

## C. D. Harries' Arbeiten über den Schellack.

Von Dr. WERNER NAGEL, Siemensstadt.

Im Jahre 1920 zog Harries die Harze in den Bereich seiner Untersuchungen. Die Kriegezeit hatte mit erschreckender Deutlichkeit gezeigt, wie abhängig besonders die Elektroindustrie noch von der Einfuhr hochwertiger ausländischer Harze war. Schellack, Kopal, Sandarak u. ä. waren schlechterdings unentbehrlich, und was damals an Ersatzstoffen auf den Markt kam, machte zum mindesten langwierige Eignungsprüfungen bei wohlwollender Beurteilung erforderlich. Manches Produkt verdiente nicht einmal den Namen eines Surrogats. Ein genaues Studium der Naturprodukte sollte den Weg zur Herstellung vollwertiger Ersatzstoffe weisen.

Zwar lagen schon eine Anzahl von Harzuntersuchungen vor, jedoch behandelten diese meistens die Ermittlung physikalischer Konstanten oder die Aufklärung leichter isolierbarer Beimengungen. Nur Tschirch hatte das Problem in einer den Erfordernissen der Neuzeit entsprechenden Form aufgefaßt und eine Reihe systematischer Untersuchungen über den eigentlichen Harzkörper angestellt. Mit ihm, dem bahnbrechenden Forscher auf diesem Gebiet, wird sich jeder wissenschaftlich arbeitende Harzchemiker auseinanderzusetzen haben.

Im Interesse einer orientierenden Systematik hat Tschirch manches Harz nur kurz untersucht, so auch dasjenige, das Harries als das für die Elektroindustrie wichtigste aufgriff: den Schellack.

Der Schellack ist die gereinigte Handelsform des Stocklacks, der sich bekanntlich auf verschiedenen, vorzüglich indischen Ficusarten, verursacht durch den Stich gewisser Insekten, ausscheidet. Die Reinigungsmethode des Rohharzes ist eine so zweckmäßige und schonende, daß der eigentliche Harzkörper beider Formen: Stocklack und Schellack chemisch und kolloidchemisch, soweit festgestellt werden konnte, derselbe ist; die Untersuchungen wurden deshalb späterhin nur mit dem leichter zu beschaffenden Schellack durchgeführt, und zwar wurde nur die Handelsmarke Blätterschellack blond, verwendet.

Der Träger der charakteristischen Harzeigenschaften, das Reinharz, ließ sich durch seine relative Schwerlöslichkeit in Äther isolieren; es macht etwa 75–80 % des Ausgangsmaterials aus. Die übrigen 20 % sind Wachs, Farb- und Bitterstoffe teils bekannter, teils hypothetischer Natur.

Das Hilfsmittel, das einen Einblick in die chemische Konstitution des Reinharzes gestattete, war die Hydrolyse, und zwar die Hydrolyse durch Stehenlassen des Produkts mit wässriger Ätzkalilauge bestimmter Normalität. Es scheidet sich dann die eine Komponente, die Aleurinsäure, in Form ihres Kaliumsalzes fast quantitativ ab. Durch die Reduktion mit Jodwasserstoff zu normaler Palmitinsäure, und durch die Herstellung entsprechender Derivate wurde diese Säure als eine Trioxypalmitinsäure festgelegt.

Sodann wurde der Nachweis erbracht, daß auch die anderen hydrolytischen Spaltprodukte Säuren sind. Diese Feststellung war erforderlich, weil bei vielen Harzen Tschirch das Vorkommen von Harzalkoholen nachgewiesen hatte, die mit den stets vorhandenen Harzsäuren esterartig verkettet sind. Um diese Säuren zu isolieren, mußte ein sehr umständliches Reinigungsverfahren eingeschlagen werden, das hauptsächlich darauf abzielte, die verhältnismäßig geringen Mengen eines augenscheinlich zum Molekülverbande gehörigen, durch die Hydrolyse aber freigelegten Farbstoffs saurer Natur zu entfernen. Durch aufeinanderfolgende Überführung in die Barium-, Zink- und Natriumsalze gelang dies. Die Schellacksäuren zeigten die bei Harzsäuren seltene Fähigkeit, sich mit Methylalkohol und Salzsäure zu verestern. Aus diesem Estergemisch kristallisierte auf Zusatz von Äther ein Teil aus. Die nähere Untersuchung der leicht isolierbaren Kristalle ergab, daß es sich um den neutralen Dimethylester einer durch Farbreaktionen wohl zu definierenden Harzsäure handelte. Sie erhielt den Namen Schellolsäure. Schellolsäure-dimethylester ist vom chemischen Standpunkt aus betrachtet das interessanteste Ergebnis der Untersuchung geworden. Die ihm zugrunde liegende Säure ist eine niedrig molekulare Harzsäure, die die bei diesen Substanzen so seltene Kristallisationsfähigkeit besitzt und auch in ihren Derivaten, von denen eine ganze Anzahl hergestellt wurde, beibehält. Die Formel wurde auf Grund von Verbrennungsanalyse, Titration, Molekulargewichtsbestimmung und anderen als  $C_{15}H_{20}O_6$  festgelegt. Der Charakter der Sauerstoffatome war ebenfalls genau zu bestimmen: sie befanden sich in zwei Carboxyl- und zwei Oxygruppen. Leider gelang es noch nicht, den Grundkohlenwasserstoff zu fassen. Die Schellolsäure ist, wie bis jetzt feststeht, eine völlig gesättigte, hydroaromatische Dioxydicarbonsäure. Die übrigen Säuren konnten nicht zum Kristallisieren gebracht werden, jedoch wurde festgestellt, daß es Verbindungen desselben Typus sind; also auch gesättigte, hydroaromatische Oxyssäuren.

Längere Untersuchungen machten es wahrscheinlich, daß die akzessorischen Stoffe, von denen die Säuren des Reinharzes befreit werden mußten, auf die charakteristischen Eigenschaften keinen Einfluß hatten, also zunächst belanglos waren. Übrigens sind sie schon ihrer Menge nach weniger wichtig.

Somit ergab sich, daß das Molekül des Schellackreinharzes gebildet wurde von Oxyssäuren aliphatischer und hydroaromatischer Natur. Untersuchungen über die Acidität, die Löslichkeit und die Eigenschaften der Salze sowohl des Reinharzes wie seiner Spaltprodukte erwiesen, daß der Zusammenschluß dieser Säuren zum Harzmolekül nur durch laktonartige Bindung erfolgt sein konnte. Das Reinharz ist also nach dem bisher vorliegenden Untersuchungsbefund ein gemischtes Laktid sämtlicher Spaltsäuren mit unabgesättigten Carboxylresten.

Kontrolliert wurde diese Auffassung durch den Versuch einer Partialsynthese des Harzes aus den Abbauprodukten. Zwar hat auf dem Gebiet der Harze eine Synthese noch nicht die zwingende Beweiskraft wie bei den Kristalloiden, da die Eigenschaften amorpher Körper nur annähernd zu präzisieren sind, aber immerhin ließen sich ergänzende und wahrscheinlich machende Beobachtungen erwarten.

Nach einigen fehlgeschlagenen Versuchen zeigte sich, daß man durch Zusammenschmelzen der Komponenten bei vermindertem Druck unter Innehaltung bestimmter Bedingungen zu einem Harz kam, das die Eigenschaften des Schellackreinharzes innerhalb der Beobachtungsgrenzen zeigte. Es wurden sogar beim näheren Studium des Produkts gewisse Eigentümlichkeiten vornehmlich kolloidchemischer Natur beobachtet, die beim Naturschellack noch unbekannt waren, sich aber beim Nachprüfen auch bei diesem fanden. Als Hauptkriterium diente die Löslichkeit, die hydrolytische Spaltbarkeit und die Empfindlichkeit gegenüber Salzsäure.

Diese Beobachtungen führten dazu, das Reinharz des Schellacks auch kolloidchemisch näher zu studieren. Sie führten zu dem für die Harzchemie prinzipiell wichtigen Ergebnis, daß die chemische Reaktionsfähigkeit eines Harzes durchaus abhängt von der kolloidchemischen Modifikation, in der es vorliegt. Besonders überzeugend konnte dies nachgewiesen werden an drei Formen des Reinharzes, die durch einfache Behandlung mit ätherischer Salzsäure, Ameisensäure und Alkohol wechselweise ineinander übergeführt werden konnten. Behandelt man das Reinharz, das, wie erwähnt, leicht hydrolysierbar ist, nur kurze Zeit mit ätherischer Salzsäure, so bildet sich eine Modifikation, die selbst durch Erhitzen mit Kalilauge im Einschmelzrohr nicht mehr spaltbar ist. Lösen in Ameisensäure und Ausfällen mit Wasser führt zu einer zweiten Form, die schwer, aber deutlich hydrolysiert werden kann. Wird dieses Produkt aber in Alkohol gelöst und wieder mit Wasser ausgefällt, so erhält man das Ausgangsmaterial zurück, das im Verlauf von einigen Stunden beim bloßen Stehen mit Kalilauge in seine Komponenten zerfällt.

Andere Modifikationen des Schellacks wurden ebenso studiert. Ihr Auftreten ist die Erklärung für die hin und wieder sich einstellenden Übelstände in Schellack verarbeitenden Betrieben. Man sucht sich bekanntlich gegen diese zu schützen durch genau eingehaltene Arbeitsvorschriften, aber immer wieder sind die „Alterungserscheinungen“ und das „Unlöslichwerden“ Vorkommnisse, die den Betriebsleitern Sorge machen.

Das Zusammenschmelzen der hydrolytischen Spaltprodukte ist ein Kondensationsprozeß, der, wie erwähnt, unter bestimmten Bedingungen zu einem Harz führt, das die Eigenschaften des Naturharzes zeigt. Er kann aber auch weitergeführt werden. Man kommt dann zu Formen, die, was die Eigenschaften anbelangt, völlige Analoga des Bakelit C bilden. Das nähere Studium des Bildungsprozesses führt zu bemerkenswerten Übereinstimmungen.

Zum Schlusse sei bemerkt: aus der vorliegenden kurzen Zusammenstellung der im organischen Forschungslaboratorium unter der Leitung von Harries erzielten Untersuchungsergebnisse scheint mir hervorzugehen, daß die Harzchemie eins der Gebiete ist, wo Wissenschaft und Technik sich anregende Gedanken geben können, wie auf wenig anderen. Denn die empirisch arbeitende Technik der Harzverwertung ist uralt. Fraglos liegen noch eine Anzahl von Beobachtungen vor, die Anlaß zu wissenschaftlichen Untersuchungen sein könnten. Diese wären die gegebenen Ausgangspunkte für Forschungsarbeiten, denn in der Harzchemie tritt die Bedeutung der Spekulation vorläufig noch mehr vor der Beobachtung zurück als in anderen besser erforschten Gebieten. Die Technik jedoch wird ebenfalls ihren Vortritt finden.

Harries, in dessen Leben noch die Blütezeit der organischen Chemie fällt, hatte ein feines Empfinden für die Ergiebigkeit eines Arbeitsgebietes. Er betrachtete die Harzchemie als eine werdende Chemie. Wäre es ihm vergönnt gewesen, hätte er ihr durch seine Arbeiten noch mehr Schüler zugeführt.

## Rundschau.

**Russisches Patentwesen.** In nächster Zeit wird in Rußland ein neues Patentgesetz an Stelle des Gesetzes von 1919 treten. Um ausländischen Anmeldern die Anmeldung in Rußland zu erleichtern, hat das russische Patentamt in Berlin eine offizielle Annahmestelle errichtet (Bureau für Wissenschaft und Technik des Obersten Volkswirtschaftsrates der R. S. F. S. R., Patentabteilung, Berlin W 15, Lietzenburger Straße 11). Obwohl das neue Gesetz noch nicht in Kraft ist, werden schon jetzt Anmeldungen angenommen. Die Priorität gilt vom Tage der Abgabe an der Annahmestelle. Nähere Auskunft wird dort erteilt.

## Aus Vereinen und Versammlungen.

### Die Hauptversammlung des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker u. -Ingenieure

findet in Berlin am Dienstag, den 11. 3. 24, vorm. 9 $\frac{1}{2}$  Uhr, im Hause des Vereins Deutscher Ingenieure, Sommerstr. 4a, statt. — Prof. Dr. Heuser: „Die Bedeutung wissenschaftlicher Forschung für die Industrien der Cellulose“. — Prof. Dr. Schwalbe: „Die Verwertung der Sulfitzellstoffabläuge und der Holzabfälle in den Zellstofffabriken“. — Dr. Teicher-Hillegossen: „Harzleimung bei hartem Fabrikationswasser“. — Oberingenieur Gleichmann: „Über die Anwendung von Hochdruckdampf unter besonderer Berücksichtigung der Zellstoff- und Papierindustrie“.

## Neue Bücher.

**Die Naturwissenschaften in ihrer Entwicklung und in ihrem Zusammenhange.** Dargestellt von Friedrich Dannemann. Zweite Auflage. III. Band: Das Emporblühen der modernen Naturwissenschaften bis zur Aufstellung des Energieprinzips. Mit 65 Abbildungen im Text und einem Bildnis von Gauß. Leipzig, Verlag von Wilhelm Engelmann 1922. XII und 432 Seiten.

Dieser in zweiter, verbesserter Auflage erschienene dritte Band des umfangreichen Werkes ist dem um die Entstehung mit verdienten Prof. Dr. Josef Würschmidt in Erlangen gewidmet. Wie der Titel schon andeutet, sind die vielfältigen einzelnen Zweige der Naturwissenschaften nicht nur in den Hauptphasen ihrer Entwicklung, etwa von der Mitte des 18. bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts geschildert, sondern der Verfasser ist besonders bemüht gewesen, ihre gegenseitigen Beziehungen zueinander darzulegen. Das Buch bietet in 27 Abschnitten eine solche Fülle des geschichtlichen Stoffes, daß es unmöglich ist, in einer kurzen Besprechung den ganzen reichhaltigen Inhalt auch nur andeutungsweise aufzuzählen.

Mit der Chemie beschäftigen sich die Abschnitte: 9. Die wissenschaftliche Chemie von ihrer Begründung durch Boyle bis zu ihrer Erneuerung durch Lavoisier; 10. Der Eintritt der Chemie in das Zeitalter der quantitativen Untersuchungsweise; 11. Die Aufstellung der atomistischen Hypothese und ihre experimentelle Begründung; 13. Die Begründung der Elektrochemie; 19. Die Chemie und die Physik treten in engere Wechselbeziehungen. — Wie man aus dieser Zusammenstellung ersieht, handelt es sich gerade um die Entwicklungsgeschichte dessen, was wir heute unter chemischer und physikalisch-chemischer Wissenschaft verstehen. Dabei hat die Untersuchung der Gase gerade eine hervorragende Rolle gespielt, da sie ganz besonders an der Klarstellung der Grundbegriffe von Atom und Molekel beteiligt ist, wozu dann noch, außer der später entwickelten organisch-chemischen Forschung, das Studium der durch den elektrischen Strom hervorgerufenen Erscheinungen beigetragen hat.

Die Darstellung, die durchweg als vorzüglich zu bezeichnen ist, gewinnt durch die zahlreich beigelegten Wiedergaben von Originalabbildungen noch an Verständlichkeit. Auch ist auf die Eigenart der einzelnen Forscher hingewiesen. So wird z. B. der Unterschied der Arbeitsweise von Scheele und Lavoisier bei der Untersuchung desselben Problems hervorgehoben. Es handelt sich um die Entscheidung der alten, auch z. B. von van Helmont bereits behandelten Frage, ob sich Wasser allmählich in feste erdige Stoffe umwandle. Scheele, als echter qualitativer Analytiker, untersuchte den durch tagelanges Kochen von Wasser im gläsernen Kolben entstehenden weißlichen Niederschlag auf seine chemischen Eigenschaften und fand, daß er die Bestandteile des Glases Alkali, Kalk und Kieselsäure enthielt. Lavoisier dagegen, dem eine qualitative Analyse erhebliche Schwierigkeiten bereitet haben würde, löste die Aufgabe einfach durch Wägen des beim Verdunsten des Wassers verbleibenden Rückstandes einerseits, des Kolbens vor und nach dem Versuche andererseits und stellte fest, daß die Gewichtsabnahme des Kolbens genau dem Gewicht des Rückstandes aus dem Wasser entsprach.

Wie die übrigen Bände des verdienstvollen Werkes, so kann auch dieser nur aufs wärmste dem eifrigen Studium empfohlen werden.

Durch ein beigegebenes Verzeichnis der Abbildungen und ein Namen- und Sachverzeichnis wird die Benutzung des Buches beim Einzelgebrauch in erwünschtester Weise erleichtert.

Lockemann. [BB. 77.]

**Die chemischen Grundstoffe.** Von Dr. Karl Wiesler. Bücher der Naturwissenschaft 8. Band. Reclams Universal-Bibliothek Nr. 5269/70. Leipzig 1922. Verlag von Philipp Reclam.

Es wird oft über den Mangel an allgemeinverständlichen, zusammenfassenden Darstellungen der neuesten Forschungsergebnisse über den Bau der Elemente geklagt. Das vorliegende kleine Büchlein beweist, wie undankbar es ist, eine solche zu schreiben. Vor kaum einem Jahre herausgekommen, muß es heute schon in vielen Punkten als überholt bezeichnet werden. Diese Einschränkung vorausgeschickt, kann man sich mit dem Inhalt der kleinen Schrift im allgemeinen als einverstanden erklären. Chemikern, die nicht über die Mittel verfügen, sich an der Hand von Zeitschriften oder größeren Werken die Fortschritte unserer Erkenntnis über den Bau der Atome zu verfolgen, kann daher dieses noch einigermaßen wohlfeile Reclam-Büchlein empfohlen werden. Riesenfeld. [B3. 245.]

**Grundriß der Photochemie in elementarer Darstellung als Einführung in das Studium.** Von J. Plotnikow. 196 u. VI Seiten mit 34 Figuren im Text. Berlin und Leipzig 1923. Verlag von Walter de Gruyter & Co.

Verfasser hat vor zwei Jahren ein größeres Handbuch der Photochemie veröffentlicht, das in ungewöhnlichem Maße zur Kritik herausforderte, die auch in einer Reihe von Besprechungen in Fachzeitschriften zum Ausdruck kam. Es wäre zu erwarten gewesen, daß der Verfasser bei der Abfassung eines neuen Buches den damals erhobenen Einwänden Rechnung tragen würde. Das ist nicht geschehen, das vorliegende Buch weist die meisten der Fehler auf, die an dem größeren Werk störten. Während aber letzteres wenigstens durch die darin gesammelte Literatur von Nutzen sein konnte, ist das bei dem vorliegenden Buch, das, für Anfänger bestimmt, keine Literaturangaben enthält, nicht der Fall.

Eine eingehende Diskussion aller Irrtümer und Mängel würde den Rahmen einer Besprechung bedeutend überschreiten, es sei nur auf einige besonders auffallende hingewiesen. Vor allem macht sich die hohe Einschätzung bemerkbar, welche der Verfasser seinen eigenen Leistungen zuteil werden läßt. Das zeigt am deutlichsten ein Blick in das Autorenverzeichnis, wo sich der Name des Verfassers ebenso oft findet wie diejenigen von Bodenstein, Bunsen, Henri, Luther, E. Warburg und Weigert zusammen! Namen, wie Baur, Chapman und O. Warburg fehlen dagegen ganz. Ein solches Verfahren ist natürlich geeignet, dem Anfänger, für den das Buch bestimmt ist, ein völlig falsches Bild der heutigen Photochemie zu geben.

Dasselbe gilt für die historische Tabelle, die aus dem großen Buch übernommen ist und wo jede Entdeckung des Verfassers, z. B. auch die „periodische Lichtreaktion“, die inzwischen von H. Grütz auf unreines Material zurückgeführt wurde, liebevolle Erwähnung findet. Und während diese „periodische Lichtreaktion“ gleich im ersten Kapitel ausführlich erörtert wird, wird die photochemische Induktion mit einem, überdies sachlich falschen Satz abgetan.

Nur in einem Punkt unterscheidet sich das neue Buch von dem älteren wesentlich, aber nicht vorteilhaft: Während der Verfasser das Einsteinsche Äquivalenzgesetz früher ignorierte, bekämpft er es nun eifrig, aber mit derselben Oberflächlichkeit, die die ganze Darstellung auszeichnet. Wenn der Verfasser z. B. von den von Noddack untersuchten Reaktionen sagt, sie hätten „eine mangelhafte Übereinstimmung“ mit dem Äquivalenzgesetz ergeben, fehlt ihm jede experimentelle Kritik. Und wenn er (S. 79) sagt: „aber die Versuche von Volmer und Riggert über Anthracenpolymerisation haben auch für die Primärstadien die Gültigkeit des Grotthush-van't Hoff'schen Gesetzes und nicht der Einstein-Formel bewiesen“, möchte man annehmen, daß er weder die von ihm zitierte Abhandlung von Volmer und Riggert, in der ausdrücklich betont wird, daß das Einsteinsche Gesetz erst geprüft werden soll, noch die Notiz von Weigert gelesen hat, in der die Unzulässigkeit der Bezeichnung Grotthush-van't Hoff'sches Gesetz nachgewiesen wird. Das Buch ist zur Einführung in das Gebiet völlig ungeeignet. Halban. [BB. 120.]

**Grundlagen der Röste,** eine wissenschaftlich-technische Einführung für Bakteriologen, Landwirte, Röster, Spinner und Fachschüler. Von Dr. Gerhard Ruschmann. 188 Seiten mit 27 Abbildungen. Leipzig. Verlag von S. Hirzel.

Das Buch ist die erste Zusammenfassung des bezeichneten Gebietes. Es ist so geschrieben, daß auch der nicht mit der Bakteriologie vertraute Praktiker die grundlegenden Zusammenhänge und Teilgebiete aus der Biologie und Biochemie erfassen und sich damit in die Lage versetzen kann, sowohl das Wesen der bekannten Rösttechnik zu verstehen als auch Fortschritte einzuleiten oder zu beurteilen. Der leitende Faden der Darstellung ist die biochemische Leistung der an der biologischen Aufschließung der Faserstengel beteiligten Organismen. Der Chemiker findet daher hier auch die Unterlagen für die sich an die Röste knüpfenden Abwasserfragen, zugleich das vorhandene Material über die Pektingärung und die