

endet ist. Das Reaktionsprodukt erstarrt beim Abkühlen zur einer festen kristallinen Masse, so daß es zweckmäßig ist, nach Beendigung der Chlorierung sofort mit Eisessig zu verdünnen und von dem am Boden des Gefäßes befindlichen Phosphor zu dekantieren, worauf sich beim Erkalten die Monochloressigsäure in gut ausgebildeten Kristallen ausscheidet, während die Katalysatoren in der Mutterlauge gelöst verbleiben. Zur völligen Reinigung des Rohproduktes kann dieses kurz mit Eisessig abgedeckt werden und ist daraufhin schmelzpunktrein. Mutter- und Decklauge können nach

Ergänzung der in geringer Menge verlorengegangenen Katalysatoren einer neuen Chlorierung zugeführt werden.

200 g Eisessig werden mit 2 g Jod, 10 g Phosphor-pentachlorid und 5 g rotem Phosphor auf 100° erhitzt, und es wird 2 Stunden lang Chlor eingeleitet, darauf vom Phosphor dekantiert, mit 50 g Eisessig verdünnt, nach Erkalten die Monochloressigsäure abgesaugt und mit wenig Eisessig nachgewaschen, worauf 170 g schmelzpunktreines Produkt vorliegt, während der restliche Anteil in der Mutterlauge zurückgeblieben ist. [A. 65.]

Einige Bemerkungen über Explosionen mit Benzazid.

Von F. BERGEL, Freiburg i. B.

(Eingeg. 13. Mai 1927.)

Vor fast einem Jahre ereignete sich anlässlich einer Darstellung von Phenylcyanat aus Benzazid im organischen Praktikum des Freiburger chemischen Universitätslaboratoriums eine Explosion, die bei zwei Studierenden schwere Augenverletzungen zur Folge hatte.

Im Zusammenhange mit einer Veröffentlichung H. Staudingers¹⁾ über Erfahrungen bei Explosionen schien es wünschenswert, Versuche anzustellen, um sich einen Überblick über die möglichen Ursachen dieses unglücklichen Zufalles zu verschaffen. H. Wieland²⁾ hat bereits vor einiger Zeit durch eine Notiz in dieser Zeitschrift die Frage vom präparativen Standpunkt aus erledigt. Hier folgen nun kurz die hiesigen Beobachtungen.

Das Benzazid wurde nach Gattermann-Wieland „Praxis des organischen Chemikers“ S. 135, vom Benzoessäureäthylester ausgehend, über das Hydracid wie üblich dargestellt. Es zeigte sich nun, daß bei rohem Acid aus rohem Hydracid, indem es der Erhitzung in dünnwandigen Reagenzgläsern ausgesetzt wurde, zwischen rund 120 und 165° Explosion, bei tieferen oder entsprechend höheren Temperaturen Verpuffung eintrat, während sowohl rohes Acid aus umkristallisiertem Hydracid, als auch sorgfältig gereinigtes Acid zwischen 90 und 230° nur verpuffte. Wurde dagegen das Acid in das auf eine bestimmte Temperatur vorerwärmte Gefäß eingeworfen, so trat bei allen Proben bloß eine mehr oder weniger starke Verpuffung auf. Andererseits zersetzten sich bei der ersten Versuchsreihe auch die gereinigten Proben, wenn sie vorher mit dem Glasstab etwas zusammengepreßt waren, explosionsartig. Aus diesen Tatsachen ging, wie ja schon von anderen ähnlichen Körpern bekannt war, hervor, daß die Explosivität des Benzazids durch geringe Verunreinigungen und durch die Enge des verfügbaren Raumes gesteigert wird. Ferner dürfte die

Beobachtung Staudingers³⁾ über die Existenz eines Explosionsintervalls durch die erste Versuchsreihe eine neue Stütze erfahren. Ob diese Erscheinung, wie H. Kast⁴⁾ es meint, auf das Leidenfrostsche Phänomen zurückzuführen ist, kann in diesem Falle nicht erörtert werden, bevor nicht die Versuche über den Rahmen einer kurzen Prüfung hinausgehen.

Was die Untersuchung der Stickstoffabspaltung in Lösungsmitteln im Hinblick auf die eventuelle Darstellung von Phenylcyanat anlangt, so wurde in Doppelversuchen festgestellt, daß das Durchleiten von Kohlendioxyd, so wie es schon G. Schroeter⁵⁾ als Versuchsanordnung angibt, die Stickstoffabspaltung etwas beschleunigt: 0,2 g Acid in 3 cm Xylol auf 80° erwärmt, gab in 1½ Stunden die theoretische Stickstoffmenge ab. Der Gegenversuch ohne Kohlendioxyd lief noch zehn bis zwanzig Minuten weiter, ehe die Abspaltung beendet war. Die Frage, ob die Wirkung des Kohlensäurestromes eine rein mechanische oder vielleicht, im Hinblick auf die interessanten Untersuchungen von Staudinger und Meyer⁶⁾ über die Umsetzung von Aciden, chemischer Natur wäre, konnte im ersteren Sinne beantwortet werden. Stickstoff-, Wasserstoff-, Kohlendioxydgasstrom verursachten die gleiche Geschwindigkeit der Stickstoffabspaltung.

Abschließend ist zu sagen, daß in den meisten Fällen der ruhige Verlauf der Operation sicher ist. Es ist gewiß, daß ein junger Organiker die Curtiusche Reaktion im Praktikum kennenlernen und mit heiklen Stoffen umzugehen, sich angewöhnen soll. Angesichts der verblüffend langen Dauer der Stickstoffabspaltung dürfte es aber nicht ratsam sein, im Laboratorium größere Mengen Phenylcyanat aus Benzazid darzustellen, da das Verfahren mit Phosgen und Anilinchlorhydrat sowohl harmloser als auch wirtschaftlicher ist. [A. 60.]

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 35, 657.

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 900.

³⁾ l. c. ⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 36, 402. ⁵⁾ B. 42, 2339.

⁶⁾ Helv. chim. Acta 2, 635.

Verunreinigung von chinesischem Eigelb durch Insekten.

Von Dr. FRANZ HUNDESHAGEN.

Institut für angewandte Chemie und Mikroskopie von Dr. Hundeshagen & Dr. Sieber, Stuttgart.

(Eingeg. am 15. April 1927.)

Vor Jahren habe ich in dieser Zeitschrift¹⁾ in einer Notiz „Über einige Beobachtungen aus der Nahrungsmittel-Industrie, betreffend eigentümliche Anpassungen von Insekten“, eine Reihe biologisch bemerkenswerter neuer Tatsachen des Vorkommens gewisser Insekten auf Nahrungs- und Genußmitteln mitgeteilt. Im Folgenden möchte ich diese Beobachtungen er-

gänzen durch die Mitteilung eines Befundes an chinesischem Eigelb.

In einer von einem süddeutschen Nahrungsmittelwerk bezogenen größeren Sendung von trockenem chinesischem Eigelb zeigte sich in einigen Kisten der im übrigen tadellosen Ware eine sehr störende Verunreinigung durch abgestorbene Insekten verschiedener Art. Am zahlreichsten vertreten waren kleinere und größere (bis zu 5 und 6 mm messende), etwa 2 oder 3 Spezies angehörende, teils schwarze, teils grünblau metallisch

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 1916 (29), Nr. 2, wirtschaftl. Teil, Seite 16.

glänzende Käfer, außer denen sich auch eingetrocknete Larven, einmal auch eine Käferpuppe, vorfanden, daneben verschiedenerlei abgebrochene Gliederteile. Auffallenderweise fand sich auch eine Anzahl Wanzen vor, die, obgleich viel größer, in Zeichnung und Habitus durchaus unserer gemeinen Hauswanze entsprachen und wohl eine im fernen Osten heimische Form des Blutsaugers darstellten.

Was die Käfer betrifft, so muß man angesichts der vorgefundenen Larven und Puppen annehmen, daß diese Insekten

im Eigelb selbst ihre Nahrung gefunden und sich — wahrscheinlich vom Käfer-Ei an — darin entwickelt haben; die Wanzen aber sind zweifellos lediglich durch Zufall in das Eigelb geraten, indem sie wohl die Kisten als Schlupfwinkel benutzt haben, und sind, obgleich hier vom nahrhaftesten Nährstoff umgeben, mangels entsprechender Freßwerkzeuge verendet.

Da sich aus den mitgeteilten Wahrnehmungen keine besonderen biologischen Gesichtspunkte ergaben, wurde auf eine genauere Artbestimmung verzichtet. [A. 50.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Methode zur Bestimmung des Methoxylgehalts flüchtiger Stoffe in verdünnter wässriger Lösung in Gegenwart von Aldehyden.

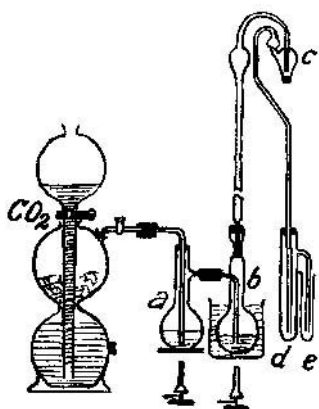
Von Dr. KARL WIESLER,

Forschungslaboratorium der Holzverkohlungs-Industrie A.-G., Konstanz.

(Eing. am 20. Mai 1927.)

Die Zeiselsche Methode zur Methoxylbestimmung ist nicht anwendbar bei flüchtigen Stoffen in verdünnter wässriger Lösung in Gegenwart von Formaldehyd oder Acetaldehyd, welche mit Jodwasserstoff ebenfalls Jodmethyl bzw. Jodäthyl liefern. Durch folgende einfache Abänderung der Methode (siehe Skizze) gelangt man aber leicht zum Ziel.

Der Aldehyd wird, bevor die Substanz mit Jodwasserstoff in Reaktion tritt, mit Silberoxyd oxydiert.



Zu diesem Zwecke wird etwas mehr als die berechnete Menge Silbernitrat mit Natronlauge gefällt, der Niederschlag auf einem Papierfilter mit Wasser gewaschen und vom Filter mit möglichst wenig Wasser durch einen Trichter in das Kölbchen a gespült.

Nun wird die zu untersuchende Lösung zugefügt, der Korkstöpsel mit dem Einleitungsrohr aufgesetzt, das Kölbchen mittels eines

Kautschukschlauchstückes mit dem Zersetzungsgefäß b des Zeiselapparates verbunden (Glas an Glas) und das Einleitungsrohr an den Kippschen CO₂-Entwickler an-

geschlossen. Der Zersetzungskolben b enthält etwa 10 ccm Jodwasserstoffsäure spez. Gew. 1,96. Weiters wird in bekannter Weise in Wasser suspendierter roter Phosphor in das Waschfläschchen c gefüllt; Vorlage d enthält zirka 50 ccm $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{5}$ normale — je nach der erwarteten AgJ-Menge — alkoholische Silbernitratlösung. Vorlage e enthält zirka 10 ccm $\frac{1}{10}$ normale alkoholische Silbernitratlösung. Ein ganz schwacher Kohlendioxydstrom wird durchgeleitet. Ist die methoxylhaltige Substanz sehr leicht flüchtig, so kann man die Wirkung des aufsteigenden Luftkühlers noch durch einen darübergeschobenen Wasserkühler erhöhen.

Das Wasserbad unter Gefäß b wird ganz langsam angewärmt und der Inhalt von Gefäß a langsam — mit ganz kleiner Flamme beginnend — zum Sieden erhitzt, und allmählich etwa $\frac{1}{3}$ der in a befindlichen Flüssigkeit nach b hinüberdestilliert; das Ende der Umsetzung wird an der Klärung der Silbernitratlösung erkannt. Die Flamme unter a wird nun entfernt, und noch $\frac{1}{2}$ Stunde Kohlendioxyd durch den Apparat geleitet. Die Weiterbehandlung und Wägung des Niederschlages geschieht in bekannter Weise. Die Methode hat sich z. B. für verdünnte Formaldehyd enthaltende Lösungen von Methanol und Ameisensäuremethylester und auch für verdünnte Acetaldehyd enthaltende Lösungen von Äthylalkohol gut bewährt. [A. 64.]

Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

I. Wärme- und Kraftwirtschaft.

1. Kohle, Torf, Holz.

Firma Carl Still, Recklinghausen. Verfahren zur Destillation fester Brennstoffe bei hohen Temperaturen in Kammern oder Retorten von größerer Höherstreckung, dad. gek., daß die flüchtigen Destillationserzeugnisse nahe dem Boden der Kammer oder Retorte abgesaugt und gleichzeitig die Kammerwände hinsichtlich ihrer Höhenrichtung in einer solchen Weise beheizt werden, daß in der Umgebung der Absaugestelle ein vorzeitiges Fortschreiten der Destillation und Verkokung von den Wänden nach dem Innern hin ausgeschlossen ist. — Die Absaugung der flüchtigen Destillationserzeugnisse nach unten hin durch das Innere der Kammerfüllung wird erst durch das Hinzukommen der gleichmäßigen, fest beherrschbaren Höhenbeheizung technisch verwendbar und damit für die Praxis lebensfähig. Weiterer Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 446 173, Kl. 10 a, Gr. 19, vom 14. 5. 1925, ausg. 24. 6. 1927.) on.

Raphaël Malbay, Pavillons sous Bois (Frankr.). Holzverkohlungsanlage, die aus einer Reihe von Behältern (Retorten) zur Aufnahme des zu verkohlenden Holzes besteht, die in zwei abwechselnd arbeitende Gruppen zerfallen, dad. gek., daß

die zur Verkohlung erforderliche Hitze einerseits durch die aus einem Generator austretenden Gase, welche zunächst die Retorten der ersten Gruppe, dann die der zweiten bestreichen, bevor sie in einen Motor übertreten, gelassen werden, andererseits durch die Auspuffgase des Motors geliefert wird, welche durch die Retorten der ersten, dann durch die der zweiten Gruppe hindurchgehen, und daß der Weg dieser Gase umgekehrt wird, sobald die Verkohlung in den Retorten der ersten Gruppe beendet ist, so daß ein ununterbrochener Betrieb stattfindet. — Die aus dem Generator kommenden heißen Gase treten in die Ringkammer, umstreichen die mit Holz gefüllte und bei dem vorausgegangenen Arbeitszyklus bereits vorgewärmte Retorte, geben einen Teil ihrer Wärme an diese ab und setzen teilweise infolge ihrer plötzlichen Richtungsänderung die darin enthaltenen Verunreinigungen ab, worauf sie in die nächste Ringkammer übertreten. Weitere Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 446 223, Kl. 10 a, Gr. 38, vom 7. 4. 1926, Prior. Frankr. vom 15. 4. 1925, ausg. 25. 6. 1927.) on.

Jacob Knappich, Augsburg. Acetylenentwickler mit Carbidzuführung, dad. gek., daß die zwischen der Carbidzuführungsvorrichtung und dem Außenmantel sowie der über dem Wasser des Entwicklers befindlichen schädlichen Räume mit einer nach-