

Etwa 100 g möglichst reiner Paraldehyd wurden mit 100 ccm einer frisch dargestellten 10%igen Kaliumjodidlösung 20 Minuten geschüttelt, das ausgeschiedene Jod mit einem kleinen Überschuß $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung weggenommen, der Paraldehyd im Scheidetrichter abgetrennt, mit viel Chlorcalcium kurze Zeit getrocknet und im Stickstoffstrom destilliert. Der resultierende Paraldehyd siedete bei 121—22°, schmolz bei 12,4°, zeigte, auch noch nach zehn Tagen, mit Kaliumjodid keine Spur einer Jodausscheidung und enthielt keine meßbare Menge Acetaldehyd.

Wurde der wie vorher mit Kaliumjodidlösung behandelte Paraldehyd nach dem Abtrennen und Trocknen jedoch an der Luft destilliert, so enthielt der übergehende Paraldehyd 0,06—0,07% Acetaldehyd und zeigte eine, wenn auch sehr schwache, Jodausscheidung, die sich jedoch schon nach 24 Stunden merklich verstärkt hatte.

Es ist somit erwiesen, daß völlig reiner Paraldehyd die von W a c h h a u s e n mitgeteilte Eigenschaft nicht zeigt. Es hat sich bestätigt, daß ein solcher Paraldehyd sehr beständig ist³⁾; enthielt er jedoch nur geringe Mengen Acetaldehyd bzw. des unbekannten jodausscheidenden Körpers, so schritt der Zerfall rasch vorwärts.

Über die Natur dieser oxydierenden Beimengung sind vorläufig nur Vermutungen möglich. Man könnte an Peressigsäure oder Acetperoxyd denken, die beim Zerfall des Paraldehyds neben viel Acetaldehyd in geringer Menge gebildet würden. Man müßte dann allerdings annehmen, daß der hierbei in statu nascendi auftretende Acetaldehyd besonders zur Oxydation zu derartigen Perverbindungen neigt, denn verdünnte wässrige Lösungen reinen, paraldehydfreien Acetaldehyds zeigten auch nach dreitägigem Stehen und häufigem Durchschütteln mit Luft keine Spur einer Einwirkung auf Jodkalium. Untersucht wurden wässrige Aldehydlösungen mit 0,054, 0,68 und 2,44% Acetaldehyd. Dagegen wurde beobachtet, daß technisch reiner Acetaldehyd, der noch etwa 1% Paraldehyd enthielt, schon nach kurzer Zeit Jod frei machte.

In diesem Zusammenhang erscheint es interessant, daß beim Spalten des Paraldehyds in Acetaldehyd durch Destillieren mit Säuren gegen Ende der Destillation schon heftige Explosioen beobachtet wurden⁴⁾, was auf die Bildung explosibler Perverbindungen beim Zerfall des Paraldehyds schließen läßt.

Verfasser hält die Anwesenheit von Peressigsäure für wahrscheinlich, von der berichtet wird, daß sie im Gegensatz zu Acetperoxyd momentan aus Kaliumjodid das Jod quantitativ in Freiheit setze, so daß diese Reaktion schon zur quantitativen Bestimmung der Peressigsäure in ihren Lösungen verwandt wurde⁵⁾. Die untersuchten Paraldehyde hätten danach 0% bis 0,1% Peressigsäure enthalten. Frisch dargestellter, durch Destillation in üblicher Weise gereinigter Paraldehyd enthielt demnach noch etwa 0,01% Peressigsäure, die die von W a c h h a u s e n beschriebene Reaktion hervorruft.

Die Arbeit wurde auf Veranlassung der Herren Dr. Weibezahn und Dr. Lösch, denen für ihre liebenswürdige Unterstützung auch an dieser Stelle mein besonderer Dank ausgesprochen sei, im Laboratorium der Essigsäureabteilung der A.-G. für Stickstoffdünger in Knapsack bei Köln angefertigt. [A. 161.]

³⁾ Richter, Chem. Zentr. 1913, II, 238.

⁴⁾ Houben-Weyl, Die Methoden der org. Chemie, 2, III, 1041.

⁵⁾ Clover u. Houghton, C. 1904, II, 764; D'Ans u. Friederich, Z. anorg. Ch. 73, 356; Chem. Zentr. 1912, I, 977; Baeyer u. Villiger, B. 33, 1575.

Das Reagensglas.

(Ein Beitrag zur Normung.)

Von Dr. M. PIORKOWSKI, Berlin.

(Eingeg. 11. Sept. 1926.)

Gelegentlich einer Arbeit, die ich unternahm, um die Gebrauchsfähigkeit von Reagensgläsern für bakteriologische bzw. für chemische Untersuchungszwecke festzustellen, bemühte ich mich, in Fachblättern, in bakteriologisch-chemischen Zeitschriften technische oder literarische Hinweise zu finden. Aber zu meinem nicht geringen Erstaunen waren solche nicht einmal in den Lehrbüchern nachzuweisen, obwohl ich eine große Anzahl derselben danach durchforscht habe. — Der Name „Reagensglas“ wird täglich im Munde des Fachmannes geführt. Ganz allgemein wird die Gebrauchsart der Reagensgläser als bekannt vorausgesetzt, und wohl darum ist fast nirgends seine Typisierung genügend gewürdigt, seine Form und sein Nutzungszweck nur ausnahmsweise erwähnt.

Nur in der „Schule der Chemie“ von Stöckhardt, einem vormals viel benutzten Lehrbuch, ist die Bemerkung gemacht, daß „die Probiergläser zylindrische Glasgefäße mit einem halbkugelförmigen Boden sind. Damit sie beim Kochen nicht springen, muß der Boden gleichförmig ausgeblasen und nicht von zu dickem Glase sein“. Auch in dem alten Nachschlagewerk „Das Buch der Erfindungen, Gewerbe und Industrien“ ist nur in der Einleitung über die chemischen Grundbegriffe eine ganz kurze Abhandlung verzeichnet: „Sie stellen zwar nichts weiter dar als dünnwandige Glaszyylinder, von 10—15 cm Höhe und etwa 1,25 cm Durchmesser, aber man kann vielleicht behaupten, daß ihr Gebrauch für die heutige Kultur ebenso folgenreich und fördernd gewesen ist, wie die Einführung von Metalltypen an Stelle der geschnittenen Holzbuchstäben.“ Und weiter wird darauf hingewiesen, daß ohne dieses durchsichtige Glas tausenderlei Veränderungen und Erscheinungen verborgen geblieben wären, auf die hin der Chemiker seine Schlüsse fast mit unfehlbarer Sicherheit ziehen kann.

In diesen beiden Notizen also, besonders in der letzteren fand ich zum erstenmal eine Hervorhebung, ein gerechtes Loblied zugleich auf das Reagensgläschchen angestimmt, das sonst merkwürdigerweise und doch durchaus mit Unrecht so stiefmütterlich behandelt ist. Selbst das sonst so eingehende „Handwörterbuch der Naturwissenschaften“ von Teichmann bringt nur zwei Zeilen über die Ausführung chemischer Reaktionen, deutet aber doch auf dasselbe als „Sinnbild des chemischen Apparates“ hin.

Ebenso ist in bakteriologischen Lehrbüchern über die Nutzung der Reagensgläser leicht hinweggegangen. In dem großen „Handbuch der pathogenen Mikroorganismen“ von Kolle und Wassermann ist in dem ersten Bande bei der Herstellung von Nährböden nur ein Passus erwähnt, nach dem bei der Sterilisation derselben nur Glas verwendet werden soll, das kein Alkali mehr abgibt. Ebenso schreibt auch Heim, „Lehrbuch der Bakteriologie“ ganz kurz, daß die Reagensgläser aus gutem Material gefertigt sein müssen, so daß sie mehrmalige trockene Sterilisation aushalten, ohne Risse zu bekommen.

Um Glas auf Beständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien zu prüfen, sind verschiedene Angaben gemacht, die teilweise seine Zusammensetzung, teilweise seine Angreifbarkeit durch Säuren und Laugen betreffen. Eine Gleichartigkeit seiner Zusammensetzung war bisher nicht möglich und wissenschaftlich nicht zu begründen, da es, wie Schimmele sich ausdrückt, „technisch den Inbegriff von chemisch weit verschiedenen Stoffen bedeutet, deren physikalische Eigenschaften innerhalb konventioneller oder durch den Gebrauch bestimmter Grenzwerte liegen“.

Man wird mir vielleicht einwenden, daß der Reagensglasbegriff ein selbstverständlicher ist, daß er einer bestimmten Gattung angehört oder dergleichen — aber das wäre kein allgemein gültiger Beweis.

Es kam darauf an, eine Norm der meist üblichen Reagensgläser festzustellen, besonders für bakteriologische Gebrauchswecke, wo sie ja zumeist für Nährböden in Anspruch genommen werden. Die Konstanz der Alkalinität, ihre Sterilisierungsfähigkeit, Beständigkeit, Dauerhaftigkeit, die Glasqualität gemeinhin; aber auch die verschiedenen Größenverhältnisse,

die Formen, die Wandstärken sind von Wichtigkeit und dürfen bei einer Beurteilung der Brauchbarkeit nicht außer acht gelassen werden.

Für bakteriologische Arbeiten kommt es darauf an, Nährsubstrate steril vorrätig zu halten. Die Bakterien bedürfen zumeist eines leicht alkalischen Nährbodens. Es ist also darauf zu achten, daß die verwendeten Gläser keinen zu großen Überschuß an Alkali abgeben. Auch müssen diese eine häufige, diskontinuierliche Sterilisierung in feuchter Wärme bei 100° oder eine Temperatur von 110—115° im Autoklaven aushalten können, bzw. eine trockene Hitze von 160° eine Stunde lang ertragen, ohne Risse zu bekommen oder sonstwie schadhaft zu werden. Das bedingt natürlich eine gute Qualität des Materials, ohne deswegen eine zu starke Verteuerung hervorzurufen.

Ungerandete Gläser dienen für Untersuchungen am Krankenbett, namentlich bei der Entnahme von Diphtheriebelägen und anderen Bakterien. Hier wird ein ziemlich dickwandiges Glas wegen der vorgeschriebenen Temperatur von 160° für die Sterilisation benötigt, zum Unterschied von den zuerst beschriebenen, mit Rand versehenen, die viel dünnwändiger sein sollen, um sie leichter und durchdringender zu sterilisieren.

Damit komme ich gleichzeitig auf die Größenverhältnisse und Wandstärke der Reagensgläser zu sprechen.

Eine Einheitlichkeit ist bei ihnen nicht festzustellen. Je nach Wunsch und Bedarf sind dieselben verschieden. Nach einer Zusammenstellung, die aus Preisverzeichnissen und Zuschriften einiger Spezialfirmen entnommen ist, hat der inzwischen gebildete deutsche Normierungsausschuß neun verschiedene Maße angegeben, und zwar: Größen von 70—200 mm Länge und 8—30 oder gar 40 mm Weite. Am häufigsten wiederkehrend, weil zumeist verlangt, ist die Größe 160 × 15 bis 16 mm, wie sie schon im vorigen Jahrhundert üblich war.

Entgegen den in Deutschland gebrauchten Maßen verwendet das Ausland fast ausschließlich englische Maße. Als Wandstärken werden allgemeine Angaben, wie: bestes, widerstandsfähiges mittelstarkes oder extrastarkes Glas gemacht.

Es ist mir in diesem Aufsatz darum zu tun, für die jetzt vielfach angeregten und verschiedentlich in Angriff genommenen Normierungsarbeiten auf ein vielfach angesammeltes Material hinzuweisen, das diesen Absichten vielleicht vollständiger entspricht und, wie ich glaube, bisher zu wenig gewürdigt worden ist.

[A. 252.]

Zur Frage der Wertbestimmung von Kasein-Kunsthorn.

Von J. OBRIST und O. MANFRED.

Physikalisches Institut der Deutschen Technischen Hochschule Brünn.

(Eingeg. 25. Juni 1926.)

1. Einleitung.

Die ständig wachsende Bedeutung, welcher sich die Kunsthornindustrie in den letzten Jahren erfreuen darf¹⁾, läßt es begreiflich erscheinen, daß das Problem, zu einem in seinem physikalischen Verhalten dem natürlichen Horn oder auch dem Zellhorn (Celluloid) möglichst nahe kommenden Produkt zu gelangen, heute wichtiger ist als je. Sind doch der Verarbeitungsmöglichkeit des Kasein-Kunsthornmaterials, insbesondere dort, wo an seine elastischen Eigenschaften größere Ansprüche gestellt werden, im Hinblick auf die derzeit geübten Plastizierungs- und „Härte“-Verfahren des Kaseins noch immer

¹⁾ O. Meier, La fabrication de la corne artificielle, Le Caoutchouc et la Gutta-Percha 22 [1925]. M. Fontaine, L'industrie de la caseine durcie, R. M. P. 2 [1926]. Vgl. auch „Die Welt-Kaseinindustrie“ nach einem Bericht des Chemical Trade Journal, London bzw. Veröffentlichung des Kanad. „Natural Resources Intelligence Service“ im Chem. Ind. 48, 814 [1925]. E. Schueler, Les matières plastiques, in „1914—1924 Dix ans d'efforts scientifiques, industriels et coloniaux“, S. 1403.

ziemlich enge Grenzen gesteckt. Im allgemeinen läßt sich feststellen, daß die heutigen Verfahren der Kondensation des Kaseins zu hornähnlichen Produkten zwar einen ziemlich hohen Gütegrad des Fertigproduktes bzw. Kunsthorn-Halbfabrikats (Platten, Stäbe, Röhren) gewährleisten, soweit eine mechanische Beanspruchung desselben nicht sonderlich in Frage kommt, daß sie aber anderseits nur in sehr bescheidenem Maße zu Erzeugnissen von jenen elastischen Qualitäten führen, wie sie z. B. einem anderen Kunststoff, dem Zellhorn, eigen sind.

Die gegenwärtig geübten Methoden der Kunsthornherzeugung bewirken die Überführung des Kaseins in Kunsthorn bekanntlich in zwei Phasen, die als „Plastizierung“ und als „Härtung“ bezeichnet werden. Die Plastizierung, ein rein mechanischer Vorgang, bewirkt im wesentlichen die möglichst homogene Durchknetung des gemahlenen und zum Zwecke der Aufquellung mit der erforderlichen Menge Wassers und Zusatzstoffen versehenen Kaseins, wobei unter Anwendung beträchtlicher Drucke bei etwa 80—85° die Bindekraft ausgelöst, und das ursprünglich pulverförmige Rohmaterial in eine plastische Masse überführt wird. Von den diesem Zwecke dienenden Arbeitsverfahren lassen sich grundsätzlich vier heute hauptsächlich in Anwendung stehende unterscheiden:

a) Das Galalith- oder Schneckenpreßverfahren und seine Modifikationen, bei welchem die Homogenisierung bzw. Plastizierung dadurch erfolgt, daß das Kaseinpulver in einer Schneckenpresse durch vorgeschaltete Widerstände (Siebscheiben oder dgl.) getrieben wird.

b) Das Neolith- oder Fellwalzverfahren. Hier wird die Plastizierung mit Hilfe von Walzen durchgeführt, und die entstandene plastische Masse („Fell“) hinterher in hydraulischen Fachpressen zu Platten verpreßt.

c) Das Blockpreßverfahren. Dieses hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der vorher genannten Arbeitsweise, indem es das angefeuchtete Kaseinpulver ebenfalls durch Walzen in eine dichte höherschichtige Masse („Filz“) überführt, hierauf diese Filze mittels Blockpressen zu Blöcken verpreßt und durch Schneidemaschinen zu Platten eventuell Stäben verarbeitet werden.

d) Das Alkalit- oder Pulverpreßverfahren und seine Modifikationen, dessen Arbeitsweise dadurch gekennzeichnet ist, daß die Plastizierung lediglich durch Verschiebung der Pulverteilchen unter starkem Druck vorgenommen wird.

Die zweite Phase in der Technologie der Kunsthornherzeugung betrifft die „Härtung“, d. i. die eigentliche Überführung des Kaseins in Kunsthorn, vermutlich ein Kondensationsvorgang, indem wahrscheinlich unter Wasseraustritt Ersatz des Wasserstoffes der primären oder sekundären Aminogruppen des Kaseins durch CH₂-Gruppen stattfindet^{1a)}. Die Kondensation wird bei allen in Betracht kommenden Verfahren durch Nachbehandeln des Preßgutes in Formaldehydbädern durchgeführt, worauf Trocknung erfolgt.

Hält man sich die eben kurz skizzierten Vorgänge bei der Aufarbeitung des Kaseins zu Kunsthorn vor Augen, so unterliegt es keinem Zweifel, daß die Elastizi-

^{1a)} L. Meunier, Chimie des Colloides et Applications Industrielles, p. 265, und A. Bartels in Ullmann, Enz. d. techn. Chem., Bd. V.