

Triacetylcellulose ist durch Grenzflächenkräfte zwischen dieser Schicht und ihrer Unterlage bedingt<sup>10)</sup>. Die Unlöslichkeit in Celluloselösern ist infolge Abschirmung der Cellulose durch die Triacetatschicht verursacht (evtl. auch Benetzungstörungen). In bester Übereinstimmung mit der Vorstellung der Abdeckung der Micelloberfläche durch Triacetat steht ferner das passive Verhalten gegenüber substantiven Baumwollfarbstoffen und das aktive Verhalten gegenüber Acetaseide-Farbstoffen. Die Färbefeffekte sind genau so zu verstehen, wie das Verhalten gegenüber den Lösungsmitteln.

Wie wenig übrigens das Verhalten von Triacetylcellulose gegenüber Lösungsmitteln zur Charakterisierung und Identifizierung dieses Esters ausreicht, geht aus dem Verhalten von faseriger Triacetylcellulose hervor, die aus natürlichen Fasern mit Kaliumacetat als Katalysator erhalten wird. Obwohl derartige Präparate den auf Triacetat stimmenden Essigsäuregehalt und das für Triacetylcellulose typische Röntgenbild zeigen<sup>11)</sup>, sind diese Acetate sogar in siedendem Chloroform unlöslich. Ähnliches gilt für Triacetylcellulosefasern, die mit Selsäure als Katalysator erhalten werden können.

<sup>10)</sup> Vgl. dazu K. Heß, C. Trogus, W. Eveking u. E. Garthe, LIEBIGS ANN. 506, 275 [1933].

<sup>11)</sup> K. Heß u. C. Trogus, Ztschr. physikal. Chem. (B) 15, 169, 175, 181 [1931].

## Zum neuen Patentgesetz.

### Der amtliche Gutachter<sup>1)</sup>.

Vorbemerkung der Schriftleitung. Zu dem Beitrag von Patentanwalt Dr. Poschenrieder „Zum neuen Patentgesetz. Der amtliche Gutachter.“ sind der Schriftleitung von verschiedenen Seiten, unter anderem auch vom Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands e. V., scharf ablehnende Zuschriften zugegangen. Ihre Veröffentlichung und im Anschluß daran der Abdruck eines Meinungsaustausches erübrigen sich, nachdem durch die nachfolgenden Ausführungen Patentanwalt Dr. Ullrichs, stellvertretender Vorsitzender der Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz des V. d. Ch. und Vorsitzender der Kammer für Patentanwälte, Fachgruppe und Patentanwaltskammer von den Ausführungen Dr. Poschenrieders abrücken.

„Der von Poschenrieder gemachte Vorschlag, der dahin geht, die Privatgutachter in dem Verfahren vor dem Patentamt und in Verletzungsstreitigkeiten auszuschalten, findet nicht die Billigung des Vorstandes der Patentanwaltskammer. Dieser ist vielmehr in seiner Gesamtheit entgegengesetzter Ansicht; er vertritt den Standpunkt, daß neben der Zuziehung des Technikers als Richter in Streitsachen des gewerblichen Rechtsschutzes<sup>2)</sup> für die Erstattung von Gutachten gerade und ausschließlich die im freien Berufsleben stehenden selbständigen öffentlichen Chemiker, und nicht Beamte, herangezogen werden sollen.“

Dr. A. Ullrich, Patentanwalt, Vorsitzender der Kammer für Patentanwälte, Berlin-Wilmersdorf.

## Vermeiden von Emulsionsbildung.

Von Prof. Dr. G. Fester, Santa Fé.

So schwierig es oft für den Fabrikanten ist, stabil emulsionierende Präparate herzustellen, so bereitet oft umgekehrt das unerwünschte Auftreten von Emulsionen im Laboratorium erhebliche Hindernisse. Im nachfolgenden sollen einige Hinweise zum Vermeiden der lästigen Emulsionen gegeben werden; daß diese dem Experimentator nicht immer gegenwärtig sind, zeigen bisweilen Veröffentlichungen, deren Vorschriften entweder gerade Emulsionsbildung bewirken oder diese auf etwas umständlichem Wege zu vermeiden suchen.

<sup>1)</sup> Vgl. Angew. Chem. 46, 744 [1933].

<sup>2)</sup> Vgl. Ullrich, ebenda 46, 537 [1933].

Der Mißerfolg der Versuche, nach den üblichen Verfahren auf direktem Weg einheitliche, minderacetylierte Cellulose darzustellen, dürfte vor allem dadurch verursacht sein, daß bei diesen Verfahren einerseits die Veresterungsgeschwindigkeit der drei Hydroxylgruppen je  $C_6H_{10}O_5$  gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit des Reagens in das Kristallinnere groß, andererseits der Unterschied in der Veresterungsgeschwindigkeit der einzelnen Hydroxylgruppen so klein ist, daß bei der gegebenen Reaktionsweise praktisch nur Triester als Reaktionsprodukt auftreten kann.

Die direkte Bildung einheitlicher, minderacetylierter Celluloseacetate ist nur bei grundsätzlicher Änderung der Versuchsbedingungen zu erwarten, durch die entweder die Diffusionsgeschwindigkeit des Reagens in das Kristallinnere stark herauf- und gleichzeitig die Veresterungsgeschwindigkeit so stark herabgesetzt wird, daß die Unterschiede in den Reaktionskonstanten der Hydroxylgruppen wirksam werden, ähnlich wie es bei der Herstellung von Kollodium durch Verdünnung der Nitriersäure mit Wasser oder bei der Methylierung der Cellulose<sup>12)</sup> durch geeignete Zusätze realisiert ist. Versuche darüber sind im Gang. [A. 133.]

<sup>12)</sup> K. Heß, C. Trogus, W. Eveking u. E. Garthe, LIEBIGS ANN. 506, 276 [1933].

So habe ich die Vorschrift gefunden, organische Säuren aus Benzollösung dadurch in wäßrig-alkalisches Medium überzuführen, daß erstere vorsichtig mit Lauge unterschichtet wird, worauf man geduldig unter wiederholtem Laugenwechsel das Hineindiffundieren abwarten muß. Tatsächlich aber kann man ruhig im Scheidetrichter ausschütteln (wobei unter Umständen zu starke Dispergierung durch allzu heftiges Schütteln zu vermeiden ist), und trotzdem werden sich die Schichten binnen weniger Minuten sauber trennen; ist die wäßrige Schicht noch etwas trüb, so kann man sie in einem zweiten Scheidetrichter noch mit Äther ausschütteln. Erst wenn man die Benzolschicht mit Wasser nachwäscht, pflegen die recht stabilen Emulsionen aufzutreten; man muß also nicht nur der Lauge, sondern auch den Waschwässern ein gewisses Minimum an Elektrolytkonzentration geben, was unter Umständen noch zweckmäßiger durch Sodazusatz erreicht wird.

Eine andere Art von Emulsion pflegt oft aufzutreten, wenn man wäßrige Pflanzenextrakte zur Gewinnung von Farbstoffen usw. mit Äther ausschüttelt. Es bildet sich dabei durch die Kolloidsubstanzen, den Pflanzengummi, eine gelartige Zwischenschicht, in der der Äther die disperse Phase darstellt. Dieses Phänomen kann man beispielsweise reproduzieren, indem man eine Lösung von Gummi arabicum (auch von Seife oder Gelatine) mit Äther oder Benzol schüttelt. Man wird dabei beobachten, daß die Dispersion des organischen Lösungsmittels in Gel ziemlich grob ist; bisweilen kann man die Blasen mit dem bloßen Auge wahrnehmen, so daß man diese Zwischenschicht geradezu als „Binne Schaum“ bezeichnen könnte. Was ihre Beseitigung anbetrifft, so ist das Mittel dafür sehr einfach: Man läßt die wäßrige Lösung nach Möglichkeit ab und fügt etwas Alkohol hinzu, worauf die Schicht sofort einschrumpft und verschwindet<sup>1)</sup>.

Emulsionsbildung läßt sich nun noch dadurch vermeiden, daß man überhaupt das wäßrige Medium ausschließt. Wenn es sich z. B. darum handelt, nach erfolgter Verseifung von Fetten, Wachsen usw. die Säuren von den Alkoholen abzutrennen, empfiehlt es sich, die gesamten Verseifungsprodukte nach dem Ansäuern in Äther aufzunehmen und dann die Säuren durch Kalkhydratpulver auszufällen; die so erhaltenen Calciumsalze lassen sich fast stets leicht an der Pumpe absaugen und

<sup>1)</sup> Das gleiche Phänomen für das System Mineralöl-Naphthen-Seifenlösung wird bei Gurrwitsch, Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung, 2. Auflage, S. 302 f., beschrieben. Nach Briggs (Journ. physical. Chem. 1915, S. 210) tritt an der Grenzfläche eine Anhäufung von Seife und Häutchenbildung ein.

mit Äther auswaschen. Diese Kalkpulvermethode, die uns bei der Untersuchung tierischer Wachse sehr viel Mühe erspart hat, läßt sich vorteilhaft auch zum Neutralisieren von Abfallmineralölen nach der Säurereinigung verwenden. Man wäscht das Öl nach der Säurebehandlung mit Wasser, läßt dieses ab, rührt (gegebenenfalls unter Erwärmen) Kalkpulver ein und schleudert in der Reinigungszentrifuge ab. Ungelöschter Kalk an

Stelle von Hydrat setzt sich wohl leichter ab, erfordert aber längeres Rühren und stärkeres Erhitzen<sup>2)</sup>.

<sup>2)</sup> Über die Nachteile der Kalkbehandlung in der Petroleumgroßindustrie vgl. *Gurwitsch*, S. 310. Für die Reinigung von Abfallschmieröl zum eigenen Gebrauch ist dagegen das Verfahren gut verwendbar.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Hauptversammlung der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft.

Berlin, 24. November 1933.

Nach Erstattung des Jahres- und Kassenberichts wurde die Sertürner-Denk Münze an Apotheker Dr. Richter, Crotzsch bei Leipzig, verliehen.

Auf Antrag wurde § 8, Abs. 1, der Satzungen geändert: Neben dem Vorsitzenden (Prof. Mannich) wird jetzt noch ein erster stellvertretender auswärtiger Vorsitzender (Prof. Hermann, Braunschweig) gewählt. Der Mitgliedsbeitrag wurde von 12 auf 10 RM. herabgesetzt und für Studierende eine Hörerklasse (Beitrag 3 RM.) eingerichtet.

Prof. P. N. Schürhoff, Berlin: „Über Mutterkorn.“

Das Mutterkorn findet sich im ganzen Norden Europas im Roggen. Die chemische Wertbestimmung nach *Gadamer*, eine Titrationsmethode, zeigt gegenüber der gravimetrischen Bestimmung oft recht große Differenzen, da in dem voluminösen Niederschlag sehr leicht Spuren von Soda verbleiben; 1 mg Soda entspricht aber bei der Titration bereits 12 mg Alkaloid. Die *Gadamersche* Methode erfordert 100 g Droge, eine Methode von *Forst* geht von einem Perkolat mit der dreifachen Menge 50%igen Alkohols aus und erfordert 500 g der Droge. Vortr. wandte sich gegen die Bestimmung, daß das Mutterkorn nicht länger als ein Jahr aufbewahrt werden dürfe. Eine in seinem Besitz befindliche Droge zeigt nach 13 Jahren noch unverändert die Reaktion auf Secacornin. Bei der physiologischen Wertbestimmung muß unterschieden werden zwischen dem Histamin und Thyramin einerseits und den Alkaloiden andererseits; die Alkaloide bewirken eine Umkehrung der Adrenalinreaktion. In Amerika wird neuerdings die Hahnenkammethode zur physiologischen Wertbestimmung angewendet. Nach Einführung des Mutterkorns tritt am Hahnenkamm deutlich Cyanose auf. Das Deutsche Arznei-Buch verlangt einen Alkaloidgehalt von 0,05%; bei der Prüfung verschiedener Präparate hat Vortr. ungenügenden Alkaloidgehalt festgestellt, z. B. bei Clavipurin, Cornutin und Secacornin. Mutterkornvergiftungen sind auch heute noch in Rumänien und Rußland verbreitet. Die Farb-reaktion mit Vanillinschwefelsäure ist nicht unter allen Umständen stichhaltig.

In der *Aussprache* weist Geh. Rat Rost nochmals auf die Erkrankungen durch mutterkornhaltiges Brot hin. Der Nachweis gelingt sowohl histologisch wie spektroskopisch, doch dürfte für den Arzt die schon erwähnte Hahnenkammethode die geeignetste sein. — Dr. Hertel gibt eine Methode zum Alkaloidnachweis an: man versetzt Fluidextrakt mit 10%iger Sodalösung und schüttelt mit Äther aus. Der Ätherextrakt wird dreimal mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser, das einen Tropfen 10%iger Sodalösung enthält, gewaschen und der klare Äther mit 10 cm<sup>3</sup> 1%iger Weinsäurelösung geschüttelt. Durch Fällung dieser weinsäuren Lösung mit 10%iger Sodalösung erhält man das reine Alkaloid. Da *Secale cornutum* eine lebende Droge ist, ist eine Aufbewahrung über ein Jahr nicht gut möglich; als praktisch haltbar haben sich Disperter erwiesen, die nach dem Krause-Verfahren hergestellt wurden.

## RUNDSCHAU

**Lieferbedingungen und Prüfverfahren für Kunstseide.** Der Reichsausschuß für Lieferbedingungen (RAL) hat unter der Kennziffer Nr. 380 B 3 eine neue Ausgabe seiner Prüfverfahren für Kunstseide veröffentlicht<sup>1)</sup>, mit deren Erscheinen die alte

<sup>1)</sup> Zu beziehen von der Vertriebsstelle der RAL-Druckschriften, Beuth-Verlag, Berlin SW 19, Dresdner Str. 97, zum Einzelpreis von RM. 0,60 (bei Mengenbezug wesentliche Preisermäßigung).

Fassung unter der Kennziffer 380 B 2 vom August 1929 ungültig wird. Wie in dem erweiterten Titel zum Ausdruck kommt, enthält diese Druckschrift, die sich bisher auf Prüfverfahren beschränkte, jetzt auch Vorschriften, die für die Abwicklung von Lieferungsverträgen wesentlich sind. Neu aufgenommen wurden die Vorschriften zur Ermittlung des Verkaufsgewichtes, die so weit wie möglich mit den BISFA-Methoden übereinstimmen. Die Verfahren zur Ermittlung des Titers, der Drehung und der Festigkeit und Dehnung enthalten jetzt auch Angaben über die Anzahl der Proben, die zur Ermittlung eines Durchschnitts aus einheitlichen Lieferungen zu entnehmen sind. Bei den Verfahren zur Bestimmung der Zugfestigkeit und Bruchdehnung wurde wie bisher die Geschwindigkeit der ziehenden Klemme festgelegt, und die Mängel dieses Verfahrens wurden vorläufig dadurch möglichst herabgesetzt, daß der Winkelausschlag des Belastungshebels aus der Ruhelage beim Bruch des Fadens bestimmte Grenzen einhalten muß. Die relative Luftfeuchtigkeit für die Untersuchung der Kunstseide ist auch nach den neuen Verfahren 60%. Die Prüfverfahren gelten ohne Einschränkung nur für Kunstseiden mit weniger als 400 Drehungen je Meter, die weder gefärbt noch besonders behandelt worden sind, für alle anderen Kunstseiden nur unter bestimmten Voraussetzungen. Sie gestatten vor allen Dingen bei letzteren keine Schlüsse auf die Eigenschaften der rohen Kunstseide, selbst wenn diese vor der Untersuchung entölt oder entschlichtet worden sind. — Die Druckschrift ist von insgesamt 80 Organisationen der Erzeuger, des Handels und der Verbraucher und Verarbeiter, einschl. der Behörden, gesetzlichen Berufsvertretungen und Prüf- und Forschungsanstalten unterschriftlich anerkannt. (28)

**Die Viscosität von Celluloselösungen.** Ein Unterausschuß des *Fabrics Research Committee of the Department of Scientific and Industrial Research* hat sich die Festlegung einer Standardmethode zur Bestimmung der Viscosität von Cellulosematerialien zur Aufgabe gesetzt, die zwar nicht den höchsten Ansprüchen an Genauigkeit genügt<sup>2)</sup>, aber für die Praxis (Nitrocellulose-, Zellstoff- und Papier-, Kunstseide-, Lack-Industrie usw.) ausreichende Genauigkeit mit sehr einfacher Technik verbindet. Es wird folgende Methode empfohlen<sup>3)</sup>, die sich bei der Prüfung in verschiedenen Cellulose verarbeitenden Industrien bewährt hat: Die Viscosität der Cellulose-Kupferammin-Lösung wird bei 20° in einem einzigen Capillarviscosimeter des von *Clibbens* und *Geake* benutzten Typus mit genau normierten Dimensionen gemessen. Die Cellulose wird lufttrocken in solcher Menge eingewogen, daß beim Einführen mit der Kupferamminlösung in das Instrument eine 0,5%ige Lösung entsteht; gleichzeitig wird zur Verbesserung der Durchmischung eine gemessene Menge reines Hg zugesetzt. Das Viscosimeter wird durch ein schwarzes Tuch vor Licht geschützt und durch Befestigung an der Spitze eines mit 4 U/min rotierenden Rades zwecks Auflösung der Cellulose gleichmäßig bewegt. (27)

**Zehnjähriges Bestehen des Forschungsinstituts für Farbentechnik** an der württembergischen staatlichen Kunstgewerbeschule in Stuttgart. Anlässlich dieses Jubiläums fand in den Räumen der Kunstgewerbeschule eine schlichte Feier statt, zu der Vertreter der Behörden, der Wissenschaft, der Industrie, des Handwerks und frühere Schüler erschienen waren. Nach

<sup>2)</sup> Die 1929 von einem Ausschuß der Cellulose-Abteilung der amerikanischen Chem. Gesellschaft ausgearbeitete Standardmethode (vgl. *Papierfabrikant* 28, 8 [1930]) sollte bei Innehaltung aller Vorsichtsmaßregeln eine Genauigkeit von  $\pm 1\%$  besitzen.

<sup>3)</sup> *Engineering* 136, Nr. 3525, S. 115 [1933]. Der Bericht ist unter dem Titel „The Viscosity of Cellulose Solutions“ von der H. M. Stationery Office, London, zum Preise von 1 s. net. veröffentlicht worden.