

allgemeinen Gesetze über Salzlösungen und die bekannten individuellen Eigenschaften der Oxysäuren im Verein mit den ebenfalls lange bekannten²⁶⁾ Abstufungen, welche die „Stellung“ der OH-Gruppe usw. bewirkt, genügen vollständig, die Erscheinungen darzustellen. Die Antimonsalze werden dann den Blei-, Wismut- und anderen Salzen ganz gleichartig.

Die weitere Aufgabe liegt nun darin, typische Salze darzustellen und an diesen die entwickelte Betrachtungsweise durchzuführen.

5. Die Oxydation in den konzentrierteren Lösungen — in verdünnteren ist nur der Nachweis unmöglich! — deutet darauf hin, daß sich eine entsprechende Salzreihe auch vom fünfwertigen Antimon ableitet. Über dieselbe ist bisher so gut wie nichts bekannt.

6. Die Erscheinung des Titerrückgangs in warmen Lösungen kann auf Oxydation von Sb^{III} zu Sb^V zurückgeführt werden, denn in den geprüften Fällen entsprach die gefundene Menge Sb₂O₅ dem Rückgang. Wie weit dieser geht, und ob ihm nicht späterhin ein erneuter Anstieg folgt, bleibt zu untersuchen.

Erlangen,
Chemisches Universitäts-Institut.

Zur Kenntnis des Kolophoniums.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. d. 8.1. 1904)

Unter diesem Titel habe ich vor zwei Jahren¹⁾ eine Arbeit veröffentlicht, deren hauptsächlichste Resultate die folgenden waren. Das amerikanische Kolophonium enthält als Hauptbestandteil eine petrolätherlösliche Säure der Formel C₂₀H₃₀O₂, welche vielleicht ihrerseits aus verschiedenen Isomeren besteht. Diese Säure ist sehr zur Autoxydation geneigt und liefert dabei petrolätherunlösliche Produkte.

Beides wird nun von Tschirch und Studer²⁾ bestritten. Sie finden im amerikanischen Kolophonium drei isomere Säuren der Formel C₁₉H₂₈O₂, die α -, β - und γ -Abietinsäure. Sie bestreiten zwar nicht, daß bei Harzsäuren Oxydationen möglich sind, welche zur Bildung amorpher Körper führen. Sie geben auch zu, daß Kolophonumpulver beim Liegen an der Luft in Petroläther schwerer löslich wird und seine Verseifungs-

zahl erhöht. Da sie aber gefunden haben, daß die α -Abietinsäure in Petroläther schwerer löslich ist und eine höhere Verseifungszahl hat als die β - und γ -Säure, so glauben sie, jene Erscheinung besser als durch einen Autoxydationsprozeß, durch die Annahme erklären zu können, daß eine molekulare Um-lagerung der β - und γ -Säure in die α -Säure stattfinde.

Trotzdem Tschirch und Studer für die Formel C₁₉H₂₈O₂ ein reichliches Beweismaterial beigebracht haben, bleiben noch verschiedene Widersprüche aufzuklären, auch wenn man von der Autoxydationsfrage zunächst völlig absieht. Vor allen Dingen darf auch daran erinnert werden, daß die Differenz in den analytischen Daten der Säuren C₂₀H₃₀O₂ und C₁₉H₂₈O₂ nur eine geringe ist, so daß die Fehlergrenzen ineinander übereinander liegen.

Was frühere Autoren zum Teil als „Abietinsäure“, zum Teil als „Sylvinsäure“ beschrieben, muß heute als ein Gemisch von α -, β - und γ -Abietinsäure betrachtet werden, denn eine andere Säure haben Tschirch und Studer im Kolophonium nicht gefunden. Das Mischungsverhältnis, das Vorwiegen oder Fehlen der einen oder anderen jener drei Säuren kann bei der Analyse nicht in Betracht kommen, sie muß immer für die Formel C₁₉H₂₈O₂ stimmende Zahlen liefern. Dies ist nun auch, wie die nachfolgende Tabelle zeigt, bei verschiedenen früheren Autoren der Fall, merkwürdigerweise aber gerade bei Tschirch und Studer nicht.

	Anzahl der Verbrennungen	Proz. C	Proz. H.
berechnet für C ₂₀ H ₃₀ O ₂	79,47	9,93	
C ₁₉ H ₂₈ O ₂	79,17	9,72	
Siewert ³⁾	4	79,14	9,75
Haller ⁴⁾	2	78,75	9,70
Mach ⁵⁾	11	78,87	9,84
Tschirch und Studer	4	78,05	9,61

Siewert, dessen Zahlen sehr gut für die Formel C₁₉H₂₈O₂ stimmen, akzeptierte trotzdem die zuerst von Trommsdorf aufgestellte, später von Liebig und Rose gut geheißene Formel C₂₀H₃₀O₂. Haller sprach sich für keine bestimmte Formel aus, doch machte Liebermann⁶⁾ darauf aufmerksam, daß seine (anscheinend nicht publizierten) und Hallers Zahlen für die Formel C₂₀H₃₀O₂ nicht gut passen. Mach verwarf diese Formel als Erster und stellte C₁₉H₂₈O₂ auf, und zwar lediglich auf Grund seiner Ver-

²⁶⁾ W. Ostwald, Z. physikal. Chem. 3, 170—197, 240—288, 369—422 (1889).

¹⁾ Diese Zeitschrift 1901, 1197.

²⁾ Ar. d. Pharm. 241, 495.

³⁾ Zeitschr. f. d. ges. Nat. Wiss. 14, 311.

⁴⁾ Berl. Berichte 18, 2166.

⁵⁾ Wiener Monatshefte 14, 186.

⁶⁾ Berl. Berichte 18, 2166, Fußnote.

brennungszahlen, denn für das Molekulargewicht seiner Abietinsäure fand er als Mittel aus 19 Bestimmungen den Wert 301. Tschirch und Studer gehen über ihren Befund mit der Bemerkung hinweg, daß die „alte Abietin-Sylvinsäure“ eben ein Gemisch sei. Aber welchem Bestandteil ist es zuzuschreiben, daß dieses Gemisch anstatt der für $C_{19}H_{28}O_2$ berechneten 11,11 Proz. Sauerstoff 12,34 Proz. enthält?

Ich selbst habe lediglich das Molekulargewicht der kristallisierten Abietin-Sylvinsäure aus der Säurezahl bestimmt. Meines Erachtens muß diese Methode bei einer analysenreinen Säure⁷⁾ zum mindesten ebenso genaue Resultate liefern wie die Siedemethode, oder mit anderen Worten, eine Säure $C_{20}H_{30}O_2$ muß die Säurezahl 185,4, eine Säure $C_{19}H_{28}O_2$ die Säurezahl 194,4 zeigen. Ich fand die Werte 181,6 und 182,6 entsprechend den Molekulargewichten 308,4 und 306,7 (berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$ 302, für $C_{19}H_{28}O_2$ 288). Ich konnte aber zeigen, daß die betreffenden Muster trotz der Kristallform eben nicht analysenrein waren, sondern geringe Mengen neutraler Substanzen und petrolätherunlöslicher Säuren enthielten. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes reduzierten sich die Molekulargewichte auf 301,4, bzw. 301,6.

Auch Tschirch und Studer haben die Säurezahlen der drei Abietinsäuren bestimmt und die aus diesen Zahlen berechneten Molekulargewichte stimmen, wie die nachfolgende Tabelle lehrt, durchweg besser für $C_{20}H_{30}O_2$ als für $C_{19}H_{28}O_2$.

	Säurezahl	Molekulargewicht
α -Abietinsäure	176,4	317,5
β -	173,6	322,6
γ -	182,0	307,7

Zu bemerken ist allerdings, daß zu den Bestimmungen wegen Substanzmangels nur 0,2 g eingewogen wurden, so daß eine Differenz von $1/10$ ccm $1/10$ -norm. Lauge schon etwa fünf Einheiten im Molekulargewicht ausmacht. Dagegen können, wie aus den anderweitig ermittelten Molekulargewichten hervorgeht, die zu hohen Zahlen nicht durch Polymerisation verursacht sein.

Im Widerspruch mit der Formel $C_{19}H_{28}O_2$ steht auch eine Arbeit von Tschirch und Koritschoner⁸⁾, nach welcher das Harz von *Pinus palustris*, das hauptsächlichste Rohmaterial für die Kolophoniumgewinnung,

⁷⁾ Tschirch läßt die Frage offen, ob die Abietinsäure überhaupt eine Carboxylgruppe enthält. Bei der γ -Abietinsäure gaben Acetylierungsversuche, sowie die Methoxylbestimmung negative Resultate.

⁸⁾ Ar. d. Pharmazie 240, 568.

gar keine Säure der Formel $C_{19}H_{28}O_2$ enthält, dagegen eine Säure $C_{20}H_{30}O_2$, eine Säure $C_{13}H_{26}O_2$ und zwei Säuren $C_{16}H_{24}O_2$. Gehen diese sämtlichen vier Säuren durch bloßes Erhitzen in $C_{19}H_{28}O_2$ über?

Schließlich wäre noch auf die Pimarsäure zu verweisen, eine ebenfalls im Harz gewisser Pinusarten vorkommende Säure, deren Formel $C_{20}H_{30}O_2$ auch Tschirch anerkennt. Sie wurde früher allgemein für ein Isomeres der Abietin-Sylvinsäure gehalten. Haller⁹⁾ hat außer der Sylvinsäure (s. o.) auch die Pimarsäure analysiert und, im Mittel aus zwei gut übereinstimmenden Verbrennungen, 78,55 Proz. C und 9,52 Proz. H gefunden, also noch weniger Kohlenstoff als für die Sylvinsäure. Trotzdem zeigte Vesterberg¹⁰⁾, daß die kristallisierte Pimarsäure aus drei verschiedenen Säuren zusammengesetzt ist, von welchen er für die Dextro- und Lävopimarsäure die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ feststellte. Allerdings war die von Haller analysierte Säure optisch inaktiv, und Vesterberg vermutet daher, daß sie in der Hauptsache aus der von ihm nicht analysierten dritten Modifikation bestanden habe. Jedenfalls ist es aber sehr wenig wahrscheinlich, daß diese dritte Modifikation, welche mit den beiden anderen zusammen kristallisiert, eine von diesen verschiedenen Zusammensetzung hat. Durch Reduktion der Sylvinsäure und Pimarsäure erhielt Haller zwei Kohlenwasserstoffe, die er für identisch hält. Nach Vesterberg sind beide als Gemische von Kolophen, $C_{20}H_{32}$, und Kolophendihydri, $C_{20}H_{34}$, aufzufassen. Ganz neuerdings¹⁰⁾ hat Vesterberg durch Destillation von Abietin-Sylvinsäure mit Schwefel Reten, $C_{18}H_{18}$, erhalten¹¹⁾ und auf Grund dieses Befundes weitere Mitteilungen über die Konstitution der Harzsäuren in Aussicht gestellt. Man darf auf diese Mitteilungen gespannt sein.

Zu der Behauptung, daß die Abietin-Sylvinsäure sehr zur Autoxydation geneigt sei und demzufolge unter Umständen zu wenig Kohlenstoff und Wasserstoff finden lasse, veranlaßten mich folgende Gründe. Scheidet man aus trocknenden oder halbtrocknenden Ölen oder aus Tränen die Fettsäuren ab, so sind dieselben in Petroläther leicht und vollkommen löslich. Setzt man

⁹⁾ Ber. Berichte 18, 3331; 19, 2167; 20, 3248.

¹⁰⁾ Ber. Berichte 36, 4200.

¹¹⁾ Denselben Kohlenwasserstoff erhielten Tschirch und Koritschoner (Ar. d. Pharmacie 240, 570) bei der trockenen Destillation des Harzes von *Pinus palustris*, Tschirch und Studer (Ar. d. Pharmacie 241, 584) bei der trockenen Destillation der Abietin-Sylvinsäure.

dieselben Öle in dünner Schicht längere Zeit der Luft aus oder leitet in die erwärmten Öle Luft ein und scheidet alsdann wiederum die Fettsäuren ab, so sind sie zu einem beträchtlichen Teil in Petroläther unlöslich. Da gleichzeitig die Jodzahl der Öle gesunken ist, so kann es gar keinem Zweifel unterliegen, daß die petrolätherunlöslichen Substanzen Oxydationsprodukte ungesättigter Fettsäuren, „oxydierte Fettsäuren“, sind. Am wenigsten wird diese Tatsache allerdings derjenige bezweifeln, welcher, wie Verf., seit Jahren technisch und analytisch mit derartigen Autoxydationsprozessen zu tun hat. Dabei gilt die erwähnte Tatsache nicht etwa nur für die Glyceride, sondern auch für die freien Fettsäuren. Lewkowitsch¹²⁾ leitete in auf 120° erwärmte Ölsäure 19 Stunden lang Luft ein und erhielt 6 Proz. petrolätherunlösliche Oxydationsprodukte¹³⁾. Was die Vorgänge bei derartigen Autoxydationsprozessen betrifft, so habe ich schon vor Jahren¹⁴⁾ eine Reihe von Analysen „oxydierter Fettsäuren“ mitgeteilt, aus welchen mit einiger Wahrscheinlichkeit der Schluß gezogen werden darf, daß bei gewöhnlicher Temperatur zunächst lediglich Sauerstoff an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome angelagert und erst in den späteren Stadien des Prozesses auch Wasser abgespalten wird. Nun ist die Abietin-Sylvinsäure in vieler Beziehung den ungesättigten Fettsäuren ähnlich. Vor allen Dingen ist sie eine ungesättigte Verbindung, ein Vergleich der Jod mit der Säurezahl spricht für zwei Doppelbindungen. Daß sie begierig Sauerstoff aufnimmt, hat Maly¹⁵⁾ für die kristallisierte Säure, Weger¹⁶⁾ für das Kolophonium gezeigt. „Das Kolophonium“, schreibt Weger, „das so oft in Gemeinschaft mit Leinöl verwendet wird, hat

¹²⁾ Vergl. dessen Laboratoriumsbuch für die Fett- und Ölindustrie, 80.

¹³⁾ Naturgemäß ist die Ölsäure mit nur einer Doppelbildung weniger zur Autoxydation geeignet, als die stärker ungesättigten Fettsäuren der oben erwähnten Öle.

¹⁴⁾ Chem. Ztg. 1893, 1850.

¹⁵⁾ Liebigs Ann. 161, 115.

¹⁶⁾ Chem. Revue 1898, 237 ff.

auch eine wesentliche Eigenschaft mit diesem gemein: nämlich in dünner Schicht spontan Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen.“ Bekanntlich kommt dieselbe Eigenschaft auch der Begleitsubstanz der Abietin-Sylvinsäure, dem Terpentinöl, in hervorragendem Grade zu, und es ist kaum zu bezweifeln, daß die vielfache Anwendung beider Körper in der Lack- und Firnisindustrie mit jener Eigenschaft zusammenhängt. Im Anschluß an diese Beobachtungen habe ich gefunden, daß das Kolophonium schon beim Liegen an der Luft in zerkleinertem Zustand und noch mehr beim Einleiten von Luft in seine alkalische Lösung seinen Gehalt an petrolätherunlöslichen Substanzen ganz beträchtlich erhöht. Ich bestreite, daß man hierbei in erster Linie an molekulare Umlagerungen zu denken hat, ungleich näher liegt zweifellos die Annahme einer stattgehabten Oxydation, mit welcher auch die Molekulargewichte und das ganze Verhalten der petrolätherunlöslichen „oxydierten Harzsäuren“ im Einklang stehen. Einen Beweis gegen die Autoxydation haben Tschirch und Studer nicht erbracht, höchstens könnte man den Satz: die Autoxydationsprodukte der Abietin-Sylvinsäure sind in Petroläther unlöslich, dahin abändern, daß sie in Petroläther sehr schwer löslich sind. Dagegen glaube ich, einen weiteren Beweis für die Autoxydation liefern zu können. Ich habe vor einiger Zeit gefunden, daß die „oxydierten Fettsäuren“ sich in alkoholischer Lösung durch nascierenden Wasserstoff reduzieren lassen und dadurch wieder in Petroläther löslich werden.¹⁷⁾ Daselbe gilt, wie orientierende Versuche zeigten, auch für die „oxydierten Harzsäuren“. Eine ausführliche Mitteilung muß ich anderer Arbeiten wegen auf später verschieben, jedenfalls halte ich aber meine „Autoxydationstheorie“ auch beim Kolophonium vollkommen aufrecht.

¹⁷⁾ Diese Reduktion dürfte uns ein Mittel an die Hand geben zur Isolierung der bis heute nicht, bezw. nicht sicher bekannten, stark ungesättigten Tranfettsäuren. Die betreffenden Untersuchungen behalte ich mir ausdrücklich vor.

Referate.

I. 3. Agrikultur-Chemie.

Verfahren zur Gewinnung von stickstoffhaltigem Dünger aus Melasseschlempe.

(Nr. 147735. Kl. 16. Vom 7./6. 1901 ab.

Eugène Vasseux in Hal (Belgien).)

Melasseschlempe wird bis zur Bindung der kohlensäuren und organischsauren Alkalien mit Schwefelsäure versetzt, 12—15 Stunden stehen

gelassen, worauf die ausgeschiedenen Kristalle der Sulfate mit etwas Wasser versetzt und zentrifugiert werden. Das gewonnene Sulfat enthält durchschnittlich 80% Kaliumsulfat, 12% Natriumsulfat, 8% Wasser. Der Zentrifugenablauf und die abdekantierte Flüssigkeit, welche die organischen Substanzen enthalten, werden vereinigt, eingedampft, nochmals durch Stehen-