

Säuren in naher Beziehung stehen, zeigen die Jodzahlen.

	Jodzahl der Säuren	Jodzahl der Neutral- körper
Pl. Anteil des Kol.	142,8	142,5
Pl. Anteil des oxyd. Kol. (C)	91,9	88,6
Oxyabiëtinsäuren (C)	72,7	73,0
α -Anhydrooxyabiëtinsäuren, erhalten mittels Erhitzen . .	71,9	66,2
erhalten mittels NaOH . . .	76,4	68,1
erhalten mittels alkoh. H_2SO_4	80,9	84,0
β -Anhydrooxyabiëtinsäuren . .	69,3	64,7

Die pl. Neutralkörper des Kolophoniums wurden — durch Ausschütteln der neutralen, wässrig-alkoholischen Lösung mit P-Ä. — in etwas größerer Menge dargestellt und in Form eines hellgelben dicken Sirups erhalten. Die Verbrennung der bei 105° getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat.

0,2248 g Subst. gaben 0,6713 g CO_2 u. 0,2124 g H_2O
0,2583 g Subst. gaben 0,7722 g CO_2 u. 0,2388 g H_2O
% C % H % O C : H
81,44 10,59 7,97 7,69 : 1
81,53 10,36 8,11 7,87 : 1

Ber. für $C_{40}H_{58}O_3$. 81,91 9,90 8,19 8,28 : 1

Wie man sieht, stimmen die gefundenen Zahlen nicht allzu schlecht für ein Abietinsäureanhydrid. Bischoff und Nast vogel²⁰) erhielten einen Körper von derselben Zusammensetzung (Isosylvinsäureanhydrid) bei der Vakuumdestillation des Kolophoniums, wogegen Easterfield und Bagley²¹) sowie auch Levy²²) hierbei, abgesehen von einem Kohlenwasserstoff, nur Abietinsäure erhielten. Jedenfalls kann die von mir untersuchte Substanz kein reines Anhydrid sein, ihre Verseifungszahl betrug nur 15,2. Durch wässrige Lauge wird sie auch beim Kochen kaum angegriffen und auch durch längere Behandlung mit alkoholischer Lauge wird sie nur zum Teil in saure Körper übergeführt. Ferner reagiert sie sowohl mit Essigsäureanhydrid als auch mit Phenylhydrazin, das Acetyldecarboxylat (rote, siegellackähnliche Masse) ergab 5,4% $COCH_3$, das Hydrazon (rot, amorph) 1,9% N. Schließlich spricht der hohe H-Gehalt auch für die Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs. Wenn somit in den Neutralkörpern ein Gemisch verschiedener Substanzen vorliegt, so kann es doch kaum zweifelhaft sein, daß unter diesen Substanzen auch Säureanhydride sind.

Zusammenfassung der Resultate.

Auf Grund der vorliegenden Arbeit glaube ich, folgende Sätze aufstellen zu können:

Die Formel der Abietinsäure ist nicht $C_{19}H_{28}O_2$, sondern $C_{20}H_{30}O_2$, sie enthält zwei Doppelbindungen. An diese Doppelbindungen lagern sich bei der Autoxydation Sauerstoffmoleküle an, und es entstehen als Primärprodukte zwei amorphe, in Petroläther unlösliche Peroxyde, $C_{20}H_{30}O_4$ und $C_{20}H_{30}O_6$. Diese Peroxyde sind aber sehr unbeständig und geneigt zu molekulärer Umlagerung. Die Umlagerungsprodukte sind ihrerseits sehr zur Wasserabspaltung geneigt und liefern Anhydroderivate, welche zum Teil in Petroläther löslich sind. Bei der Wasserabspaltung ist die Carboxyl-

gruppe nur in geringem Maße beteiligt, immerhin enthalten alle Autoxydationsprodukte, wie auch das Kolophonium selbst, geringe Mengen von Säureanhydriden.

Schlussbemerkungen.

Bekanntlich ist die industrielle Verwendung des Kolophoniums eine vielseitige. In erster Linie dürfte die Lack- und Firnisindustrie in Betracht kommen. Das Kolophonium wird indessen hier nur selten für sich allein verwendet, sondern meist im Gemisch mit anderen Harzen bzw. mit Leinölfirnis, d. h. zusammen mit anderen ungesättigten Säuren. Da nun das Trocknen der Lacke und Firnis auf der Autoxydation jener ungesättigten Säuren beruht, so kann in diesem Falle die Oxydationsfähigkeit des Kolophoniums nur erwünscht sein²³).

Auch in der Seifenfabrikation wird das Kolophonium regelmäßig im Gemisch mit Fetten und Ölen, d. h. wiederum mit ungesättigten Fettsäuren, verwendet, und seine Oxydationsfähigkeit wirkt nicht hinderlich, im Gegenteil könnte man den primär entstehenden Peroxyden eine bleichende Wirkung zuschreiben.

Anders in der Papierindustrie, wo das Kolophonium — für sich oder in Form von Seife — in großen Mengen zur Leimung verbraucht wird. Hier wäre im Interesse der Haltbarkeit der Papierfaser eine möglichst große Indifferenz des Leimes erwünscht, und meines Wissens wurde auch schon die Befürchtung ausgesprochen, daß durch das Kolophonium im Laufe der Zeit die Qualität des Papiers ungünstig beeinflußt werde. In dieser Beziehung dürfte vielleicht die nachstehende Beobachtung von einem gewissen Interesse sein. Von den zwei Bogen Filtrerpapier, auf welchen das Harzmehl — im ganzen 2½ Jahre — zur Autoxydation gelagert hatte, waren die Ränder des oberen, welche mit dem Harz nicht in Berührung gewesen waren, vollkommen intakt, die inneren Partien dagegen hatten sich gelblich gefärbt und waren ganz mürb und brüchig geworden. Dieselbe Erscheinung, wenn auch in viel schwächerem Maße, zeigte der untere Bogen.

Es kann heute kaum mehr bezweifelt werden, daß auch die ungesättigten Fettsäuren bzw. ihre Glyceride, bei der Autoxydation zunächst Peroxyde liefern. Auch im weiteren Verlauf der Autoxydation dürften sie sich ähnlich wie die Abietinsäure verhalten, und ich beabsichtige, von diesem Gesichtspunkte aus meine Versuche über den Trockenprozeß des Leinöls wieder aufzunehmen.

Einige Bemerkungen zur Arbeit: „Über die Bildung von Estrichgips im Kolonnenapparat einer Ammoniaksodafabrik“.¹⁾

Von J. d' Ans.

Mitteilung aus dem chem. Institut der technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. den 29./1. 1907.)

Rohland teilt in seiner Arbeit mit, daß sich in dem Kolonnenapparat einer Ammoniak-

²⁰) Berl. Berichte 23, 1919 (1891).

²¹) J. chem. soc. 85, 1238.

²²) Diese Z. 18, 1739 (1905).

²³) Vgl. auch Weger, Chem. Revue 1898, 237.

¹⁾ Privatdozent Dr. Rohland, diese Z. 19, 1895—1897 (1906).

sodafabrik bei 99—120° ein anhydrischer in 1 bis 2 Tagen abbindender Gips abgesetzt hatte, und versucht nun, an diese Beobachtung anknüpfend, die „besonderen Bedingungen“ zu ermitteln, unter denen sich ein anhydrischer, abbindender Gips, dem also die Eigenschaften eines Estrichgipses zukommen, gebildet haben könnte. In der Arbeit von R o h l a n d befinden sich aber einige ungenaue Angaben über Tatsachen, die die ganzen Betrachtungen wertlos machen. Vor allem sei eine falsch wiedergegebene Angabe richtig gestellt.

V a n ' t H o f f und J u s t²⁾ sollen beobachtet haben, „daß der auf 300—400° erhitzte Gips schneller als der auf 200° erhitzte abbindet“. Ich finde das gerade Gegenteil in der genannten Arbeit S. 255 und 256 mitgeteilt. Damit fallen auch alle daran geknüpften Schlußfolgerungen³⁾. Dann möchte ich zu beweisen versuchen, daß es gar nicht notwendig ist, nach „besonderen Bedingungen“ zu suchen, „daß die Bildung einer anhydrischen Modifikation des Calciumsulfates im Kolonnenapparat einer Ammoniaksodafabrik“ auch unterhalb 130° erfolge, und „daß diese die Eigenschaften des Estrichgipses vollständig besitzt“, daß vielmehr dies eine notwendige Folgerung ist, die aus den Untersuchungen von v a n ' t H o f f und seiner Mitarbeiter⁴⁾ über die Beziehungen der verschiedenen Gipsmodifikationen zueinander ohne weiteres hervorgeht. Bei meinen Ausführungen stütze ich mich im wesentlichen auf die erwähnten wichtigen Arbeiten, die, obwohl von R o h l a n d nicht zitiert, ihm nicht unbekannt sein dürften, da er sich schon seit längerer Zeit mit der Gipsfrage eingehender beschäftigt hat.

Nach den Untersuchungen von v a n ' t H o f f existieren nur zwei stabile Calciumsulfate: das Dihydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und das unlösliche CaSO_4 , der Anhydrit. Erstes geht in den letzteren bei etwa 63,5° über, oder in einer gesättigten Gipslösung mit $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper kann dieser bei 63,5° schon in Anhydrit verwandelt werden. Anhydrit ist also über 63,5° die stabile Form des Calciumsulfates⁵⁾. In dem in Frage kommenden Kolonnenapparat, aus dem die untersuchten Proben von anhydrischem Gips stammten, herrschte eine Temperatur von 99—120°, so daß die Bildung von anhydrischem Gips in den sulfathaltigen Chlorammoniumlaugen schon eo ipso zu erwarten ist, um so mehr, als fremde Salze, hier Chlorammonium, die Umwandlungstemperatur von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ noch erniedrigen. So hat v a n ' t H o f f nachgewiesen, daß Gips in einer gesättigten Chloratriumlösung schon bei 30° in Anhydrit übergeht.

Der Anhydrit hat aber die Eigenschaft, erst nach Monaten Wasser aufzunehmen, während die

²⁾ v a n ' t H o f f und J u s t, Sitzungsber. der pr. Akad. der Wiss. 1903, 249—258.

³⁾ Insbesondere S. 1896 rechts, letzter Absatz.

⁴⁾ v a n ' t H o f f und F. Weigert, Sitzungber. der pr. Akad. der Wiss. 1901, 1140—1148; v a n ' t H o f f, Armstrong, Hinrichsen, Weigert, Just, Z. f. physikal. Chem. 45, 257 bis 306.

⁵⁾ Diese wichtige Tatsache wird von R o h l a n d leider nicht zu seinen Ableitungen benutzt, er erwähnt sie auch gar nicht in seiner Arbeit.

von R o h l a n d in den Kolonnenapparaten beobachtete Form von anhydrischem Gips die Fähigkeit besitzt, in 1—2 Tagen abzubinden. Sie steht in dieser Beziehung dem sogen. Estrichgips nahe, kann also kein eigentlicher Anhydrit sein.

Zur Erklärung der Bildung eines anhydrischen Gipses mit den Eigenschaften des Abbindens, müssen auch die labilen Modifikationen des Calciumsulfates herangezogen werden, wie es übrigens auch R o h l a n d tut. Die Beweisführung kann aber weit einfacher und exakter sein.

Wir kennen ein Halbhydrat, $(\text{CaSO}_4)_{1/2} \cdot \text{H}_2\text{O}$, das bei höheren Temperaturen sich aus Gips bildet und im Handel Stuckgips genannt wird. Dieses Halbhydrat ist aber gegenüber Anhydrit labil, so daß es bei genügender Erhitzungsdauer auf Temperaturen über 63,5° ohne weiteres in dieses übergeht, und die Temperatur dieser Wasserabspaltung wird durch die Anwesenheit fremder Salze nur noch mehr nach unten verschoben.

v a n ' t H o f f hat aber weiter gezeigt, das bei der Entwässerung von Gips, wohl auch von Halbhydrat, bei niederen Temperaturen sich anfangs ein lösliches Anhydrit bildet, das noch rascher als Stuckgips abbindet, gegenüber Anhydrit labil, gegenüber Halbhydrat aber stabil ist. Es ist nicht eine künstliche Modifikation des Gipses, wie R o h l a n d⁶⁾ meint, welche den löslichen Anhydrit liefert, sondern das Wesentliche bei seiner Bildung ist die niedere Entwässerungstemperatur.

Die Bildung von Anhydrit aus Gips erfolgt nur ganz allmählich und geht fast stets über die labilen Zwischenstufen, eine Erscheinung, die auch für viele andere Fälle allgemein gültig und bekannt ist. Wir werden also bei der Entwässerung des Gipses zuerst Halbhydrat und sogen. löslichen Anhydrit zu erwarten haben. Von letzterem bis zum Anhydrit oder totgebrannten Gips führt uns eine kontinuierliche Reihe; was für Eigenschaften unser Produkt schließlich haben wird, hängt nur von der Erhitzungsdauer und -temperatur ab. Die Bildung von einem anhydrischen Gips mit Eigenschaften des Estrichgipses ist bei den in Betracht kommenden Temperaturen von 99—120°, also direkt zu erwarten.

Es sind daher die von R o h l a n d gemachten Beobachtungen absolut nicht notwendig, um den Schluß zu ziehen, „daß Estrichgips nicht nur bei 400—500°, sondern auch bei viel niedrigeren Temperaturen bei ca. 100—120° unter besonderen Bedingungen hergestellt werden kann“⁷⁾, und es ist auch noch nicht „erwiesen, daß oberhalb 130° eine anhydrische Modifikation existiert, die im Gegensatz zu dem bei 600° wirklich totgebrannten Gips am passendsten als scheinbar totgebrannter Gips bezeichnet wird, während der bei 400—500° erhitzte die wertvollen Eigenschaften des Estrichgipses besitzt“⁸⁾.

Auch noch einigen anderen Punkten der Arbeit von R o h l a n d kann ich ohne weiteres nicht zustimmen, so: daß „sich unterhalb 107,3° dem Umwandlungspunkt des Dihydrates in das Hemihydrat

⁶⁾ Loc. cit. S. 1897, rechte Spalte.

⁷⁾ Loc. cit. S. 1897, letzter Absatz.

⁸⁾ Loc. cit. S. 1896 und 1897.

das Dihydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bilden¹⁹⁾ könnte. Theoretisch ist die Sache wohl denkbar, in praxi dürfte sie wohl nicht auftreten, da das Hemihydrat eben eine labile Verbindung ist, die eher in einer stabileren, den Anhydrit, als in eine für diese Temperaturen noch labilere, den Gips, übergehen wird. Es ist auch wissenschaftlich ganz falsch, zu sagen, „daß von etwa 130° ¹⁰⁾ an der Gips wasserfrei wird, wenn der stabile Umwandlungspunkt Gips-Anhydrit schon bei $63,5^\circ$ liegt, und es werden daher die folgenden Sätze für die hier vorliegenden Bedingungen ganz unzutreffend, daß „bei Gegenwart von Salzlösungen von NaCl , MgCl_2 usw. die Bildung einer

anhydrischen Modifikation auch unterhalb 125°C , „daß bei Anwesenheit von Anhydrit die Umwandlung des Hemihydrates in eine anhydrische Modifikation mit größerem Druck bei niedrigerer Temperatur als 130°C stattfinden könne, und daß dies „diezureichenden Ursachen sein“ dürften, „daß trotz niedriger Temperatur und genügend vorhandener Wassermenge die Bildung einer anhydrischen Modifikation in den Kolonnenapparat erfolgt“.

Was Rohland mit „Modifikation mit höherem Druck“ und mit „trotz genügend vorhandener Wassermenge“ meint, kann man wohl ahnen, aber nicht genau verstehen.

Nachtrag zu dem Bericht über Versuche an Steinzeugexhaustoren der Deutschen Ton- und Steinzeugwerke, A.-G.

Von G. SCHULZE-PILLOT.

In dem in Heft 2 dieses Jahrgangs auf S. 51 ff. mitgeteilten Bericht über Versuche an Steinzeugexhaustoren der Deutschen Steinzeugwerke, A.-G., ist durch ein Verssehen anstelle des Meßblattes, auf welchem die Windgeschwindigkeit mit Hilfe des von R. Fueß konstruierten Apparates aufgezeichnet und rechnerisch verwertet ist, eine Abbildung jenes Apparates selber gebracht worden. Die nebenstehende, um die Hälfte verkleinerte, Nachbildung eines derartigen Meßblattes ist anstelle jener Fig. 10 auf S. 56 einzufügen.

D.-T.-S.-Exhaustoren.	
<i>Ausweis des Leistungsquantums für den D.T.S.-Exhaustor No.</i>	
gemessen mit Anemometer und selbstthätiger Registriereinrichtung.	
Typ:	Vierfach III
Flügelrad-Durchmesser	600 mm
Tourenzahl	1250 per min.
Anschlag	{ Die kurzen Querstriche in der Linie (An- schlag) markieren jeweils 100 m Windgeschwindigkeit des Anemometers.
44 in 10 Minuten	
1 cm Linte = 1 Minute	
Gastemperatur	20 °Celsius
Barometerrstand	745 mm
Kraftverbrauch	3,6 PS
Gegendruck in mm	Linie I gilt für 0 mm
Wassersäule	Linie II " "
Durchmesser des Messrohrs d =	500 mm

Resultat.

Es ergibt sich aus der registrierten Aufzeichnung unter Berücksichtigung der Correcturziffer des Anemometers
 $s = 0.994734$

$$\text{für Linie } \left\{ \begin{array}{l} \text{I } s = 444 \text{ m/min} \\ \text{II } s = \quad \text{m/min} \\ \text{III } s = \quad \text{m/min} \end{array} \right. \text{ während bei } \left\{ \begin{array}{l} d = 300 \text{ mm} \quad q = 0,0707 \text{ qm} \\ d = 500 \text{ mm} \quad q = 0,1964 \text{ "} \end{array} \right\} \text{ beträgt}$$

Demnach $v = q \cdot s = 87,2 \text{ obm/min.}$

Charlottenburg,
den 9. Januar - 1907

**Deutsche Ton- & Steinzeug-Werke
Aktiengesellschaft
Technisches Bureau.**

Referate.

II. 13. Stärke und Stärkezucker.

B. Tollens. Über das Verhalten der Stärke beim
Hydrolysieren mit ziemlich konz. Schwefelsäure.
(Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 1906, 664—669.
Juli 1906. Göttingen.)

Der Verf. wollte sich Gewissheit verschaffen, ob die bei der Hydrolyse der Renntierflechte erhaltenen Mannose und Galaktose durch die energische Wirkung der Säure auf zuerst entstandene Glukose gebildet worden ist. Zu diesem Zwecke wurde Stärke, welche nach bisheriger Annahme nur Glukose liefert, längere Zeit mit ziemlich starker Schwefelsäure hydrolysiert. Hierbei wurde sehr viel d-Glukose mit amorphen Nebenprodukten, keine Galaktose und

höchstens Spuren von Mannose erhalten; man muß also annehmen, daß die bei der Hydrolyse der Rennertflechte gebildeten Glykosen durch Umwandlung der Hemizellulosen Mannan und Galaktan entstanden sind. pr.

M. Padoa und B. Savare. Über Stärkejodid. (Gazz. chim. ital. 36, I 313 [1906].)

Verff. haben die Bildung der blauen Färbung, die sich aus Stärke mit Jod bildet untersucht, und gefunden, daß das sogenannte Stärkejodid als ein Additionsprodukt von Stärke, Jod und Kaliumjodid (oder HJ) betrachtet werden muß; das Molekularverhältnis zwischen J und Stärke ist 1:4; ein konstantes Verhältnis zwischen Jod und HJ konnte bis jetzt nicht gefunden werden. Es kann nur von einem Additionsprodukte die Rede sein; die Änderungen der Färbung sind wahrscheinlich auf physikalische Änderungen der Teilchen des

⁹⁾ Loc. cit. S. 1896, linke Spalte.

¹⁰⁾ Loc. cit. S. 1896, linke Spalte.