

## Über ein flüssiges Harz.

Von Dr. W. FAHRIÓN.

(Eingeg. d. 28. 2. 1906.)

Im Jahre 1905 erschien in schwedischer Sprache ein Artikel von Ernst Larsson: „Ein Harzstoff aus schwedischem Kieferholz“<sup>1)</sup>. In die deutsche Literatur scheint dieser Artikel nicht übergegangen zu sein. Daher sei aus seinem Inhalt folgendes angeführt. Bei der Cellulosegewinnung aus schwedischem Kieferholz nach dem Natronverfahren wird<sup>2)</sup> als Nebenprodukt ein flüssiges Harz gewonnen, das der Verf. Tallöl (von tall = Kiefer) nennt. Es stellt ein dunkelbraunes, ziemlich dünnflüssiges, auch bei  $-20^{\circ}$  noch nicht erstarrendes Öl dar, leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, nicht vollständig löslich in Benzin und Terpentinöl. Unter 40 mm Druck siedet es ziemlich konstant bei  $270^{\circ}$ . Es ist ziemlich beständig; in dünner Schicht auf Glas gestrichen, wird es erst nach einigen Monaten fest, dagegen sind seine Salze mit Schwermetallen in Benzin und Terpentinöl löslich und erhärten rasch. Für die Konstanten des Tallöls wurden folgende Werte gefunden:

Spez. Gew. bei $15^{\circ}$ . . . . .	0,997
Säurezahl . . . . .	163
Verseifungszahl . . . . .	179
Jodzahl . . . . .	118

Aus diesen Zahlen wird auf eine Zusammensetzung ähnlich derjenigen des Kolophoniums geschlossen.

Herr Larsson war so freundlich, mir eine Übersetzung seines Artikels sowie eine Probe Tallöl zu übersenden, mit welcher ich auch einige Versuche angestellt habe. Die Säurezahl fand ich, in Übereinstimmung mit Larsson, zu 162,6, dagegen fand ich für die Jodzahl (nach Hübl-Waller) einen höheren Wert, nämlich 141,2. Indessen ist schon lange bekannt, daß der Jodzahlbestimmung bei den Harzen eine gewisse Unsicherheit anhaftet, und daß die verschiedenen Methoden auch verschiedene Resultate liefern. Die Verseifungszahl ist, wie auch beim Kolophonium, keine Konstante, sondern wächst mit dem Überschuß und der Einwirkungsdauer des Alkalis.

Aus der Säurezahl berechnet sich das Molekulargewicht 343,4, das aber zu hoch ist, weil das Harz auch Neutralkörper enthält. Diese machen sich schon dadurch bemerkbar, daß die alkoholische Lösung beim Neutralisieren einen Niederschlag absondert. Durch dreimaliges Ausschütteln mit Petroläther wurden der neutralen, mit Wasser auf 50% Alkohol verdünnten Lösung die Neutralkörper entzogen. Sie bilden eine braungelbe, halb feste, amorphe Masse, ihre Menge betrug 9,4% des Harzes. Beim Behandeln mit überschüssiger alkoholischer Lauge gehen sie teilweise in Lösung, welche wiederum mit Wasser verdünnt und dreimal mit Petroläther ausgeschüttelt wurde. Letzterer hinterließ 6,5% des Harzes an Unverseifbarem, wahrscheinlich in der Hauptsache Kohlenwasserstoffe, aus der al-

kalischen, wässrig-alkoholischen Lösung wurden durch starkes Verdünnen mit Wasser, Ansäuern und Ausschütteln mit Äther echte Säuren gewonnen, welche somit im Harz selbst in Form von Anhydriden oder wahrscheinlicher von Lactonen enthalten sind. Die wässrig-alkoholische, neutrale Harzseifenlösung (s. o.) wurde eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung im Scheidetrichter mit Petroläther und Salzsäure durchgeschüttelt. Ersterer hinterließ die reine Harzsäure als hellgelbes Öl, im Scheidetrichter blieb eine geringe Menge von „oxydierten Harzsäuren“ in Form von braunen, in Alkohol leicht löslichen Flocken zurück. Insgesamt wurden gefunden:

	%
Harzsäuren . . . . .	85,2
Oxysäuren . . . . .	4,6
Verseifbare Neutralkörper . . . . .	2,9
Unverseifbares . . . . .	6,5
	<hr/> 99,2

Nach Abzug der 9,4% Neutralkörper berechnet sich aus der Säurezahl 162,6 des Rohharzes das Molekulargewicht 311,2, das aber wegen des Gehalts an höher molekularen Oxysäuren immer noch zu hoch ist. In der Tat ergab die reine, in Petroläther lösliche Harzsäure die Säurezahl 184,1, entsprechend dem Molekulargewicht 304,2, während sich für die Abietinsäure  $C_{20}H_{30}O_2$ , die Zahl 302 berechnet. Für die Jodzahl der reinen Harzsäure wurde allerdings nur der Wert 136,0 gefunden, die Erniedrigung dürfte auf die analytischen Operationen zurückzuführen sein.

Als das Tallöl mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge behandelt wurde, ließen sich aus der Seifenlösung isolieren:

	%
Harzsäuren . . . . .	84,8
Oxysäuren . . . . .	8,0
Unverseifbares . . . . .	7,0
	<hr/> 99,8

Die Säurezahl des petrolätherlöslichen Anteils betrug 170,4, woraus sich nach Abzug des Unverseifbaren für die reine Harzsäure das Molekulargewicht 302,8 berechnet.

Aus obigen Analysen folgt, daß das Tallöl in der Tat dem Kolophonium nahe steht und in der Hauptsache aus einer oder mehreren Harzsäuren der Formel  $C_{20}H_{30}O_2$  besteht. Weitere Versuche ergaben nun das interessante Resultat, daß eine dieser Säuren fest, und daß somit das Tallöl als eine Lösung einer festen in einer flüssigen Harzsäure anzusehen ist.

Bekanntlich lassen sich die festen Abietinsäuren des Kolophoniums auf dem üblichen Wege nicht verestern. Zur Sicherheit habe ich mich nochmals davon überzeugt, daß der petrolätherlösliche Teil eines Kolophoniums bei der Behandlung mit alkoholischer Schwefelsäure seine Säurezahl nicht wesentlich verändert. Anders das Tallöl. Es löste sich in der alkoholischen Schwefelsäure zunächst auf, beim Stehen schied sich aber an der Oberfläche ein Öl ab, und als nach zwei Tagen mit Wasser stark verdünnt und mit Petroläther ausgeschüttelt wurde, ergab der Verdunstungsrückstand nur mehr die Säurezahl 65,2. Nachdem Säuren und Neutral-

1) Svensk Kemisk Tidskrift 1905, 148.

2) Von der „Stora Kopparbergs Bergslags Aktiebolag“ in Falun, Schweden.

körper in bekannter Weise getrennt worden waren, präsentierte sich der Ester als ein gelbes, dünnflüssiges Öl. Da er noch das Unverseifbare des Rohharzes enthielt, so wurde er durch alkoholische Lauge verseift und die Neutralkörper abgeschieden. Die so erhaltene, flüssige Harzsäure wurde aufs neue mit alkoholischer Schwefelsäure behandelt. Auch die nicht veresterte Harzsäure war flüssig, der reine Äthylester  $C_{19}H_{29}.COOC_2H_5$ , stellt ein hellgelbes, dünnflüssiges Öl vor, sehr leicht löslich in Petroläther und Äther, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Die Verseifungszahl wurde, wie erwartet, zu hoch gefunden, nämlich zu 186,7 anstatt 169,7. Dagegen ergab die aus dem Ester wieder abgeschiedene Harzsäure das Molekulargewicht 312,5 (aus dem Verbrauch an Normallauge und dem Gewicht des Salzes berechnet<sup>3)</sup>).

Die bei der direkten Veresterung des Tallöls (s. oben) nicht in Reaktion getretene Harzsäure hinterblieb beim Verdunsten ihrer Petrolätherlösung als ein fester Körper, der in seinem Aussehen und seinem sonstigen Verhalten vollkommen mit einem hellen Kolophonium übereinstimmte. Die Jodzahl wurde zu 152,7, das Molekulargewicht zu 316,4 ermittelt. Daß die feste Harzsäure schon im Tallöl selbst enthalten ist, folgt daraus, daß weder bei der zweiten Veresterung der flüssigen Harzsäure, noch bei der direkten Einwirkung von Schwefelsäure auf Tallöl ein festes Produkt erhalten wird. Naturgemäß kann die Trennung durch Verestern keine quantitative sein, vielmehr muß die feste Harzsäure auch noch flüssige enthalten. Dementsprechend ist sie zwar, wie das Kolophonium, erst bei etwa 100° vollkommen geschmolzen, sie wird aber beim Erhitzen auf dem Wasserbad schon sehr bald weich. Daß die feste Harzsäure des Tallöls auch im Kolophonium vorkommt, schließe ich aus ihrem Verhalten bei der Reaktion Storch-Morawski. Sie gibt dabei, genau wie das Kolophonium, eine prachtvolle, intensive Violettfärbung, während die flüssige Harzsäure nur eine schwach weinrote Färbung liefert. Wenn man aus dem Verhältnis zwischen veresteter und nicht veresteter Säure einen Schluß ziehen darf, so würde die Harzsäure des Tallöls zu etwa einem Drittel aus fester und zu etwa zwei Dritteln aus flüssiger Abietinsäure bestehen. Mit dem Nichterstarren bei -20° steht der Gehalt an fester Harzsäure nicht im Widerspruch, da ja das Kolophonium als solches nicht krystallisiert.

Es scheint, als ob bei der Veresterung die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome irgendwie in Mitleidenschaft gezogen würden. Für die aus dem ersten Ester wieder abgeschiedene flüssige Harzsäure wurde nur die Jodzahl 127,5 gefunden. Als sie aufs neue verestert wurde, ergab der Ester nur mehr die Jodzahl 100,0, die daraus wieder abgeschiedene Harzsäure die Jodzahl 106,9.

Die technische Verwendung des Tallöls ist bis jetzt eine beschränkte, im allgemeinen wird ja auch der feste Aggregatzustand des Kolophoniums ein Vorzug sein. Daß sich das Tallöl trotzdem einen Platz in der Technik erobern wird, ist schon aus dem Grunde wahrscheinlich, weil es bei der trockenen Destillation ähnliche Produkte liefert wie das Kolophonium.

## Arbeiten auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes im Jahre 1908.

Zusammengestellt von HANS TH. BUCHERER.

(Schluß von Seite 583.)

**Karl Forch. Zur Frage der Einheit und des Zusatzverhältnisses.** Verf. wendet sich vornehmlich gegen den unter Punkt I erwähnten Leitsatz Gleichen s, wonach der Schutzbereich in gewissen Fällen hinter dem Erfindungsbereich zurückbleibe (s. o.). Verf. scheint bei seiner Stellungnahme gegen die Ansichten Gleichen s zu übersehen, daß sehr wohl ein Fall denkbar ist, in dem der Erfinder von seiner Erfindung in der Beschreibung mehr zum Ausdruck bringt, als er zum Schluß durch seinen Anspruch geschützt haben will oder tatsächlich geschützt hat, und daß daher die Übereinstimmung zwischen Erfindungsbereich und Schutzbereich in Wirklichkeit gar nicht so selbstverständlich ist. Da für den Schutzzumfang der Patentanspruch allein maßgebend ist (die Patentbeschreibung, die Erteilungsakten, der Stand der Technik zur Zeit der Anmeldung usw. können nur zur Auslegung herangezogen werden), so muß nach Ansicht des Referenten die Einheitlichkeit in bezug auf die Ansprüche des Haupt- und Zusatzpatents gegeben sein, d. h. den beiderseitigen Ansprüchen muß der nämliche Erfindungs- oder Lösungsgedanke zugrunde liegen, wobei allerdings nicht gefordert zu werden braucht, daß die Erfindungsgedanke in den beiderseitigen, die erziehend durchführungsformen unter Schutz stellenden Ansprüchen des Haupt- und Zusatzpatents ausdrücklich enthalten sein muß. Die Stellung, die Gleichen s und Forch zu dieser wichtigen Frage einnehmen, ist aus ihren Darlegungen nicht mit voller Sicherheit zu erkennen, obwohl Gleichen s den Patentansprüchen bei der Entscheidung dieser Frage eine zu gering bemessene Rolle zuzuweisen scheint (292 bis 296).

**Julius von Schütz. Die Patentgerichte auf dem Leipziger Kongreß für gewerblichen Rechtsschutz.** Verf., der die Verhandlungen des Leipziger Kongresses geleitet hat, tritt in seinen Darlegungen den Ausführungen Rathen a u s entgegen. Er weist zunächst darauf hin, daß die Ansicht Rathen a u s, es sei den Anhängern der auf dem Kongreß angenommenen Anträge nicht gelungen, die erwartete Zahl von Stimmen zusammenzubringen, irriglich sei. Auch sei die Ansicht Rathen a u s, daß der bekannte Erlass des preussischen Justizministers vom 11./10. 1907 Mißstände bei der Rechtssprechung auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes nicht anerkannt habe, unzutreffend. Wenn weiter die Frage, wie man die erforderlichen technischen sachverständigen Richter beschaffen wolle, auf dem Leipziger Kongreß nicht ausführlicher erwogen worden sei, so lasse das nicht darauf schließen, daß sich nicht im Bedarfsfalle die nötige Zahl von technischen Richtern finden werde. Die in Österreich gemachten Erfahrungen wiesen im Gegenteil darauf hin, daß die Lösung dieser Frage keine Schwierigkeiten verursachen werde. Im übrigen liege es im Interesse der Juristen selbst, Zustände

<sup>3)</sup> Vgl. diese Z. 20, 358 (1907).