

cillium glaucum sehr giftig sind, mußte die Acidität in ganz bestimmten Grenzen gehalten werden, was durch sehr genaue Einstellung des Ph-Wertes mit den neuen Indicatoren des Rockefeller-Institutes in San-Francisco gelang. Diese Arbeit wurde im Laboratorium von Herrn v. G o n z e n b a c h unternommen. Der Ph-Wert betrug meist 6,0–8,0, eingestellt mit Bromthymolblau (Brom-Thymolphthalein), auf die Nuance Grünblau.

Es gelang so, aus fast allen der untersuchten Fettsäuren mit verhältnismäßig sehr geringen Substanzmengen das jeweilige Keton einwandfrei zu charakterisieren, außer Aceton und Methyläthylketon, welche wahrscheinlich sofort ganz zerstört werden. Alle anderen Ketone bis hinauf zum Methylundecylketon wurden erkannt und festgestellt, daß Palmitinsäure und Stearinsäure keine sicheren Ergebnisse geben, wohl wegen der zu großen Unlöslichkeit der Ammonsalze. Die diesen Säuren entsprechenden Ketone sind in der Tat auch noch nie in Naturprodukten gefunden worden.

Besonderes Interesse bot auch ein praktischer Fall, wo *Penicillium glaucum* fetthaltige Substanzen angreift, nämlich die drei bekannten Käsesorten: Roquefort-, Gorgonzola- und Stiltonkäse. Diese sollten nach meinen Untersuchungen sicher bedeutende Mengen an Methylketonen enthalten, und es ist mir auch leicht gelungen, aus einem Kilogramm „Roquefort“ durch Wasserdampfdestillation das Methylamyl- und Methylheptylketon zu isolieren. Die Riechstoffe dieser Käse sind also nicht etwa Ester, wie oft behauptet, aber nie bewiesen wurde, sondern die normalen Abbauprodukte der Dakinschen Synthese, ausgeführt durch *Penicillium glaucum*.

Zusammenfassend kann ich also folgende Sätze aufstellen:

Die Ranzigkeit der Fette wird einerseits hervorgerufen durch Luft, Licht und Wasser, ohne Mitwirkung von Bakterien, wobei nur die ungesättigten Fettsäuren, vielleicht auch die Rizinolsäure, in Aldehyde und Säuren gespalten werden. Dagegen werden die gesättigten Fettsäuren unter diesen Bedingungen nicht verändert, wie bereits bekannt war.

Die Fette, welche gesättigte Fettsäuren enthalten, werden andererseits durch Schimmelpilze im Sinne der Dakinschen Synthese zu den entsprechenden Methylalkylketonen oxydiert, wobei jede Fettsäure nur eine einzige charakteristische Verbindung ergibt. Es werden keine Ester oder andere erkennbare Verbindungen erzeugt und auch die Riechstoffe der Käse vom Typus des „Roquefort“ sind Methylalkylketone⁵⁾.

Durch Wachstum von *Penicillium glaucum* und *Aspergillus Niger* auf Peptonagarnährboden von genau regulierter Acidität (Methode Rockefeller-Institut San Francisco) werden alle der untersuchten Fettsäuren in der Form ihrer Ammonsalze analog abgebaut, wobei auch ungeradzahlige Fettsäuren keine Ausnahme machen. Dagegen konnten Aceton und Methyläthylketon nicht nachgewiesen werden, weil sie vermutlich wegen ihrer großen Wasserlöslichkeit ganz oxydiert werden.

Da bei dem Ranzigwerden der Fette praktisch immer Luft, Licht und Wasser einerseits und *Penicillium glaucum* andererseits in Tätigkeit sind, betrachte ich die Ranzigkeit als einen Zustand, welcher in den meisten Fällen durch beide Faktoren hervorgerufen wird, und daß in jedem Falle untersucht werden muß, ob Ölsäureranzigkeit (Önanthaldehydpelargonsäure)⁶⁾ oder Ketonranzigkeit (Schimmelpilze) vorliege, oder beide zusammen.

[A. 218.]

⁵⁾ Alle Ketone wurden als Semicarbazone identifiziert.

⁶⁾ Meiner Meinung nach entstehen aus der Ölsäure nicht

Verfahren und Apparat zur Prüfung der Dichtigkeit von Anstrichen.

Von Regierungsrat Dr. A. JUNK,
Chemisch-Technische Reichsanstalt.

(Eingeg. 26./8. 1924.)

Anstriche auf Metallen, die zum Schutze gegen Rost oder sonstige Einflüsse chemischer Natur dienen sollen, müssen in erster Linie dicht sein, d. h. der Überzug muß nach außen hin das Metall lückenlos abschließen. Auch die beste Rostschutzfarbe und der widerstandsfähigste Lack werden ihren Zweck nur mangelhaft erfüllen, wenn die Schutzschicht, mit dem bloßen Auge gesehen, zwar tadellos aussieht und homogen erscheint, in Wirklichkeit aber undichte Stellen aufweist, an denen das Metall ungeschützt bloßliegt. Wer nach dem Augenschein urteilt, kann sich in dieser Beziehung sehr täuschen, denn meistens sind es kleine nadelstichartige, mit dem bloßen Auge nicht erkennbare Punkte in der Lack- oder Farbschicht, an denen das Metall nicht abgedeckt ist. Man kann sie leicht sichtbar machen, wenn man den Gegenstand in ein schwaches Säurebad bringt oder verdünnte Säure aufstreicht. Die vorhandenen Poren machen sich nach kurzer Zeit durch das Auftreten von Gasbläschen bemerkbar.

Läßt man die Säure längere Zeit wirken, vielleicht über Nacht, so sieht man, daß das Metall an solchen Stellen oft tief angeätzt ist. Manchmal hat die Säure unter der Lack- oder Farbschicht weiter gefressen und diese bloßgelegt, so daß sie unversehrt als Filmhäutchen abgehoben werden kann.

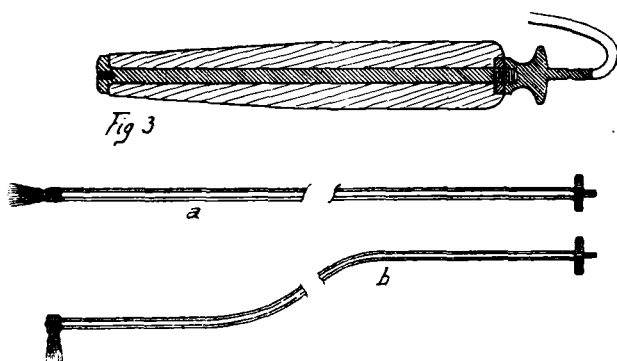
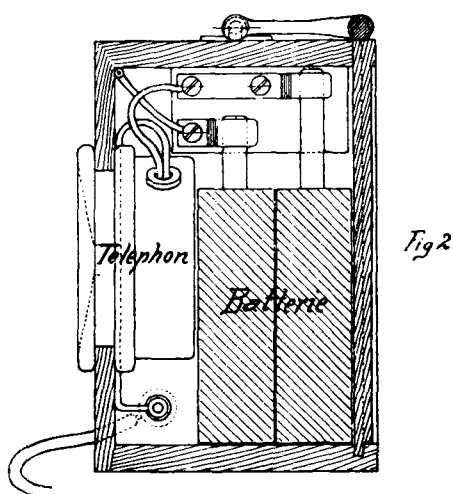
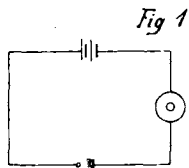
Prüft man gestrichene oder lackierte Metallgegenstände (Tuben für kosmetische und andere Zwecke, Konservendbüchsen, Apparate und Gebrauchsgegenstände, die zum Schutz gegen das Anlaufen geschützt sind) in der Weise auf Dichtigkeit des Überzuges, so wird man erstaunt sein, wie wenig dieser den Anforderungen auf Dichtigkeit gerecht wird. Die Schuld daran trifft in den seltensten Fällen die Farbe oder den Lack (meist nur, wenn sie nicht streichrecht sind, oder zu wenig decken), sondern den Anstreichenden, oder, besser gesagt, das beim Auftragen geübte Verfahren. Es ist durchaus nicht gleichgültig, ob man mit dem Pinsel streicht oder taucht oder spritzt. Auch die Art der Trocknung ist nicht nebensächlich, besonders bei Anstrichen, die im Ofen gehärtet werden.

Die vielfach ungenügende Dichtigkeit von Schutzanstrichen ist in der Anstrichstechnik bisher noch viel zu wenig beachtet worden, wohl deshalb, weil es an einer einfachen Methode zur Prüfung, ohne Anstrich und Gegenstand zu beschädigen, fehlt. Daß das vorher beschriebene Verfahren der Anätzung mit Säuren dafür ganz ungeeignet ist, liegt auf der Hand.

Man kann die Dichtigkeit von Anstrichen auf Metall nun auf eine sehr einfache Weise ohne Beschädigung des Überzuges und der Unterlage prüfen, wenn man den Gegenstand leitend mit dem einen Pol einer galvanischen Batterie verbindet, während man den anderen an einem Metallpinsel oder eine Metallbürste aus feinem Draht anschließt und damit über den Anstrich langsam unter sanftem Aufdrücken hinfährt. An den Stellen, wo er Lücken oder Poren zeigt, geht bei der Berührung mit dem Metallpinsel ein Strom hindurch, den man nur auf

Önanthaldehyd oder ähnliche Produkte, sondern ich nehme an, daß aus dieser ungesättigten Fettsäure die normalen Abbauprodukte: Nonylaldehyd, Pelargonsäure und Azaleinsäurealdehyd gebildet werden. Es ist nicht einzusehen, wieso sich überhaupt der Önanthaldehyd bilden könnte, und es wäre einmal diese Verbindung rein zu isolieren.

irgendeine Art kenntlich zu machen braucht. Am einfachsten geschieht dies dadurch, daß man ein kleines Dosentelephon in den Gang des Stromes einschaltet, wie dies in Fig. 1 schematisch dargestellt ist. Jeder Stromdurchgang macht sich durch ein lautes Knacken im Telephon bemerkbar. Es genügen zwei hintereinander geschaltete Trockenbatterien von etwa 3,5 Volt Spannung, wie man sie für die bekannten kleinen Taschenlampen benutzt, also einer Gesamtspannung von etwa 7—8 Volt, und ein kleines Dosentelephon mit Spulen von je 25 Ohm Widerstand. Das Ganze läßt sich in einem kleinen, leicht transportablen Kästchen von der Größe der bekannten



elektrischen Handlampen vereinigen, wie Fig. 2 zeigt. Die Trockenelemente sind mittels federnder Klemmen leicht auswechselbar.

Form und Größe der Bürsten richten sich ganz nach dem zu prüfenden Gegenstande. Man fertigt sie zweckmäßig aus dünnem Kupferdraht von 0,05 mm Durchmesser und schraubt sie an einen biegsamen, isolierten Halter, der auswechselbar in einem leichten Holzgriff befestigt ist (Fig. 3 a und b). Fig. 3 b ist eine Form, wie sie in der Chemisch-technischen Reichsanstalt zur Prüfung der Innenlackierung von Feldflaschen benutzt wird. Zur Untersuchung des Innern von Tuben und flachen Gegenständen verwendet man zweckmäßiger einen Halter von gerader Form, wie ihn Fig. 3 a zeigt.

Der Apparat ist in erster Linie für die Betriebskontrolle gedacht. Lackierte oder gestrichene Massenartikel, wie Tuben, Feldflaschen, Konservenbüchsen,

Stahlhelme und dergleichen lassen sich damit in kürzester Zeit ohne jede Beschädigung prüfen. Durch Stichproben kann man sich im Betrieb jederzeit leicht überzeugen, wie gearbeitet wird, und ungenügend lackierte oder gestrichene Gegenstände können zur nochmaligen Überarbeitung wieder zurückgehen.

In der „Reichsanstalt“ ist der Apparat verschiedentlich mit gutem Erfolg verwendet worden. Bei der Prüfung von innen lackierten Feldflaschen konnten undichte Stellen mit großer Sicherheit ermittelt werden. Bei mit feldgrauer Farbe angestrichenen Stahlhelmen gaben einige, bei deren Prüfung der Apparat mehr oder minder stark ansprach, bei späterer Einlagerung im Freien, der Witterung ausgesetzt, schon nach kurzer Zeit Rostflecken, während die anderen rostfrei blieben: ein Beweis, daß der Apparat richtig angezeigt hatte.

Mit Vorteil kann der Apparat auch bei Laboratoriumsversuchen verwendet werden, wenn es sich darum handelt, gestrichene Metallplatten unter verschiedenen Bedingungen (z. B. im Freien, in feuchten Kammern, unter Wasser) einzulagern. Platten, bei deren Prüfung der Apparat anspricht, sind nicht einwandfrei gestrichen und dürfen nicht eingelagert werden.

Der Apparat besteht mit Ausnahme der Bürsten aus Teilen, die im Handel leicht erhältlich sind und zusammengestellt werden können. In der beschriebenen handlichen Form wird er von der Firma R. Galle, Mechanische Werkstatt, Berlin SO, Kottbuser Straße 8, geliefert. [A. 198.]

Die Ermittlung von Sauerstoff im Leuchtgas.

Von G. HOFER und H. V. WARTENBERG.

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Danzig¹⁾.

(Eingeg. 22./8. 1924.)

Die in neuester Zeit wirtschaftlich notwendig gewordene, fast quantitative Auswaschung der leichter kondensierbaren Kohlenwasserstoffe wie Benzol und Naphthalin aus dem Leuchtgas hat den unerwarteten Erfolg gehabt, daß die früher in den Rohrleitungen gebildeten Schutzschichten verschwinden und das Eisen einer schnelleren Verrostung anheim fällt, wenn sich Sauerstoff im Gas befindet. Da sich derselbe aber leicht durch die Reinigungsmassen beseitigen läßt, ist es nur notwendig, den Sauerstoffgehalt des Gases betriebsmäßig dauernd zu überwachen. Da dies nicht stets durch den Chemiker des Werkes geschehen kann, die vorhandenen Methoden für einen Arbeiter des Betriebes aber zu kompliziert sind, war es wünschenswert, ein neues Verfahren zu finden, welches selbst dem analytisch Ungeschulten noch einzelne Zehntelprocente mit Sicherheit zu ermitteln gestattet.

Nach einigen vergeblichen Versuchen wurde eine colorimetrische Methode ausgearbeitet, die auf der Oxydation von Natriumhydrosulfit beruht, dessen Verbrauch durch Zumischen von Indigokarmin festgestellt wurde, wobei die erst gelbliche Lösung beim Hinzutreten von Sauerstoff sich allmählich über Grün und Blau verfärbt. Dieser allmähliche Farbwechsel erforderte die Konstruktion einer besonderen Anordnung unter Vergleich mit Normlösungen von beständigen Farbstofflösungen. Das Leuchtgas perlte rasch durch eine Absorptionsflasche

¹⁾ Dissertation, Danzig 1922.