

CHEMISCHE REVUE

ÜBER DIE FETT- UND HARZ-INDUSTRIE

Technisch-Wissenschaftliches Zentralorgan
für die Industrien der Fette, Oele und Mineralöle, der Seifen-, Wachs-, Kerzen- und
Lackfabrikation, sowie der Harze.

Nachdruck der Originalartikel nur mit Genehmigung der Redaktion und mit vollständiger Quellenangabe gestattet

XXII. Jahrgang.

H a m b u r g, November 1915.

Heft 11.

Inhaltsverzeichnis von Heft 11.

Originalarbeiten: Dr. W. Fahrion: Ueber die Autoxydation des Kolophoniums. — Prof. Dr. W. Herbig: Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette, Oele und Wacharten für das Jahr 1914. (Fortsetzung). — **Berichte: Wissenschaftliches:** Heiduschka und Wallenreuter: Ueber das Unverseifbare des Brechnussöls. — A. Skita: Ueber die katalytische Reduktion von Aldehyden und Ketonen. — **Analyse:** Hugo Dubovitz: Ueber die Bestimmung der Jodzahl. — Kreis und Roth: Zum Nachweis des Rüböls. — R. Meldrum: Der Erstarrungspunkt des Hammeltalgs. — K. Dieterich: Nachweis von Benzol im Benzin. — J. Davidsohn: Die chemisch-analytische Kontrolle im Dienste der Fabrikation von konsistenten Fetten. — Englische Exportseifen. — **Technologie:** Neue Methoden der Fettgewinnung. — Tagefragen der Seifenindustrie. — Neues aus der Lack- und Firnisindustrie. — Chemische Industrie und akademische Bildung. — Werkmeister und Chemiker. — **Patente.** — **Literatur:** Dr. Hippolyt Köhler und Dr. Edmund Graefe: Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. — Privatdozent Dr. Karl Dieterich: Die Analyse und Wertbestimmung der Motoren-Benzine, -Benzole und des Motor-Spiritus des Handels. — **Gesetze, Verordnungen u. dergl.** — **Wirtschaftliche und vermischte Nachrichten.**

Während des Krieges erscheinen die Hefte unserer Zeitschrift in verkleinertem Umfange.

Ueber die Autoxydation des Kolophoniums.

Von Dr. W. Fahrion.

In den letzten Jahren hat sich L. Paul¹⁾ sehr eingehend mit dem Kolophonium beschäftigt und ist dabei zu Anschauungen gekommen, welche von den seitherigen stark abweichen. Auch mit dem, was ich seinerzeit²⁾ bezüglich der Autoxydation des Kolophoniums gefunden habe, ist Paul nicht einverstanden und dies veranlasst mich zu den nachstehenden Darlegungen.

Zum besseren Verständnis möge es mir gestattet sein, zunächst einen kurzen Auszug aus meiner oben zitierten Arbeit zu bringen. Amerikanisches Kolophonium wurde, einerseits in Form eines grossen Stückes, welches infolge der glatten Oberfläche dem Luftsauerstoff keine Angriffspunkte darbietet, andererseits in Form eines feinen Mehls, das von Zeit zu Zeit umgewendet wurde, 14 Monate lang an der Luft

liegen gelassen. Nur im zweiten Fall trat eine beträchtliche Aenderung der Kennzahlen ein:

	Stück	Mehl
Säurezahl	159,0	151,2
Verseifungszahl	165,8	174,7
Jodzahl	132,9	72,6

Dass das Harzmehl beim Liegen an der Luft sein Gewicht vermehrt, wurde in einem besonderen Versuche gezeigt, die Zunahme betrug in zwei Monaten 4,2%. Dass die Gewichtszunahme auf einer Sauerstoffaufnahme beruht, zeigten die nachstehenden Verbrennungsergebnisse:

	Stück	Mehl
% C	77,6	73,0
% H	9,7	9,0
% O	12,7	18,0

Parallel mit der Sauerstoffaufnahme ging eine Abnahme der Löslichkeit in Petroläther, beim Auflösen in verdünnter, wässriger Lauge und Ausschütteln mit Petroläther und Salzsäure

¹⁾ Chem. Revue 1914, 21, 5, 102, 167; 1915, 22, 1; Seifensieder-Ztg. 1915, 42, 237, 393, 640.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 20, 356.

ergab das Stück 92,5, das oxydierte Mehl nur mehr 29,2 % Lösliches. Die in Petroläther unlöslichen Harzsäuren wurden daher als »Oxyabietinsäuren« angesprochen und auch eine Verbrennung bestätigte diese Annahme:

	% C	% H	% O
Gefunden	69,8	8,5	21,7
Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$	79,5	9,9	10,6
„ „ $C_{20}H_{30}O_4$	71,9	9,0	19,1
„ „ $C_{20}H_{30}O_6$	65,6	8,2	26,2

Es ist hier einzuschalten, dass ich schon im Jahre 1901 für die Abietinsäureformel $C_{20}H_{30}O_2$ an Stelle der von Tschirch vertretenen Formel $C_{19}H_{28}O_2$ eingetreten war. Die Richtigkeit der ersteren Formel wurde dann später von Koritschoner, Levy und neuerdings von Seidel bestätigt. Die gefundenen Zahlen stimmten somit für ein Gemisch von Dioxy- und Tetraoxyabietinsäure. Auch die Analyse der Natronsalze sprach für ein solches Gemisch. Da ich ausserdem in den primär entstandenen Oxyabietinsäuren regelmässig aktiven Sauerstoff nachweisen konnte, so war ich berechtigt zu dem Schlusse, dass die Abietinsäure bei der Autoxydation der Englischen Regel folgt und zunächst eine Dioxyabietinsäure, $C_{20}H_{30}O_4$, und weiterhin eine Tetraoxyabietinsäure, $C_{20}H_{30}O_6$, liefert. Ein derartiges Resultat war auch zu erwarten, denn gemäss ihrer Jodzahl enthält die Abietinsäure in ihrem Molekül 2 Doppelbindungen, sie ist somit ein aromatisches Analogon der fetten, einkettigen Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$.

Demgegenüber vertritt Paul die folgende Auffassung³⁾. Der Hauptbestandteil des Kolophoniums ist die in Petroläther lösliche γ -Pininsäure, vom »ersten Schmelzpunkt« 70—71° und vom »zweiten Schmelzpunkt« 76—77°. Sie enthält kolloidal gebundenes Wasser, unter dessen Einwirkung sie beim Lagern, auch in grossen Kolophoniumstücken, übergeht in die in Petroläther unlösliche, hauptsächlich im Kolophoniumstaub enthaltene, α -Pininsäure vom Schmelzpunkt 100—105°. Erst diese α -Pininsäure ist einer Autoxydation fähig, wobei sie in die ebenfalls in Petroläther unlösliche β -Pininsäure vom Schmelzpunkt 122—123° übergeht. Die zunehmende Unlöslichkeit der Kolophoniumsubstanz in Petroläther ist also anfangs nicht die Folge einer Autoxydation, sondern der Bildung von α -Pininsäure. Die γ -Pininsäure ist der α -Pininsäure sehr ähnlich, beide lassen sich nur durch den Schmelzpunkt unterscheiden.

Gegen diese Auffassung habe ich zunächst einzuwenden, dass bei meinem grossen Kolo-

phoniumstück die Löslichkeit in Petroläther so gut wie gar nicht abnahm: 92,5 gegen ursprünglich 93,0 % Lösliches, während umgekehrt beim Harzmehl die Sauerstoffaufnahme schon nach zwei Tagen einsetzte. In zweiter Linie muss ich betonen, dass die Begründung, welche Paul für seine umstürzenden Theorien beibringt, eine durchaus ungenügende ist, sie beruht fast ausschliesslich auf Schmelzpunktsbestimmungen und wie unsicher derartige Bestimmungen speziell beim Kolophonium sind, weiss jeder, der sich mit dieser schwierigen Substanz beschäftigt hat. Paul meint allerdings⁴⁾, seine Methode der Schmelzpunktbestimmung sei ein untrügliches Mittel, nicht nur die Verschiedenheit ähnlicher Substanzen festzustellen, sondern öfters auch die Natur dieser Körper zu beurteilen. Diese Behauptung muss aber dem stärksten Zweifel begegnen, wenn man bedenkt, dass es sich fast ausschliesslich um amorphe Gemische handelt.

Allerdings, am Schluss seiner vorletzten Abhandlung bringt Paul auch Verbrennungszahlen und ich kann mir nicht versagen, diese Zahlen hier anzuführen, der Einfachheit halber, unter Weglassung der zweiten, dritten und teilweise sogar der vierten Dezimale

	% C	% H	% O
α -Pininsäure	68,6	8,5	22,9
γ -Pininsäure	78,0	9,6	12,4
Sylvinsäure	75,3	7,4	17,3
γ -Abietinsäure	74,5	8,8	16,7
berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$..	79,5	9,9	10,6

Was es mit der α - und γ -Pininsäure für eine Bewandnis hat, wurde schon oben gesagt, die Sylvinsäure (Schmelzpunkt 122—123°) soll aus der γ -Pininsäure durch Wasserabspaltung mittels 90%igen Alkohols entstehen, die obigen Zahlen deuten aber mehr auf eine Oxydation. Die γ -Abietinsäure soll anscheinend mit der Tschirchschen kristallisierten γ -Abietinsäure identisch sein, die Zahlen stimmen aber keineswegs für die Formel $C_{20}H_{30}O_2$. Paul meint, die obigen Zahlen lassen es zweifelhaft erscheinen, ob die betreffenden Präparate den »für die Analyse erforderlichen Grad von Reinheit« besässen. Diesem Zweifel wird man sich nur »voll und ganz« anschliessen können. Man wird aber aus den Zahlen noch zwei weitere Schlüsse ziehen, nämlich einmal den, dass die obigen Präparate Pauls eine mehr oder weniger weitgehende Autoxydation hinter sich hatten, dann aber vor allen Dingen den, dass Paul bis jetzt lediglich unbewiesene Hypothesen zutage gefördert hat.

³⁾ Vgl. Seifensieder-Ztg. 1915, 42, 307, 659.

⁴⁾ Chem. Revue 1914, 21, 103.