CHEMISCHE UMSCHAU

auf dem Gebiete der Fette, Oele, Wachse und Harze
(früher: Chemische Revue über die Fett- und Harz-Industrie).

Zentral-Organ

für die Industrien der Speise- und der technischen Fette und Oele, der Mineralöle und Schmiermittel, des Stearins und Glycerins, der Kerzen, der Seifen, der Firnisse und Lacke.

Alle die Schriftleitung betreffenden Mitteilungen an Dr. W. Fahrion, Feuerbach-Stuttgart, alle den Bezug und die Anzeigen betreffenden Zuschriften an Holland & Josenhans, Stuttgart, Lindenstrasse 13, erbeten Nachdruck nur mit Genehmigung der Schriftleitung gestattet.

XXVI. Jahrgang.

Stuttgart, Mai 1919.

Heft 5.

Ueber österreichisches und amerikanisches Kolophonium.

Von W. Fahrion.

Wiederholt hörte ich die Behauptung, das österreichische Kolophonium habe allgemein eine niedrigere Verseifungszahl als das amerikanische. Dies erschien mir wenig wahrscheinlich, denn beide werden zwar von verschiedenen Kiefernarten, *Pinus austriaca* und *Pinus longifolia*, aber in genau derselben Weise gewonnen, nämlich indem man die Bäume verwundet und den ausfließenden Balsam durch Destillation in Terpentinöl und Kolophonium zerlegt. Auch wurde noch von keiner Seite bestritten, daß in beiden Fällen die Abietinsäure den Hauptbestandteil des Kolophoniums ausmacht.

Es entspricht der verschiedenen Rolle, welche die beiden Kolophoniumsorten auf dem Weltmarkt spielen, dass die Literatur über das amerikanische Kolophonium sehr umfangreich, diejenige über das österreichische sehr bescheiden ist. Ich konnte über unzweifelhaft österreichisches Kolophonium nur die nachfolgenden Daten finden¹⁾

S. Z.	Vers. Z.	% Unvers.	Autor
151,1	—	—	Kremel, vgl. Dieterich, Analyse der Harze S. 112
163,2	—	—	"
146,5	168,2	—	v. Schmidt u. Erban, Z. angew. Chem. 1889, S. 422
159,3	175,5	—	Ulzer, vgl. Benedikt-Ulzer, S. 235
—	—	4,76	" , " , " 239
—	—	5,90	" , " , " "

Es mag bei dieser Gelegenheit erwähnt sein, dass Lewkowitsch (Chem. Technol. usw. S. 422) die Zahlen von Kremel, sowie von Schmidt und Erban nicht ganz richtig zitiert und dass er ausserdem einige Zahlen

¹⁾ Von den Jodzahlen soll hier abgesehen werden.

der letztgenannten Autoren, S. Z. 130,4, Vers. Z. 146,8 zu Unrecht anführt, denn diese Zahlen beziehen sich auf ein chemisch verändertes Kolophonium: es war aus seiner Lösung in Alkohol bzw. Terpentinöl durch Wasserdampfdestillation wieder abgeschieden worden, dabei ging aber, wie die Autoren selbst angeben, ein Teil der Harzsäuren ins Destillat über, so dass der Rückstand andere Kennzahlen zeigte.

Für das amerikanische Kolophonium gibt Lewkowitsch folgende Grenzwerte an

S. Z.	153,8—173,0
Vers. Z.	174,3—194,3
Unvers.	5,0—9,0%

Wenn man berücksichtigt, dass die theoretische Vers. Z. der Abietinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, 185,4 ist und dass das Kolophonium auch Neutralkörper enthält, so muss man jedenfalls Werte, welche über 185,4 liegen, als abnorm hoch ansehen. Die beiden derartig hohen Zahlen, welche Lewkowitsch angibt, 194,3 und 194,0, stammen von ihm selbst, ihnen entsprechen die abnorm niedrigen Jodzahlen 63 und 66,5. Man wird daher annehmen dürfen, dass die 2 entsprechenden Kolophoniumproben stark oxydiert waren. Für derartige Harze hat aber R. Henriques in einer viel zu wenig beachteten Arbeit²⁾ Folgendes nachgewiesen. Der benzinlösliche Anteil zeigt eine normale, von der S. Z. nur wenig differierende Vers. Z. Beim benzinunlöslichen Anteil ist die Vers. Z. überhaupt nicht konstant, sondern wächst mit der Versuchsdauer und kann abnorm hoch werden. Henriques

²⁾ Ueber die Zusammensetzung des Kolophoniums, diese Z. 1899, 6, 106.

sprach die benzinunlöslichen Harzsäuren als Laktensäuren an, ich habe später³⁾ gezeigt, dass sie mit Bisulfit nicht reagieren, wohl aber mit Phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid. Ich sprach daher die Meinung aus, dass man es mit Ketoxysäuren zu tun habe, entstanden durch molekulare Umlagerung aus den primären Autoxydationsprodukten, den Peroxyabietinsäuren.

Nachdem ich im Frühjahr 1918 Gelegenheit hatte, die österreichische Harzgewinnung in der Gegend von Wiener-Neustadt und die Destillationsanlage in Piesling unter freundlicher Führung des Direktors der österreichischen Harzzentrale, Herrn Reichert, zu besichtigen, wollte ich der Verseifungszahl-Frage wenigstens durch einige Versuche näher treten. Diese Versuche wurden ausgeführt mit einem ziemlich hellen Pieslinger Kolophonium (Marke K) und zum Vergleich mit einem etwas dunkleren amerikanischen Kolophonium. Die Untersuchung geschah in folgender Weise.

2–3 g gepulvertes Kolophonium wurden in 30 cc Alkohol gelöst, die Lösung mit Phenolphthalein versetzt und mit wässriger $n/2$ Kalilauge auf Rot titriert (S. Z. A). Dann wurden noch 3 cc $n/2$ Lauge zugefügt, kurz aufgeköcht und nach dem Erkalten mit $n/2$ Schwefelsäure zurücktitriert (Vers. Z. A). Hierauf wurden wiederum 3 cc $n/2$ Lauge und so viel Wasser zugefügt, dass dessen Gesamtmenge etwa 180 cc betrug. Diese alkalische Seifenlösung wurde 3 mal mit Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden zur Befreiung von Seife zuerst mit Salzsäure geschüttelt und dann mit 10 cc 20%igen Alkohols unter tropfenweisem Zusatz von $n/2$ Lauge bis zur deutlichen Rotfärbung⁴⁾. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand durch Alkohol entwässert und bei Wasserbadtemperatur zum konstanten Gewicht gebracht. Die S. Z. und Vers. Z. A wurden nach Abzug des Unverseifbaren auf die reine Harzsäure umgerechnet (S. Z. B und Vers. Z. B). Die nach Entfernung des Unverseifbaren verbliebene Harzseifenlösung wurde vom Alkohol befreit, mit Wasser aufgenommen und durch Salzsäure und Aether die reinen Harzsäuren isoliert. Von diesen wurde erneut in bekannter Weise

S. Z. und Vers. Z. (C) bestimmt. Schliesslich wurden die Harzsäuren aus der Seifenlösung nochmals isoliert und daraus durch Benzin die unlöslichen Oxyabietinsäuren abgeschieden. Die J. Z. wurde durch 1stündige Einwirkung der Wijs-Lösung bestimmt. Folgende Resultate wurden erhalten

	Oesterr. Kol.	Amerik. Kol.
J. Z.	124,8	122,3
S. Z. A	154,7	164,5
„ B	173,6	174,6
„ C	175,3	172,3
Vers. Z. A	162,1	169,3
„ B	181,9	179,7
„ C	183,0	176,9
% Unvers.	10,9	5,8
„ Harzsäuren	86,6	92,7
„ Oxysäuren	6,9	6,9

Somit sind tatsächlich sowohl S. Z. als Vers. Z. (A) beim österreichischen Kolophonium niedriger als beim amerikanischen. Die Ursache hiefür ist aber lediglich der höhere Gehalt des ersteren an Unverseifbarem, denn die Kennzahlen der reinen Fettsäuren (B und C) sind bei ihm sogar höher. Wenn also der Eingangs erwähnte Satz, dass das österreichische Kolophonium niedrigere Vers.-Zahlen hat als das amerikanische, richtig ist, so müsste beim ersteren der Gehalt an Unverseifbarem allgemein höher liegen. Endgültigen Aufschluss hierüber kann natürlich nur die Sammlung eines umfangreichen statistischen Materials bringen. Auch für das amerikanische Kolophonium fehlt statistisches Material hinsichtlich des Gehaltes an Unverseifbarem, die 5 von Lewkowitsch angeführten Zahlen geben als Mittel 7,5%, die 2 von Ulzer für österreichische Kolophoniumsorten gefundenen Werte, 4,8 und 5,9% liegen tiefer.

Bei den Jodzahlen ist nur die nahe Uebereinstimmung bemerkenswert, irgend welche weiteren Schlüsse dürfen, wie neuerdings Grün (diese Z., H. 2 u. 3) gezeigt hat, aus den Wijs-Zahlen nicht gezogen werden.

Die Summe: Unverseifbares + Harzsäuren + Oxysäuren ergibt beim österreichischen Kolophonium 97,5, beim amerikanischen 98,5%. Wie der grössere Verlust im ersteren Falle zu erklären ist, mag dahingestellt bleiben.

Der Farbe nach wäre beim amerikanischen Kolophonium ein höherer Gehalt an Oxysäuren zu erwarten gewesen. Dafür waren seine Oxysäuren wesentlich dunkler als beim österreichischen Harz. Der Satz, dass ein Kolophonium umso mehr benzinunlösliche Anteile hat, je dunkler es ist, gilt also nicht allgemein.

³⁾ Ueber die Autoxydation des Kolophoniums, Z. angew. Chem. 1907, 20, 356; vgl. diese Z. 1907, 14, 88.

⁴⁾ Diese Methode hat vor denjenigen von Davidson (diese Z. 1916, 23, 130) und Erban (diese Z. 1917, 24, 119) den Vorzug, dass das Unverseifbare direkt seifenfrei zur Wägung kommt und noch weiter untersucht werden kann.

Lewkowitsch spricht die Neutralkörper des Kolophoniums als Kohlenwasserstoffe an. Ich glaube, dass solche, wenn überhaupt, nur in geringer Menge zugegen sind. Ich habe schon vor Jahren⁵⁾ die Neutralkörper eines amerikanischen Kolophoniums in grösserer Menge dargestellt durch Ausschütteln der Seifenlösung, welche bei Bestimmung der S. Z. resultiert, mit Petroläther. Sie wurden in Form eines dicken gelben Sirups erhalten und die Verbrennung ergab Zahlen, welche für Abietinsäureanhydrid annähernd stimmen:

	% C	% H	% O
Gefunden (Mittel aus 2 Best.)	81,5	10,5	8,0
Berechnet für $C_{40}H_{58}O_3$	81,9	9,9	8,2

In der Tat hatte ich anhydridartige Körper schon früher⁶⁾ in einem anderen amerikanischen Kolophonium nachgewiesen, allerdings nur in geringer Menge: 0,4% von insgesamt 4,3% Neutralkörpern. Dass auch das Piesling-Harz derartige, sogar schwer verseifbare anhydridartige Körper enthält, zeigt folgender Versuch. 10 g Harz wurden mit überschüssiger alkoholischer Lauge einmal aufgekocht und durch Ausäthern der mit Wasser stark verdünnten Seifenlösung die Neutralkörper abgeschieden. Diese wurden mit einem grossen Ueberschuss alkoholischer Lauge 24 Stunden unter Rückfluss gekocht und alsdann in bekannter Weise in Säuren und Neutralkörper zerlegt. Es wurden 72 mg Harzsäuren (= 0,7%) erhalten, deren alkoholische Lösung zur Neutralisation 2,2 cc n/10 Lauge erforderten: S. Z. 171,7.

Goldschmidt und Weiss⁷⁾ fanden in französischen Kolophoniumsorten im allgemeinen hohe Verseifungszahlen und niedrige Gehalte an Unverseifbarem⁷⁾ und vermuten als Ursache eine besonders sorgfältige De-

⁵⁾ Zur Kenntnis des Kolophoniums, Z. angew. Chem. 1901, 14, 1121.

⁶⁾ Deutsche Harze und ihre Eignung für die Seifenfabrikation, Z. angew. Chem. 1919, 32, 33; vgl. diese Z. H. 3, S. 46.

⁷⁾ Dagegen fand Jean in einem französischen Kolophonium 15,2% Unvers., vgl. Lewkowitsch, S. 421.

stillation. Wenn man umgekehrt aus dem verhältnismässig hohen Gehalte (10,9%) des Piesling-Kolophoniums auf eine weniger sorgfältige Destillation schliessen wollte, so würde ich einen derartigen Schluss für durchaus unzulässig halten. Denn während man des öfteren lesen konnte, dass die amerikanischen Destillationsanlagen vielfach mitten im Walde liegen, kein Dach haben und äusserst primitiv arbeiten, ist die Pieslinger Anlage in einem schönen, geräumigen Neubau untergebracht und der gesamte, nach französischen Vorbildern durchaus modern eingerichtete Betrieb macht einen vorzüglichen Eindruck.

Auf der anderen Seite halte ich allerdings einen genetischen Zusammenhang zwischen der Abietinsäure und den Neutralkörpern für wahrscheinlich. Abgesehen von den oben angeführten Verbrennungszahlen habe ich gefunden³⁾, dass geringe Mengen von Neutralkörpern neu gebildet werden, wenn man die Harzsäuren von den Neutralkörpern befreit und dann erhitzt. Ferner nehmen die Neutralkörper an der Autoxydation der Harzsäuren teil und ihre Jodzahlen liegen, wie die nachstehenden Beispiele zeigen, immer in annähernd gleicher Höhe

	J. Z. der Harzsäuren	J. Z. der Neutralkörper
Kolophonium, benzinlöslicher Anteil	142,8	142,5
Dasselbe Kolophon., oxydiert:		
Benzinlöslicher Anteil	91,1	88,6
Benzinunlöslicher „	72,7	73,0

Aufschluss darüber, ob tatsächlich die Neutralkörper bei der Destillation aus der Abietinsäure entstehen, kann nur eine analytische Untersuchung des Rohterpentins bzw. eine analytische Kontrolle des Destillationsprozesses geben; man müsste in einer grossen Zahl von Einzelfällen das absolute Gewicht des Unverseifbaren im Rohharz, wie es in die Blase gelangt und im Kolophonium, wie es nach beendeter Destillation in der Blase zurückbleibt, feststellen. Derartige Untersuchungen hätten nicht nur wissenschaftliches, sondern auch hohes praktisches Interesse.

BERICHTE.

A. Theorie.

Heiduschka und Lüft. Das fette Öl der Samen der Nachtkerze (*Oenothera biennis*) und über eine neue Linolensäure (Arch. Pharm. 257, 33). Die Samen enthielten 16,9% Öl, mit Äther extrahiert, war es auch bei 0° noch vollkommen klar, goldgelb, im Geruch und Geschmack dem Mohnöl ähnlich. d_{15}^{40} 0,9283, n_D^{40} 1,4722, S. Z. 0, Vers. Z. 195,2, R. M. Z. 2,61, Pol. Z. 0,57, J. Z. 148,9.

Die flüchtigen Fettsäuren des Oels (0,8%) bestehen vorwiegend aus Kapronsäure, $C_6H_{12}O_2$. In den ungesättigten (88,0% des Oels) wurden gefunden 29,2% Oelsäure, 30,2% α -Linolensäure, 38,1% β -Linolensäure, 2,5% γ -Linolensäure. Die letztere Säure war bis jetzt nicht bekannt, sie lässt sich in Form ihres Bromprodukts, der in Äther-Eisessig unlöslichen γ -Hexabromlinolensäure, $C_{18}H_{30}Br_6O_2$, isolieren, welche bei 195–196° unter Zersetzung schmilzt. (Die im Leinöl enthaltene α -Linolensäure