

## Die Fettanalyse und die Fettchemie im Kriegsjahre 1916.

Von Dr. W. FAHRION.

(Fortsetzung von S. 128.)

Bei der gegenwärtigen Leinölknappeit spielen naturgemäß die Leinölersatzmittel eine große Rolle. O. Schwarzbach<sup>46)</sup> nennt von solchen die folgenden: 10 Teile Kolophonium, 2 Soda, 2,5 Ammoniakflüssigkeit, 30 Wasser. Lösung von sulfoniertem Kolophonium in Mineralöl. Mischungen von Rüböl, Holzöl und Kolophonium mit Sikkativen. Teeröl, das durch Behandlung mit Alkali gereinigt wurde. Phenolharzlösungen, gemischt mit Leinöl. — 2 Ersatzmittel für Leinöl bzw. für trocknende Öle wurden patentiert. Chem. Fabrik Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim<sup>47)</sup>: Terpentintrückstände werden durch Luft oxydiert. Dr. Otto Roehm, Darmstadt<sup>48)</sup>: Polymere Acrylsäureester. (In der Chem. Umschau<sup>49)</sup> wurde darauf hingewiesen, daß die Acrylsäure nicht zur Linolensäurereihe, sondern zur Ölsäurereihe gehöre, sowie auf das hohe theoretische Interesse, welches eine Prüfung der stark ungesättigten Kohlenwasserstoffe von der Art des Isoprens oder der entsprechenden Carbonsäuren auf ihre Eignung als Leinölersatzmittel bieten würde. D. Ref.).

Für das Holzöl hat F. Browne<sup>50)</sup> folgende Grenzwerte angegeben: D<sub>15</sub> nicht unter 0,940. Brechungsindex (15°) nicht unter 1,8204. Schmutzgehalt nicht über 1%. Beim Erhitzen auf 200° soll das Öl in spätestens 13 Minuten fest werden. — Krumhara<sup>51)</sup> weist darauf hin, daß die Viskosität des rohen Holzöls stark schwankt und daher nicht zu seiner Identifizierung herangezogen werden darf. — Die Angabe von Fahrion (1911), daß das Holzöl nicht 25, sondern höchstens 10% Ölsäure enthalte, fand C. L. Schumann<sup>52)</sup> bestätigt; er ermittelte den Gehalt an  $\alpha$ -Elaeostearinsäure zu 90 bis 94%. (Schumann nennt die  $\alpha$ -Elaeostearinsäure Elaeomargarinsäure und die durch die Elaidinumlagerung aus ihr entstehende Fettsäure Elaeostearinsäure. Da aber beide Fettsäuren 18 Kohlenstoffatome enthalten, so ist diese Neuerung keine glückliche. D. Ref.).

### Geblasene Öle, Linoxyn, Linoleum.

Die deutschen Linoleumfabriken mußten schon zu Anfang des Krieges aus Mangel an Rohstoffen ihren Betrieb einstellen, ihre Vorräte an Linoxyn konnten sie vorteilhaft an die Seifenindustrie, zum Teil auch an die Lackindustrie, abstoßen. Über: Die Linoleumindustrie nach dem Krieges schrieb F. Fritz<sup>53)</sup> einen lehrreichen Aufsatz. Derselbe<sup>54)</sup> empfahl das Linoleum zur Anfertigung von Schuhsohlen. — Über die Reinigung und Behandlung des Linoleums äußerte sich K. Micksch<sup>54)</sup>. — Linoxyn-Analysen veröffentlichte P. B<sup>55)</sup>.

### Firnisse, Sikkative, Ölfarben.

Naturgemäß werden heute außer den Leinölersatzmitteln (s. oben) auch die Firnisersatzmittel stark gehandelt und begreiflicherweise bilden die ersteren die Grundlage für die letzteren. Eine hervorragende Trockenkraft wird auch einem Produkt nachgesagt, das nach folgender Vorschrift<sup>56)</sup> hergestellt wird: 100 Teile Casein, 10–25 Teile Seifenlösung, 20–25 Teile gelöschter Kalk werden zusammengeknetet, bis das Gemisch vollständig homogen ist. Hierauf werden allmählich 20–40 Teile Terpentinöl und so viel Wasser zugefügt, daß das Ganze eine firnisartige Konsistenz hat. Durch Zusatz von Ammoniak wird das Präparat haltbarer. Ferner werden verwendet<sup>57)</sup> Lösungen von Harzkalk und Mineralöl in Schwerbenzin, von Cumaronharz und Stearinpech in Solventnaphta. — F. Fritz<sup>58)</sup> schlug das Linoxyn vor, zuerst durch Benzol aufgequollen, dann zusammen mit Kolophonium darin gelöst. Aber die betreffenden Filme bleiben lange klebrig<sup>59)</sup>.

Auch hier zeigt sich wieder, daß das Leinöl letzten Endes nicht zu ersetzen ist. Ein Ungenanter<sup>60)</sup> betont, daß die Herstellung rein weißer Email- und Ölfarben ohne reines rohes Leinöl unmöglich ist, mit Ersatzmitteln werden sie immer gelb. Auch eine Mitverwendung von Mineralölen, wie bei den Druckfarben, ist ausgeschlossen. — Ein anderer Ungenanter<sup>61)</sup> gibt zwar zu, daß die Firnisersatzmittel eine gute Trockenkraft aufweisen, welche durch die Farbkörper noch erhöht wird, aber er weist andererseits daraufhin, daß den Anstrichen eben die Vorzüge der echten Leinölfirnisanstriche fehlen: Elastizität, Glanz und die Indifferenz gegen die Farben, deren Ton voll zur Geltung kommt und manchmal durch Ausbleichen noch an Reinheit und Klarheit gewinnt.

P. Mühle<sup>62)</sup> hat ein System zur Einteilung der Trockenstoffe aufgestellt, das wohl ohne Zweifel die Grundlage für spätere Vereinbarungen abgeben wird. — Zur Herstellung der Kobaltresinate eignen sich nach O. Ward<sup>63)</sup> am besten das Hydroxydul und das Acetat. — Über den Nachweis von Harz in Trockenstoffen hat E. W. Boughton<sup>64)</sup> gearbeitet. Aus der Arbeit geht auch hervor, daß in Nordamerika die Linolate Öltrockner (oil driers), die Resinate Japantrockner (japan driers) heißen.

Mackey und Ingle<sup>65)</sup> haben eine Reihe von Metallen auf ihre Eignung als Sikkative in der Weise geprüft, daß sie dieselben — durch Umsetzung löslicher Salze mit Talgseife — in Seifen überführten, je 2% dieser Seifen in Olivenöl auflösten und dieses Olivenöl alsdann im Mackeyschen Ölprüfer auf Selbsterhitzung untersuchten (das Öl wird auf einem Gemisch von Wolle und Baumwolle fein verteilt, Luft darüber geleitet und die Temperaturerhöhung gemessen). Sie kamen auf folgende Reihe: Co, Mn, Cr, Pb, Fe, Cu, Al, Zn. Sie schloßen, daß ein Metall, um als Trockenmittel wirksam zu sein, verschiedene Oxydationsstufen haben müsse, von denen die niedrigeren beständiger sind als die höheren. (Den Satz, daß ein als Sikkativ wirksames Metall Neigung zur Peroxydbildung haben muß, habe ich schon vor Jahren aufgestellt. Der Befund, daß das Chrom ein besseres Sikkativ ist als das Blei, steht mit den Erfahrungen der Praxis im Widerspruch. D. Ref.).

Nach C. P. van Hoek<sup>66)</sup> üben die öligen Bestandteile von Eisen- und Stahlanstrichen keinen nennenswerten Einfluß auf das Metall aus, und bei nichttrocknenden Ölen ist dieser Einfluß noch größer als bei trocknenden. — Innerhalb der Farben findet dagegen bekanntlich eine derartige Einwirkung statt, so daß z. B. Gemische von Leinöl (bzw. Leinölfirnis) und Mennige nach einer gewissen Zeit erhärten. Um diesen Übelstand zu vermeiden, wurden in Amerika, wie H. A. Gardner<sup>67)</sup> mitteilt, Gemische von Leinöl und Bleisuperoxyd in den Handel gebracht, es zeigte sich aber, daß der Anstrich keine genügende Schutzwirkung ausübt. — Zur Prüfung von Ölfarben auf ihre Elastizität schlägt A. N. Des<sup>68)</sup> vor, Bänder oder Ballons aus Kautschuk mit den Farben zu bestreichen und sie nachher auszudehnen bzw. aufzublasen.

### Standöl, Dicköl.

Daß das durch bloßes Erhitzen, unter Vermeidung von Oxydation, polymerisierte Leinöl ein Körper mit ganz bestimmten, schätzenswerten Eigenschaften ist, erhellt wiederum aus einem Aufsatz von R. Rübencamp<sup>69)</sup>. Für die Zwecke der graphischen Gewerbe kann es weder durch geblasenes Leinöl, noch durch Uviolöl, noch durch Linoxyn ersetzt werden. In Betracht kommt in erster Linie seine große Zähigkeit bei mangelnder Klebrigkeit, andernfalls könnten die Druckfarben nicht von den Walzen auf das Papier übertragen werden.

Den Befund von Schapring<sup>70)</sup> (1913), daß der Brechungsindex des Holzöls beim Erhitzen sinkt, anstatt wie beim Leinöl zu steigen, fand H. Wolff<sup>71)</sup> bei 2 Ölen bestätigt, bei 5 nicht. Dagegen blieb der Brechungsindex der Holzölfettsäuren beim Erhitzen auf 200° konstant.

<sup>46)</sup> Kunststoffe 6, 203 [1916].

<sup>47)</sup> D. R. P. 289 655; Angew. Chem. 29, II, 90 [1916].

<sup>48)</sup> D. R. P. 295 340; Angew. Chem. 29, II, 540 [1916].

<sup>49)</sup> Chem. Umschau 23, 125 [1916].

<sup>50)</sup> Chem. News 114, 123 [1916].

<sup>51)</sup> Chem.-Ztg. 40, 937 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 117 [1917].

<sup>52)</sup> Kunststoffe 6, 65 [1916].

<sup>53)</sup> Kunststoffe 6, 87 [1916].

<sup>54)</sup> Kunststoffe 6, 58; Angew. Chem. 29, II, 300 [1916].

<sup>55)</sup> Seifensieder-Ztg. 43, 363; Angew. Chem. 29, II, 391 [1916].

<sup>56)</sup> Seifensieder-Ztg. 43, 1010 [1916].

<sup>57)</sup> Seifensieder-Ztg. 43, 1028, 1029 [1916].

<sup>58)</sup> Chem. Umschau 23, 29, 43; Angew. Chem. 29, II, 310, 358.

<sup>59)</sup> Vgl. Fahrion, Chem. Umschau 23, 45 [1916].

<sup>60)</sup> Farben-Ztg. 21, 1150 [1916].

<sup>61)</sup> Farben-Ztg. 22, 158 [1916].

<sup>62)</sup> Farben-Ztg. 21, 855; Angew. Chem. 29, II, 445 [1916].

<sup>63)</sup> Seifensieder-Ztg. 43, 994 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 117 [1917].

<sup>64)</sup> J. Franklin Inst. 181, 267; Angew. Chem. 29, II, 540 [1916].

<sup>65)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 35, 454; Angew. Chem. 29, II, 445 [1916].

<sup>66)</sup> Farben-Ztg. 21, 1143 [1916].

<sup>67)</sup> Ref. Kolloid-Z. 18, 173 [1916].

<sup>68)</sup> Farben-Ztg. 21, 494 [1916].

<sup>69)</sup> Farben-Ztg. 21, 600 [1916].

Zu etwas anderen Resultaten kam Krumhhaar<sup>51)</sup>, welcher allerdings nur Versuche mit einem Leinöl und einem Holzöl mitteilte. Der Brechungskoeffizient des Holzöls sank beim Erhitzen regelmäßig und dies erklärt Krumhhaar für normal, weil doch obiger Index mit der Anzahl der Doppelbindungen zusammenhängt, welche sich durch die Polymerisation vermindert. Wenn beim polymerisierten Leinöl der Brechungsindex steigt, so ist dies lediglich dadurch zu erklären, daß auch die Säurezahl steigt, während sie beim Holzöl konstant bleibt. Der Brechungsindex der freien Fettsäuren liegt immer höher als derjenige der Neutralfette. Diese freien Fettsäuren verhindern beim Leinöl auch das Gelatinieren. Entfernt man aus einem rohen Leinöl die freien Fettsäuren und erhitzt es alsdann im Vakuum oder unter Durchleiten eines Stromes indifferenten Gases auf 280°, so wird es nach 3—4 Stunden fest, also immerhin langsamer als das Holzöl. Auch andere Öle, z. B. Rüßöl, lassen sich verfestigen, wenn die sauren Zersetzungsprodukte weggenommen werden. Die erhaltenen Gallerten können durch Weitererhitzen noch mehr verfestigt werden, so daß sie sich schließlich fein zerbröckeln lassen. Dies gilt für das Leinöl ebenso gut wie für das Holzöl. Der Unterschied in der Polymerisation dieser beiden Öle ist somit lediglich ein gradueller, der chemische Vorgang ist aber in beiden Fällen derselbe. (Das habe ich schon 1913 ausgesprochen. D. Ref.)

Eine wertvolle Arbeit über die Polymerisation des Holzöls verdanken wir C. L. Schumann<sup>52)</sup>, ob aber die von ihm gezogenen Schlüsse sämtlich einwandfrei sind, kann erst die Zukunft lehren. Diese Schlüsse sind folgende. Die Polymerisation ist ein mesomorphe. Als Zwischenprodukt entsteht ein dimolekulares Triglycerid der  $\alpha$ -Elaeostearinsäure unter Verschwinden der Hälfte der Doppelbindungen. Dieses Zwischenprodukt ist flüssig und in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme leichten Petroläthers, löslich. Man kann es z. B. in der Weise darstellen, daß man Holzöl 15 Minuten auf 350° erhitzt, die hierbei entstehenden Zersetzungsprodukte der  $\alpha$ -Elaeostearinsäure verhindern das Gelatinieren. Das Gelatinieren und die Polymerisation müssen auseinandergehalten werden, das erstere beruht auf der Bildung von Molekularkomplexen (Gelen) ohne weiteren Verlust von Doppelbindungen. Die Polymerisation wird katalytisch beschleunigt durch Kalk, Bleiglätte und verschiedene Metalle. Sauerstoff wirkt, entgegen der Behauptung von Schapfänger, nicht katalytisch, wohl aber die unter seiner Einwirkung entstehenden Oxydationsprodukte. Wird geronnenes Holzöl mit Kolophonium auf über 250° erhitzt, so tritt eine Rückbildung des flüssigen Polymerisationsproduktes ein, daneben aber auch eine beträchtliche Zersetzung.

A. Kronstein<sup>53)</sup> kam durch eine Anzahl von Versuchen über die Vakuumdestillation fetter Öle zu der Ansicht, daß alle diese Öle Gemische von polymerisationsfähigen und nicht polymerisationsfähigen Glycerinestern seien, von denen die ersteren im Destillationskolben zurückbleiben. Ferner stehe die Trocknungsfähigkeit der Öle in direktem Zusammenhang mit der Gerinnungsfähigkeit bei hoher Temperatur. — Aber W. Fahrion<sup>54)</sup> wies darauf hin, daß das Beweismaterial Kronsteins ungenügend, und daß es unzulässig ist, auf die äußerliche Ähnlichkeit von Destillaten und Destillationsrückständen weittragende Theorien aufzubauen.

Ein Analogon der Dick- und Standöle sind nach Marcusson und v. Huber<sup>55)</sup> die nach neueren Methoden, d. h. durch Erhitzen im Vakuum oder in indifferenten Gasen geruchlos gemachten Trane, z. B. das „Neutraline“, das vor dem Kriege im Handel war. (Es wurde von den Seifenfabriken gerne gekauft und von einigen als „Pferdefett“ angesprochen. D. Ref.) Derartige Produkte enthalten polymerisierte Clupanodonsäure, ihr spez. Gewicht und ihre Viskosität liegen wesentlich höher als bei den Tranen selbst, vom polymerisierten Leinöl lassen sie sich durch den Geruch und letzten Endes durch die Phytosterinacetatprobe unterscheiden. — Einige neuere Verfahren zur Geruchsverbesserung der Trane bewegen sich ebenfalls in der oben genannten Richtung. G. Weiß, Hilchenbach<sup>56)</sup> erhitzt den Tran mit 1,5% Kalk 6 Stunden auf 210°, worauf er auf 15° abgekühlt und 2 Stunden mit strömenden Wasserdampf behandelt wird. — Fr. Bergius, Hannover<sup>57)</sup>, entfernt die Eiweißkörper und erhitzt den Tran mehrere Stunden im geschlossenen Gefäß auf 250—300°.

<sup>50)</sup> Ber. 49, 722; Angew. Chem. 29, II, 402. [1916]

<sup>51)</sup> Ber. 49, 1194 [1916].

<sup>52)</sup> D. R. P. 294 136; Angew. Chem. 29, II, 447 [1916].

<sup>53)</sup> D. R. P. 294 778; Angew. Chem. 29, II, 504 [1916].

Lacke.

Nicht geringer als die Fettnot war zu Zeiten die Harznot. Die wertvollen Eigenschaften des Kolophoniums, das früher von manchen gering eingeschätzt wurde, traten in helles Licht. Von Interesse sind einige statistische Zahlen<sup>74)</sup>:

Die Produktion an Kolophonium und Terpentinöl betrug vor dem Krieg in den Vereinigten Staaten<sup>75)</sup> 420 000 bzw. 96 000 t, in Frankreich<sup>76)</sup> 70 000 bzw. 14 000 t. Deutschland bezog aus Amerika etwa 100 000, aus Frankreich etwa 12 500 t Kolophonium, führte aber viel davon wieder aus, sein eigener Verbrauch betrug etwa 80 000 t im Werte von 16 Mill. Davon gingen etwa 25 000 t in die Harzöldestillationen, etwa 24 000 t in die Papierindustrie. (In den Rest von etwa 31 000 t würden sich somit die Seifen- und Lackindustrie teilen, von denen genaue Zahlen nicht bekannt sind. D. Ref.) Der deutsche Verbrauch an Terpentinöl betrug etwa 33 000 t im Werte von 23 Mill. M.

Der Harznot ist nunmehr durch inländische Erzeugung wenigstens einigermaßen gesteuert worden. Als Harzquelle kommt in erster Linie in Betracht die Kiefer und zwar das aus Kolophonium und Terpentinöl bestehende pathologische Sekret, das der Stamm nach vorangegangener Verwundung abscheidet und das Terpentin, Balsam oder auch Rohharz genannt wird. Deutschland hat insgesamt 5,6 Mill. ha Kiefernwald, ein Baum kann bis zu 2 kg, unter Umständen sogar bis zu 5 kg des genannten Sekretes liefern. Geharzt wurden in Deutschland und den besetzten Gebieten (Polen) 60 000 ha, für Bayern wurden 5900 ha angegeben. Die Erträge waren verschieden, aber jedenfalls teilweise günstig, z. B. wurde vom Potsdamer Forst, der ungefähr 80 ha groß und mit etwa 24 000 Kiefern bestanden ist, eine Produktion von 20 000 kg Rohharz angegeben.

Geharzt wird zumeist nach dem sog. „Grandelverfahren“<sup>77)</sup> doch sind auch in Deutschland Bestrebungen im Gange zu dem Becher- oder Flaschenverfahren überzugehen<sup>78)</sup>, das ein reineres Produkt mit mehr Terpentinöl liefert. Der deutsche Kiefern Balsam ist dickflüssiger als der österreichische und amerikanische, er liefert bei der Destillation nur 14% Terpentinöl gegen 20—24% bei jenem.

Die Fichte liefert ohne absichtliche Verwundung durch den Menschen, bei Verletzungen der Rinde durch das Geweih des Wildes oder durch andere Ursachen, das sog. „Scharrharz“. Der Ertrag an diesem ist aber nicht beträchtlich, nach Schwalbe<sup>79)</sup> kann er in wildreichen Gegenden bis zu 100 kg für den ha steigen. Das Scharrharz enthält ungefähr 20% Verunreinigungen, vorwiegend Rinde. Terpentinöl enthält es nur in ganz geringer Menge und außer freien Harzsäuren auch neutrale, ester- und anhydridartige Körper, deren Beseitigung aber nach Schwalbe auf einfache Weise gelingt.

Außer dem pathologischen Harz läßt sich nun aus der Kiefer und Fichte auch ein natürliches, im Holz enthaltenes Harz gewinnen. Da dieses Harz bei der Cellulose- bzw. bei der Papierfabrikation Störungen verursacht, so wäre seine Gewinnung auch für diese beiden Industrien von Bedeutung. E. R. Besemfelder<sup>80)</sup> macht nun den Vorschlag, die Entharzung des Holzes mit seiner Schnellreife zu kombinieren, indem es in einem fahrbaren und verschließbaren Raume gleichzeitig mit den Dämpfen von Wasser und Trichloräthylen behandelt wird. Durch das Wegfallen der mehrjährigen Lagerung würden natürlich große Summen gespart, außerdem glaubt Besemfelder, auf diesem Wege den gesamten Bedarf Deutschlands an Kolophonium und Terpentinöl und darüber hinaus noch einen Teil des Fettbedarfs decken zu können. Daß diese Ansicht etwas zu optimistisch ist, zeigen die Mitteilungen Schwalbe<sup>81)</sup>.

<sup>74)</sup> Aus einem Aufsatz von C. G. Schwalbe: Harz und Terpentin aus deutschem Walde, Z. für Forst- und Jagdwesen 1916, Heft 3, Angew. Chem. 29, II, 486 [1916].

<sup>75)</sup> Vgl. C. H. Hert y. Die Terpentindustrie in den Südstaaten. J. Franklin Inst. 181, 389; Angew. Chem. 29, II, 486 [1916]. Schorger und Betts. Die Industrie der Naval Stores. Seifenfabrikant 36, 581; Angew. Chem. 29, II, 486 [1916]. E. Teeple. Beiträge des Chemikers zur Naval Stores-Industrie. Farben-Ztg. 21, 833; Angew. Chem. 29, II, 486 [1916].

<sup>76)</sup> Vgl. C. H. Keutgen. Harz und Harzverarbeitung. Seifensieder-Ztg. 43, N. 19—23; Angew. Chem. 29, II, 358 [1916]. Außer der französischen Gewinnungsweise des Kolophoniums und Terpentins wird auch diejenige des Harzöls besprochen.

<sup>77)</sup> Vgl. H. Wislicenus. Die Balsamharzgewinnung in den deutschen Forsten und ihre Verbesserungsmöglichkeiten, Angew. Chem. 29, III, 386 [1916].

<sup>78)</sup> Chem.-Ztg. 40, 997 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 117 [1917].

bes<sup>79)</sup>. Demnach enthält frisches Fichtenholz etwa  $1\frac{1}{2}\%$ , frisches Kiefernholz etwa 5% eines Gemisches von ungefähr gleichen Teilen Harz und Fett, beim Lagern sinken aber diese Gehalte ganz beträchtlich und das Holzharz gibt bei der Wasserdampfdestillation kein Terpentinöl. Dagegen entsteht Terpentinöl als Produkt eines Spaltungsprozesses, wenn man das frische oder schon entharzte Holz mit Natronlauge unter Druck auf 170° erhitzt. Die Entharzung des Zellstoffes wird wahrscheinlich durch Emulsionsmittel in wirtschaftlich befriedigender Weise möglich werden.

Schwalbe hat auch Versuche über die Gewinnung von Harz und Terpentinöl aus Fichtenreisig angestellt, sie erwies sich aber als unlohrend. Dagegen betont er, daß in den preußischen Staatsforsten jährlich 137 000 cbm Stubbenholz anfallen, die in den Wurzeln 8,1% Harz und 1,1% Terpentinöl, im Splintanteil des Stammendes 7,5 bzw. 0,8% und in dessen Kernanteil 13,3 bzw. 5,7% enthalten. Wenn man das gesamte Stubbenholz mit Natronlauge unter Druck erhitzen würde, so ließen sich unter beträchtlicher Wertsteigerung gewinnen: 3100 t Harz, 1500 t Terpentinöl, 13 500 t Zellstoff. Die Harzseife könnte in der Seifen- und Papierfabrikation direkt verwendet werden.

Bekanntlich ist das Öl aus Stubbenholz mit dem echten Terpentinöl nicht identisch und heißt richtig Kienöl. Bezüglich seiner Gewinnung mag noch auf folgende Aufsätze hingewiesen sein: H. Schelenz. Terpentinöl- und Harzgewinnung in Polen<sup>80)</sup>. O. Lange. Die Gewinnung des Kienöles in den besetzten Gebieten Rußlands<sup>81)</sup>. H. Harkort. Die Gewinnung von Terpentinöl, Teer und Holzkohle in Polen<sup>82)</sup>.

In Schweden sollen schon im Jahre 1911 Versuche über die Entharzung des Fichtenholzes vor seiner Verarbeitung auf Cellulose angestellt worden sein und zwar durch Behandlung mit Wasserdampf und hierauf mit Tetrachlorkohlenstoff. Aber das Produkt war zu unrein und die Verluste an Lösungsmittel zu beträchtlich, so daß die Versuche wieder aufgegeben wurden. Dagegen wird in Schweden bei der Cellulosefabrikation nach dem Natronverfahren schon seit Jahren das Holzharz als Nebenprodukt gewonnen und als „flüssiges Harz“ oder „Tallöl“ in den Handel gebracht. Anlässlich der Harzknappheit war auch wieder von ihm die Rede, man las, daß sein Preis von 12 auf 90 M. gestiegen, daß es aber wegen seines Fettsäuregehaltes nur für die Zwecke der Seifenfabrikation und auch hier nur nach entsprechender Reinigung verwendbar sei. Störend wirkt vor allen Dingen sein unangenehmer Geruch.

Als ein wahrer Segen für Deutschland haben sich die bei der Teerdestillation als Nebenprodukte anfallenden Cumaronharze (1915) erwiesen. Sie zeigen in Farbe und Konsistenz sehr große Unterschiede; als Kolophoniumersatz kommen natürlich nur die festen in Betracht und auch hier scheint man über einen „Erweichungspunkt“ von 65° noch nicht hinausgekommen zu sein, während das Kolophonium bekanntlich um 100° herum schmilzt. Die wesentlichen Bestandteile der Cumaronharze sind das Paracumaron und das Parainden. Ihrer Entstehung gemäß sind sie vollständig neutral und haben weder Säure- noch Verseifungszahl. Nach den seitherigen Erfahrungen des Ref. ist auch die Jodzahl niedrig. Der Kriegsausbruch hat unter dem Titel: Cumaronharz eine Broschüre herausgegeben, welcher die gesetzlichen Bestimmungen über diesen Artikel und ferner die von einem Unterausschuß ausgearbeiteten Vorschriften über seine Untersuchung enthält.

Der Verwendung der Kunstharze aus Formaldehyd und Phenolen (Bakelite usw.) in der Lackindustrie standen nach M. Bottler<sup>84)</sup> verschiedene Hindernisse entgegen: sie zeigen einen unangenehmen Phenolgeruch, sind in Öl unlöslich und dunkeln in Aufstrichen stark nach. Alle diese Hindernisse sollen aber überwunden sein durch die Patente der Chemischen Fabrik Dr. Kurt Albert in Amöneburg<sup>85)</sup>. Es handelt sich im wesentlichen darum, daß die Phenolharze unter bestimmten Bedingungen mit natürlichen Harzen oder Ölen oder mit Cumaronharzen gemischt werden. Die Produkte kommen als Albertole in den Handel, sie sind dunkelgelb bis rotbräunlich, unlöslich in Alkohol, Benzin und

Petroleum, löslich in Aceton, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen. In Leinöl lösen sie sich bei 260–310°, und das Gemisch ist nachher auch in Terpentinölersatz löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 120 und 260°, sie sollen die Kopale ersetzen können.

Künstliche Harzsäuren will G. Cohn<sup>86)</sup> in der Weise darstellen, daß er Phenole durch Behandeln mit Monochloressigsäure in alkalischer Lösung in Phenoxacetsäure überführt und diese mit Formaldehyd und Salzsäure erhitzt. Das Anfangsglied der Reihe, die Phenoxacetharzsäure ist eine steinharte, schwach gelbliche Masse, leicht löslich in Aceton, verdünnter Natronlauge und Ammoniak, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Terpentinöl. Polymerisationsprodukte organischer Vinylderivate werden in einem Patent der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron<sup>87)</sup> als Lackrohstoff vorgeschlagen.

Auf einen gut geschriebenen Aufsatz: Physik und Chemie der für die Lackfabrikation wichtigsten Harze<sup>88)</sup> sei verwiesen, ebenso auf einen solchen von E. Sommerfeldt<sup>89)</sup> über die Gewinnung des Schellacks und seiner Nebenprodukte in Indien.

Franck und Marckwald<sup>90)</sup> haben nunmehr alle für die Lackindustrie in Betracht kommenden Lösungsmittel auf ihr Verhalten gegen Dracorubinpapier (1915) geprüft. — Eine einfache Methode zur Trennung und Bestimmung von Benzin, Benzol, Terpentinöl und Alkohol gab A. Krieger<sup>91)</sup> an. — Vor der Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachloräthan als Lösungsmittel in der Lackindustrie wurde wiederholt gewarnt (1915), besonders das letztere Mittel sei sehr bedenklich, schon nach kurzer Einwirkung könne es schwere, sogar tödliche Erkrankungen hervorrufen. — In der Flugzeugindustrie wurde denn auch dieses Mittel vollkommen verboten<sup>92)</sup>, an seine Stelle traten als Lösungsmittel für die Acetylcellulose Benzol, Aceton, Amylacetat u. a. Auch sie sind nicht ganz unschädlich, die Dämpfe werden daher durch Löcher im Fußboden der Anstreichräume abgesaugt.

O. Mosebach<sup>93)</sup> bespricht in einem lesenswerten Aufsatz die Entwicklung der deutschen Lackfabrikation, ihre noch nicht allgemein anerkannte volkswirtschaftliche Bedeutung und ihre vermutliche Gestaltung nach dem Kriege. — Über die Herstellung von Spiritusdecklacken belehrt ein Artikel von F. Zimmer<sup>94)</sup>. — Gebleichter Schellack wird oft aus bisher unbekannter Ursache in Alkohol unlöslich. Wie diesem Übelstand unter Umständen — nicht immer — wieder abgeholfen werden kann, hat H. Wolff<sup>95)</sup> mitgeteilt. — Bei der Herstellung von Kopallacken tritt oft Fladenbildung ein. Wie ein derartiger Sud zu retten ist, teilt E. Stock<sup>96)</sup> mit. — Ein Artikel von Mosebach<sup>97)</sup> belehrt darüber, wie das Zusammenlaufen von Öllacken zu vermeiden ist. — Bei der Herstellung von Emailacken kommt, wie L. Bock<sup>98)</sup> im einzelnen ausführt, sehr viel auf die richtige Auswahl des Farbkörpers an. — Über die Widerstandsfähigkeit solcher Emailacke hat Krumpholtz<sup>99)</sup> ausführliche Untersuchungen angestellt. Ihre Verwendbarkeit ist eine sehr vielseitige, sie eignen sich besonders für Krankenhäuser, Kirchen, Laboratorien, Küchen, Aborte, Baderäume (aber nicht für das Innere von Badewannen), Innenräume von Schiffen. In vielen Fällen können sie die viel teureren glasierten Wandkacheln ersetzen. — Aber nachdem der maximale Leinölgehalt der Lacke auf 25% reduziert wurde, ließen sich, wie ein Ungenannter<sup>100)</sup> ausführt, brauchbare weiße Email- und Außenlacke nicht mehr herstellen, während obiger Gehalt für fette Kopallacke mit neutralen bunten Farben gerade noch genügt. — In der Tat erließ denn auch der Verband Deutscher Lackfabrikanten eine Erklärung, daß er für die „Kriegslacke“ keine Garantie übernehmen könne.

(Fortsetzung folgt.)

<sup>80)</sup> Chem.-Ztg. 40, 725; Angew. Chem. 29, II, 487 [1916].

<sup>81)</sup> D. R. P. 290 544; Angew. Chem. 29, II, 181 [1916].

<sup>82)</sup> Farben-Ztg. 21, N. 14–19; Angew. Chem. 29, II, 181 [1916].

<sup>83)</sup> Farben-Ztg. 22, 37 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 51 [1917].

<sup>84)</sup> Farben-Ztg. 21, 629; Angew. Chem. 29, II, 358 [1916].

<sup>85)</sup> Chem.-Ztg. 40, 472; Angew. Chem. 29, II, 358 [1916].

<sup>86)</sup> Jungfer. Farben-Ztg. 21, 544 [1916].

<sup>87)</sup> Farben-Ztg. 21, 496 [1916].

<sup>88)</sup> Farben-Ztg. 22, 264 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 117 [1917].

<sup>89)</sup> Farben-Ztg. 22, 167 [1916].

<sup>90)</sup> Ref. Kunststoffe 6, 203 [1916].

<sup>91)</sup> Farben-Ztg. 22, 167 [1916].

<sup>92)</sup> Farben-Ztg. 21, 779; Angew. Chem. 29, II, 309 [1916].

<sup>93)</sup> Farben-Ztg. 21, N. 16 u. 17 [1916].

<sup>94)</sup> Farben-Ztg. 21, 575 [1916].

<sup>79)</sup> Vgl. außer dem schon früher zitierten noch einen weiteren Aufsatz: Über das Harz der Fichte und Kiefer. Z. f. Forst- u. Jagd-wesen 1915, Heft 2; Angew. Chem. 29, II, 486 [1916].

<sup>80)</sup> Angew. Chem. 29, I, 249. [1916].

<sup>81)</sup> D. Parf.-Ztg. 2, 256; Angew. Chem. 29, II, 486 [1916].

<sup>82)</sup> Angew. Chem. 29, I, 361 [1916].

<sup>83)</sup> K. Lorenz, Seifensieder-Ztg. 43, 501; Angew. Chem. 29, II, 445 [1916].

<sup>84)</sup> Kunststoffe 6, 177; Angew. Chem. 29, II, 487 [1916].

<sup>85)</sup> D. R. P. 254 411, 269 659, 281 939, 289 968.