichnete Trinkwasser anderer Städte hat bedeutend mehr. Dies beweisen die Untersuchungen des besonders magnesiumreichen Leopoldshaller Leitungswassers und des Bremer Leitungswassers. Bei Gesundbrunnen gehen die Magnesiumzahlen bis zu 238. Im übrigen stammen nur ca. 25% der Magnesia im Elbwasser von Kaliwerken.

Ktz. [R. 2939.]

Photochemie.

Dr. Lüppo-Cramer. Zur Farbenanpassung der Photohaloide. (Photogr. Korresp. 1911, 271.) Von Ritter, Herschel, Seebeck u. a. war zu Anfang des vorigen Jahrhunderts beobachtet worden, daß im diffusen Licht gedunkeltes Chlorsilber im Rot des Spektrums wieder aufgehellt wird. Diese Erscheinung war von Ritter bereits als eine Oxydation des vorher reduzierten Chlorsilbers gedeutet worden. Auch von Abney wurde diese gewissermaßen antagonistische Wirkung der roten Strahlen öfters betont. In der Tat finden sowohl im roten wie im blauviolettten Lichte Reduktion und Wiederhalogenisierung gleichzeitig statt, und in beiden Fällen tritt infolge der Umkehrung des Reduktionsprozesses Solarisation ein. Während aber im blauen Lichte die reduzierende Wirkung bei weitem die Tendenz zur Umkehrung überwiegt, tritt unter dem Einfluß der roten Strahlen schon bei relativ geringer Halogenabspaltung die Solarisation auf, d. i. eine Wiederhalogenisierung der Kornoberfläche, die die zur Entwicklung erforderlichen Silberkeime wieder unwirksam macht. Weil bei der Belichtung im Blau die progressive Reaktion weiter geht als im Rot, können sich hier die größeren blauen Silberteilchen ausbilden, während es im roten Licht schon zu einem Stillstand des Prozesses kommt, wenn die Größe der roten Silberteilchen erreicht ist. Bei im diffusen Licht geschwärztem Chlorsilber vermag die regressive Reaktion der roten Strahlen die blauen Teilchen oberflächlich wieder zu halogenisieren: es tritt dann eine Verkleinerung der blauen Silberteilchen zu roten ein.

K. [R. 3005.]

Dr. Lüppo-Cramer. Die Farben des Silbers im Bromsilber. (Photogr. Korresp. 1911, 353.) Vf. zeigte früher, daß die Farbe des Silbers in den Photohaloiden lediglich eine Funktion der Teilchengröße des Silbers ist; es gelang ihm, durch Zusatz wechselnder Mengen von Ag-Keimen eine ganze Farbenskala von kolloidem Ag zu erhalten. Ganz analoge Färbungen erhält man, wenn man eine in 2%iger AgNO₃-Lösung gebadete feinkörnige Bromsilberplatte 1—2 Stunden im Sonnenlicht unter einer Chapman-Jones-Skala belichtet. Die gleichmäßig intensiv blauschwarze Platte zeigt nach dem Fixieren eine Skala von gelben bis blauen Tönen, und zwar erscheinen die wenigst belichteten Felder gelb, die stark belichteten blau.

K. [R. 3004.]

Dr. Lüppo-Cramer. Mikroskopische Beobachtungen über den Reifungsvorgang. (Photogr. Rundschau 1911, H. 15.) Die Reifung der Bromsilbergelatine besteht bekanntlich darin, daß das ursprünglich sehr feine Korn des Bromsilbers durch starkes Erhitzen in neutraler oder durch schwaches Erhitzen in ammoniakalischer Lösung vergrößert wird. Dieses „Reifen“ tritt nun auch ein, wenn eine trockene Bromsilbergelatineplatte im Dunkeln den Dämpfen von Ammoniak ausgesetzt wird. So gibt die „kornlose“ Lippmannsche Platte bereits nach 1 Stunde ein bei 100 facher Vergrößerung gut sichtbares Korn. Mäßig empfindliche (Diapositiv-) Bromsilberplatten werden durch Ammoniak so verändert, daß die ursprünglichen feinen Bromsilberkörnchen sich zu großen zum Teil aus der Schicht herausragenden Körnern verdichten. Nach 12 Stunden sind in der klaren Gelatineschicht nur noch wenige, aber stets große Körner vorhanden. Bei hochempfindlichen Platten geht der beschriebene Prozeß erheblich langsamer vor sich. Eins der Photogramme zeigt sehr schöne eisblumenähnliche Gebilde, die offenbar eine Zwischenphase der Umwandlung der feinen in die großen Körner darstellen.

K. [R. 3001.]

Dr. Lüppo-Cramer. Über kristallisierte Photohaloide. (Photogr. Korresp. 1911, 311.) Ausgezeichnete Mikrophotogramme der nach Reinders vom Vf. dargestellten kristallisierten Photochloride.

K. [R. 3002.]

Dr. Lüppo-Cramer. Veränderungen in der Quellbarkeit der Gelatine durch photographische Vorgänge. (Z. f. Kolloide 1911, 22.) Die durch Eintrocknen von Wassertropfen auf einem photographischen Negativ entstehenden Flecken sind jedem Photographierenden bekannt. Die eindiffundierenden Wassertropfen bewirken eine dauernde Deformation der Gelatinesstruktur, die auch durch lang dauerndes Quellenlassen der ganzen Schicht nicht ausgeglichen werden kann. Ähnliche bleibende Strukturveränderungen entstehen durch Auskristallisieren von Salzen in der Gelatineschicht. Die beim Belichten von Bromsilbergelatineschichten auftretenden Gerbungserscheinungen wurden bisher meist als eine Wirkung des beim Belichten frei werdenden Broms angesehen. Nun geben aber auch Bromsilbergelatineplatten, denen etwas AgNO₃ oder NaNO₂ als bromabsorbierender Mittel zugesetzt ist, die gleichen Erscheinungen, und ähnliche Gerbungen treten beim Belichten von Jodsilbergelatine, Cyan- und Rhodansilber- und Silberphosphatgelatine auf,

wo von einem gerbenden Einfluß photochemisch entstandener Substanzen keine Rede sein kann. Vf. vermutet daher, daß es sich auch hier nicht um rein chemische Vorgänge handelt. Mit der im Licht stattfindenden Zerstäubung der Silbersalze ist vielleicht eine Art Schrumpfung der jene Substanzen umhüllenden Gelatine verbunden, zumal früher festgestellt wurde, daß die Adsorption der Gelatine durch das Halogensilber unter Umständen bis zur Koagulation (Gerbung) führt. K. [R. 3007.]

L. Lemaire. Über die Wirkung gewisser Farbstoffe auf Bichromatgelatine. (Bl. Soc. ind. du Nord de la France 1911, 239.) Vf. untersuchte eine Anzahl Farbstoffe des Handels auf ihr Verhalten gegen belichtete und unbelichtete Bichromatgelatine. Einige als zur Herstellung von Bildern geeignet befundene Farbstoffe sind in einer Tabelle zusammengestellt. Merkwürdigerweise ist von den Publikationen von Léon Didier und von dem Pinotypieverfahren mit keinem Wort die Rede. K. [R. 2999.]

Sanger Shepherd. Die Ursache der Bildumkehrung und ein Mittel dagegen (Vortrag). (British J. Photogr. 1911, 603.) In der Annahme, daß das beim Belichten von Halogensilberschichten entstehende freie Halogen die alleinige Ursache der Solarisation sei, versetzte William Caldwell Chlor- und Bromsilbergelatineemulsionen mit Hydrazinsalzen, um das frei gewordene Halogen zu absorbieren. In der Tat zeigten die so hergestellten photographischen Platten keine Solarisation, sondern eine mit der Belichtung stetig zunehmende Schwärzung. Die Empfindlichkeit und die Haltbarkeit der Platten werden durch das Hydrazin nicht beeinflusst. Besonders bemerkenswert ist, daß die hydrazinhaltigen Emulsionen sich vortrefflich für den Auskopierprozeß eignen und schön gefärbte klare Diapositive bzw. Papierbilder liefern. Eine Anzahl Vergleichsaufnahmen zeigen die ausgezeichnete Wirkung des Hydrazins. — In der Diskussion wird mit Recht darauf hingewiesen, daß sehr viele andere halogenabsorbierende Substanzen nicht die Wirkung des Hydrazins besitzen. Die obige Erklärung der interessanten und praktisch sehr bedeutsamen Beobachtung dürfte also nicht zutreffen. K. [R. 2998.]

Dr. Lüppo-Cramer. Strukturbildung auf Negativen. (Photogr. Industr. 1911, H. 28.) Wabenartige Strukturen und eisblumenähnliche Fleckenbildungen kommen zuweilen bei Negativen vor, die während des Entwickelns horizontal ruhig in dem unbewegten Entwickler lagen. Vf. macht darauf aufmerksam, daß ähnliche Wabenstrukturen auch dann auftreten, wenn alkalische sulfidfreie Entwicklerlösungen in flachen Schalen der Luft ausgesetzt werden. Die braunen Oxydationsprodukte bilden dann keine gleichmäßige Schicht, sondern häufen sich an bestimmten Stellen an und erzeugen so eine bienenwabenhähnliche Zeichnung. Kolloide Körper zeigen vielfach die Neigung, sich in wabigen Strukturen abzuscheiden. Auf der photographischen Platte werden diese Strukturen sichtbar infolge der Entmischung der Entwicklerflüssigkeit. Größere Mengen von Sulfid wirken der Strukturbildung entgegen (weil sich dann vielleicht nichtkolloide Sulfosäuren bilden? Der Ref.), so daß sich für die Praxis die Lehre ergibt, in

solchen Fällen, wo die Platte flach liegend im Entwickler nicht bewegt wird, einen Entwickler zu wählen, der ziemlich viel Sulfid enthält. Pyrogallol und Hydrochinon zeigen die erwähnte Erscheinung in viel höherem Grade als Brenzcatechin, Glycin oder Metol. K. [R. 3000.]

Dr. Lüppo-Cramer. Über Carey Leas Hypophosphitreaktion. (Photogr. Korresp. 1911, 312.) Carey Lea und später Bancroft haben über die Wirkung von Hypophosphiten auf Bromsilber berichtet. Vf. konnte nicht bestätigt finden, daß Na-Hypophosphit Bromsilber zu lösen und zu reduzieren vermöge. Bei genauer Nachprüfung der Versuche fand Bancroft, daß das von ihm und wahrscheinlich auch das von Carey Lea benutzte Hypophosphit Thiosulfat enthalten habe. Damit würden die Versuche Lea's über die Hypophosphitwirkung und seine Schlußfolgerungen daraus an Interesse verlieren. K. [R. 3003.]

E. Stenger und H. Heller. Über die Abschwächung mit Persulfat. II. Mitteilung. (Z. wiss. Photogr. 1911, 389.) Während Lüppo-Cramer die persulfatartige oder superproportionale Abschwächung photographischer Bilder durch die Kolloidstruktur der Negativsubstanz erklärt, kommen Vff. an Hand von Experimenten und Gradationsmessungen zu einer wesentlich anderen Auffassung. Die Wirkung des Persulfats wird erfahrungsgemäß durch Silberionen in hohem Maße gesteigert; der Abschwächer wird also da seine höchste Kraft entwickeln, wo die Silberionen die höchste Konzentration erreichen; das ist an den am stärksten gedeckten Stellen des Negativs der Fall. In schwach chlorhaltigen Lösungen wirkt das Persulfat besonders stark, weil dann durch die Chlorionen an den silberreichen Stellen die Menge der Silberionen relativ viel weniger verringert wird als an den silberarmen Stellen. K. [R. 3006.]

II. 8. Kautschuk, Guttapercha.

G. Hübener. Die Entwicklung der Chemie und Technologie des Kautschuks in den Jahren 1905 bis 1910. (Chem.-Ztg. 35, 469, 486, 494.) Zusammenfassende Besprechung der in dem angegebenen Zeitabschnitte veröffentlichten Arbeiten. Die einzelnen Teile betreffen: Die Natur und die Aufarbeitung des Latex; die Ursachen der freiwilligen Veränderung von Rohkautschuk; das Trocknen von Rohkautschuk; das Verhalten des Rohkautschuks gegen Quellungsmittel; die Vorgänge bei der Vulkanisation; die Synthese des Kautschuks; das Regenerieren des Kautschuks. Im analytischen Teil werden behandelt: Die Bestimmung des Kautschukgehaltes im Rohkautschuk; die Analyse vulkanisierter Kautschukwaren; die Bestimmung des Schwefels der Füllmittel. P. Alexander. [R. 3034.]

E. Fickendey. Zur Erklärung des Wundreflexes bei der Kautschukgewinnung. (Z. f. Kolloide 8, 157.) Bei Hevea brasiliensis liefert eine Verwundung des Stammes verhältnismäßig wenig Milch. Reißt man aber nach einigen Tagen die Wunde wieder auf, oder macht einen neuen Einschnitt in der Nähe der alten Wunde, so findet ein verstärkter Milchausfluß statt. Die Milchergiebigkeit wird durch öftere Erneuerung der Schnittwunden erhöht. Vf. hat durch Ermittlung des Milchertrages

und durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung u. des Wassergehaltes der Milch in mehreren Versuchsreihen diese als „Wundreflex“ bezeichnete Erscheinung geprüft. Die Versuche zeigen, daß der Wundreflex durch osmotisch wirkende Stoffe im Milchsaft herbeigeführt wird.

P. Alexander. [R. 3028.]

Fa. W. Pahl, Dortmund. Verf. zum Koagulieren des Milchsaftes von Kautschuk liefernden Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß als Fällmittel Kohlensäure benutzt wird. —

Die Koagulation des Milchsaftes (Latex) der Kautschuk liefernden Pflanzen behufs Gewinnung des Kautschuks wird bekanntlich vorwiegend mittels Essigsäure, Schwefelsäure oder Fluorwasserstoffsäure bewirkt. Diese Mittel sind insbesondere deshalb unvorteilhaft, weil sie die Elastizität des Kautschuks schädigen, und zwar um so stärker, je konzentrierter sie angewandt werden. Auch koaguliert der Milchsaft selbst bei Anwendung starker Dosen dieser Säuren erst allmählich. Der Nerv des mittels Kohlensäure gewonnenen Gummis ist so außerordentlich, wie er bisher noch nicht erzielt wurde. Der Gummi hat sich selbst nach langer Lagerung im Gegensatz zu dem durch Koagulieren mit Essigsäure, Schwefelsäure oder Fluorwasserstoffsäure gewonnenen Gummi andauernd vollkommen schimmelfrei erhalten, und zwar die ungetrockneten Massen in ebenso vollkommener Weise wie die getrockneten und geräucherten Massen. (D. R. P. 237 789. Kl. 39b. Vom 5./2. 1910 ab.)

Kieser. [R. 3319.]

E. Fickendey. Die sog. Koagulation des Kautschuks. (Z. f. Kolloide 8, 43.) Vf. weist zunächst darauf hin, daß die Bezeichnung „Koagulation“ für die Abscheidung des Kautschuks aus dem Latex nicht korrekt ist, und empfiehlt die allgemeine Anwendung der von R. Dittmar angegebenen Wortbildungen „Koaliation“ und „koalisieren“. Schon C. O. Weber hatte richtig erkannt, daß die Koaliation des Kautschuks in zwei Phasen verläuft, und zwar der Näherung der Kautschukkügelchen bis zur Berührung und dem darauf folgenden Übergang der flüssigen Tröpfchen in elastischzähnen Kautschuk. Mit Kickxiamilch ausgeführte Versuche des Vf. zeigen, daß der erste Vorgang im Gegensatz zum zweiten umkehrbar ist. Der Milchsaft der kautschukführenden Pflanzen ist eine Emulsion, deren Haltbarkeit auf dem Vorhandensein von Schutzkolloiden (Eiweißstoffe oder Peptone) beruht. Da die Kolloide ihren Schutz erst von einer bestimmten Konzentrationsgrenze an ausüben können, können sämtliche Kautschukmilchsäfte durch genügende Verdünnung mit Wasser ausgeflockt und aufgerahmt werden. Frischer Rahm kann durch Schütteln mit reinem Serum wieder in eine haltbare Emulsion übergeführt werden. Die zweite Phase der Koaliation, der Übergang der flüssigen Kautschukkügelchen in den zähelastischen Zustand, wird allgemein auf Grund von Beobachtungen C. O. Webers als Polymerisationsvorgang aufgefaßt. Da nach den Versuchen des Vf. der Umwandlungsprozeß freiwillig eintritt, aber mit keiner merklichen Energieänderung verknüpft ist und stetig, ohne Sprung verläuft, auch nicht umkehrbar ist, erscheint es dem Vf. sachgemäß, die beiden Formen des Kautschuks (die flüssige und

die zähelastische) als Modifikationen eines und desselben Stoffes zu betrachten. *P. Alexander.*

M. Jules Bock. Über die Kautschukbestimmung im Rohkautschuk. (Rev. chim. pure et appl. 14, 209.) Nach einleitenden Bemerkungen über die Wichtigkeit der Rohkautschukanalyse berichtet Vf. über die Tetrabromidmethode betreffende Versuche. Vf. ging von der Absicht aus I. die von Fendler und Kühn modifizierte (gewichtsanalytische) Buddesche Methode mit der neueren (titrimetrischen) Buddeschen Methode zu vergleichen, 2. den Einfluß von Protein und 3. die Wirkung der Harze zu ermitteln. Aus seinen Versuchen zieht Vf. die folgenden Schlüsse: I. Die Kautschukharze üben keinen Einfluß auf die Bildung des Tetrabromids aus. — II. Die Albuminoidsubstanzen beeinflussen die Darstellung des Tetrabromids. Dieser Einfluß macht sich bei der gewichtsanalytischen Methode geltend, während bei der titrimetrischen Methode der durch das Protein bedingte Fehler ausgeschaltet wird. — III. Das Auswaschen des Tetrabromids bei der titrimetrischen Methode ist wirksamer und entfernt das überschüssige Brom besser. — IV. Die Einwirkungs-dauer der Bromierungsflüssigkeit ist gleichfalls von Bedeutung. — Über den letztgenannten Punkt sollen noch weitere Versuche ausgeführt werden.

P. Alexander. [R. 3033.]

D. Spence, J. C. Galletly und J. H. Scott. Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid (Gummiztg. 25, 801.) Zersetzung des Bromids durch Salpetersäure. Die Mitteilung von O. Korneek (Gummiztg. 25, 424) veranlaßt die Vff., einige Beobachtungen zu veröffentlichen, die bei der Zersetzung des Kautschukbromderivates durch HNO_3 gemacht wurden. Die von den Vff. beschriebenen Versuche zeigen zweifellos, daß bei der Zersetzung des Kautschuktetrabromids durch HNO_3 nach Buddes Brom in irgend einer Form verloren geht, auch dann, wenn AgNO_3 im Überschuß vorhanden, und HNO_3 von geringerer Anfangskonzentration verwendet wird, als Buddes angegeben hat. Der Br-Verlust ist um so größer, je konzentrierter die Säure ist, und scheint von Faktoren abzuhängen, die in der Praxis nicht beherrscht werden können. Der durch den Bromverlust bewirkte Kautschukverlust betrug bei den Versuchen der Vff. bei Verwendung bedeutend schwächerer Säure, als Buddes vorschreibt, etwa 2%. Bei genauer Einhaltung der Buddeschen Vorschrift sind die entstehenden Fehler wahrscheinlich noch größer. *P. Alexander.*

F. Willy Hinrichsen und Erich Kindscher. Zur unmittelbaren Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid. (Chem.-Ztg. 35, 329.) Im Verlauf einer Untersuchung über das Bromid haben Vff. auch Versuche ausgeführt, welche die Oxydation des Tetrabromids durch HNO_3 betreffen. Die Mitteilung von Spence, Galletly und Scott (vgl. das vorst. Ref.) veranlaßt die Vff., diese Versuche zu beschreiben und mitzuteilen, daß die Ergebnisse dieser Versuche in Übereinstimmung mit den Beobachtungen der genannten Autoren einen Verlust an Br bei der Oxydation mit HNO_3 erweisen. Auch bei den Versuchen der Vff. war der Br-Verlust in dem Falle am stärksten, in dem die stärkste HNO_3 verwendet wurde. Vff. fanden auch, daß das Bromid aus vulkanisiertem Kautschuk in Chloroform lös-

lich ist und aus dieser Lösung quantitativ durch Benzin ausgefällt wird. Nach Ansicht der Vff. dürfte eine Abänderung des H ü b e n e r schen Verfahrens in Anlehnung an neuere Vorschläge B e k k e r s am ehesten geeignet sein, befriedigende Ergebnisse zu liefern. Wesentlich ist vor allem, daß mit Aceton extrahierter Kautschuk der Bromierung unterworfen wird. Das Bromid ist dann zusammen mit den mitausfallenden Mineralstoffen zu filtrieren, auf dem Filter mit Alkohol und Äther erschöpfend auszuwaschen und wird dann in Chloroform gelöst. Nach dem Wiederausfällen mit Benzin kann es entweder unmittelbar gewichtsanalytisch oder nach vorheriger Oxydation durch Verbrennung im Sauerstoff oder durch Schmelzen mit Natrium-Kaliumcarbonat titrimetrisch bestimmt werden. Die unmittelbare Wägung des Bromids hat den Vorzug, daß man den Niederschlag auch zur Bestimmung des Vulkanisationschwefels benutzen kann, die für die Berechnung des Kautschukgehaltes unerlässlich ist.

Im Hinblick auf Erwägungen von P i c k l e s (The India Rubber Journ. 40, 374), wonach die Bildung des Tetrabromids und ähnlicher Verbindungen mit der von H a r r i e s aufgestellten cyclischen Konstitutionsformel nur vereinbar sei, wenn mit der Br-Aufnahme zugleich die durchgreifende Aufspaltung des komplexen Kautschukmoleküls in einfach-molekulare Achtringe verknüpft wäre, weisen Vff. schon jetzt auf die Beobachtung hin, daß das Tetrabromid in Chloroform noch ausgesprochen kolloidale Eigenschaften aufweist. Unter dem Ultramikroskop war deutlich die B r o w n s c h e Bewegung wahrzunehmen. Ferner zeigte eine Siedepunktsbestimmung nach L a n d s b e r g e r bei Anwendung von 0,5 g des reinen Tetrabromids keine Erhöhung des Kp. des reinen Chloroforms.

P. Alexander. [R. 3021.]

W. J. Britland und H. E. Potts. Die Anwendung von Pyridin bei der Analyse von Kautschuk. (J. Soc. Chem. Ind. 29, 1142.) Nach Versuchen der Vff. ist Pyridin im allgemeinen als Lösungsmittel für bituminöse Stoffe nicht anwendbar. Wenn sich das Bitumen im Verlauf einer halben Stunde oder schneller löst, könnte ev. ein Anhalt für die vorhandene Menge gewonnen werden. Bei den Versuchen der Vff. war dies aber nicht der Fall. Wenn sich bei 5 Minuten langem Extrahieren in einem W e b e r s c h e n Extraktionsapparat das Pyridinextrakt dunkelbraun färbt, so ist dies ein qualitativer Beweis für die Gegenwart von Bitumen in der Probe. Bei längerem Extrahieren erteilen aber auch bitumenfreie Kautschukproben dem Extrakt eine hellbraune Färbung. Auch die Anwendung von kaltem Pyridin bietet wenig Aussicht für die quantitative Bestimmung, da Vff. aus einer bitumenfreien Probe von vulkanisiertem Kautschuk leicht bis 3% herauslösen konnten.

P. Alexander. [R. 3032.]

D. Spence und J. C. Galletly. Über die Einwirkung von Chromylchlorid auf Kautschuk. (J. Am. Chem. Soc. 33, 190.) Vff. fanden, daß bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf eine Lösung von Kautschuk in CS_2 eine wohl definierte Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16} \cdot 2CrO_2Cl_2$ entsteht. Diese Zusammensetzung entspricht der Verbindung, die bei der Ein-

wirkung von Chromylchlorid auf Terpene entsteht. Das Verhalten von Kautschuk gegen Chromylchlorid gleicht aber nicht vollkommen dem der Terpene. Beim Zusatz von Chromylchlorid zu Kautschuk tritt nicht im gleichen Grade Wärmeentwicklung ein, wie bei den Terpenen. Sie ist auch bei starker Konzentration der Kautschuklösung nur gering. Die Chromylchloridverbindung löst sich leicht und vollkommen in Wasser und gibt eine vollkommen klare, dunkelgrün gefärbte Lösung, aus der sich beim Erwärmen eine braune flockige gummöse Masse ausscheidet. Mit Wasserdampf flüchtige Zersetzungsprodukte, wie bei den Terpenen, scheinen nicht zu entstehen. Durch Zersetzung des Chromylchloridderivates des Kautschuks mit Wasser und Extraktion der wässrigen Lösung mit Äther konnten Vff. eine unreine, aldehydartige Substanz gewinnen, die mit Phenylhydrazin ein Derivat gab. Aus derselben wässrigen Lösung konnte eine in allen organischen Lösungsmitteln unlösliche Substanz isoliert werden, die Cr und Cl scheinbar in genau bestimmten Mengenverhältnissen enthielt und noch das Verhalten einer komplexen kolloidalen Verbindung zeigte. Durch Dialysieren der wässrigen Lösung des Chromylchloridderivates gegen Wasser können Cr und Cl fast vollkommen entfernt werden. Es bleibt dabei eine opaleszierende kolloidale Lösung zurück, die sich beim Kochen nicht verändert. Aus dieser Lösung konnten die schon erwähnten beiden Substanzen neben undefinierbaren harzartigen Zersetzungsprodukten isoliert werden. Aus dem Umstande, daß die Zersetzungsprodukte noch kolloidalen Charakter besitzen, ergibt sich, daß Chromylchlorid auf Kautschuk zunächst nicht so intensiv einwirkt, wie auf Terpene. Vff. glauben, daß mit Hilfe dieser Reaktion, die zuerst E t a r d für Terpene angegeben hat, ein weiterer Einblick in die Konstitution des Kautschuks wird gewonnen werden können. Versuche, diese Reaktion für die quantitative Bestimmung des Kautschuks zu verwenden, scheiterten an der starken Hygroskopizität des Chromylchloridderivates.

P. Alexander. [R. 3019.]

F. Willy Hinrichsen. Zur Theorie der Vulkanisation des Kautschuks. (Kunststoffe 1, 41.) Vf. erörtert die zur Erklärung des Vulkanisationsprozesses bisher aufgestellten Theorien und kommt zu dem Schluß, daß der Vulkanisationsprozeß entgegen der Annahme von W o. O s t w a l d (Z. f. Kolloide 6, 136) kein reiner Adsorptionsvorgang ist, daß vielmehr bei der Vulkanisation sowohl Adsorptionserscheinungen, als auch rein chemische Umsetzungen eine Rolle spielen. P. Alexander. [R. 3022.]

F. Willy Hinrichsen. Zur Theorie der Vulkanisation des Kautschuks. (Z. f. Kolloide 8, 245.) Gegen den Versuch W o. O s t w a l d s (Z. f. Kolloide 6, 136), die Vulkanisation als reinen Adsorptionsvorgang aufzufassen, läßt sich als wichtigster der Einwände erheben, daß die Reaktion der Schwefelaufnahme nicht auf physikalischem, sondern (wenn überhaupt) nur auf chemischem Wege wieder rückgängig gemacht werden kann. Ferner läßt sich rein physikalisch die Tatsache nicht erklären, daß der gebundene Schwefel quantitativ in Derivate des Kautschuks überzugehen vermag. Auf beide Punkte hat bereits P. A l e x a n d e r (Chem.-Ztg. 34, 789) aufmerksam gemacht. Dagegen hält Vf.

zur Erklärung der Vulkanisationsprozesse die Auffassung für geeignet, daß bei diesen Erscheinungen sowohl Adsorption, als auch chemische Umsetzung in Frage kommen, besonders wenn man dabei die Reaktionsgeschwindigkeit berücksichtigt. Adsorptionsgleichgewichte pflegen sich, wie namentlich H. Freundlich feststellen konnte, mit außerordentlich großer Geschwindigkeit einzustellen, während chemische Umsetzungen nicht dissoziierter organischer Stoffe in der Regel langsam verlaufen. Man könnte sich demnach den Verlauf der Reaktion so vorstellen, daß bei der Vulkanisation zunächst rein oberflächliche Adsorption des vulkanisierenden Mittels erfolgt und in zweiter Linie sodann die chemische Bindung der adsorbierten Stoffe vor sich geht. Wenn diese Anschauung richtig ist, so muß man erwarten, daß der zweite Teil der Reaktion, die chemische Bindung des Schwefels, nicht nur bei den in der Technik benutzten Temperaturen der Heißvulkanisation, sondern bei jeder beliebigen Temperatur mit einer der Temperatur entsprechend veränderten Reaktionsgeschwindigkeit stattfinden muß. Für die Richtigkeit dieser Auffassung sprechen nicht nur die in der Technik bekannten Erscheinungen der Nachvulkanisation, sondern auch im Kgl. Materialprüfungsamt ausgeführte Versuche mit aus reinem Kautschuk und Schwefel bestehenden Mischungen. Diese Versuche zeigten, daß bei Aufbewahrung des Kautschuks bei etwa 70° und sogar bei gewöhnlicher Temperatur im Lichte, d. h. also bei Temperaturen, die merklich unterhalb der in der Technik für die Heißvulkanisation benutzten liegen, innerhalb eines halben Jahres eine merkliche Abnahme des freien (adsorbierten) und Erhöhung des gebundenen Schwefels erfolgt. Bei einer zweiten bei 80—90° durchgeführten Versuchsreihe konnte die gleiche Erscheinung schon im Verlauf weniger Tage beobachtet werden. Diese Beobachtungen geben ein Mittel an die Hand, experimentell noch näher in die Kinetik der Vulkanisationsvorgänge einzudringen. Vf. ist mit Versuchen nach dieser Richtung hin beschäftigt.

P. Alexander. [R. 3031.]

R. Byssow. Zur Kenntnis der Kaltvulkanisation. (Z. f. Kolloide 8, 47.) Vf. berichtet über die folgenden Versuche. Käuflicher Chlorschwefel wurde der Destillation unterworfen. Aus der zwischen 136—138° übergegangenen Fraktion (I) wurden durch Auflösen verschiedener Mengen Schwefel noch zwei Präparate (II u. III) hergestellt. Es enthielten I 51,09% Cl und 48,91% S, II 46,40% Cl und 53,60% S, III 34,35% Cl und 65,65% S. Je 5 g dieser Präparate wurden in je 1 l trockenen Benzins gelöst, wobei sich bei III ca. 0,2 g Schwefel ausschieden. In diese Lösungen wurden eine halbe Stunde lang Platten von native Para genau nach den früheren Arbeitsbedingungen (Koll. 7, 281) getaucht. Der benutzte Kautschuk enthielt 0,66% Feuchtigkeit. Nach der Vulkanisation enthielten die mit Aceton extrahierten Muster: mit I vulkanisiert 0,88% S und 0,63% Cl; mit II vulkanisiert 1,12% S und 0,50% Cl; mit III vulkanisiert 1,22% S und 0,39% Cl. Nach Ansicht des Vf. geht aus

diesen Versuchen hervor, daß die Webersche Theorie der Kaltvulkanisation, nach welcher Schwefel in dem Maße gebunden wird, in welchem Chlor an Kautschuk tritt, und seine Menge durch die Wärmemenge bedingt ist, welche durch die Verbindung von Cl mit Kautschuk entsteht, unhaltbar ist.

P. Alexander. [R. 3027.]

B. Byssow. Zur Kenntnis der Kaltvulkanisation. (Z. f. Kolloide 8, 209.) Vf. berichtet über Versuche, aus denen hervorgeht, daß bei der Kaltvulkanisation entgegen der Ansicht von F. W. Hinrichsen (Kunststoffe 1, 43) und von H. E. Potts (Ind. rubb. J. 50, 248) nicht mehr, sondern weniger Schwefel gebunden wird, wenn die Gegenwart von Feuchtigkeit nicht ausgeschlossen wird.

P. Alexander. [R. 3029.]

F. Willy Hinrichsen. Zur Kenntnis der Kaltvulkanisation. Bemerkungen zu der Veröffentlichung von B. Byssow. (Z. f. Kolloide 8, 250.) Vf. weist darauf hin, daß er eine Ansicht über den Einfluß der Feuchtigkeit auf die Menge des gebundenen Schwefels (vgl. das vorst. Ref.) überhaupt nie geäußert hat. An der von Byssow zitierten Stelle (Kunststoffe 1, 43) hat Vf. nur hervorgehoben, daß die von ihm und Kindscher schon früher ausgeführten Versuche (Z. f. Kolloide 6, 202) mit der Feststellung Byssows übereinstimmen, daß von Kautschuk stets mehr Schwefel als Chlor adsorbiert wird. Hinrichsen und Kindscher haben auch nachgewiesen, daß infolge der Einwirkung von Feuchtigkeit Schwefelchlorür unter Abscheidung von in CS₂ unlöslichem Schwefel zersetzt wird. Die letzten Reste dieses adsorbierten Schwefels sind bei Behandlung mit beliebigen Schwefelölungsmitteln nur außerordentlich schwierig zu entfernen.

P. Alexander. [R. 3030.]

A. Reyehler. Die Absorption von Kohlendioxidanhydrid und von Schwefligsäureanhydrid durch Kautschuk und durch Blutkohle. (J. chim. phys. 8, 617.) Aus den Ergebnissen seiner Versuche folgert Vf., daß es sich bei der Absorption von CO₂ und von SO₂ um einfache Lösungsvorgänge handeln kann. Auch bei der Absorption von CO₂ durch Blutkohle stehen die ermittelten Werte mit der Hypothese im Einklang, daß das absorbierte Gas gelöst ist. Bei den die Absorption von SO₂ durch Blutkohle betreffenden Versuchen wurden dagegen Werte ermittelt, die auf das gleichzeitige Auftreten chemischer Vorgänge, neben den physikalischen, hindeuten.

P. Alexander. [R. 3025.]

Heinrich Loewen. Synthetischer Kautschuk. (Kunststoffe 1, 44, 65.) Vf. erörtert an Hand der in der Patentliteratur enthaltenen Angaben die für die Synthese des Kautschuks in Betracht kommenden theoretischen Fragen.

P. Alexander. [R. 3023.]

Gerhard Hübener. Herstellung und Verwendung von Ölkautschuk. (Kunststoffe 1, 263.) Nach kurzen geschichtlichen Bemerkungen beschreibt Vf. die Herstellung von weißem und von braunem Faktis aus festen Ölen und Chlorschwefel bzw. Schwefel und erörtert die dabei auftretenden chemischen Vorgänge.

P. Alexander. [R. 3024.]