

Dagegen herrscht in der Gruppe der Santonsäure,

zu welcher die isomere Santoninsäure und die stereo-isomere Metasantonsäure gehört, noch die größte Unsicherheit. Die wasserlösliche *Santoninsulfosäure* ist nach Straub gegen lebende Spulwürmer unwirksam, eine neue Bestätigung der Erfahrung, daß pharmakologisch wirksame Stoffe, die in Wasser wenig löslich sind, ihre typischen Eigenschaften beim Übergang in eine wasserlösliche Form einbüßen.

(Schluß folgt.)

Referate.

II 8. Kautschuk, Guttapercha.

J. Jacobsen. Die Analyse des Rohkautschuks. (Bll. Soc. chim. Belg. 8—9, 237 [1905].)

Die neue Methode des Verf. besteht darin, daß man den Kautschuk nicht, wie bisher, austrocknet, sondern sofort mit Alkohol behandelt. Dieser nimmt die Harze auf, während durch Trocknen des Rückstandes leicht Kautschuk und Verunreinigungen zu bestimmen sind. Das fehlende Gewicht gibt die Wassermenge an. Die Vorzüge des Verfahrens sind, daß man sehr schnell arbeitet, daß man nicht mehrere Tage auf das Austrocknen des rohen Kautschuks zu warten braucht, ehe man die Analyse beginnt. Der reine Kautschuk zeigte sich viel weniger elastisch und widerstandsfähig als der rohe, er oxydierte sich sehr schnell.

Bucky.

B. Wagner. Zur Bestimmung des Antimongehaltes im vulkanisierten Kautschuk. (Chem.-Ztg. 30, 638. 27./6. 1906. Bad Salzbrunn.)

In einem nicht zu kleinen Porzellantiegel wird 0,5 bis 1 g fein geraspelter Kautschuk gleichmäßig mit der fünffachen Menge eines Gemisches von 1 T. Natriumnitrit und 4 T. Kaliumcarbonat gemischt; die Mischung bedeckt man noch mit einer 3 mm hohen Schicht des Salzgemisches. Den bedeckten Tiegel erhitzt man zunächst schwach; die entweichenden Gase sollen sich nicht entzünden. Wenn kein Rauch mehr auftritt, erhitzt man stärker bis zum Schmelzen der Salzmasse und beseitigt unverbrannte Kohle durch Salpeterzusatz. Die erkaltete Schmelze löst man mit Wasser, säuert im bedeckten Becherglase mit Salzsäure an, verjagt die Kohlensäure und salpetrige Säure durch Kochen, filtriert die ausgeschiedene Kieselsäure ab und fällt warm mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag wird im Asbestfilterrohr gesammelt, im Kohlensäurestrom getrocknet und gegläht und als Sb_2S_3 gewogen.

V.

E. W. Lewis. Einige Methoden, um Gummi elasticum zu färben. Vortrag. (Journ. Soc. Dyers u. Colour. 1906, 184.)

Ein interessanter Vortrag, der auf die Vulkanisierungsprozesse usw. mehr Licht wirft, als sonst in Büchern und Journalliteratur gewöhnlich geschieht. Der Vortrag sollte von Interessenten im Original nachgelesen werden. Die Methoden zur Färbung des Gummis werden vom Verf. in 3 Abteilungen eingeteilt und besprochen: 1. Inkorporation von gefärbten Pigmenten in die rohe Gummimasse,

während des Mischens, trocken oder in Gegenwart von Lösungsmitteln. 2. Das Bemalen oder Bedrucken von vulkanisierten Gummiwaren mit löslichen Farben. 3. Das Beimischen von Farbstoffen, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln für Gummi auch löslich sind. Die unter 1. erwähnten Pigmente müssen natürlich gegen die Einflüsse des Vulkanisationsprozesses (Hitze, Schwefel, Chlorschwefel) widerstandsfähig sein, auch dürfen sie keine dem Gummi schädlichen Bestandteile enthalten, wie Kupferverbindungen, Chromate usw. Den Gummi im eigentlichen Sinne des Worts zu färben, ist bis jetzt nicht einwandfrei gelungen. In Fällen wo doch scheinbar eine solche Färbung erzielt wurde, sind es meist die dem Gummi beige-mengten mineralischen Bestandteile, die die Farbe annehmen und so das Bild eines gefärbten Gummis geben.

P. Kraus.

Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk. (Nr. 171 037. Kl. 39b. Vom 30./6. 1903 ab. Dr. Paul Alexander in Charlottenburg und Dr. Fritz Frank in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Lösung der Kautschukabfälle außer dem flüchtigen Lösungsmittel noch solche Körper zugesetzt werden, welche sich selbst durch Schwefelaufnahme kautschukartig verändern. —

Bei den bisherigen Regenerierungsverfahren wurde das Ergebnis dadurch beeinträchtigt, daß der vorhandene freie Schwefel bei der unvermeidlichen Wärmezufuhr mit dem Kautschukmolekül weiter in Reaktion trat. Dies wird durch den Zusatz schwefelaufnahmefähiger Körper vermieden, durch die das Kautschukmolekül vor der Einwirkung des Schwefels geschützt wird. Solche Körper, die der Kautschuksubstanz gegenüber indifferent sind, sind z. B. Kautschukharze, harzreiche bzw. billige Kautschuksorten, Guayule, Faktis liefernde fette Öle, die Bitumina der Asphalte oder dgl.

Karsten.

Verfahren zum Wiederverwendbarmachen von Kautschukabfällen. (Nr. 174 797. Kl. 39b. Gr. 2. Vom 9./11. 1904 ab. Ludwig Thorwald Petersen in Akron [V. St. A.])

Patentanspruch: Verfahren zum Wiederverwendbarmachen von Kautschukabfällen, dadurch gekennzeichnet, daß man die zerkleinerten Abfälle in geschlossenen Gefäßen mit einer wässrigen Phenol- oder Kreosotlösung auf 150—190° erhitzt.

Bei den bisherigen Regenerierungsverfahren,

die auf der Auflösung des Gummis beruhen, fand eine Veränderung der Beschaffenheit des letzteren statt, indem das in dem Gummi enthaltene Kautschuköl durch die Alkalien zerstört wurde. Man konnte infolgedessen den regenerierten Kautschuk nur in Verbindung mit neuem Kautschuk verwenden. Dieser Übelstand soll nach vorliegendem Verfahren vermieden werden. Für gewöhnlich genügt eine 1%ige Phenol- oder Kreosotlösung zur Durchführung der Regenerierung. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung eines gummiartigen Körpers aus nitriertem Lein- oder Rizinusöl. (Nr. 168 359. Kl. 39b. Vom 18./3. 1904 ab. The Velvriol Company, Limited in London.)

Patentsanspruch: Verfahren zur Herstellung eines gummiartigen Körpers aus nitriertem, nach der Nitrierung erhitztem Leinöl oder Rizinusöl, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Nitrierung erhaltene Masse zunächst sorgfältig ausgewaschen und sodann behufs Fertigstellung längere Zeit auf ungefähr 130° erhitzt wird. —

Wichtig ist bei vorliegendem Verfahren vor allem das langsame Erhitzen bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, da bei dem bekannten schnellen Erhitzen bei höherer Temperatur ein brauchbarer Kautschukersatz nicht erhalten wird. Die Erhitzung wird nach vorliegendem Verfahren etwa zehn Stunden lang unter beständigem Rühren und bei vollkommenem Luftzutritt fortgesetzt.

Wiegand.

Verfahren zur Wiederbrauchbarmachung von vulkanisierten Gummiabfällen. (Nr. 172 866. Kl. 39b. Gr. 2. Vom 22./11. 1903 ab. Adolf Kittel in Wien.)

Patentsprüche: 1. Verfahren zur Wiederbrauchbarmachung von vulkanisierten Gummiabfällen unter Verwendung von schwefelbindenden Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die zerkleinerten Gummiabfälle mit derartigen Stoffen, z. B. kohlen-sauren Alkalien oder Ätzzalkalien, in pulverförmigem, trockenem Zustande gemengt werden, worauf die erhaltene Masse zu Kuchen gepreßt und in gepreßtem Zustande einer Temperatur von 220—280° durch 2—3 Stunden je nach der Art des zu verwendenden Materials ausgesetzt wird.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verarbeitung von vulkanisierten Gummiabfällen mit besonders hohem Gehalt an Füllstoffen der Masse außer den genannten Reagenzien Harze in Pulverform zugesetzt werden. —

Gegenüber den Verfahren, bei denen wässrige Laugen angewendet werden, wird eine große Raumersparnis durch die Benutzung der trockenen Mischung erzielt, ferner eine Zeit und Brennstoffersparnis, da statt 20 Stunden nur 2—3 Stunden erhitzt zu werden braucht. Ferner werden kostspielige Apparate vermieden und der Kautschuk durch das trockene Alkali nicht beschädigt. Eine vollständige Entschwefelung ist nicht beabsichtigt, sondern es soll nur aus den vulkanisierten Gummiabfällen ein zur Wiederverarbeitung brauchbares Produkt erhalten werden. *Karsten.*

II. 9. Firnisse, Lacke, Harze, Klebmittel, Anstrichmittel.

Über Lichtbeständigkeit gefärbter Spirituslacke. (Oil and Colourmans Journ. 29, 403. 7./7. 1906.)

Nach Versuchen von R. N a m i a s sind von allen Anilinfarbstoffen, die man den Lacken zusetzen pflegt, nur Pikrinsäure und Nigrosin lichtbeständig. Auf das Verbleichen der Farben ist die Art des verwendeten Harzes von großem Einfluß. Schellack und Myrrhe sind fast indifferent; Sandarac, Kolophonium und Dammar beschleunigen das Verbleichen der Farben merklich. Elemi und Mastix in sehr erheblichem Maße. Der Einfluß des Harzes scheint chemischer (Entwicklung von Ozon) und physikalischer Art zu sein. *Mü*

Bottler. Über physikalische und chemische Eigenschaften der Kopale. (Chem. Revue 13, 1, 51, 71 [1906]. Würzburg.)

Verf. hat die teils eignen teils von anderen Forschern erhaltenen Untersuchungsergebnisse über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kopale zusammengefaßt und damit eine praktisch angelegte Übersicht, wie sie zur vergleichenden Bestimmung der verschiedenen Harzsorten unerlässlich ist, schaffen wollen. Von den physikalischen Eigenschaften der Kopale kommen für die Beurteilung in Frage: 1. Die Beschaffenheit der Oberfläche, 2. Farbe, Durchsichtigkeit, Glanz und Bruch, 3. die Dichte oder das spez. Gew., 4. die Härte, 5. die Schmelzbarkeit und 6. die Löslichkeitsverhältnisse der Kopale. Die Härteskala ist in der von Verf. erweiterten Form folgende: Kopal von Sansibar, Kopal von Mozambique, Lindi-Kopal (harte Sorte), Rot-Angola-Kopal, Kiesel-Kopal von Sierra-Leone, Sierra-Leone-Kopal (älterer), Gelb-Benguela-Kopal, Weiß-Benguela-Kopal, Kamerun-Kopal, Kongo-Kopal, Manila-Kopal (harter, gelber), Weiß-Angola-Kopal, Kaurie-Kopal, Sierra-Leone-Kopal (junger), Hymenaa-Kopal. Auch die ältere Löslichkeitsskala ist vom Verf. in folgender Weise modifiziert: am löslichsten: Weiß-Angola-Kopal, Manila-Kopal, Kaurie-Kopal, Brasilianischer Kopal, Kongo-Kopal, Sierra-Leone-Kopal, Gelb-Benguela-Kopal, Rot-Angola-Kopal, Weiß-Benguela-Kopal, Kiesel-Kopal, Kamerun-Kopal, Lindi-Kopal, Sansibar-Kopal am schwersten löslich. In chemischer Beziehung gehören die Kopale zu denjenigen Harzen die größtenteils aus freien Harzsäuren oder Resinsäuren (Oxysäuren) bestehen, und neben diesen noch indifferente Körper, Resene (Tschirch) enthalten. Außerdem kommen in den Kopalen noch ätherische Öle, Bitter- und Farbstoffe vor. Verf. beschreibt dann die bisher isolierten Harzsäuren und Resene, über die weitere Mitteilungen folgen sollen. Die im Handel befindlichen Harzöle gleichen im allgemeinen in ihren physikalischen Eigenschaften den in der Natur vorkommenden ätherischen Ölen. Sogenanntes Kopalöl erzeugte auf Papier einen bleibenden Fleck. Aus diesem dickflüssigen Öl läßt sich durch Destillation mit Wasserdampf ein leichtbewegliches Öl, ätherisches Kopalöl, gewinnen. Zum Schluß bespricht Verf. die technische Verwendung der Kopale und einige Ersatzmittel derselben. So ist der Sierra-Leone-Block-Kopal von Morgan ein Kunstprodukt, das aus den Abfällen

der Sierra-Leone-Kopals durch Behandlung mit heißem Wasser und Zusammenschmelzen dargestellt wird. Andere Ersatzmittel sind die aus dem Kolophonium dargestellten Harzsäure- oder Lackester.

Nr.

Karl Dieterich. Über einen neuen fossilen Kopal (Javakopal). (Helfenb. Ann. 18, 33—44. Juni 1906. Helfenberg.)

Verf. bisherigen Untersuchungsergebnissen über einen neuen Fossilienkopal aus dem Innern von Java sei kurz folgendes entnommen: Javakopal besteht aus ca. wallnußgroßen, runden und länglichen Stücken und erinnert im Aussehen an eine gewöhnliche ungewaschene und ungeschälte Kaurikopalsorte; äußerlich milchig trübe mit dünner Verwitterungsschicht, innen bräunlichgelb bis grünlichbraun. Der Bruch ist glänzend, muschelig. Javakopal ist pulverisierbar; das bräunlichgraue Pulver enthält Braunkohleteilchen und Eisenkieskriställchen. Beim Kauen erweicht der Javakopal nicht; sandiger Geschmack. Eigenschaften: Härte gleich der des Steinsalzes, bzw. nach der Wiesner'sche Kopalhärteskala zwischen dem Angola- und Benguelakopal. F. bei 178° klar und durchsichtig; D. 1,033—1,041; Schwefel negativ; die positive Reaktion ist auf die Schwefelkies-splitterchen zurückzuführen; Stickstoff negativ; Aschengehalt 2,44%; Wassergehalt: Verlust bei 100° 0,265%; Bitterstoff bisher negativ, desgl. ätherisches Öl und flüchtige Säuren; Säurezahl auf heißem Wege 4,55—5,07; Verseifungszahl auf heißem Wege 14,54—18,03; Esterzahl 9,98—12,96; Jodzahl 50,86—54,66; Löslichkeit: fast unlöslich in Chloralhydrat, deshalb zu den echten Kopal zu rechnen. Näheres hierüber im Bericht. Hinsichtlich der Resultate von den Produkten der trockenen Destillation des Harzes sei auf den Text verwiesen. Nach den bisherigen, noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen des Verff. handelt es sich bei obigem Javakopal um ein noch unbekanntes Produkt, das scheinbar mit den übrigen Kopalarten, auch dem Manilakopal der Philippinen nichts gemein hat. Javakopal ist fossiler Natur. Er ist nicht höher als etwa M 1,50 pro Kilo zu bewerten.

Fr.

Paul Richter. Zur Kenntnis des Guajakharzes. (Arch. d. Pharmacie 244, 90—119. 3./5. [12./3.] 1906 Halle.)

Aus den Produkten der trocknen Destillation des Guajakharzes bei einem Vakuum von 22 mm Druck isolierte Verf.: Tiglnaldehyd, Pyroguajacin, Guajakol und Kreosol, ferner eine Substanz phenolartigen Charakters, Nadeln vom F. 107° und der Formel $C_{19}H_{20}O_5$, deren Benzoylverbindung farblose, prismatische, säulenförmige Kristalle vom F. 143° und der Formel $C_{19}H_{18}O_5(C_7H_5O)_2$ vorstellen. Ferner gewann Verf. aus Guajakharz nach dem Verfahren von Hadelich: 71% Guajakonsäure und neben dieser Guajakharzsäure, Guajacin-säure und Guajakgelb, während er Guajaköl hierbei nicht erhielt. Die Guajakonsäure unterwarf er der trockenen Destillation unter vermindertem Druck, 22 mm, und erhielt bei der ersten Destillation vorwiegend: Tiglnaldehyd und Guajakol, ferner denselben wie oben bei 107° schmelzenden Stoff und außerdem einen anderen, ebenfalls phenolartigen Charakters vom F. 133° und der Formel

$C_{16}H_{18}O_3$ und schließlich noch eine dritte Verbindung vom F. 270—273° und der Formel $C_{34}H_{38}O_7$. Bei einer zweiten Destillation der Guajakonsäure entstand Tiglnaldehyd, Guajakol und ein Öl vom Kp. 170—174°, bei 22 mm Druck. — Weiter beschäftigte sich Verf. mit der Reindarstellung der Guajakonsäure, wobei er zu einer α -Guajakonsäure, $C_{22}H_{24}O_6$, einem weißen, lichtempfindlichen Pulver, F. 73°, gelangte, das sich bei 40° blau färbte und einer β -Guajakonsäure, $C_{21}H_{26}O_5$, in Form kleiner Rhomboeder, F. 127°. Letztere war gegen alle Oxydationsmittel indifferent, Blaufärbung trat nicht ein. Der empirischen Formel zufolge könnte die β -Säure als ein Kondensationsprodukt von Tiglnaldehyd mit Kreosol und Pyrogalloldimethyläther angesehen werden. Die β -Säure liefert eine Di-, die α -Säure eine Tribenzoylverbindung. SO_2 ist ohne Einwirkung auf die α -Säure. Guajakblau war bisher nur durch Oxydation des Guajakonsäuregemisches gewonnen worden. Verf. dagegen benutzte hierzu seine α -Säure, weil nur dieser die Eigenschaft der Blaufärbung zukommt. Die Gewinnung, Reindarstellung und Analysenwerte des Guajakblaus sind im Text ersichtlich. Guajakblau wird durch SO_2 zu α -Guajakonsäure reduziert und diese durch Bleisuperoxyd wieder ins frühere Blau übergeführt; beide Vorgänge wurden durch die Elementaranalyse bestätigt. Sie sprechen somit auch gleichzeitig für die chemische Reinheit der α -Guajakonsäure. Guajakblau verliert beim Erhitzen Sauerstoff.

Fr.

Karl Dieterich. Dianaschellack. (Helfenb. Ann. 18, 47—48. Juni 1906. Helfenberg.)

Das unter dem Namen „Dianaschellack“ vorliegende Präparat macht den Eindruck eines zusammengeschmolzenen, später zerkleinerten Harzgemisches. Es läßt sich zwischen den Fingern zu feinem, balsamisch riechendem Pulver zerreiben und klebt beim Kauen — nicht so stark wie Mastix — an den Zähnen. Er ist in kaltem Alkohol von 96% bis auf wenige Flocken löslich. Es betragen: die Säurezahl, direkt 131,10—131,47, die Verseifungszahl, heiß 181,42—182,60 und die Esterzahl 50,32 bis 51,13. Genannte Zahlen stimmen am besten mit denen des Kopals überein, dagegen aber spricht die große Löslichkeit in Alkohol. Aus Mangel an Material konnte eine Trennung der einzelnen Bestandteile des Harzgemisches nicht vorgenommen werden. Verf. erblickt im Dianaschellack ein minderwertiges Surrogat des reinen Schellacks, der bei der Hutfabrikation zum Steifen der Hüte gebraucht wird.

Fr.

Peter Klason und John Köhler. Chemische Untersuchungen der Säuren im Harze der Fichte. (J. prakt. Chem. 73, 337 [1906]. Stockholm.)

Verff. unterscheiden zwischen Sommerharz und Winterharz. Das erstere bildet sich immer in der wärmeren Jahreszeit und läßt sich nach Farbe und Plastizität in drei Arten teilen, zwischen denen eine scharfe Grenze natürlich nicht zu ziehen ist. Das Winterharz, in der Zeit von Januar bis April gesammelt, findet sich nur spärlich unter den Rinden der Bäume. Es ist völlig weiß und kristallisiert und ähnelt täuschend dem Zucker. Es enthält keine bestimmbar Mengen Öl, hat milden aromatischen Geruch und ist eine Mischung von wenigstens zwei Harzsäuren der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_2$; der

Schmelzpunkt liegt bei 140° ; es ist stark linksdrehend $[\alpha]_D = -150,46^\circ$. Beim Umkristallisieren aus Alkohol werden Kristalle erhalten: F. 144 bis 148° , $[\alpha]_D = -165,8^\circ$. Beim Erhitzen mit Alkohol im Einschlussrohr auf 100° wurde $[\alpha]_D$ auf $-47,8^\circ$ herabgedrückt. Bei der Vakuumdestillation des in Petroläther löslichen Teils des Sommerharzes, welches wahrscheinlich aus denselben Säuren — wenn auch in anderen Verhältnissen — besteht, wie das Winterharz, wurden stabilere Säuren erhalten: 1. eine Säure F. 198— 199° $[\alpha]_D = -60^\circ$, 2. eine leichter lösliche, in kleinen Prismen kristallisierende Säure vom F. 168— 173° $[\alpha]_D = +52^\circ$. Verf. nennen diese α - und β -Kolophonsäuren, während die ersteren, mehr aktiven Säuren als Sapinsäuren bezeichnet werden. Die früher aus Fichten- und Föhrenharz, wie auch aus amerikanischem Kolophonium gewonnenen Säuren, Abietin-, Silv-, Pinin-, Kolopholsäure, sind wahrscheinlich alle Mischungen von diesen Kolophon- und Sapinsäuren, wozu vielleicht noch andere kommen. α - und β -Kolophonsäure sind isomorph und liefern schwertrennbare einheitliche Kristalle. Die Sapinsäuren werden sehr leicht zu Säuren $C_{20}H_{30}O_3$ oxydiert, die dann unter Bildung amorpher, in Petroläther unlöslicher und in Terpentinöl schwerlöslicher Produkte weiter Sauerstoff aufnehmen. Diese Produkte sind sehr geeignet, eine Schutzdecke zu bilden, wenn der Baum verwundet wird; die kristallisierenden Säuren dagegen gaben am Anfang dem Harz eine gewisse Steifheit, die ein Herabfließen desselben vom Baume verhindert. Die gewöhnliche Annahme, daß Harzsäuren Oxydationsprodukte von Terpenen sind, weil letztere „verharzen“ ist niemals bewiesen; daß die Harzsäuren in diesem Harz nicht aus Terpenen, wenigstens nicht aus den bisher bekannten entstehen, konnten Verf. erweisen. Es scheinen hier vielmehr ähnliche Verhältnisse vorzuliegen, wie sie sich beim Übergang der Muttersubstanz — dem Latex des Kautschuks — in diesen selbst abspielen. Das Drehungsvermögen des Winterharzes ist viel stärker als das des Sommerharzes; ein rechtsdrehendes Harz wurde hier nicht beobachtet. Der ausführliche experimentelle Teil der Arbeit behandelt die Darstellung und Konstitutionsermittlung der erwähnten Säuren. *Nn.*

A. M. Clover. Philippinische Holzöle. (Philippine Journ. of Science **1**, 191 [1906].)

Zu den Holzölen rechnet Verf. nur die flüssigen Harze von schwach trocknendem Charakter und hohem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen. Das Supaöl (von *Sindora wallichii* Benth.) enthält ca. 73% mit Wasserdampf flüchtige Bestandteile, die größtenteils Sesquiterpene (Cadinen) zu sein scheinen. Das Balasöl (von *Dipterocarpus grandifolius*) enthält 22—28% flüchtiges Öl, außerdem Wasser und etwa 50% nicht flüchtiges Harz. Das Malapahoöl (von *Dipterocarpus vernicifolius* Blanco) enthält ebenfalls ziemlich viel Wasser, 35% flüchtiges Öl und etwa 40% festes Harz. Alle diese Holzöle stehen dem Copaivabalsam und dem Gurjunbalsam nahe. Die flüchtigen Bestandteile dieser Öle bestehen hauptsächlich aus Sesquiterpenen; sollte für letztere eine Verwendung gefunden werden, so dürften die genannten Holzarten das ergiebigste Rohmaterial für ihre Gewinnung darstellen. *Mz.*

Hans Rebs. Mattwerden des Holzöls. (Lack- u.

Farb.-Ind. **11**, 86—88. 7./4. 1906. Pasing-München.)

Die Methode, Holzöl bis auf 180° zu erhitzen, um Mattauftrocknen zu vermeiden, bezeichnet Verf. als unzumutbar, da das dabei entstehende Holzölsäureanhydrid (Standöl) unangenehme Eigenschaften, die es zur Verwertung von Lack unbrauchbar machen, besitze (eisblumenartiges oder faltiges Auftrocknen). — Abgesehen von Verfälschungen hat Verf. bei seinen Untersuchungen Abweichungen in der Zusammensetzung der Holzöle des Handels nie gefunden. *Bucky.*

G. B. Frankforter. Die Terpene und das Kolophonium nebst einigen ihrer industriellen chemischen Probleme. (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6.; nach Science **24**, 193—194.)

Verf. hat unter Mithilfe von Studenten die Terpene und das Kolophonium seit einer Reihe von Jahren studiert. Die Fichtenfamilie der amerikanischen Nord- und Weststaaten ist vom reinchemischen und industriellen Standpunkt untersucht worden, insbesondere ist die Ausbeute von Terpenen und Kolophonium aus dem Holz, den Stümpfen und den Wurzeln der Norway pine und der Douglas fir durch zahlreiche Analysen festgestellt worden. Die chemische Untersuchung hat ergeben, daß sich das gewöhnliche Terpen von dem Terpen der southern pine durch niedrigeren Siedepunkt, sowie seine optischen Eigenschaften und durch seine Verbindungen unterscheidet. Eine neue Verbindungsreihe, die Chlorhydrochloride, sind aus den erwähnten Terpenen und aus gewöhnlichem Pinen dargestellt worden. Weiter ist nachgewiesen worden, daß das Kolophonium sowohl von der Norway pine als von der Douglas fir aus zwei verschiedenen Säuren besteht, die den Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden. *D.*

H. W. F. Lorenz. Ein neues Verfahren zur Gewinnung von Fichtenholzprodukten. (Oil, Paint and Drug Reporter **69**, 38.)

Verf. hat ein neues Verfahren ausgearbeitet, Fichtenholz im Vakuum zu destillieren, durch welches er Terpentin und Harz aus dem Holz extrahieren zu können behauptet, bevor letzteres zersetzt wird. Die Folge davon ist, daß das Terpentin beim Austritt aus der Retorte „wasserhell“, und das Harz von feinsten Qualität ist. Auch zum „Bleichen“ von Teer und Harz läßt sich das Verfahren angeblich verwenden. *D.*

Dammarharze aus den Malayan. (The Oil and Colourman's Journ. **409**, 467. [1906].)

Verf. beschreibt eine Reihe von Dammarharzproben nach ihrer Beschaffenheit und chemischen Zusammensetzung:

1. **D a m m a r P e n a k**: Einzelne Tropfen, zu helldurchscheinenden Massen vereinigt; spröde, leicht verreibbar; teilweise löslich in Alkohol, löslich in Äther und Terpentin. Opalisierende Lösung auf Holz zu einem durchscheinenden, harten Überzug trocknend.

2. **D a m m a r K u m u s**: Rötlich braunes Harz, in dünnen Stücken durchscheinend. Auf Holz brauner, nicht sehr harter Überzug.

3. **D a m m a r M a t a K u s c h i n g**: Hellgelbe, durchscheinende harte Tropfen; Holzüberzug hart, glänzend, fast farblos.

4. **D a m m a r S o o n g y i**: Unregelmäßige,

dunkelbraune Harzklumpen, in dünnen Stücken durchscheinend; hellbrauner, harter Überzug.

5. *Dammar Meranti*: Ein einziger, undurchsichtiger, harter, gelblichweißer Klumpen. Mit Terpentin undurchsichtiges Harz, auf Holz schwarz und klebrig.

6. *Dammar Mata Kusching* from *Jampol*, durchscheinender bernsteinfarbner Klumpen. Auf Holz harter, glänzender, fast farbloser Überzug.

7. *Dammar Rangkong*?: Blaugelbe, harte, durchscheinende Tropfen; auf Holz hart und glänzend eintrocknend.

8. *Dammar Marawan*: Durchscheinende, gelblichweiße Tropfen. Klarer, harter Überzug.

9. *Dammar Strayah*: Hellgelbe Klumpen. Harter Überzug ohne Glanz.

Die chemische Untersuchung zeigte große Differenzen in der Zusammensetzung:

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Schmelzpunkt	° C	90	94	87	180	185	92	200	97	190
Asche	%	0,26	0,08	0,05	0,52	0,03	0,06	0,04	0,25	0,09
1) Verseifungs-		46,7	72,0	38,5	34,3	72,0	33,0	46,7	38,5	55,0
1) Säure-	Zahl	45,3	72,0	38,5	33,0	72,0	33,0	46,5	38,5	55,0
1) Ester-		1,4	—	—	1,3	—	—	0,2	—	—

1) mg Pottasche erforderlich für 1 g Harz.

Nn.

Karl Dieterich *Salicum*. (Helfenb. Ann. 18, 203. Juni 1906. Helfenberg.)

Salicum ist ein Klebmittel in Form eines dicken, bräunlichgelben Extraktes, das in Wasser löslich, in Spiritus und Äther unlöslich ist. Trockenverlust bei 100° 32,83%, Asche 0,61. Die Masse reagierte sauer, schwefelsäurehaltig, wurde durch Jod gelbläut, reduzierte Fehlingsche Lösung, fällte dagegen Gerbsäure nicht. Bor- und Salicylsäure wurden nicht nachgewiesen. Die Klebkraft war auf Papier und auf Glas eine gute. Verf. nimmt hieran an, daß der Klebstoff *Salicum* aus Stärkemehl besteht, das mittels Schwefelsäure in Dextrin übergeführt wurde. Fr.

W. S. Sadikoff. Untersuchungen über tierische Leimstoffe. V. Mitteilung: Das Verfahren zur Darstellung der Leimstoffe. (Hoppe-Seylers Z. f. physiol. Chem. 48, 130—139. 29./4. [1906]. Petersburg.)

Leimstoffe werden durch hydrolytische Umwandlung des leimgebenden Stoffes, des Kollagens, erhalten. Das Kollagen ist im tierischen Organismus sehr verbreitet und vorwiegend in den Stützgeweben selbst, wie Knochen, Bindegewebe, Knorpel, Sehnen und Haut enthalten. Verf. unterscheidet zwei Typen von Kollagenen: 1. Das hyaline der Knochen und Knorpel, 2. Das faserige der Sehnen und Haut. Ersteres ist durchscheinend elastisch und wie eine geschmolzene Masse ohne Kohäsion und Plastizität. Knochenkollagen läßt sich schwerer als Knorpelkollagen in Glutin verwandeln. Faseriges Kollagen bildet eine weiße, undurchsichtige, elastische (besonders nach der Vorbehandlung mit Alkalien) Masse mit sehr großer Kohäsion; es besitzt einen sehr großen Widerstand dem kochenden Wasser gegenüber. Fischkollagen gehört zum hyalinen Typus, es ist schon bei 40° glutinierbar und sollte, wie alle anderen leimgebenden Stoffe dieser Art, zum Unterschiede von echten, schwer glutinierbaren Kollagenen die Bezeichnung „Glutogen“ erhalten. — Die Darstellung von Glutin muß in zwei Teile zerfallen: 1. Die Reinigung des Kollagens von Beimengungen. 2. Die Verwandlung des gereinigten Kollagens in Glutin. Die Reinigung

kann zwar auch nach der Glutininierung erfolgen. Fett und Mineralsalze sind die wesentlichsten Beimengungen. Der Schwerpunkt der Darstellung von Glutin liegt im Vorgange der Glutininierung. Es war notwendig, ein Verfahren zu finden, das eine schnelle Umwandlung des Kollagens gestattet, die Möglichkeit der Zersetzung, sogar einer teilweisen Zersetzung durch Verseifung ausschließt und die Entfernung des zur Vorbehandlung notwendigen Alkalis zuläßt. Verf. erreichte das mit Hilfe der Monochloressigsäure. Sie beschleunigt die Glutininbildung, bewirkt selbst bei Wasserbadtemperatur und 10%iger Konzentration keine Zersetzung des Glutins und ist außerdem deshalb noch für die Glutininierung des Kollagens in saurer Lösung besonders geeignet, weil sie unter dem Einfluß des Wassers, besonders in der Wärme und bei Gegenwart von Alkali sich sehr langsam in Salzsäure und Oxyessigsäure zersetzt. Die Spuren von Salzsäure wirken in statu nascendi katalytisch, die Glutininierung beschleunigend, und bilden mit überschüssigem Glutin die Verbindung [Leimstoff + HCl], die in 70—80%igem Alkohol löslich ist und bei der Neutralisation herausfällt. Ferner besitzt die letzt erwähnte Verbindung verseifenden Einflüssen gegenüber eine größere Widerstandsfähigkeit als das Glutin selbst. Auf diese Weise erleidet das Glutin weder eine Verseifung, noch Zersetzung. Ein solcher Leimstoff zeigt alle normalen Eigenschaften. Während die Glutininierung des faserigen Kollagens (Achillessehne) mit Wasser 6—8 Stunden erfordert, ist sie mit 0,5%iger Monochloressigsäure in 10—15 Minuten beendet. Die Darstellung von Leimstoffen: Nicht entfettete, zerkleinerte Knochen werden mit Salzsäure (1,23) unter 2—3 mal täglichem Wechseln der Säure und öfterem Umrühren derselben so lange behandelt, als noch Salze extrahiert werden können. Das Fett scheidet sich oben ab und wird abgehoben. Die nach 7—8 Tagen salz- und fettfreie, hyaline Masse wird mehrmals mit kaltem Wasser nachgewaschen und in eine 1—3%ige Lösung von Ätznatron übergeführt. Hierbei lösen sich alle Albuminstoffe, Mucin, Nukleoproteide usw., die Überreste des phosphorsäuren Calciums fallen als feine Suspension aus, und noch anhaftende

Fettreste werden verseift. Nach dreimaligem Wechsel der alkalischen Lösung und kurzem Nachwaschen mit kaltem Wasser werden alle gelösten Eiweißstoffe und Seifen beseitigt. Die alkalisch reagierende, hyaline Masse wird in eine siedende 1%ige Lösung von Monochloressigsäure gebracht; die Umwandlung der leimgebenden Substanz in Leimstoff erfolgt schnell. Die heiße, konzentrierte Lösung wird durchgeschlagen, eventuell filtriert, mit Magnesiumsulfat aus saurer Lösung ausgesalzen und mit kaltem Wasser und Alkohol von Säure und Salzen befreit. Eine weitere Reinigung des Glutins ist kaum nötig. — Die Darstellung reinen normalen Glutins: Nach dem Waschen des Glutins mit kaltem Wasser und danach mit kalter 20%iger Lösung von $MgSO_4$ wird es in 20%iger Magnesiumsulfatlösung unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst und die Lösung heiß filtriert. Nach dem Erkalten des Filtrates scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus. Ohne zu filtrieren fügt man zur abgekühlten Lösung 0,5%ige Säure (HCl oder H_2SO_4), die in 20%iger $MgSO_4$ -Lösung bereitet ist. Es entsteht eine voluminöse Fällung. Diese wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, schließlich in heißem Wasser gelöst und mit schwacher Salzsäure versetzt, wobei die Salzsäuremenge der ganzen Lösung 1% nicht übersteigen darf. Man gibt dann 3–4 Volumina starken Alkohols hinzu, wobei der Leimstoff in Lösung geht. Durch Neutralisation der Lösung mit Ammoniak schlägt man das gesamte Glutin nieder, das mit Wasser oder Alkohol nachzuwaschen ist. Die Salzsäure kann auch zum Teil durch Essigsäure vertreten werden. Die chemischen Vorgänge sind im Original erläutert. *Fr.*

Verfahren zur Vorbereitung der Knochen für die Leimgewinnung. (Nr. 169 997. Kl. 22i. Vom 9./12. 1904 ab. Dr. Hermann Hilbert und Bayerische A.-G. für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate in Heufeld, Oberbayern.)

Patentspruch: Verfahren zur Vorbereitung der Knochen für die Leimgewinnung, dadurch gekennzeichnet, daß man das Knochengut in Mehlform vor der Leimextraktion mit Wasser auslaugt, zu dem Zwecke, die in den Knochen enthaltenen Fäulnisprodukte sowie sonstige stickstoffhaltige oder stickstofffreie Säuren, Basen oder Salze organischer und anorganischer Natur zu entfernen. —

Das Verfahren ermöglicht die Entfernung der Stoffe, die dem Leim einen unangenehmen Geruch verleihen und außerdem dem fertigen Leim ihre hyroskopischen Eigenschaften mitteilen. Aus dem gewöhnlichen Knochenschrot lassen sich diese Substanzen nur sehr schwer ausziehen, so daß eine lange Behandlung notwendig ist, bei der Fäulnis eintreten kann, so daß man fäulnishindernde Stoffe, wie schweflige Säure, zusetzen muß.

Karsten.

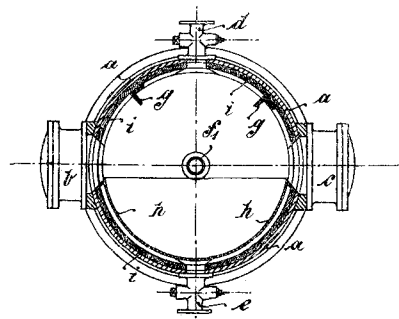
Verfahren zur Herstellung vom Leim und Gelatine aus Knochen. (Nr. 172 169. Kl. 22i. Vom 12./2. 1903 ab. Dr. Hermann Hilbert und Bayerische Aktien-Gesellschaft für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate in Heufeld [Oberbayern].)

Patentspruch: Verfahren zur Herstellung von Leim und Gelatine aus Knochengut unter Verwendung von Bleichmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß das Knochengut zunächst gepulvert und in diesem Zustande kurze Zeit unter Umrühren mit scharfen Bleichmitteln, wie schweflige Säure, Chlorkalk, Wasserstoffsuperoxyd oder dgl., behandelt wird, worauf die Extraktion oder Mazeration in üblicher Weise erfolgen kann. —

Es hat sich herausgestellt, daß der Bleichprozeß bei fein gepulverten Knochen in sehr kurzer Zeit durchführbar ist, so daß eine schädliche Einwirkung der Bleichmittel auf die Leimsubstanz, wie sie beim Bleichen von Knochenstücken eintritt, nicht stattfindet. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß die Leimsubstanz aus dem gebleichten Knochenpulver sich weit leichter mit Wasser extrahieren läßt, als aus dem bisher verwendeten Knochenschrot oder gebrochenen Knochen. Da bei dem neuen Verfahren kürzer gekocht zu werden braucht, wird der Zerstörung der Leimsubstanz, die durch das sonst erforderliche langandauernde Kochen unvermeidlich ist, vorgebeugt. Es gelingt nach dem Verfahren in zwei Stunden in einer einzigen Kochung das Knochengut bis auf $\frac{1}{2}\%$ Stickstoff im entleimten Knochengut zu extrahieren. *Wiegand.*

Vorrichtung zur Gewinnung von Leim und Gelatine aus Knochenmehl. (Nr. 168 304. Kl. 22i. Vom 10./12. 1904 ab. Dr. Hermann Hilbert und Bayerische A.-G. für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate in Heufeld, Oberbayern.)

Patentspruch: Vorrichtung zur Gewinnung von Leim und Gelatine aus Knochenmehl mit einer Trommel, deren hohle Welle als Dampfzuführungsrohr ausgebildet ist, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Trommelwandung einen Siebboden (h)



enthält, welchen das Knochenmehl nach Beendigung der einzelnen Prozesse als Filtermasse so bedecken kann, daß die Wasch- bzw. Leimflüssigkeit mittels eines in die Trommel eingeführten Druckmittels (Druckluft oder dgl.) durch das Knochenmehl hindurchgedrückt werden kann. —

Bei den üblichen Trommeln ist die Wandung am ganzen Umfange durchbrochen, um beim Waschen einen ungehinderten Abfluß zu haben. Infolgedessen würde ein eingeführtes Druckmittel ungehindert entweichen. Dies ist bei der vorliegenden Vorrichtung nicht der Fall. Das Waschen geschieht zunächst unter Umdrehung der Trommel, worauf man diese so stellt, daß das Knochenmehl das Sieb

vollständig bedeckt und noch ein Stück über die Ränder hinausgeht. Dann wird die Flüssigkeit mittels Druckluft durchgepreßt. Danach erfolgt die Entleimung unter Zuführung von Dampf.

Karsten.

Warm anzuwendendes Klebemittel zum Aufkleben von Lederschutzstreifen auf Gummireifen. (Nr. 170 933. Kl. 22i. Vom 31./1. 1905 ab. Gesellschaft Pne-Cuir Samson Allémand in Paris.)

Patentanspruch: Warm anzuwendendes Klebemittel zum Aufkleben von Lederschutzstreifen auf Gummireifen, dadurch gekennzeichnet, daß man einer Kautschuklösung pulverförmiges Trioxymethylen zusetzt. —

Zum Aufkleben von Schutzreifen auf Kautschukreifen muß ein Klebemittel verwendet werden, das von Kautschuk absorbiert wird, also eine Lösung von Paragummi in einem flüchtigen Kohlenwasserstoff, wobei eine Substanz zugesetzt werden muß, die das Austrocknen in bestimmten Grenzen verhindert. Als solche sind bisher Schwefelkohlenstoff mit Schwefel, sowie Kohlenstofftetrachlorid mit Schwefelchlorür verwendet worden, die aber gesundheitsschädlich bzw. gefährlich sind. Dies wird durch die Verwendung des Trioxymethylens vermieden. Nach dem Aufkleben des Schutzreifens wird erhitzt, wodurch sich Formaldehyddämpfe entwickeln, die das Klebemittel koagulieren. Karsten.

Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffs aus

Kleber. (Nr. 172 610. Kl. 22i. Vom 8./3. 1905 ab. Dr. Emil Donath in Leipzig.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffs aus Kleber, dadurch gekennzeichnet, daß man getrockneten, gepulverten Kleber in der Kälte mit gasförmiger schwefliger Säure behandelt.

Der als Schusterpappe oder Wiener Leim in den Handel kommende Klebstoff aus Kleber bildet infolge seiner geringen Aufnahmefähigkeit für Wasser eine Masse, die sich nicht mit Pinsel oder Maschinen auftragen läßt. Ein hierzu durchaus brauchbarer wertvoller Klebstoff wird nach vorliegendem Verfahren erhalten. Die Einwirkung der schwefligen Säure soll etwa 10 Minuten dauern.

Wiegand.

Schiffsanstrich zum Schutze gegen Muschelansatz.

(Nr. 174 746. Kl. 22g. Gr. 7. Vom 29./6. 1905 ab. Carl Nürnberger und Christian Obermann in Mühlhausen i. Th.)

Patentanspruch: Anstrichmasse für Schiffe zum Schutze gegen Muschelansatz und dgl., bestehend aus ungefähr 30% Steinkohlenteer, 10% Schwefelkohlenstoff, 10% gelbem Phosphor, 20% Schwefel, 0,5% eingedampftem und dann fein pulverisiertem Lysol, 20% eingedampftem und dann fein pulverisiertem Tabakabsud, 0,5% stark eingedampftem Essigsprit und 9% Leinöl. —

Der Anstrich kann auf jedem Material benutzt werden und hält die Schiffswände von jedem Ansatz vollkommen frei. Karsten.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Neu-York. Dem Antrage des Generalkommissars für das deutsche Reich, Konsul Lesimple, Köln, der deutschen Kollektivausstellung von Spiritusverwertungsgegenständen den Ausstellungsraum in Jamestown kostenfrei zu überlassen, ist seitens des Präsidenten der dieses Jahr dort stattfindenden Ausstellung stattgegeben worden. Da durch Gesetz die Besteuerung von denaturiertem Spiritus in den Vereinigten Staaten aufgehoben worden ist, bietet sich dem deutschen Markt eine günstige Gelegenheit, diese Fabrikate in Amerika abzusetzen.

Washington. Die „United States Geological Survey“ wird vom nächsten Jahre an eine Statistik über die Produktion und den Konsum von Naturgas herausgeben. Beim Beginn der Verwendung von Naturgas wurde es unter der Annahme, daß die Gasquellen unerschöpflich seien, ungemessen und zu niedrigem Preise abgegeben. Die größeren Gesellschaften führten jedoch sehr bald Gasmesser ein und betätigten den Verkauf nach der gelieferten Menge. Nachdem dann experimentell festgestellt wurde, daß die Produktion der Felder beschränkt ist, sind auch die kleineren Betriebe diesem Beispiel gefolgt, so daß nun eine genaue Aufstellung der produzierten und konsumierten Gasmenge möglich sein wird.

Britisch-Ostindien. Zolltarifänderungen.

Laut Bekanntmachung der indischen Regierung vom 22./12. 1906 ist die Tabelle IV des indischen Zolltarifes durch eine neue Tabelle ersetzt. Die Abweichungen von dem bisherigen Tarife betreffen im wesentlichen die der Verzollung zugrunde liegenden Warenwerte. Es sind u. a. folgende Artikel neu bewertet:

Tarif-Nr.	Bezeichnung des Gegenstandes	Maßstab	bisher Rup. Ann.	jetzt Rup. Ann.
8	Zucker:			
	chinesischer Kandis	Ztr.	16	4 23 4
	Brot-, ausschl. Würfel u.			
	in Stücke geschlagener „		12	— 14 —
	krystallisierter u. weißer,			
	in China gereinigt		9	8 11 —
10	Chemische Erzeugnisse und Präparate:			
	Salmiak		30	— 32 —
	Kupfervitriol		17	8 20 —
	Schwefelblumen		5	8 5 12
	Schwefel, roher		5	— 4 12
11	Drogen, Arzneien und Narkotika:			
	Campher, gereinigter, in			
	Kuchen	Pfd.	2	— 3 —
	desgl., teilweise gereinigt,			
	in Stücken von ungefähr			
	13 Pfd.		1	10 2 4
	desgl., roher, pulverisiert. „		1	8 1 12
12	Farb- und Gerbstoffe:			
	Anilinfarbstoff, trocken. „		—	14 1 —