

metalle als wichtigen Bestandteil eine harte Krystallart in einer elastischen Grundmasse eingebettet enthalten müssen. Der Anmelder ließ sich als einen solchen harten Bestandteil in einer Aluminiumgrundmasse gewisse intermediaire Krystallarten, die aus Aluminium und Metallen der Eisengruppe bestanden und als Verbindung dieser Metalle mit Aluminium anerkannt werden, patentieren. Obwohl nun also diese Legierungen als wesentlichen Bestandteil ein neues chemisches Produkt enthalten, wurde das nachgesuchte Patent ohne weiteres auch auf den Stoff und nicht allein das Verfahren erteilt.

Die Tatsache an sich ist erfreulich, denn hier wurde ein gesunder und den Prinzipien der Wissenschaft durchaus entsprechender Gedanke in einem speziellen Falle in die Praxis übersetzt und dementsprechend patentamtlich geschützt, aber die verhängnisvolle Tatsache an sich, daß der Wortlaut des Gesetzes und die Rechtsprechung in einem diametralen Gegensatz sich hier gegenüberstehen, ist und bleibt immer verhängnisvoll und kann nur dadurch behoben werden, daß entweder das Gesetz oder die Praxis der Rechtsprechung korrigiert wird.

[A. 129.]

Kautschukharze.

Ein kleiner Beitrag zu ihrer Kenntnis.

Von Dr. MARTIN KLASSERT.

(Eingeg. 8./8. 1918.)

Vor nun über 4 Jahren konnte ich dank dem Entgegenkommen einer Hamburger Firma in der Pharm. Zentralh. 50, 282 über die Untersuchung einer Probe Kautschukharz berichten, in der Hoffnung, später eingehender das damals für den Handel noch neue Material und seine technische Verwendbarkeit studieren zu können.

In der Folge war es mir leider nicht möglich, größere Mengen gleicher Provenienz zu beschaffen (es war in Deutschland nach Geheimverfahren gewonnenes Harz); erst seit kurzem kommen nun wieder häufiger Kautschukharze im Handel vor, in größeren Mengen aus Amerika, die mich zur Wiederaufnahme des Themas veranlaßten.

Vorweg sei bemerkt, daß das seinerzeit untersuchte Harz mit einer Jodzahl von 28, Verseifungszahl 10, ganz frei von freien Säuren, sich wesentlich von den mir jetzt vorliegenden Harzen aus Amerika unterscheidet; indes sind die physikalischen Eigenschaften, insbesondere die Löslichkeit in den verschiedensten organischen Lösungsmitteln auch bei den heute zu berichtenden Harzen im großen ganzen — wenigstens soweit ich noch Vergleichsmaterial hatte — durchaus dem früher untersuchten ähnlich; die chemischen Unterschiede dürften daher wohl zum Teil auf dem Unterschied in der Gewinnungsweise, zum Teil wohl auch auf Unterschieden der Ausgangsmaterialien (der Rohkautschuksorten) beruhen.

In der Zwischenzeit ist eine Reihe von Veröffentlichungen über diese Harze erschienen, teils rein wissenschaftlicher Art, teils auch von praktischen Bedürfnissen diktiert, so z. B. über die eisenbahnliche Tarifierung u. a.¹⁾, ein Beweis, daß das Material vielfach Interesse erweckt.

Durch Zufall erhielt ich vor einiger Zeit eine Zusammen-

stellung von vier Proben, nach Angabe der Firma, die sie mir zur Verfügung stellte²⁾, aus gleichem Rohmaterial, nur verschieden behandelt, sowie eine fünfte Probe „gereinigtes, flüssiges“ Kautschukharz, über deren Untersuchung hier berichtet werden soll.

Nr. 1, das Rohharz, gelblich, opak, mit muscheligem Bruch, hatte noch den auch am Rohkautschuk zu beobachtenden charakteristischen Geruch, selbst in der Kälte; Nr. 2, dasselbe, getrocknet und geschmolzen, gelbbraun, klar durchsichtig, wie Kolophonium brechend, beim Pulvern stark elektrisch werdend, war in der Kälte fast geruchlos, der charakteristische Geruch trat erst beim Reiben oder Erhitzen hervor; Nr. 3. die vorige Ware, pulverisiert, ein gelbliches Pulver, Nr. 4, die Rohware nach besonderem Verfahren aufgeheilt, ein fast rein weißes Pulver, das man in der Kälte als geruchfrei bezeichnen darf.

Das „flüssige gereinigte“ Kautschukharz erwies sich als eine zähe, mit mikroskopischen Krystallchen durchsetzte Masse von salbenartiger Konsistenz, grünbraun gefärbt, anscheinend chlorophyllhaltig; es macht den Eindruck, als ob es nicht aus normal gewonnenem Kautschuk stamme, sondern aus solchem, der aus Pflanzenteilen mittels Lösungsmitteln extrahiert ist; so wäre auch zwangsläufig sein Chlorophyllgehalt zu erklären. Es enthält 8,4% Feuchtigkeit und andere bei 110° flüchtige Bestandteile; ob unter diesen auch Lösungsmittelreste sind, muß ich dahingestellt sein lassen; an sich ist es durchaus wahrscheinlich, um so mehr, wenn man berücksichtigt, daß bei den festen Harzen, die mir bis jetzt vorlagen, die Jodzahl auch durch längeres Erwärmen auf 100° sich nicht nennenswert änderte, während sie hier ganz bedeutend sinkt.

Vergleichshalber gebe ich neben meinen Zahlen auch die von V a u b e l und D i l l e r (vgl. oben) an; leider fehlt bei deren Material die Angabe des Wassergehaltes; was der Wassergehalt für einen Einfluß hat, geht am besten aus der mir vorliegenden Probe 4 hervor; bei ihr sind Jodzahl, Verseifungszahl und Esterzahl um rund ein Drittel höher nach dem Trocknen, als in Originalsubstanzen, dies ist bei einem Gehalt von 25% Feuchtigkeit auch ohne weiteres verständlich; in der Tabelle habe ich nur die aus der Originalsubstanz erhaltenen Zahlen angeführt.

Die Schmelzpunktsbestimmungen sind durchweg allerdings mit der zur Feuchtigkeitsbestimmung verwandten Substanz ausgeführt; die Jodzahl von Nr. 5 ist derart aus geführt, daß eine genau gewogene Menge Substanz mit Chloroform auf 100 ccm aufgefüllt wurde und nach dem Filtrieren genau gleiche Mengen abgemessen wurden; die erst angeführte Zahl wurde direkt erhalten, die zweite aber, nachdem die Chloroformlösung verdampft, und der Rückstand drei Stunden bei 100° erhitzt worden war; dann wurde wieder in Chloroform gelöst und wie zuvor die Jodzahl bestimmt.

Optisch aktiv waren die Harze sämtlich, doch wurde die Stärke der Aktivität nicht genau festgestellt, da die Lösungen erst hätten entfärbt werden müssen.

Die festen Harze waren in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Wärme leicht löslich, fielen aber in der Kälte zum großen Teil wieder aus; es lassen sich so einzelne Bestandteile leicht trennen; die saureren Bestandteile scheinen leichter löslich zu sein.

Bezeichnung	Feste Harze					Flüssiges Harz
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	V. u. D.	
Feuchtigkeit	3,6	0,2	0,3	25,10	—	8,4
Asche	1,0	2,5	1,1	0,8	0,5—2,1	0,3
Schmelzpunkt ³⁾	112—118	92—98	110—118	114—119	90—125	—
Jodzahl nach v. Hübl	34,2	36,3	36,0	28,3	20—41	82,3 u. 67,1
Verseifungszahl	90,5	85,9	86,8	62,3	19—24	77,5
Säurezahl	1,3	1,2	1,3	0,9	3,2—13,6	23,8
Esterzahl (Differenz)	89,2	84,7	85,5	61,4	—	53,7

stellung von vier Proben, nach Angabe der Firma, die sie mir

¹⁾ Hinrichsen u. Marcusson, Angew. Chem. 23, 49 (1910), sowie ebenda 24, 725 (1911). Grempe, Farbe u. Lack 1912, 268. V a u b e l u. D i l l e r, Gummiztg. 1912, 1587—1588, Farbenzg. 1912, 2109—2110 — um nur einige Veröffentlichungen herauszugreifen.

Auch in Ölen — sowohl fetten Ölen, wie Paraffinölen — sind die Harze löslich, die Lösungen erstarren aber bei Anwendung ungefähr gleicher Teile Öl und Harz zu einer gal-

²⁾ Richert & Co., Hamburg.

³⁾ Diese Schmelzpunkte waren sehr unscharf; erst über 130° wurden die Harze leichtflüssig.

lertigen Paste; interessant und für die Verwendbarkeit wichtig ist, daß diese Paste durch mechanische Bearbeitung (Röhren, Verreiben) durchaus geschmeidig wird; und dabei hat sie noch den Vorteil gegenüber einem ebenso gewonnenen Kolophon-, „Firnis“, daß sie weniger „fettet“, als dieser, d. h., daß sie nicht so stark durch ungeleimtes Papier durchdringt.

Nur die Lösungen der Harze in chlorhaltigen Lösungsmitteln (Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Di-, Tri- und Perchloräthylen) scheinen keine Trennung der verschiedenen Harzbestandteile zu ermöglichen; dafür aber sind sie wohl für technische Zwecke (Verschnitt von Lacken, die keiner allzu großen mechanischen Beanspruchung unterliegen) geeignet; wasserecht sind die mit solchen Lösungen hergestellten Überzüge verhältnismäßig sehr.

Bei der Aschebestimmung, bei der möglichst langsam erhitzt wurde, um ein Verbrennen mit Flamme — und die dabei meist entstehende sehr schwer veraschende Kohlemodifikation — zu vermeiden, wurde beobachtet, daß trotz der hierbei gar nicht zu vermeidenden Gefahr des Entzündens jedenfalls mehr als drei Viertel der Harze abdestillierten, anfänglich mit dem auch dem kalten Harze eigentümlichen Geruch, später mit einem nicht unangenehmen, an Terpene und Kolophondestillate erinnernden Geruch; ein Destillationsversuch aus einfacher, ungeschützter Glasretorte (ohne Luftabschluß) mit dem Harz der Probe 2 bewies tatsächlich, daß das Harz sich recht günstig destillieren läßt.

Es wurden erhalten 85% Destillat, davon etwa 1% schon im Retortenhals erstarrt; in der Retorte blieben etwa 8% teils verkohlter Pechrückstände zurück. Bei nochmaliger Destillation des flüssigen Destillates durch ein Fraktionskörbchen erhielt ich — auf das Ausgangsmaterial berechnet — bis 135° 11%, von da bis 300° 25%, von da bis 370° 33%, darüber 13%, Verlust und Rückstand nur 3%. Von dem Destillat bis 135° waren 8 Volumteile stark saures Wasser, das übrige ein leichtes Harzöl mit stechendem Geruch; der Anteil bis 300° ein leicht bewegliches, gelbbraunes Öl mit nicht unangenehmem Geruch, ohne Fluorescenz, der folgende Anteil bis 370° ein dickflüssiges Öl (Konsistenz von reinem Glycerin etwa), völlig klar, braun, mit starker Fluorescenz (grün); der Rest über 370° erstarnte zu einer zähen, in ihrer Konsistenz etwa mit wasserfreiem Wollfett vergleichbaren Masse, in der deutlich eine braune Grundsubstanz und gelbe feste Anteile zu unterscheiden waren.

Die im Retortenhals erstarrten Anteile wurden auf dem Tonteller rein hell gelb, während das vom Teller aufgesaugte Öl diesen fast schwarz färbte; eine Identifizierung des erhaltenen gelben Pulvers wurde vorläufig noch nicht versucht.

Auf alle Fälle dürfte das Kautschukharz zu Destillationszwecken sich recht gut eignen; die Destillate dürften der verschiedenen Verwendung fähig sein, je nachdem als Ersatz für gewöhnliches Harzöl, Terpentinöl, manche Petrodestillate u. a. m. [A. 158.]

Über Ammoniak- und Stickstoffbestimmung.

Von A. J. van EYNDHOVEN, Dipl. Technologe, Berlin.

Zu dem Artikel in Nr. 59 (Angew. Chem. 26, I, 425—431).

(Eingeg. 28.7. 1918.)

Zu dem Artikel von Dr. Knußlau über Ammoniakbestimmung in Gaswasser usw. möchte ich mir erlauben, hierüber aus meiner langjährigen Praxis auch etwas mitzuteilen. Nach meiner Ansicht ist der Apparat, den Dr. Knußlau für Ammoniakbestimmungen empfiehlt, unnötig kompliziert. Ich gebrauche dafür seit Jahren den hier abgebildeten Apparat, der wohl keiner näheren Erklärung bedarf. Bei Bestimmung von NH₃ in Gaswasser werden 10 ccm hiervon, welche mit einer Pipette abgemessen sind, durch das Trichterrohr in die Flasche *a* gegossen und das Rohr nachgespült mit 50 ccm Wasser, welche 10 ccm Kalilauge von 30° Bé. enthalten, und abdestilliert. In der Vorlage *b* befinden sich 25 ccm n. Schwefelsäure, welche entsprechend verdünnt werden. Ich destilliere bis zu einem kleinen Rest. Sind mehrere Ammoniakbestimmungen in Gaswasser auf einmal zu machen, dann wird, während die Flamme unter *a* bleibt, die Vorlage *b* etwas gesenkt und noch einen Augenblick erhitzt, bis noch

einige Tropfen übergegangen sind, wonach das Rohr *c* abgespült wird, und eine neue Vorlage angebracht wird. Die Flamme wird nun fortgenommen, *a* wird nicht gereinigt, sondern mit einer neuen Probe Gaswasser beschickt.

Bei Ammoniakbestimmungen in konz.

Ammoniakwasser, schwefelsaurem Ammoniak usw. mache ich es ebenso. Nur wird bei der letztgenannten Substanz der Kolben *a* jedesmal ausgespült, da die Flüssigkeit sonst zu viel spritzt.

Ich glaube, daß die Ammoniakbestim-

mungen so wohl am allereinfachsten sind. Dabei sind sie genau bis in hundertstel Prozenten, wie ich durch Kontrollanalysen festgestellt habe. Es geht nichts verloren, auch nicht durch das Trichterrohr, und in den Vorlagen wird zurücktitriert.

Die Sache schien mir immer so einfach, daß ich es nicht der Mühe wert achtete, hiervon Mitteilung zu machen. Nun aber darüber geschrieben wird, und bisweilen Apparate empfohlen werden, die komplizierter sind, schwer zu reinigen usw., meinte ich gut zu tun, dies zur allgemeinen Kenntnis zu bringen. [A. 150.]

Zur Verwendung von Ultrafiltrationsapparaten.

Von Prof. Dr. BECHHOLD.

(Eingeg. 12.8. 1918.)

Prof. R. Zsigmondy berichtet in Nr. 63 (Angew. Chem. 26, I, 447 [1913]) über einen neuen, einfachen Ultrafiltrationsapparat. Soweit die Beschreibung erkennen läßt, ist derselbe eine wesentliche Verbesserung der von französischen Forschern empfohlenen Kolloidsäckchen und der im Jahre 1912 von Zsigmondy und seinen Mitarbeitern empfohlenen Kolloidfilter. Zweifellos ist die Verwendung von Gallertfiltern in der chemischen Laboratoriumspraxis, sowie in der Technik noch weiter Ausdehnung fähig, und es dürfte der vorliegende Apparat geeignet sein, ihre Anwendung zu verallgemeinern.

Der Zweck dieser Zeilen ist nur der, auf ein Mißverständnis aufmerksam zu machen, welches sich leicht einschleichen könnte.

Apparate in der Art desjenigen von Zsigmondy erlauben keinen höheren Druck als den von knapp einer Atmosphäre. Man kann also nur solche Ultrafilter in Anwendung bringen, die bereits unter dem Druck von einer Atmosphäre Wasser bzw. Lösungen durchlassen; es sind dies diejenigen Ultrafilter, welche nur großer disperse Kolloide, insbesondere anorganische Kolloide zurückhalten. Besonders zur Retention von organischen Kolloiden muß man jedoch so dichte Ultrafilter verwenden, daß höhere Drücke erforderlich sind. Selbst bei anorganischen Kolloiden können Umstände vorkommen, wenn es auch nur der Zeitersparnis halber ist, bei denen mit Drucken von mehr als einer Atmosphäre gearbeitet werden muß.

So wurde mir kürzlich eine Lösung übergeben, welche von einer Hydrierung her kolloides Palladium enthielt, das auf keine Weise zu entfernen war. Durch ein genügend dichtes Ultrafilter gelang es in wenigen Minuten, die Lösung von dem kolloiden Palladium zu befreien. — Bei organischen Kolloiden sind so dichte Ultrafilter notwendig, daß zuweilen mit 10, ja mit 20 Atmosphären gearbeitet werden muß, und es sind für diese Zwecke geschlossene Ultrafiltrationsapparate, der Art, wie ich sie zuerst beschrieben habe (Z. physik. Chem. 60, 257 [1907])¹), unumgänglich erforderlich.

Ich möchte auch darauf aufmerksam machen, daß die Ultrafilter zu meinem Apparat jetzt im Handel zu haben sind²). Für die Praxis ist das ein erheblicher Vorteil, da die Anfertigung stets eine gewisse Übung erfordert.

¹) Bei den Verein. Fabriken f. Laboratoriumsbedarf, Berlin, Scharnhorststr.

²) Bei Schleicher und Schüll in Düren.

