

Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 305—312

Aufsatzteil

30. September 1919

Untersuchungen über die katalytische Reduktion von Fetten mit Palladium¹⁾.

Von F. F. NORD, Berlin-Dahlem.

(Aus dem chem.-techn. Inst. der techn. Hochschule Karlsruhe i. B.)

(Eingeg. 19./8. 1919.)

Die verschiedenen Mängel der chemischen und elektrochemischen Methoden zur Umwandlung flüssiger Fette in feste Erzeugnisse machten es unmöglich, daß sie auch nur vorübergehend in der Praxis Bedeutung hätten erlangen können.

Es ist den Untersuchungen von Sabatier und Senderens²⁾ zuzuschreiben, daß das Problem der technischen Veredelung dieser Fette tatsächlich gelöst, und eine Reihe von Verfahren ausgearbeitet worden ist.

J. B. Senderens, d'Andogne de Sériège und R. Chefdubien, Toulouse³⁾ waren die ersten, die ein brauchbares technisches katalytisches Reduktionsverfahren für organische Verbindungen ausgearbeitet haben. Sie leiten den zu hydrierenden Körper in Dampfform, zusammen mit Wasserstoff über erhitztes Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen oder Platin. Der Wasserstoff kann dabei in reinem Zustande oder in reduzierend wirkenden Gemischen, z. B. in Form von Wassergas, angewendet werden. Sabatier und seine Mitarbeiter wandten dieses Verfahren aber noch nicht für Fette an.

Die Idee der Sabatierschen Reduktionsmethode wurde von der Herforder Maschinenfett- und Ölfabrik, Leprince und Sivcke, Herford⁴⁾ aufgegriffen, die ein Verfahren zur Überführung von Ölsäure in Stearinsäure ausarbeiteten, das darauf beruht, Ölsäuredämpfe mit Wasserstoff gemischt über feinverteiltes Nickel zu leiten. Das Nickel bildet dabei mit Wasserstoff wahrscheinlich intermediär ein höchst unbeständiges Hydrid, das seinen Wasserstoff sogleich an die Ölsäure wieder abgibt.

Das von Normann genommene englische Patent⁵⁾ unterscheidet sich vom erwähnten nur dadurch, daß der Wasserstoffüberträger auf Bimsstein niedergeschlagen ist.

Ähnlich sind die beiden Patente von E. Erdmann, Halle a. S.⁶⁾ Die ungesättigte Substanz, z. B. Ölsäure oder Linolensäureäthylester, wird entweder zerstäubt oder in Form feiner Tropfen gleichzeitig mit Wasserstoff dem Katalysator — in der Regel feinverteiltes Nickel — zugeführt. Erfahrungsgemäß siedet die gesättigten Verbindungen immer niedriger wie die korrespondierenden ungesättigten Stoffe, und daher ist eine Abtrennung besonders in großem Maßstabe leicht möglich. Der besondere Vorteil dieses Verfahrens ist, daß das Enderzeugnis leicht in reinem Zustande gewonnen werden kann, und daß eine schnellere Trennung des Öls von der katalytisch wirkenden Substanz erzielt wird, wodurch der Katalysator länger wirksam bleibt.

Kayser⁷⁾ beschreibt ein Verfahren, wie Wasserstoffüberträger und Öl unter mechanischer Bewegung der Einwirkung des Wasserstoffs bei einer Temperatur von 150—160° ausgesetzt werden.

Die Änderung des Verfahrens⁸⁾ begründet Kayser später mit erhöhter Wirksamkeit des auf Kieselgur niedergeschlagenen Wasserstoffüberträgers.

In neuerer Zeit ist noch von Erdmann und Bedford⁹⁾ ein Verfahren zur pyrogenen Fetthydrierung unter Anwendung von Metalloxyden, vornehmlich Nickeloxyd, ausgearbeitet worden.

¹⁾ Diese Arbeit war bereits im November 1913 vollendet, die Veröffentlichung hat sich jedoch durch die Kriegsverhältnisse verzögert.

²⁾ Zahlreiche Publikationen in den Compt. rend. vom Jahre 1897 an. — Ann. chim. phys. [8] 4, 319 [1905].

³⁾ D. R. P. 139 457 v. 26./7. 1901.

⁴⁾ D. R. P. 141 029 v. 12./8. 1902.

⁵⁾ Nr. 1515 v. Jahre 1903.

⁶⁾ D. R. P. 211 669 und 221 890 v. 19./1. 1907.

⁷⁾ U. S. P. 1 004 035 v. 26./9. 1911.

⁸⁾ U. S. P. 1 008 474 v. 14./11. 1911.

⁹⁾ Ber. 42, 1325 [1909]; Dissertation, Halle 1906.

Vor 3 bzw. 1 Jahre wurden 2 Verfahren¹⁰⁾ bekannt, die einiges Interesse erweckten. Testrup¹¹⁾ und später Wilbuschewitsch¹²⁾ lassen das Öl und den Katalysator nämlich in Kessel hineinspritzen, in welchen sich Wasserstoff unter einem Drucke von etwa 15 Atmosphären befindet. Es sind 10—15 Kessel hintereinander geschaltet, von welchen im letzten der Wasserstoffdruck auf etwa 12 Atmosphären gehalten wird; hierdurch erübrigt sich die Zwischenschaltung eines Kompressors. Bei kontinuierlichem Betriebe soll das Reaktionserzeugnis eine Jodzahl von 50 haben. Die Menge des Katalysators (fein verteiltes Palladium oder besser Nickel) beträgt 2—3% des angewandten Ölgewichtes, die Reaktionstemperatur etwa 160—170°.

Vom, im wesentlichen identischen, aber viel mehr komplizierten Verfahren von Wilbuschewitsch sagt Goldschmidt¹³⁾, daß der Wasserstoffdruck die Reaktion schon zwischen Temperaturen von 100—160° ermöglicht, so daß das Öl von der Temperatur, der es unterworfen wird, wahrscheinlich nicht beeinträchtigt wird¹⁴⁾.

Shukoff¹⁵⁾ benutzt bei der Hydrierung Nickel, welches durch Reduktion von Nickelcarbonyl mit Kohlenoxyd erhalten wird. Das in Öl gelöste Nickelcarbonyl wird bei 180° reduziert und, nachdem die Kohlenoxydzuleitung abgebrochen wurde, der Wasserstoff bei etwa 220—240° eingeleitet.

Die in verschiedenen Patenten beschriebenen Verfahren von C. Ellis¹⁶⁾ benutzen einen feststehenden Katalysator, über welchen Öl und Wasserstoff nach dem Gegenstromprinzip streichen. Der Katalysator wird meistens etagenartig in Tröge gebettet, über welche das Öl herabrieselt. Die Umwandlung in festes Fett soll momentan vor sich gehen¹⁷⁾.

Zuletzt seien hier noch die Verfahren von Wimmer und Higgins¹⁸⁾ bzw. der Centra A.-G. in Kruschwitz (Nordböhmen) erwähnt. Nach dem ersten sollen Fette bei Temperaturen von 170—215° in Gegenwart von pulverigen oder konz. wässrigen Lösungen von Nickelformiat oder -acetat der Einwirkung von Wasserstoff ausgesetzt werden. Zweckmäßig bringt man das mit dem Salz vermengte Öl in feiner Verteilung mit unter Druck stehendem Wasserstoff in Berührung.

Beim zweiten Verfahren soll der Überträger (NiO) im Ausmaße von $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{4}$ in der Ölcharge (welche zuvor sehr sorgfältig gereinigt und eventuell mit Franconit gebleicht wurde) suspendiert sein und bei einer Temperatur oberhalb 150—200° mit Elektrolytwasserstoff von etwa 10 Atm. Überdruck behandelt werden. Das Reaktionserzeugnis wird nach Beendigung des Hydrierungsprozesses mittels komprimierter Luft entfernt.

Alle bisher beschriebenen Verfahren, welche zum Teil jahrelang in Gebrauch waren, haben den Nachteil, daß die Hydrierung bei verhältnismäßig hoher Temperatur erfolgen muß; sie haben sich keine absolute Vorherrschaft sichern können, weil die Zersetzung und die Bildung von unerwünschten Nebenerzeugnissen unter dem Einfluß des Nickels sehr erheblich waren. Auch ist in Betracht zu ziehen, daß bei Verwendung der hydrierten Produkte, deren Ausgangsmaterial wesentliche Mengen freie Fettsäuren (z. B. beim Rohöl des Sesamöles bis zu 2,5%) enthält, zu einzelnen Spezialzwecken, wie z. B. des hydrierten Cotton- oder Erdnußöles zu Speisezwecken, die Anwesenheit von geringen Spuren der gelösten Nickelverbindungen, die als Katalysator dienten, giftig wirken

¹⁰⁾ Journ. of Ind. and Eng. Chem. 5, 100 [1913].

¹¹⁾ E. P. 7726 v. 1910.

¹²⁾ U. S. P. 1 024 758 v. 30./4. 1912.

¹³⁾ Chem.-Ztg. 36, 945 [1912].

¹⁴⁾ In den „Bremen-Besigheimer Ölfabriken“, wo nach diesem Verfahren gearbeitet wird, soll der Katalysator erst mit der zu reduzierenden Substanz zu einer emulsionsartigen Masse zerrieben und dann erst dem zu hydrierenden Fett beigelegt werden. (Seifensiederztg. 39, 920 [1912].)

¹⁵⁾ D. R. P. 241 823 v. 18./1. 1910.

¹⁶⁾ U. S. P. 1 026 156 v. 14./5. 1912; 1 040 531 v. 8./10. 1912; 1 043 912.

¹⁷⁾ The Journ. of Ind. and Eng. Chem. 5, 101 [1913].

¹⁸⁾ D. R. P. 36 864 v. 27./3. 1913.

kann¹⁹⁾. Andererseits kann bei mangelhafter Wirkung der Filterpressen unter Umständen auch suspendiertes Nickel vorhanden sein. Diese Bedenken sind hier noch um so mehr begründet, da Nickel als bestwirkender unter den unedlen Metallkatalysatoren bisher hauptsächlich verwendet wurde.

Um aber mit unedlen Metallen auch nur annähernd die Reaktionsgeschwindigkeit wie bei Anwendung von Platin oder Palladium zu erlangen, sind ganz beträchtliche Mengen dieser Metalle erforderlich.

Gegenüber den erwähnten Verfahren bietet die Hydrierung der Fette unter Anwendung der Edelmetalle vornehmlich von Palladium entschiedene Vorteile. Abgesehen von der ganz bedeutend größeren Reaktionsgeschwindigkeit haben die Edelmetalle noch den großen Vorzug, daß sie die Hydrierung schon bei gewöhnlicher Temperatur ermöglichen, und es daher bei der Reduktion der Fette nur einer geringen Erwärmung lediglich zur vollkommenen Verflüssigung der Fette bedarf. Dadurch sind Zersetzungen so gut wie ausgeschlossen²⁰⁾.

Der Kernpunkt des Problems, ob die Verfahren unter Verwendung von Edelmetallen als Katalysator bei der Fetthydrierung verwendbar sind oder nicht, liegt jedoch in der Beantwortung der Frage nach der vollständigen Regeneration des Platins oder Palladiums²¹⁾. Denn nur unter der Annahme, daß eine praktisch quantitative Wiedergewinnung des Platins oder Palladiums möglich ist, können diese an sich viel eleganteren Methoden den Hydrierungen mit so billigen Materialien wie Nickel gegenüber konkurrenzfähig werden.

Bei Besprechung der katalytischen Reduktionsverfahren schreibt G. Heffter²²⁾: „Die Übertragung dieser Laboratoriumsversuche in die Praxis stößt wegen der leichten Vergiftung der Kontaksubstanz auf erhebliche Schwierigkeiten, und man steht daher bis heute allen diesen Kontaktverfahren ziemlich skeptisch gegenüber. Bedenkt man aber, wie geringerschätzig die Schwefelsäuretechniker über den praktischen Wert des Winklerschen Kontaktverfahrens dachten, und daß es mehr als zehnjähriger harter Arbeit bedurfte, um diese Methode betriebsfähig auszugestalten, daß sie sich aber trotz aller Schwierigkeiten nun dennoch eine siegreiche Bahn in die Schwefelsäurefabrikation gebrochen hat, so kann man eine Verwertung der Kontaktverfahren in der Fettindustrie nicht schlank von der Hand weisen.“

Von den Verfahren zur Hydrierung mittels Platinmetallen ist neben der von mir angeführten und später zu besprechenden Methode als ältestes die Methode von D. T. Day²³⁾ zu erwähnen, der die flüssigen Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Platinschwamm oder Platinschwamm mit Wasserstoff oder Äthylen bei Drucken über 50 Atm. behandelt. Bei dieser Behandlung verliert sich der unangenehme Geruch der Kohlenwasserstoffe, und die Brennbarkeit wird erhöht.

Nach dem Verfahren der chemischen Werke Aktiengesellschaft Charlottenburg²⁴⁾ wird Palladium aus seinen Salzlösungen durch fein verteilte Metalle auf diese niedergeschlagen, und das so erhaltene Erzeugnis als Katalysator verwendet. Auch Metalloxyde oder Metallcarbonate in fein verteilter Form sind für diesen Zweck mit Vorteil zu benutzen. Oder man kann indifferenten Stoffe, welche nicht antikatalytisch wirken, mit Palladiumsalzlösungen tränken, sie dann mit Soda behandeln und die Reduktion vornehmen. Dieses Verfahren, obwohl sehr brauchbar, hat jedoch den Nachteil, daß die katalytische Wirkung des Palladiums durch den Träger desselben nicht

unwesentlich beeinträchtigt wird. Auch hat man es dann hier wiederum mit großen Mengen der Kontaksubstanz zu tun.

Schließlich sei erwähnt, daß die Akt.-Ges. H. Schlinck und Co., Hamburg²⁵⁾, sich ein kontinuierliches Verfahren zur Hydrierung hat schützen lassen. Bei diesem passieren Fett und Wasserstoff eine zentrifugenartige, durchlochte Schleudertrommel und erfahren hierbei durch den an der Trommel futterartig angeordneten Träger des Palladiums einen Reibungswiderstand.

Die von mir angewandte Methode beruht darauf, daß man zu den Lösungen der zu reduzierenden Substanzen kleine Mengen von Palladiumchlorür und ein Schutzkolloid zusetzt, welches die Reduktion in saurer Lösung gestattet, wie z. B. Gummi arabicum oder Tragant, und auf die Lösung Wasserstoff einwirken läßt. Sie hat sich in dieser Form bereits durch Hydrierung anderer Körper bewährt²⁶⁾. Es waren aber im Laufe der Arbeit Änderungen des Verfahrens notwendig; auch verlangte die Hydrierung einzelner Fette eine verschiedenartige Ausführung.

Die Hydrierung mit kolloidem Palladium war bei den Fetten nicht möglich, da bei höherer Temperatur eine Ausflockung des Palladiums erfolgte; außerdem waren die Fette schwer in homogener Lösung zu halten, was bei der Reduktion des Olivenöls²⁷⁾ durch Anwendung großer Mengen Alkohol genügend bewiesen wurde. Das Verfahren verteuerte sich hierdurch und mußte verbessert oder verlassen werden.

Bei der Reduktion des Camphens²⁸⁾ zeigte sich, daß diese auch in salzsaurer Lösung unter Abwesenheit eines Schutzkolloides ausführbar ist, daher war die Möglichkeit dieser Arbeitsweise gegeben und gleichzeitig die Gefahr vermieden, daß das Palladium zu schnell wirkungslos aus der Lösung ausgeschieden würde.

Diese Hydrierungsmethode in salzsaurer Lösung diente mir nun auch im Prinzip zur Reduktion der Fette. Nach dem vorstehend erwähnten Verfahren sind zur Lösung der zu hydrierenden Substanzen stets große Mengen Alkohol erforderlich, um diese mit dem angewandten Wasser in homogener Mischung zu erhalten. Es hat sich nun herausgestellt, daß dieses Lösungsmittel vollkommen entbehrlich ist, und daß geringe Mengen eines Emulgierungsmittels dieselben Dienste tun. Bei der Hydrierung des Japantrans ist zwar bei Anwendung von Alkohol gegenüber Gummi arabicum als Emulgierungsmittel ein kleiner Vorteil errungen worden, der aber bei der Kostspieligkeit des Alkohols für die Technik ohne Belang ist, um so mehr, als die nach beiden Methoden erhaltenen Erzeugnisse äußerlich nicht unterschiedlich sind.

Als Emulgierungsmittel dienen geringe Mengen (etwa $\frac{1}{500}$ der zu hydrierenden Fettmenge) Gummi arabicum. Die Anwendung von Tragant zeigte sich wesentlich ungünstiger.

Als vorteilhaft erwies es sich auch, erst die Erwärmung des zu reduzierenden Gemisches vorzunehmen und dann erst darauf Wasserstoff einwirken zu lassen. Bedingt ist diese Maßregel damit, daß das Palladium bei erhöhter Temperatur aus der Palladiumchlorürlösung in feinerer Suspension ausgeflockt wird, als bei gewöhnlicher Temperatur.

Von den pflanzlichen Fetten wurden z. B. Erdnußöl, Sojabohnenöl, Rüböl usw. glatt nach diesem Verfahren unter den erwähnten Maßregeln bis zu einer ganz geringen Jodzahl reduziert, d. h. in die den ungesättigten Estern entsprechenden gesättigten Glycerinester verwandelt. Bei der Reduktion des Ricinusöls aber stellte sich heraus, daß bei Gegenwart von Salzsäure wohl ein festes Fett erzielt wurde, daß aber die beiden Hydroxylgruppen des Ricinusöls hierbei unter Einfluß von Salzsäure abgespalten worden waren, so daß das entstehende Erzeugnis, nicht der dem Ricinusöl entsprechende Oxyester, sondern der Glycerinester der entsprechenden hydroxylfreien Fettsäure war.

Bei der Hydrierung des Japantrans hat sich gezeigt, daß die Zufügung von Salzsäure zweckmäßig unterbleibt, so daß diese Reduktion vorteilhaft in praktisch neutraler Lösung, bis auf Abspaltung von Salzsäure durch Wasserstoff aus Palladiumchlorür, erfolgt.

Experimenteller Teil.

So wünschenswert es für die Versuche auch gewesen wäre, die Wasserstoffabsorption messen zu können²⁹⁾, so wäre doch infolge der erforderlichen Temperaturerhöhung und eines beträchtlichen

¹⁹⁾ Nach den Erfahrungen der „Bremen-Besigheimer Ölfabriken“ (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 24, Heft 1 u. 2 [1912]) führt man den Nachweis des Nickels zweckmäßig in folgender Weise: 5–10 g Fett werden mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure in einem Reagensglase im Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter öfterem Umschütteln erwärmt; nach dem Filtrieren wird der saure Auszug in einer Porzellanschale verdampft. Der Rückstand wird mit einer 1%igen alkoholischen Dimethylglyoximlösung betupft. Beim Vorhandensein von Nickel zeigt sich eine Rotfärbung, die mitunter bei Zusatz von etwas Ammoniak noch besser hervortritt; es ergaben sich so Werte von 0,0060%, 0,0045% Gehalt an Ni_2O_3 .

²⁰⁾ Vgl. H. H. Frank, Gehärtete Fette; in Ullmanns Enzyklopädie d. techn. Chemie Bd. V, S. 341. Berlin u. Wien 1917.

²¹⁾ Bei dem Verfahren der „Vereinigten Chemischen Werke, Charlottenburg“ sollen die Verluste an Palladium nur 5–7% des angewandten Katalysators und auf 100 kg Fett nur etwa 1,10–1,20M betragen (H. H. Frank, Seifensiederztg. 39, 920 [1912]).

²²⁾ Chem.-Ztg. 34, 868 [1910].

²³⁾ U. S. P. 826 089 v. 17./7. 1906.

²⁴⁾ D. R. P. 236 488 v. 6./8. 1910; Chem.-Ztg. 35, 522 [1911]; E. P. 18 642 v. 1911.

²⁵⁾ E. P. 8147 v. 1911; Pharm.-Ztg. 57, 876 [1912].

²⁶⁾ Ber. 44, 2864, [1911]; D. R. P. 230 724 v. 29./4. 1909; Chem.-Ztg. 35, 522 [1911].

²⁷⁾ Diplom-Arbeit v. Fabricius, Karlsruhe 1910.

²⁸⁾ Vgl. F. F. Nord, Ber. 52, Heft 8 — [1919].

Gasüberdruckes die entsprechende Vorrichtung dazu zu kompliziert und kostspielig gewesen, und ich mußte mich daher begnügen, den Gang der Wasserstoffabsorption durch die Druckdifferenz zu verfolgen.

Der Apparat stellte im wesentlichen einen Rührautoklaven dar. Das äußere Gefäß war aus einem weiten Stahlzylinder gebildet und hatte an beiden Seiten konische Verschlüsse. Der obere Verschluss enthielt, in gasdichten Stopfbüchsen laufend, den Rührer, dessen unterer in die Flüssigkeit hineinragender Teil aus Glas war. Ebenso enthielt der Zylinder einen Glaseinsatz, um den Katalysator nicht mit dem Metall in Berührung zu bringen. Der Stahlzylinder war von außen durch einen mit Nickeldrahtwicklung versehenen elektrischen Ofen umgeben. Das Rührwerk wurde durch einen Elektromotor in schnelle, rotierende Bewegung versetzt.

Zur Messung des Druckes diente ein mit dem Zylinder in Verbindung stehendes Manometer. Die Wasserstoffzufuhr erfolgte direkt aus einer Stahlbombe, reguliert durch ein Reduzierventil. Der verbrauchte Wasserstoff wurde stets in gewissen Zeiträumen durch Auffüllen bis zu einem bestimmten Überdruck ergänzt.

1. Reduktion von Rüböl.

Die Jodzahl des angewandten Erzeugnisses betrug 101. Zu 50 g dieses Öles wurden 200 ccm Alkohol, 30 ccm Wasser, 12 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm einer 1%igen Palladiumchloridlösung gegeben. Dieses Gemisch wurde unter Erwärmen bei 90–100° und in Gegenwart von Wasserstoff unter 10 Atm. Überdruck so lange gerührt, bis sich keine weitere Wasserstoffabsorption gezeigt hat.

Zeit in Stunden	Temp. ° C.	Druck in Atm.	Druck in Atm.	Differenz
1/2	18	10	10	0
1 1/2	50	10	10	0
2	74	9,5	10	0,5
3	92	8,2	10	1,8
4 1/2	95	8,0	10	2,0
6 1/2	90	7,6	10	2,4
7 1/4	92	9,0	10	1,0
8	92	9,5	10	0,5
9	90	10	10	0,0

Nach dem Erkalten bildete das erhaltene Erzeugnis eine feste, gräulichweiße Masse, die durch Waschen mit Wasser, Umschmelzen und Abgießen vom ausgefallenen Palladium gereinigt wurde. Das hydrierte Erzeugnis hatte jetzt die Jodzahl 15,6 und schmolz bei 48–53°.

Es ist mit diesem Beispiel somit bewiesen, daß es keineswegs erforderlich ist, die Substanz vollkommen in Lösung zur Reduktion anzuwenden (die Löslichkeit des Rüböls in Alkohol beträgt nur 0,53%), sondern daß es vielmehr genügt, nur relativ geringe Mengen in Lösung zu haben, um eine praktisch sehr gute Hydrierung zu erzielen. Es findet in diesem Falle, allem Anschein nach durch Erwärmen begünstigt, eine abwechselnde Lösung der einzelnen Teile der Substanz in der verhältnismäßig geringen Menge des Lösungsmittels statt, so daß auf diese Weise eine Absättigung mit Wasserstoff bis zur angegebenen, geringen Jodzahl erfolgen kann.

2. Reduktion von Sojabohnenöl.

Auf Grund der im vorhergehenden Versuche gemachten Erfahrungen, daß nur eine geringe Menge Alkohol als Lösungsmittel für das zu hydrierende Fett genügt, um auch in unhomogener Mischung die Hydrierung vollständig durchzuführen, lag der Gedanke nahe, zu versuchen, ob das Lösungsmittel nicht auch durch geringe Mengen eines Emulgierungsmittels, wie z. B. Gummi arabicum oder Tragant ersetztbar ist, was vom Standpunkt der Technik infolge der Kostspieligkeit der Verwendung von Alkohol wünschenswert wäre. Es wurde daher im vorliegenden Versuch der Alkohol weggelassen und statt dessen Gummi arabicum angewandt.

Zu 50 g Sojabohnenöl (Jodzahl 123) wurden 10 ccm einer 1%igen Palladiumchloridlösung, 10 ccm einer 1%igen Gummi arabicum-Lösung und 10 ccm konz. Salzsäure gegeben und mit Wasserstoff von 8 Atm. Überdruck bei einer Temperatur von 60–70° gerührt, bis die Absorption von Wasserstoff praktisch aufhörte, was nach einer ungefähr 10 stündigen Versuchsdauer der Fall war.

Dieser Versuch erfuhr auch in der Ausführung gegenüber dem vorhergehenden eine kleine Änderung. Während beim letzten Versuche die Erwärmung des Autoklaven erst nach Füllung desselben mit Wasserstoff erfolgte, wurde zu der vorliegenden Reduktion erst die Erwärmung vorgenommen und dann der Wasserstoff eingeleitet.

Es hat sich nämlich gezeigt, daß aus einer warmen Palladiumchloridlösung das Palladium durch Einleiten von Wasserstoff in feinerer Suspension als aus kalter ausgefällt und somit in wirksamerer Form erhalten wird. Eine Bestätigung dieser Beobachtung scheint das Resultat dieses und der folgenden Versuche auch zu ergeben.

Zeit in Stunden	Temp. ° C.	Druck in Atm.	Druck in Atm.	Differenz
5/6	59	8	8	0,0
1 3/4	68	4,2	8	3,8
3 3/4	67	6,0	8	2,0
6 3/4	69	7,2	8	0,8
10	68	7,9	8	0,1

Das angewandte leichtflüssige Öl von der Jodzahl 122,8 wurde nach einer Versuchsdauer von ungefähr 10 Stunden in eine ganz harte, weiße Masse verwandelt, die nach Reinigung die Jodzahl 6,5 und den Schmelzpunkt 55–58° hatte.

3. Reduktion des Ricinusöls.

Die Hydrierung dieses Öles wurde in mehreren Versuchen ausgeführt. Zu den ersten beiden wurde Gummi arabicum als Emulgierungsmittel angewandt, während zu den beiden folgenden Tragant diente. Außerdem unterscheiden sich die einzelnen Versuche in der Ausführung insofern, als beim ersten und dritten die Erwärmung erst nach bereits erfolgter Füllung des Autoklaven mit Wasserstoff erfolgte, während beim zweiten und vierten Versuch der Wasserstoff in den vorher erwärmten Zylinder eingefüllt wurde.

Versuch 1: Der Autoklav wurde mit 50 g Ricinusöl (Jodzahl 84), 10 ccm konz. Salzsäure, 10 ccm einer 1%igen Gummi arabicum-Lösung und 10 ccm einer 1%igen Palladiumchloridlösung beschickt, mit Wasserstoff bis zu einem Überdruck von 8 Atm. aufgefüllt und dann gewärmt.

Zeit in Stunden	Temp. ° C.	Druck in Atm.	Druck in Atm.	Differenz
nach 1 1/2	66	8	8	0
„ 3	74	6,5	8	1,5
„ 5 1/2	70	6,2	8	1,8
„ 7 1/3	79	6,4	8	1,6
„ 9 5/6	78	6,8	8	1,2
„ 12	79	7,5	8	0,5
„ 13	78	7,8	8	0,2
„ 14	78	8,0	8	0,0

Das reduzierte Fett stellte eine harte, weiße Masse dar, nach der Reinigung durch Schmelzen und Umkrystallisieren aus Alkohol resultierte ein Erzeugnis von der Jodzahl 27,2 und dem Schmelzpunkt 54–57°.

Versuch 2: Die eingefüllte Mischung war die gleiche wie bei Versuch 1. Der Autoklav wurde zuerst erwärmt, und dann der Wasserstoff eingeleitet. Druck und Temperatur wurden auf gleicher Höhe wie in Versuch 1 gehalten. Nach 10 1/2 Stunden war die Wasserstoffaufnahme beendet, und das erhaltene Erzeugnis hatte die Jodzahl 25,3.

Versuch 3: Die Zusammensetzung entsprach den beiden vorangehenden Versuchen, nur daß an Stelle der Gummi arabicum-Lösung 30 ccm einer 1%igen Tragantlösung angewandt wurden. Der Autoklav wurde mit Wasserstoff angefüllt und darauf unter gleichzeitigem Rühren erwärmt.

Zeit in Stunden	Temp. ° C.	Druck in Atm.	Druck in Atm.	Differenz
nach 1/2	70	6,9	8	1,1
„ 1 1/4	78	6,5	8	1,5
„ 2	85	6,8	8	1,2
„ 3 1/2	80	6,5	8	1,5
„ 6	75	5,9	8	2,1
„ 7	76	7,5	8	0,5
„ 8	78	7,8	8	0,2

Die Jodzahl des hydrierten Erzeugnisses betrug 31,4.

Versuch 4: Das Reaktionsgemisch hatte dieselbe Zusammensetzung wie im vorhergehenden Versuch. Die Einfüllung des Wasserstoffs geschah nach erfolgter Erwärmung des Autoklaven. Die Absorptionsdauer betrug 7 1/2 Stunden, das erhaltene Erzeugnis hatte die Jodzahl 30,6.

Vorstehende Versuche der Hydrierung des Ricinusöls haben die schon bei der Hydrierung des Sojabohnenöls gemachte Annahme

bestätigt, daß es vorteilhafter ist, den Wasserstoff erst auf die erwärmte Lösung einwirken zu lassen, als schon in der kalten Lösung das Palladiumchlorür zum Palladium zu reduzieren. Die Jodzahlen der Reduktionserzeugnisse sind im ersten Falle 25,3 und 30,6 gegenüber 27, und 31,4. Ferner zeigte sich, daß Gummi arabicum besser als Emulgierungsmittel geeignet ist als Traganth. Denn obwohl schon Traganth entsprechend der geringen Schutzwirkung (Goldzahl von Traganth etwa 2, von Gummi arabicum 0,15—0,25²⁹) in dreifacher Menge gegenüber dem Gummi arabicum angewandt wurde, zeigen doch die Jodzahlen der erhaltenen Erzeugnisse (27,2 und 25,3 gegen 31,4 und 30,6) den Vorteil der Anwendung von Gummi arabicum.

Von dem hydrierten Ricinusöl wurde eine Probe acetyliert, und durch Verseifung des erhaltenen Acetats die Acetylzahl bestimmt.

Diese betrug nur 46, während die Acetylzahl des Ricinusöls 152 betrug.

Es zeigt sich somit, daß das hydrierte Erzeugnis ungefähr 70% der Hydroxylgruppen verloren hat, und daß somit nicht der dem Ricinusöl entsprechende Oxyester, sondern zum größten Teil der Ester der hydroxylfreien Fettsäure vorliegt.

4. Reduktion des Cottonöls.

50 g des Öls (Jodzahl 110) wurden zusammen mit 10 ccm einer 1% igen Palladiumchlorürlösung, 10 ccm einer 1% igen Gummi arabicum-Lösung und 10 ccm konz. Salzsäure in das Einsatzgefäß des Autoklaven gefüllt. Der Wasserstoff wurde gemäß der in den vorhergehenden Versuchen gemachten Erfahrung erst nach Erwärmen in den Autoklaven eingeleitet.

Zeit in Stunden	Temp. ° C.	Druck in Atm.	Druck in Atm.	Differenz
nach $\frac{3}{4}$ h	63	8	8	0,0
" 2	68	7,1	8	0,9
" 3	69	7,0	8	1,0
" $4\frac{1}{4}$	70	6,5	8	1,5
" $5\frac{3}{4}$	65	6,2	8	1,8
" $6\frac{1}{2}$	68	7,3	8	0,7
" 7	68	7,8	8	0,2

Das erhaltene Fett wurde zur Reinigung umgeschmolzen, es war hart und schneeweiß, zeigte den Schmelzpunkt 49—53° und die Jodzahl 26.

Um das Verhalten des hydrierten Cottonöls den wichtigsten Pflanzenölreaktionen gegenüber zu prüfen, wurde mit einigen Proben die Halphen'sche³⁰ Reaktion ausgeführt: die Rotfärbung trat nur sehr schwach auf und bleibt wahrscheinlich bei einem bis zur Jodzahl 0 hydrierten Öle ganz aus.

5. Reduktion von Erdnußöl

Auch dieses Öl wurde gemäß der in den vorhergehenden Versuchen gemachten Erfahrungen hydriert, d. h. an Stelle des Lösungsmittels wurde Gummi arabicum als Emulgierungsmittel angewandt, und die Einfüllung des Wasserstoffs erst nach dem Erwärmen vorgenommen.

50 g Erdnußöl (gelb, Jodzahl 98) mit 10 ccm Palladiumchlorürlösung (1% ig), 10 ccm 1% ige Gummi arabicum-Lösung und 10 ccm konz. Salzsäure bildeten die Füllung des Autoklaven. Der Wasserstoffüberdruck war entsprechend allen anderen Versuchen 8 Atm. Bei verhältnismäßig regelmäßiger Wasserstoffabsorption war die Reduktion in 7 Stunden beendet.

Zeit in Stunden	Temp. ° C.	Druck in Atm.	Druck in Atm.	Differenz
nach $\frac{1}{2}$ h	57	7,8	8	0,2
" $1\frac{1}{2}$	68	7,0	8	1,0
" $2\frac{1}{2}$	68	6,8	8	1,2
" $3\frac{1}{2}$	71	6,5	8	1,5
" $4\frac{1}{2}$	70	6,5	8	1,5
" $5\frac{3}{4}$	66	6,0	8	2,0
" $6\frac{1}{2}$	68	7,0	8	1,0
" 7	68	7,8	8	0,2

Nach dem Öffnen des Autoklaven war das Palladium ausgeflockt, und das Fett ganz hart. Das Erzeugnis wurde zwecks Reinigung umgeschmolzen, vom Palladium abgossen und zum Erstarren gebracht. Es resultierte ein ganz hartes Erzeugnis von buttergelber Farbe, das einen Schmelzpunkt von 49—55° und die Jodzahl 0 zeigte.

²⁹) Zsigmondy, Z. anal. Chem. 40, 697—719 [1901].

³⁰) Rupp, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1907, 74; Halphen, Bull. Soc. Chim. Paris 33, 108.

6. Reduktion des Japantrans.

Von den Versuchen zur Hydrierung des Japantrans sind hier vier angeführt. Versuche, die nach den Vorschriften für die anderen Fette zusammengestellt waren, ergaben kein gutes Resultat: die erhaltenen Erzeugnisse waren nur halbfest. Es stellte sich heraus, daß die Hinzufügung von Salzsäure hinderlich ist, und daß die Reduktion am besten in einer praktisch neutralen, d. h. bis auf die aus dem Palladiumchlorür freiwerdende Salzsäure, verläuft.

Der angewandte Tran hatte den markanten, ekelregenden³¹) Geruch und zeigte die Jodzahl 188.

Versuch 1: Die Mischung bestand aus 50 g des Öls, 10 ccm einer 1% igen Palladiumchlorürlösung und 10 ccm einer 1% igen Gummi arabicum-Lösung. Nach erfolgter Erwärmung wurde der Wasserstoff eingeleitet.

Zeit in Stunden	Temp. ° C.	Druck in Atm.	Druck in Atm.	Differenz
nach $\frac{3}{4}$ h	59	8	8	0
" 2	65	7,2	8	0,8
" $3\frac{1}{4}$	68	6,5	8	1,5
" $5\frac{1}{2}$	65	5,6	8	2,4
" $6\frac{3}{4}$	67	6,2	8	1,8
" $7\frac{3}{4}$	67	6,8	8	1,2
" $9\frac{1}{2}$	65	7,5	8	0,5
" 10	64	7,8	8	0,2

Nach der Befreiung von ausgeflocktem Palladium stellte das erhaltene Erzeugnis eine graue, feste Masse mit an Kakaobutter erinnerndem Geruch dar. Die Jodzahl war 30,4.

Versuch 2: Entsprach vollkommen dem vorangehenden. Auch die Versuchsdauer war ungefähr dieselbe. Sie betrug $11\frac{1}{2}$ Stunden. Die Jodzahl des Hydrierungserzeugnisses war auch annähernd dieselbe: 26,1.

Versuch 3: Um womöglich noch zu günstigeren Resultaten zu gelangen, wurde für diesen und den folgenden Versuch noch eine kleine Menge Alkohol hinzugefügt.

Angewandt wurden 50 g Japantran, 10 ccm einer 1% igen Palladiumchlorürlösung, 10 ccm einer 1% igen Gummi arabicum-Lösung und 20 ccm Alkohol. Wiederum erfolgte erst Erwärmung und dann Füllung des Autoklaven mit Wasserstoff. Nach 12 Stunden hörte die Wasserstoffaufnahme auf.

Zeit in Stunden	Temp. ° C.	Druck in Atm.	Druck in Atm.	Differenz
nach $\frac{1}{2}$ h	55	8	8	0
" $1\frac{1}{4}$	58	7,8	8	0,2
" 2	65	7,5	8	0,5
" 3	70	7,0	8	1,0
" $4\frac{1}{2}$	72	6,5	8	1,5
" $6\frac{1}{2}$	68	5,8	8	2,2
" 8	69	6,1	8	1,9
" 9	70	6,3	8	1,7
" $10\frac{1}{2}$	72	6,7	8	1,3
" $11\frac{1}{2}$	70	7,5	8	0,5
" 12	70	7,9	8	0,1

Nach dem Auswaschen mit Wasser und Umschmelzen wurde ein ähnliches Erzeugnis wie in den beiden vorstehenden Versuchen erhalten. Die Jodzahl betrug 24,6.

Versuch 4: Dieser Versuch hatte dieselbe Anordnung und ergab dasselbe Resultat wie der vorstehende. Die Jodzahl des erhaltenen Erzeugnisses betrug 22,8.

Es ist somit aus dem unangenehm riechenden und fast wertlosen Japantran ein brauchbares Erzeugnis von angenehmem Geruch erhalten worden. Der Schmelzpunkt der Hydrierungserzeugnisse schwankt zwischen 46—50°. Mit der Umwandlung in ein festes Erzeugnis durch Absättigung der Glyceride der ungesättigten Säuren mit Wasserstoff ist gleichzeitig die Absättigung der Clupanodonsäure vor sich gegangen, wodurch der ekelregende Geruch des Japantrans verschwunden ist. Zur Herstellung von Kernseifen ist dieses Erzeugnis daher voraussichtlich brauchbar. Die Anwendung von Alkohol zur teilweisen Lösung des Öls hat sich insofern günstig erwiesen, als dabei Fette von niedrigerer Jodzahl erhalten wurden (24,6 und 22,8 gegen 30,4 oder 26,1). Praktisch ist aber der Erfolg nicht sehr bedeutend, denn in der Technik bereitet die Anwendung von Alkohol bedeutende Mehrkosten, so daß seine Hinzufügung

³¹) Journ. of the Coll. of Eng., Tokyo Imp. Univers. 1906, 1; Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, 818; C. 1909, I, 1491.

fügung auch in geringen Mengen die Fetthydrierung nicht lohnend machen würde. Da aber der Hauptzweck, die Herstellung eines festen und geruchlosen Fettes auch ohne Alkohol erreicht wird, kann man auch sehr wohl auf die geringe Verbesserung der Jodzahl verzichten.

7. Hydrierung des Cottonöls ohne Schutzkolloid.

Von dem Gedanken ausgehend, daß in Abwesenheit von Gummi arabicum das Fett selbst als Schutzkolloid des Palladiums wirken muß, wurde bei einer Reihe von Versuchen zur Hydrierung des Cottonöls lediglich eine Mischung des Öls mit einer wässrigen Lösung von Palladiumchlorür verwendet.

Von den ausgeführten Versuchen seien hier die nachstehenden mitgeteilt.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den früher mitgeteilten. Die Füllung des Autoklaven bestand aus 100 g Cottonöl und 5 ccm einer 1%igen Palladiumchlorürlösung. Nach erfolgter Erwärmung wurde der Wasserstoff eingeleitet.

Versuch 1.

Zeit in Stunden	Temp. ° C.	Druck in Atm.	Druck in Atm.	Differenz
nach $\frac{3}{4}$	74,5	4,0	2,7	1,3
„ $\frac{23}{4}$	64,5	4,0	0,9	3,1
„ $\frac{51}{4}$	64,0	4,0	3,35	0,65
„ 10	63,0	4,0	3,85	0,15

Versuch 2.

nach 1	64,0	4,0	2,5	1,5
„ $3\frac{1}{2}$	67,5	4,0	1,4	2,6
„ $5\frac{1}{2}$	65,6	4,0	2,9	1,1
„ $6\frac{1}{2}$	65,5	4,0	3,8	0,2
„ 10	63,0	4,0	3,9	0,1

Nach dem Öffnen des Autoklaven waren die erhaltenen Erzeugnisse ganz hart und zeigten den Schmelzpunkt von 50—55°. Die Jodzahl betrug nur noch 30,5 und 32.

Diese Versuche bestätigen die oben ausgesprochene Vermutung, daß das Öl als Schutzkolloid wirkt, denn der rasche Verlauf der Reaktion kann nur durch eine ganz feine Verteilung des Wasserstoffüberträgers bedingt sein.

Zusammenstellung.

Um eine Übersicht über die Fetthydrierungen zu geben, seien hier nochmals die erzielten Resultate zusammengestellt.

Fett	Jodzahl		Schmelzpunkt des hydrierten Fettes	Reduktionsdauer in Stunden
	des angewandten Fettes	des hydrierten Fettes		
Rüböl. . . .	101	15,6	48°—53°	9
Sojabohnenöl	122,8	6,5	55°—58°	10
Ricinusöl . .	84	25,3—31,4	54°—57°	7,5—14
Cottonöl . .	110	26	49°—53°	7
Erdnußöl . .	98	0	49°—55°	7
Japantran. .	188	22,8—30,4	46°—50°	10—12
Cottonöl . .	110	30,5—32	50°—55°	10

Herrn Geh.-Rat Bunte und Herrn Professor Skita spreche ich für ihre wertvolle Unterstützung auch hier meinen Dank aus.

[A. 136.]

Arbeiten über Kautschuk und Guttapercha. Bericht 1916—1918.

Von Dr. G. H. HILLEN.

(Schluß von S. 297.)

Die Fabrikation von Kautschuk- und Guttaperchawaren.

Über die Verarbeitung²³⁵⁾ von Kautschuk und die Herstellung von Gummiwaren²³⁶⁾ ist eine ganze Reihe von Arbeiten und Patente veröffentlicht worden. Die Fachzeitschriften berichten über die Geschichte der Gummifabrikation²³⁷⁾, über die Wertbemessung

von Fabrikanlagen²³⁸⁾, über die bei der Kautschukverarbeitung zu beachtenden Umstände²³⁹⁾, über die Herstellung und Verwendung von Kautschukwaren²⁴⁰⁾, den Bleigehalt von Gummiwaren²⁴¹⁾, über die Fabrikation von Automobildecken²⁴²⁾, Vollgummireifen²⁴³⁾, Massivreifen²⁴⁴⁾, über Riesenpneumatiks²⁴⁵⁾, Stoffbüchsenpackungen²⁴⁶⁾, Gummiwalzen²⁴⁷⁾, Gummisohlen²⁴⁸⁾, über das Prägen von Hartgummiwaren²⁴⁹⁾, Feuerwehrschräuche²⁵⁰⁾, über Gummischläuche²⁵¹⁾, gummierte Stoffe²⁵²⁾, Tauchapparate²⁵³⁾, Gummi- und Transportriemen²⁵⁴⁾, Maschinenunterlagen²⁵⁵⁾, Isoliermaterial für die Technik²⁵⁶⁾, Kautschuk für die Flugzeugtechnik²⁵⁷⁾, Zahnkautschuk²⁵⁸⁾, Hartgummi²⁵⁹⁾, Gummikugeln²⁶⁰⁾, plastische und feste Massen aus Kautschuk als Ersatz für Leder und Celluloid²⁶¹⁾, Kautschukplatten mit Faden und Drahteinlagen²⁶²⁾, über Verwendung von Altkautschukmassen als Linoleumzement²⁶³⁾, über Gummimassen mit Faserbeimischungen²⁶⁴⁾ und mit Stahlwolle²⁶⁵⁾, das Biegen von Kautschukartikeln²⁶⁶⁾, das Kitten von Kautschukgegenständen²⁶⁷⁾, über die Vulkanisation von Schlauchreparaturen²⁶⁸⁾ und über Kautschukflicken²⁶⁹⁾.

Ferner sind Verfahren zur Herstellung von Wärmflaschen aus Kautschuk²⁷⁰⁾ (Ver. St. Pat. 1 164 196), zum Befestigen des Verschlusses von Kautschukwärmflaschen²⁷¹⁾ (Ver. St. Pat. 1 146 741), von nahtlosen Kautschukgegenständen²⁷²⁾ (Ver. St. Pat. 1 152 372), zum Behandeln von Kautschukgegenständen mit Gewebeeinlagen²⁷³⁾ (Ver. St. Pat. 1 152 836), zum Behandeln von Kautschuk²⁷⁴⁾ (Ver. St. Pat. 1 152 837 und 1 132 971), zur Herstellung von glatten Kautschukplatten²⁷⁵⁾ (Ver. St. Pat. 1 152 838), Formen für Kautschukbeutel und ähnliche Kautschukgegenstände²⁷⁶⁾ (Ver. St. Pat. 1 156 847), von Randwulsten an Kautschukgegenständen²⁷⁷⁾ (Ver. St. Pat. 1 154 191), von Kautschukbändern²⁷⁸⁾ (Ver. St. Pat. 1 155 325), zum Befestigen von Kautschuk auf Glas²⁷⁹⁾ (Ver. St. Pat. 1 157 572), zum selbsttätigen Abdichten von Lufradreifen²⁸⁰⁾,

²³⁸⁾ Gummi-Ztg. 30, 348 [1916].

²³⁹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 35, 986—989 [1916]; Chem. Zentralbl. 88, I, 288 [1917].

²⁴⁰⁾ Dr. O. Lange, Chem.-techn. Vorschriften Abt. 5, Verlag Spamer.

²⁴¹⁾ Gummi-Ztg. 30, 521 [1916].

²⁴²⁾ Tropenpflanzer 19, 370 [1916]; Gummi-Ztg. 30, 348, 405, 419 bis 420, 1079 [1916].

²⁴³⁾ Gummi-Ztg. 30, 419, 460 [1916]; Kunststoffe 7, 69 [1917].

²⁴⁴⁾ Gummi-Ztg. 30, 820 [1916].

²⁴⁵⁾ Tropenpflanzer 19, 240 [1916].

²⁴⁶⁾ Gummi-Ztg. 30, 669 [1916].

²⁴⁷⁾ Gummi-Ztg. 30, 690 [1916].

²⁴⁸⁾ Gummi-Ztg. 30, 103 [1916]; Kunststoffe 7, 333 [1917]; Metall. Chem. Ing. 17, 72 [1917]; Angew. Chem. 31, II, 446 [1918].

²⁴⁹⁾ Gummi-Ztg. 31, 249 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 170 [1916]; Kunststoffe 7, 300 [1917]; 8, 1 [1918].

²⁵⁰⁾ Gummi-Ztg. 30, 442 [1916].

²⁵¹⁾ Gummi-Ztg. 30, 786 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 396 [1916].

²⁵²⁾ Gummi-Ztg. 30, 937 [1916]; 32, 497 [1918].

²⁵³⁾ Gummi-Ztg. 30, 478 [1916]; 31, 7 [1916]; Chem.-Ztg. 41, 156 [1917].

²⁵⁴⁾ Gummi-Ztg. 30, 440 [1916].

²⁵⁵⁾ Gummi-Ztg. 30, 460 [1916].

²⁵⁶⁾ Gummi-Ztg. 30, 499 [1916]; Kunststoffe 7, 261 [1917].

²⁵⁷⁾ Gummi-Ztg. 30, 405 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 47 [1917]; Gummi-Ztg. 31, 89—90 [1916].

²⁵⁸⁾ Gummi-Ztg. 30, 366 [1916].

²⁵⁹⁾ Kunststoffe 7, 51, 68 [1917].

²⁶⁰⁾ Gummi-Ztg. 30, 32 [1917]; 31, 514 [1917].

²⁶¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 35, 479 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 48 [1917].

²⁶²⁾ Kunststoffe 7, 12 [1917].

²⁶³⁾ Kunststoffe 7, 4 [1917].

²⁶⁴⁾ Gummi-Ztg. 30, 647 [1916]; Kunststoffe 6, 264 [1916].

²⁶⁵⁾ Kunststoffe 7, 51 [1917]; 9, 96 [1918].

²⁶⁶⁾ Kunststoffe 6, 280 [1916].

²⁶⁷⁾ Kunststoffe 6, 164 [1916].

²⁶⁸⁾ Gummi-Ztg. 30, 747—748 [1916].

²⁶⁹⁾ Kunststoffe 7, 51 [1917].

²⁷⁰⁾ Kunststoffe 8, 137 [1918].

²⁷¹⁾ Kunststoffe 9, 95 [1918].

²⁷²⁾ Kunststoffe 9, 96 [1918].

²⁷³⁾ Kunststoffe 9, 96 [1918].

²⁷⁴⁾ Kunststoffe 9, 96 [1918].

²⁷⁵⁾ Kunststoffe 9, 96 [1918].

²⁷⁶⁾ Kunststoffe 9, 96 [1918].

²⁷⁷⁾ Kunststoffe 9, 96 [1918].

²⁷⁸⁾ Kunststoffe 9, 96 [1918].

²⁷⁹⁾ Kunststoffe 9, 96 [1918].

²⁸⁰⁾ Kunststoffe 8, 10 [1918].

²³⁵⁾ J. Soc. Chem. Ind. 35, 986—989 [1916].

²³⁶⁾ Gummi-Ztg. 32, 392 [1918].

²³⁷⁾ Gummi-Ztg. 30, 730 [1916].