

für die jetzt wichtige Lösung der Frage, ob Schwefelzinkweiß deckender als Zinkoxydweiß, oder Titanweiß deckender als dieses und jenes.

Von Löwinsohn, Würth, Sacher, van Deurs wurde zwar auf den Hauptfehler des Verfahrens von Wolski verwiesen, aber kein Versuch gemacht, diesen Gegenstand mit wenigen Worten genetisch zu behandeln, obwohl von Sacher¹⁾ bis auf W. Ostwald²⁾ und V. M. Goldschmidt darüber reiche Literatur vorhanden ist. In der Versuchsanstalt für Maltechnik in München wurde dieser Gegenstand erstmals im Jahre 1908 in einem Aufsatz in der Südd. Malerzeitung genetisch behandelt, und es wurde schon dort auf den Grundfehler verwiesen, zur Bestimmung der Deckfähigkeit von gleichen Gewichten der zu prüfenden Farbstoffe dann auszugehen, wenn es sich nicht um Prüfung von Fabrikationsproben ein und desselben Farbstoffes handelt, sondern um Vergleich zweier chemisch und durch spezifisches Gewicht sowie Lichtbrechungsvermögen stark verschiedener. Zwischenerscheinungen sind das von Sacher besprochene und in der Sitzung erwähnte Stratometer von L. Beck³⁾, das vom Erfinder der Versuchsanstalt zur Prüfung überwiesen wurde; dann der Versuch von E. Ebler zur Aufstellung einer Formel für das molekulare Deckvermögen von Farbstoffen; das dänische Verfahren der Bestimmung der Deckzahl und endlich das Ostwaldsche. Zusammenstellung und Würdigung der im Laufe der Zeit aufgetretenen Verfahren der Bestimmung der Deckfähigkeit und Ausgiebigkeit von Anstrichfarben brachte ich in Lunge-Berl: Chem. Techn. Untersuchungs-Methoden 7. Aufl. IV. Bd. im Abschnitt: Anorg. Farbstoffe: C. Deck- und Lasurvermögen S. 731. Es ist nicht Sache von Diskussionsrednern auf Naturforscherversammlungen, die Literaturnachweise des Vortragenden zu ergänzen, aber erwünscht, das Gegenwartsbild eines Vortragsgegenstandes zu ergänzen. Dies geschah hier nicht in nutzbringendem Grade. Man streifte nur die Frage, ob nach dem Gewichte, oder nach dem Volumen gemessen werden solle. Hier kennzeichnete sich beim Vortragenden und den Rednern Mangel an anstrichtechnischer Anschauung des Prüfungsgegenstandes und das Bestreben, den Naturversuch, hier die sachgemäße Anstrichart, durch einen Kunstversuch zu ersetzen und zur Norm zu erheben. Seit reichlich einem Jahrhundert ergab der sachgemäße Anstrichversuch, daß Zinkweiß weniger deckt als Bleiweiß. Es kann sich also nur mehr darum handeln, mittels genauer Verfahren die Zahlenunterschiede festzustellen, weil die verschiedenen Ausfallmuster bei beiden Farbstoffen gewisse Schwankungen der Werte verursachen werden. Dagegen ist jedes nicht auf das Verfahren des mehrmaligen Anstriches bis zur Erreichung der Deckwirkung gegründete Verfahren verdächtig, unbehelflich zu sein, wenn es das Ergebnis liefert, Zinkweiß sei deckender als Bleiweiß, sobald man unter Zinkweiß das sublimierte Zinkoxyd versteht und nicht Zinksulfidweiß, das höheren Lichtbrechungskoeffizienten besitzt als ersteres (Zinkweiß gegen Luft 2,01; Zinksulfid 2,37; Bleiweiß 2,04; Titansäure [Rutilform] 2,71 nach V. M. Goldschmidt: Die weißen Farben in Natur und Technik: Die Farbe: Nr. 4, Abs. III, 75; 1921).

¹⁾ Farben-Ztg. 13, 474, 509, 541, 581, 582, 1160, 1204, 1238; 14, 47, 86, 93; 15, 2315; 16, 374, 862.

²⁾ Die Lehre von der Deckung in: „Die Farbe“ Nr. 19, Abt. 330 [1921], Nr. 31, Abt. II, 350 [1922].

³⁾ Ch.-Ztg. 32, 958 [1908].

Diese moderne Auffassung des Gegenstandes Bestimmung der Deckfähigkeit kam bei der Besprechung des Vortrages Wolski nicht zum Ausdruck; auch nicht der Umstand, daß die Definition der Deckfähigkeit erst dann Überblick über die besten anzuwendenden Verfahren liefert, wenn nicht nur die theoretischen Grundlagen der Deckwirkung weißer Farbstoffe erschöpft sind, sondern auch der schwarzen. Die Beziehungen der totalen Reflexion oder totalen Absorption zu diesem Problem wurden nicht behandelt. Des anstrichtechnisch einwandfreiesten Verfahrens der Bestimmung der Deckfähigkeit weißer und dunkler Farbstoffe, jenes des Übereinanderlegens von Aufstrichen bis zum Eintritt der Deckwirkung, bediente sich das Materialprüfungsamt Großlichterfelde schon im Jahre 1909⁴⁾. Der Arbeitsausschuß für wirtschaftliche Fertigung (Vorsitzender: Prof. Maas, Berlin) hat dieses Verfahren zur Annahme empfohlen. Die Versuchsanstalt in München arbeitet hiernach seit 1908. Hier wird von mit dem Sulfurimeter von Chancel gemessenen gleichen Volumen der zu prüfenden Farbstoffe ausgegangen. Dieses Verfahren liefert das Ergebnis, daß Zinkweiß dem Bleiweiß an Deckfähigkeit unterlegen ist. Es besteht also kein Bedürfnis, ein Verfahren einzuführen, das diese bekannte Tatsache nicht erkennen läßt. In Vortrag und Besprechung kam ferner nicht zum Ausdruck, daß allen Bestimmungen der Deckfähigkeit von Ölbleiweiß die Unvollkommenheit anhaftet, daß die Deckzahl wegen Eintritt der sogenannten Ölverseifung variabel ist. Vortrag und Besprechung machen daher den Eindruck, in der Zeit der Suche nach Normen für technische Untersuchungsverfahren ein noch in Prüfung befindliches Verfahren nicht wesentlich gefördert zu haben.

Die erwähnte Abhandlung in „Lunge-Berl“ schloß ich mit den Worten: Der gegenwärtige Zustand des Bestehens verschiedener Verfahren der Bestimmung der Deckfähigkeit, die untereinander nur losen Zusammenhang besitzen und ihre Ergebnisse in verschiedenartigen Maßen ausdrücken, kennzeichnet sich als ein vorübergehender. Der Vortrag Wolski und seine Besprechung haben hierzu keine Ergänzung gebracht. [A. 214.]

Über das Tallöl, ein Abfallprodukt der Sulfatcellulosefabrikation.

Von M. DITTMER, Berlin.

(Eingeg. 17. Nov. 1925.)

Das unter dem Namen Tallöl oder schwedisches Harz in den Handel kommende Abfallöl ist schon oft Gegenstand mehr oder weniger umfangreicher Untersuchungen gewesen. Trotzdem ist bis jetzt eine restlos befriedigende Aufklärung seiner Zusammensetzung nicht erfolgt. Es muß dies um so mehr verwundern, als sich z. B. bei der Zollbehandlung des Tallöls mehrfach auf Grund der bestehenden Unklarheiten Schwierigkeiten seiner Einordnung in den Zolltarif ergeben haben, und eine Klärung dieser Fragen ganz allgemein erwünscht sein sollte. Zum Teil mögen diese Verhältnisse eine Erklärung darin finden, daß unsere Kenntnisse über das Harz der Kiefer und Fichte, aus dem das Tallöl im Verlauf des Natronzellstoffprozesses entsteht, noch recht unvollkommen sind, so daß sich etwaige Einwirkungen des Aufschlußverfahrens selbst schwer beurteilen lassen.

Es sei deshalb zunächst darauf hingewiesen, daß sich das Harz des lebenden oder frisch gefällten Holzes, das sogenannte „natürliche Harz“ in seiner Zusammensetzung stark unterscheidet von dem sogenannten „pathologischen

⁴⁾ Ch.-Ztg. 34, 1544 [1910].

Harz“, das dem Baum bei seiner Verwundung entquillt¹⁾. Die Angaben der Literatur über seine Zusammensetzung sind sehr schwankend. Den Grund hierfür kann man vielleicht darin sehen, daß die Zusammensetzung des natürlichen Harzes ganz außerordentlich abhängig ist vom Alter des Baumes, von der Jahreszeit, sowie von dem Stammteil, aus welchem die Probe entnommen wurde²⁾. Auch die Zeit, die zwischen Fällung des Baumes und seiner Extraktion etwa liegt, und schließlich noch die Natur des zur Extraktion benutzten Lösungsmittels sind nicht ohne Einfluß³⁾. Da diese Faktoren bei den bisher vorliegenden Untersuchungen meist nicht berücksichtigt wurden, lassen sich die mitgeteilten Ergebnisse nur schwer miteinander vergleichen. Wie Sieber in seiner auf diesem Gebiet grundlegenden Arbeit⁴⁾ gezeigt hat, läßt sich das Harz der Nadelhölzer nach der Twitchell-Methode in Harzsäuren und Fettsäuren zerlegen. Die Fettsäuren sollen als Glycerinester vorkommen, und zwar werden als nachgewiesen angesehen: Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure⁵⁾. Im Widerspruch hierzu steht jedoch die Bemerkung von Schwalbe und Sieber (1919), daß über die Fettsäuren der Nadelhölzer näheres noch nicht bekannt sei⁶⁾. Außerdem ist noch anzunehmen, daß diese Fettsäureester beträchtliche Mengen unverseifbarer Bestandteile enthalten, wie aus den von Sieber angegebenen niedrigen Verseifungszahlen (etwa 135–140)⁷⁾ hervorgeht. Über die Zusammensetzung dieser unverseifbaren Teile ist in der Literatur wenig zu finden. Erwähnt werden Phytosterin⁸⁾ und Terpenalkohole⁹⁾.

Der Natronzellstoffprozeß besteht nun kurz darin, daß das Holz in Berührung mit einer Lauge, die neben Natriumhydroxyd noch Natriumsulfat und Natriumsulfid enthält, etwa sechs Stunden hindurch auf ungefähr 180° unter Druck erhitzt wird. Hierdurch wird eine Auflösung der Ligninsubstanz und des Harzes bewirkt. Im letzten Stadium der Kochung wird durch Abblasen von Dampf das mit diesem leicht flüchtige Terpentinöl (Sulfat-Terpentinöl) gewonnen. Die von der ungelöst bleibenden Cellulose abgetrennte Lauge, die sogenannte „Schwarzlauge“, scheidet dann beim Erkalten eine Seife ab, aus der durch Zerlegen mit Säure oder Bisulfat das Tallöl gewonnen wird, während man die Unterlauge einer Regeneration unterwirft. Welche Stoffe des Holzes gehen nun in das Tallöl über? Und welche Veränderungen können sie durch den Kochprozeß selbst etwa erfahren haben?

Den Hauptbestandteil des Tallöls werden nach dem oben Gesagten die seifebildenden aussalzbaren Teile des Holzes liefern, d. h. das im Holz enthaltene „natürliche Harz“. Ob noch andere Stoffe, vielleicht Abbauprodukte des Lignins sich in dem Tallöl vorfinden, läßt sich theoretisch nicht entscheiden. Wie Sandquist¹⁰⁾ durch Vergleich des Harzgehaltes im Holz mit der Tallölausbeute berechnet hat, ist dieser allein zur Tallölbildung mehr als hin-

reichend. Doch wäre es falsch, nur aus dieser Tatsache den Schluß ziehen zu wollen, daß das Harz des Holzes das alleinige Rohmaterial für die Tallölbildung ist. Denn man muß berücksichtigen, daß solche Berechnungen nur einen ganz roh angenäherten Durchschnittswert ergeben können, weil einmal die Angaben über den Harzgehalt der Bäume, wie oben gezeigt, kaum Grundlagen einer Berechnung sein können, und weil ferner die Ausbeuten an Tallöl sicherlich weit hinter den Mengen zurückbleiben, die sich theoretisch aus dem Harz des Holzes gewinnen ließen. Selbst wenn man annimmt, daß die Fabriken der Gewinnung des Tallöls die größte Sorgfalt widmen, so sind erhebliche Verluste an Tallöl in der seifebildenden Wirkung der Schwarzlauge begründet. Denn die anorganischen Bestandteile der Schwarzlauge sind im wesentlichen Ätznatron und Natriumsulfat oder Natriumsulfid, alles Verbindungen, die ein vollständiges Aussalzen der Seife nicht zu bewirken vermögen. Hinzu kommt die große Menge gelöster organischer Abbauprodukte des Lignins, die sicherlich mehr hemmend als fördernd auf den Aussalzvorgang wirken. Dieser Schluß erscheint berechtigt, wenn man bedenkt, daß z. B. die Seifen oxydierter Fettsäuren ihr gleiches Gewicht an unter gewöhnlichen Umständen aussalzbaren Seifen in der Unterlauge gelöst zurückzuhalten vermögen, und daß neben den schon erwähnten Abbauprodukten des Lignins auch Alkalisalze oxydierter Säuren in der Schwarzlauge wohl vorhanden sein können. Wenn also damit zu rechnen ist, daß ein Teil der fett- und harzsauren Seifen der Tallölgewinnung entgeht, so ist es ebenso klar, daß auch in der ausgeschiedenen Seife sich Abbauprodukte des Lignins und Salze oxydierter Säuren befinden. Denn nach dem Kochen mit Säure erhält man nicht etwa ein homogenes Öl¹¹⁾, sondern es scheidet sich zwischen dem Öl und dem Säurewasser eine humusartige Schicht¹²⁾ aus, die kaum alle aus der Holzsubstanz stammenden Verbindungen umfassen dürfte.

Was nun die Einwirkung des Kochprozesses auf die Harzsubstanz betrifft, so ist zunächst die Verseifung der Ester zu nennen. Das Tallöl wird also keine Ester mehr, sondern nur noch Säuren und Unverseifbares enthalten. Daß Seifen ungesättigter Fettsäuren mit einem Alkaliüberschuß unter Druck längere Zeit erhitzt gewisse Veränderungen erfahren, ist bekannt, und wir werden weiter unten bei der Besprechung der Fettsäuren des Tallöls auf diese Möglichkeit noch einmal zurückkommen müssen.

Bei Betrachtung der Arbeiten, die bisher über das Tallöl erschienen sind, müssen wir unterscheiden zwischen solchen, die eine vollständige Analyse des Tallöls zu geben versuchen, und solchen, die sich speziell mit einigen, im Tallöl vorkommenden Körpern befassen.

Von den letzteren ist zunächst die Arbeit von H. Bergström¹³⁾ zu nennen, der eine Trennung des Tallöls in einzelne Fraktionen durch Vakuumdestillation erzielt. Obwohl dieses Verfahren recht unvollkommen erscheint, konnte er doch Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure, Harzsäure und ein Phytosterin nachweisen. Die Arbeiten von Aschan und Mitarbeitern¹⁴⁾ betreffen eine neue einheitliche Harzsäure, die Pinabietinsäure und Oxydationsprodukte der Harzsäuren, die sogenannten Kolophensäuren. Das Ausgangsmaterial für diese Stoffe bildet das Tallöl, und man wird bei einer Untersuchung

¹⁾ R. Sieber, Harz der Nadelhölzer, Berlin 1915, S. 4.

²⁾ C. G. Schwalbe u. W. Schulz, Ch.-Ztg. 41, 229 [1918].

³⁾ C. G. Schwalbe, Die chem. Untersuchung pflanzl. Rohstoffe u. der daraus abgeschiedenen Zellstoffe, Berlin 1920, S. 20.

⁴⁾ R. Sieber, Harz der Nadelhölzer, Berlin 1915.

⁵⁾ C. G. Schwalbe, Ch.-Ztg. 37, 926 [1914]; R. Sieber, a. a. O., S. 16.

⁶⁾ C. G. Schwalbe u. R. Sieber, Die chem. Betriebskontrolle i. d. Zellstoff- u. Papierindustrie, Berlin 1919, S. 56.

⁷⁾ R. Sieber, a. a. O., S. 14–15.

⁸⁾ R. Sieber, a. a. O., S. 18.

⁹⁾ G. Austerweil, Ch.-Ztg. 40, 233 [1917].

¹⁰⁾ H. Sandquist, Om tallolja, Stockholm 1922, S. 11.

¹¹⁾ H. Bergström, Fett och phytosterin i tallved, Stockholm 1911 (Bihang till Jernkontorets annaler), S. 507.

¹²⁾ H. Sandquist, a. a. O., S. 8.

¹³⁾ H. Bergström, s. u. Nr. 11.

¹⁴⁾ O. Aschan, Über die Pinabietinsäure, eine einheitliche Harzsäure, A. 424, 117 [1921].

desselben nach diesen von A s c h a n genau beschriebenen Körpern zu suchen haben.

Auch Fahrion¹⁵⁾ versuchte eine erschöpfende Darstellung zu geben. Jedoch sind seine Ergebnisse sehr wenig durch Beweismaterial gestützt und müssen heute als überholt angesehen werden. Eine wirklich eingehende und sorgfältige Behandlung hat das Tallöl aber durch die 1922 erfolgte Veröffentlichung von H. Sandquist¹⁶⁾ erfahren, die leider in deutscher Sprache nur in einem kurzen Referat erschienen ist. Sandquist gibt vor allem eine genaue Beschreibung verschiedener Tallölsorten, die natürlich, entsprechend der verschiedenen Beschaffenheit des Harzes von Kiefer und Fichte und mit Rücksicht auf die gemischte Verarbeitung beider Hölzer in der Technik eine stark voneinander abweichende Zusammensetzung zeigen. Bei allen Tallölsorten ist jedoch die Trennung in Unverseifbares, Harzsäuren und „Fettsäuren“ möglich, wobei als „Fettsäuren“ diejenigen Säuren bezeichnet werden, die bei Anwendung der Harzsäure-Trennungsmethode von Wolff und Scholze verestert werden. Bei der vorliegenden Arbeit wurde davon Abstand genommen, den Gang der Untersuchung durch Benutzung mehrerer verschiedenartiger Proben zu komplizieren. Vielmehr sollte an einem einheitlichen Produkt das Wesentliche festgestellt werden.

Das ziemlich klare, durch ausgeschiedene Kristalle nur schwach getrübe Öl¹⁷⁾ wurde mit wässriger Kalilauge im Überschuß zu einer klaren Seifenlösung verkocht, die nach dem Erkalten über Nacht mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und mit Petroläther (Siedepunkt unter 60°) ausgeschüttelt wurde. Im Petroläther gelöst bleibt dabei das Unverseifbare, das zur Unterscheidung eines später auftretenden Körpers die Bezeichnung U.-V. P. erhalten soll. Die vereinigten Petrolätherauszüge wurden mit 50%igem Alkohol gewaschen, dann mit einer Calciumchloridlösung geschüttelt, um eventuell noch vorhandene Seifen in petrolätherunlösliche Calciumseifen zu verwandeln. Die hierbei sich trübende Petrolätherlösung wurde zur Klärung über Nacht stehen gelassen und nach dem Filtrieren mit Calciumchlorid getrocknet und eingedampft. Die letzten Spuren Petroläther wurden im Kohlensäurevakuum bei 100° entfernt. Die vom U.-V. P. befreite Seifenlösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Wasser reichlich verdünnt und unter Zugabe von etwas Kochsalz mit Äther erschöpfend ausgezogen. Nach dem Verjagen des Äthers auf dem Wasserbade wurde das zurückbleibende dunkle Öl mit stark verdünnter Schwefelsäure gekocht, um eventuell noch vorhandene Seifen restlos zu zerstören, und durch mehrfaches Abhebern des Säurewassers und Aufkochen mit destilliertem Wasser mineral säurefrei gewaschen. Das vom letzten Wasser möglichst vollständig getrennte Öl, die „Rohsäuren“, wurde bei 120–130° im Kohlensäurestrom getrocknet. Diese Rohsäuren konnten nun durch Auflösen in Petroläther zu stark verdünnter Lösung in einen petrolätherlöslichen und einen petrolätherunlöslichen Anteil getrennt werden. Der petrolätherlösliche Teil stellte ein ziemlich helles Öl dar, während der petrolätherunlösliche Teil als ein hellbraunes, sich bald dunkler färbendes Pulver erhalten wurde. Durch diese Abtrennung der in Petroläther unlöslichen oxydierten Säuren wird erreicht, daß die jetzt folgende Trennung der petrolätherlöslichen Säuren in Harz- und Fettsäuren nach der Veresterungsmethode einwandfrei wird, da sich oxydierte Fettsäuren bei der Veresterung ähnlich wie Harzsäuren verhalten¹⁸⁾. Für diese Trennung in Harz- und Fettsäuren wurde die von H. Sandquist benutzte Methode (Veresterung mit Äthylalkohol und Schwefelsäure) angewandt. Bei vorsichtiger Behandlung er-

hält man so die Harzsäuren als ein festes, kristallin erstarrendes Produkt, die „Fettsäuren“ als ein dunkelgelbes, durchsichtiges Öl. Die Bestimmung der Verseif.-Zahl der „Fettsäuren“ ergab 184,1. Auf Grund dieser niedrigen Verseif.-Zahl lag die Vermutung nahe, daß die „Fettsäuren“ noch unverseifbare Bestandteile enthalten können, die sich der Ausschüttelung mit Petroläther entzogen und nach Abtrennung der Harzsäuren sich in den „Fettsäuren“ angereichert haben. Die gesamten „Fettsäuren“ wurden daher noch einmal in kalter Kalilauge gelöst und die erhaltene Seifenlösung mit Äther ausgezogen. Im Äther blieb eine in der Kälte feste, unverseifbare Substanz, während die Verseif.-Zahl der „Fettsäuren“ selbst durch diese Behandlung auf 197,3 erhöht wurde. Zum Unterschied vom U.-V. P. wurde der neue Körper mit U.-V. Ä. bezeichnet.

Aus den quantitativen Bestimmungen ergab sich folgende Zusammensetzung des Tallöls:

Gesamtunverseifbares	12,4 %
U.-V. P.	9,1 %
U.-V. Ä.	3,3 %
Petrolätherunlösliche Substanz	2,2 %
Harzsäuren	30,4 %
Fettsäuren	54,9 %

Die petrolätherunlösliche Substanz gibt dem Tallöl seine dunkle Farbe; denn, während das Tallöl durch ihre Entfernung eine starke Aufhellung erfährt, löst sich das petrolätherunlösliche hellbraune Pulver in organischen Lösungsmitteln wie Äther, Alkohol oder Benzol mit tiefdunkler, fast schwarzer Farbe. Es ist unlöslich außer in Petroläther und Benzin auch in Dekahydronaphthalin (Dekalin), Hexahydrotoluol und Hexahydroxylol, alles Lösungsmittel, die man mit gleichem Erfolg wie Petroläther zur Ausfällung anwenden kann. Es ist jedoch nicht möglich, auch nur eine annähernde Farbverbesserung durch mehrfaches Auflösen und Aussalzen der Natronseife des Tallöls zu erzielen. Erwähnt sei noch, daß in der petrolätherunlöslichen Substanz sich die von A s c h a n beschriebenen Kolophensäuren¹⁹⁾ finden müssen.

Für die Untersuchung des Unverseifbaren standen, wie schon beschrieben, die zwei Fraktionen zur Verfügung, von denen die eine mit Petroläther aus der alkoholisch-wässrigen Seifenlösung des Tallöls ausgeschüttelt (U.-V. P.), die andere mit Äther der wässrigen Seifenlösung der „Fettsäuren“ entzogen wurde (U.-V. Ä.).

Das U.-V. Ä. ist eine bei gewöhnlicher Temperatur feste Masse, in Alkohol leicht löslich, besitzt kaum Geruch und scheidet schon beim Erstarren deutliche, weiße Kristalle aus. Das gesamte U.-V. Ä. wurde daher aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt war nach der ersten Kristallisation 133/134°, nach der zweiten Kristallisation schon wurde das Maximum mit 135,5/136,5° erreicht. (Korr. 137,8/138,8°). Die so erhaltenen reinen Kristalle zeigten in Essigsäureanhydrid gelöst auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure (1,53) die Farbenreaktion des Phytosterins Rosa-Violett-Blau-Grün. Die über Phosphorpentoxid im Vakuum bei 100° getrocknete Substanz wurde analysiert.

0,1059 g Subst., 0,3224 g CO₂, 0,1153 g H₂O.
C₂₂H₃₈O ber. 82,94% C, 12,03% H
gef. 83,03% C, 12,18% H.

Es handelt sich bei diesem Körper also um das von Sandquist eingehend beschriebene Phytosterin C₂₂H₃₈O²⁰⁾. Auch die Menge, die Sandquist mit 3% angibt, stimmt mit der von mir gefundenen Zahl für das U.-V. Ä. ungefähr überein. Daß dies Phytosterin sich bei Anwendung der Petroläthermethode der Bestimmung

¹⁵⁾ W. Fahrion, Z. ang. Ch. 22, 582 [1909].

¹⁶⁾ H. Sandquist, Om tallolja (flytande harts). Ingeniörsvetenskapsakademiens handlingar No. 10, Stockholm 1922, Z. ang. Ch. 35, 531 [1922].

¹⁷⁾ Das Öl wurde im Handel von der Firma Stora Kopparberg Bergslags A.-B., Stockholm, bezogen.

¹⁸⁾ W. Fahrion, Farben-Ztg. 18, 1227 [1911/12].

¹⁹⁾ O. A s c h a n, Über neue Kolophoniumbestandteile, die Kolophensäuren und Analogen, B. 54, 867 [1921].

²⁰⁾ H. Sandquist, a. a. O., S. 60–63.

entzieht, findet seine Erklärung in der bekannten Emulgierfähigkeit höherer Alkohole in Gegenwart von Seifenlösungen, sowie in der Schwerlöslichkeit der Sterine in Petroläther, weshalb immer wieder vor der Anwendung der Petroläthermethode in den Fällen, wo größere Mengen von Sterinen vorkommen können, gewarnt werden muß. Andererseits bietet aber die aufeinanderfolgende Anwendung der beiden Methoden einen bequemen Weg der Trennung der Hauptmenge des Sterins vom übrigen Unverseifbaren.

Das U.-V. P. war flüssig, von harzigem Geruch und nur schwach getrübt durch Kristalle, die in der stark viscosen Flüssigkeit kaum zu erkennen waren. In Alkohol ist es nur wenig löslich. Die beim Kochen allerdings klare Lösung wird beim Erkalten wieder trübe und scheidet am Boden des Gefäßes ein Öl aus. Irgendeine Zerlegung kann jedoch so nicht erreicht werden, da man allmählich das gesamte Öl in die Alkohollösung bekommt. Auch nicht durch Ausschütteln der Petrolätherlösung mit 80%igem Alkohol gelangt man zum Ziel. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid entsteht eine trübe Emulsion, die mit Schwefelsäure (1,53) in schnellem Wechsel die Farben Rosa-Blau-Grün zeigt. Zur weiteren Untersuchung wurden 40 g des vorhandenen Materials der fraktionierten Destillation im Hochvakuum unterworfen. Unter einem Druck von 2–4 mm wurden zwischen 95 und 190° 1 g (Vorlauf), zwischen 190–210° 8 g (1. Fraktion) und zwischen 210–235° 7 g (2. Fraktion) überdestilliert, worauf der Versuch abgebrochen wurde. Der Rückstand war jetzt noch bedeutend dickflüssiger als das Ausgangsmaterial, während die Fraktionen ein hellgelbes, ziemlich dünnflüssiges Öl bildeten. Die Verbrennungen ergaben:

	Substanz g	CO ₂ g	H ₂ O g	C %	H %
Vorlauf . . .	0,1360	0,4321	0,1549	86,65	12,75
1. Fraktion .	0,1476	0,4691	0,1485	86,68	11,26
2. Fraktion .	0,1679	0,5344	0,1738	86,81	11,58
Rückstand . .	0,2110	0,6536	0,2181	84,48	11,57

Es folgt daraus, daß wir es im U.-V. P. mit Kohlenwasserstoffen zu tun haben, die durch Phytosterin verunreinigt sind, das sich bei der Destillation im Rückstand anreichert. Die Destillate zeigen in ihren Lösungsverhältnissen in Alkohol, sowie in der Rotfärbung in Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure eine gewisse Analogie mit dem sogenannten Harzöl, in dem unter anderem hydrierte Retene gefunden wurden²¹⁾.

Die Harzsäuren sollen aus dem Tallöl nur nach einer Veresterungsmethode isoliert werden, die Schwefelsäure als wasserbindendes Mittel benutzt. Die alte Twitchell-Methode ist unbrauchbar, weil die Harzsäuren durch die lange Einwirkungsdauer der Salzsäure angegriffen werden, wie aus den Säure- und Verseifungszahlen der auf verschiedenem Wege erhaltenen Harzsäuren hervorgeht.

	Säurezahl	Verseif.-Zahl
Harzsäuren (HCl-Veresterung) . . .	168,1	185,8
Harzsäuren (H ₂ SO ₄ -Veresterung) . .	176,5	180,3

Die unter Anwendung von Schwefelsäure aus dem Tallöl isolierten Harzsäuren sind ein braunes, kristallin erstarrendes Produkt, das, aus der Schmelze erstarrt, dunklem Kolophonium gleicht, allerdings nicht den typischen Kolophoniumgeruch aufweist. Durch vielfaches Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man die Säuren als weiße, etwas gelblich gefärbte Kristalle, die schließlich bei 161–166° schmelzen. Die Substanz sintert, wird flüssig, aber erst einige Grade höher klar durch-

sichtig. Das Material mit dem Schmelzpunkt 161–166° wurde bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet und analysiert.

0,1143 g Subst., 0,3334 g CO₂, 0,1010 g H₂O.
C₂₀H₃₀O₂ ber. C = 79,41%, H = 10,00%
gef. C = 79,55%, H = 9,89%

Titration: 0,3147 g Subst., 19,75 ccm etwa $\frac{1}{20}$ n KOH
(log. Faktor = 0,46801)
C₂₀H₃₀O₂ ber. Säurezahl = 185,7
gef. Säurezahl = 184,4.

Es handelt sich also um Abietinsäuren der Formel C₂₀H₃₀O₂. Schon in der Einleitung wurde auf die von Aschan, Ekholm und Virtanen dargestellte und beschriebene Pinabietinsäure hingewiesen. Die Pinabietinsäure (Schmelzpunkt 182–183°) soll man leicht durch ein von Aschan genau beschriebenes Verfahren aus dem Harzsäuregemisch in guter Ausbeute herstellen können²²⁾. Dieses Verfahren besteht nun darin, daß die rohen Harzsäuren in der entsprechenden Menge Sodalösung gelöst werden und in die klare Lösung Kohlen-säure eingeleitet wird. Dabei fällt ein saures Natriumsalz der Pinabietinsäure aus. Dieses sich am Boden sammelnde Produkt wird nacheinander aus Alkohol-Eisessig, Eisessig und Alkohol umkristallisiert. Dieses Reinigungsverfahren wurde auf die Harzsäuren des Tallöls, die durch Veresterung mit Schwefelsäure und Alkohol erhalten und zweimal aus Methylalkohol umkristallisiert waren, angewandt. Das schließlich in reichlicher Menge erhaltene Produkt schmolz jedoch schon bei 166–168°. Pinabietinsäure konnte also auf diesem Wege nicht erhalten werden. Die Aschanschen Arbeiten ergaben nun zwei Anhaltspunkte, die vielleicht zur Klärung dieses Befundes dienen können. Einmal hat Aschan als Ausgangsmaterial scheinbar kein Rohtallöl, sondern ein Destillationsprodukt des Tallöls benutzt²³⁾ (die Angaben hierüber sind nicht ganz klar), und dann gibt Aschan selbst an, daß die Pinabietinsäure im Harz der Kiefer selbst nicht gefunden werden konnte²⁴⁾. Es wurde daher ein Harzsäurepreßkuchen, der im Fabrikbetriebe durch Destillation des Tallöls und Abpressen der aus dem Destillat auskristallisierenden Harzsäuren hergestellt wurde, auf Pinabietinsäure geprüft, indem die einmal aus Methylalkohol umkristallisierten Säuren dem Aschanschen Reinigungsverfahren unterworfen wurden. Das hierbei erhaltene Produkt schmolz bei 179–181° und war in Petroläther nur sehr schwer löslich. Es kann auf Grund dieser Feststellung wohl angenommen werden, daß die Pinabietinsäure sich nur in Destillaten des Tallöls findet und im Rohtallöl nicht vorkommt. Daß tatsächlich durch Destillation der Schmelzpunkt der Abietinsäuren erhöht wird, haben bereits Ruzicka und Meyer festgestellt, die aus einer Abietinsäure mit dem Schmelzpunkt 158° (aus amerikanischem Kolophonium) durch Destillation eine solche mit dem Schmelzpunkt 178° bis 179° erhielten²⁵⁾. Auch die sogenannte Abietinsäure von Levy (Schmelzpunkt 182°²⁶⁾, die zweifellos der Pinabietinsäure nahe steht trotz der von Virtanen nachgewiesenen Unterschiede²⁷⁾, ist aus einem Kolophoniumdestillat gewonnen worden. Wie Schrauth

²²⁾ O. Aschan, A. 424, 122 [1921].

²³⁾ O. Aschan, A. 424, 118 [1921].

²⁴⁾ O. Aschan, A. 424, 148–150 [1921].

²⁵⁾ L. Ruzicka u. J. Meyer, Zur Kenntnis der Abietinsäure. Zentr. 93, 363, III [1922].

²⁶⁾ Levy, Z. ang. Ch. 18, 1739 [1905].

²⁷⁾ A. Virtanen: Die Konstitution der Pinabietinsäure, A. 424, 160 [1921].

²¹⁾ H. Bruhn, Ch.-Ztg. 24, 1105 [1900].

und Görig²⁸⁾ gezeigt haben, gehen derartig kompliziert gebaute Moleküle leicht in andere isomere Formen über; eine solche durch die Destillation bewirkte Umwandlung scheint hier vorzuliegen. Es folgt hieraus, daß man bei Harzsäureuntersuchungen die beim Destillat gefundenen Eigenschaften nicht ohne weiteres auf das Ausgangsmaterial übertragen darf, da mit der Destillation Strukturveränderungen vor sich gehen können.

Unter der Bezeichnung „Fettsäuren“ faßt man, wie schon gesagt, alle die Säuren zusammen, die bei der Harz-Fettsäuretrennung verestert werden. Der Ausdruck „Fettsäuren“ ist daher so lange nicht korrekt, als nicht nachgewiesen ist, daß diese veresterbaren Säuren tatsächlich ausschließlich aus Fettsäuren (aliphatischen Monocarbonsäuren) bestehen, glaubte doch Fahrion (1909), daß die veresterbaren Säuren des Tallöls Isomere der Abietinsäure seien²⁹⁾. Er unterschied zwischen flüssiger und fester Abietinsäure. Diese Anschauung mußte jedoch bald revidiert werden, da Bergström³⁰⁾ (1911) Ölsäure, Linolensäure und Palmitinsäure nachweisen konnte. Wenn auch die Arbeit Bergströms genau durch Verbrennungen belegt ist, so ist sie doch keineswegs als endgültig abschließend anzusehen. Denn es genügt natürlich nicht, nachzuweisen, ob die eine oder andere Säure vorkommt, sondern es muß gezeigt werden, ob außer diesen noch andere vorkommen können, kurz, die qualitative Prüfung muß durch quantitative Untersuchungen ergänzt werden. Hierzu war aber Bergströms einfache Destillation gänzlich ungeeignet. Es mußte vielmehr an den nach der Veresterungsmethode isolierten „Fettsäuren“ gezeigt werden, ob sie nur aus Fettsäuren und aus welchen sie bestehen. Einen Versuch in dieser Richtung hat Sandquist unternommen. Aber schon bei der Bestimmung der Jodzahl der „Fettsäuren“ stieß er auf Schwierigkeiten.

Es sei gestattet, daran zu erinnern, daß bei der Jodzahlbestimmung eine Addition von Halogen an die Doppelbindungen stattfindet, soweit es sich um ungesättigte aliphatische Körper handelt. Bei cyclischen Verbindungen dagegen kann eine Substitution, bei hydroaromatischen schließlich noch eine Aufspaltung von Brückenbindungen eintreten, beides Reaktionen, die nicht momentan verlaufen und deswegen die Jodzahl von der Einwirkungsdauer und dem Halogenüberschuß stark abhängig machen. Die so bestimmte Jodzahl erscheint beträchtlich höher, als der tatsächlich vorhandenen Anzahl von Doppelbindungen entspricht. So erhält man für Kolophonium statt der theoretischen Jodzahl von etwa 168 bei Anwendung der Wijschen Lösung Jodzahlen bis zu 250³¹⁾. Auf das Tallöl angewandt, ist es klar, daß die Bestimmung der Jodzahl vom rohen Tallöl gar keinen Sinn hat, da durch die Anwesenheit großer Mengen von Harzsäuren eine konstante Jodzahl nicht zu erwarten ist. Sandquist hat nun gezeigt, daß nicht einmal die „Fettsäuren“ eine konstante Jodzahl besitzen, sondern

Einwirkungsdauer Std.	Halogenüberschuß 60 % Jodzahl	Halogenüberschuß 75 % Jodzahl
1/4	110,8	—
1/2	113,0	121,5
2	118,9	130,8
4	—	131,5

²⁸⁾ W. Schrauth u. K. Görig, Über hydrierte polycyclische Ringsysteme, B. 56, II, 1900 [1923].

²⁹⁾ W. Fahrion, Z. ang. Ch. 22, 582 [1909].

³⁰⁾ H. Bergström, a. a. O.

³¹⁾ A. Grün, Analyse der Fette und Wachse, Berlin 1925, S. 299.

daß diese mit dem Halogenüberschuß und der Einwirkungsdauer stark variieren. Er gibt als Jodzahlen für die „Fettsäuren“ an: (Hanus-Methode, s. linke Spalte unten.)

Als spezifisches Gewicht der flüssigen „Fettsäuren“ findet Sandquist 0,964. Außerdem hat er 1,78 g der „Fettsäuren“ der Hydrierung unterworfen und „eine kleine Menge Stearinsäure“ isoliert, die durch Mischschmelzpunkt und Verbrennung identifiziert worden ist. Er faßt sein Urteil über die „Fettsäuren“ auf Grund dieser Ergebnisse dahin zusammen³²⁾:

„Das Resultat der Hydrierung bestärkt zwar Bergströms Behauptung, daß Ölsäure und Linolensäure vorkommen. Außerdem aber finden sich deutlich Säuren von ganz anderem Charakter, wahrscheinlich cyclische. Hierfür spricht das hohe spezifische Gewicht des flüssigen Teiles 0,964; denn das spezifische Gewicht der Ölsäure (bei 11,8°) ist 0,891, das der Linolensäure 0,921 bei 14° und das der Linolensäure 0,905 bei 20°. Hierfür spricht auch das Verhalten Halogen gegenüber (bei den Jodzahlbestimmungen), das an das der Harzsäure erinnert.“

Um diese Verhältnisse aufzuklären, wurden zunächst vergleichende Jodzahlbestimmungen nach der Methode von Wijs ausgeführt. Obwohl diese Methode selbst bei Fettsäuren genau bekannter Zusammensetzung keine absolut konstanten Jodzahlen liefert, war sie, wie aus den weiter unten angeführten Zahlen ohne weiteres hervorgeht, in diesem Falle durchaus brauchbar. Folgende Jodzahlen wurden gefunden:

Substanz	Einwirkungsdauer Std.	Halogenüberschuß %	Jodzahl
„Fettsäuren“ aus Tallöl	1/4	53	122,8
	1/2	52	124,1
	1	52	125,1
	2	52	126,1
	3	51	126,9
	4	51	126,8
	1/4	72	127,9
	4	71	133,6

Es war denkbar, daß bei der Trennung der Harzsäuren von den „Fettsäuren“ kleine Mengen Harzsäure ebenfalls verestert wurden und so die Unregelmäßigkeiten bei der Jodzahlbestimmung hervorriefen. Um dies zu prüfen wurden von einem aus Knochenfett-Palmöl im Fabrikbetrieb hergestellten Destillat-olein Jodzahlen bestimmt. Ein Teil der gleichen Oleinprobe wurde dann mit ein Drittel Harzsäure aus Tallöl (zweimal umkristallisiert) gemischt, und die vollständig ineinander gelöste Probe nach der stets angewandten Veresterungsmethode wieder in Harz- und Fettsäuren zerlegt. Von den so erhaltenen Fettsäuren wurden wiederum die Jodzahlen bestimmt. Die Ergebnisse waren folgende:

Substanz	Einwirkungsdauer Std.	Halogenüberschuß %	Jodzahl
Destillat-olein	1/4	54	79,2
	4	55	80,7
	1/4	73	80,5
	4	73	81,6
Destillat-olein nach dem Mischen und der Wiederabtrennung von 1/3 Harzsäure	1/4	54	79,5
	4	53	81,1
	1/4	74	80,4
	4	73	81,7

Man erhält so von jeder Probe bei gleichmäßiger Variierung der Einwirkungsdauer und des Halogenüberschusses eine Maximum- und Minimum-Jodzahl. Die Differenz zwischen beiden

³²⁾ H. Sandquist, a. a. O., S. 65.

zeigt uns das normale oder anormale Verhalten an. Diese Differenz ist bei den untersuchten Proben folgende:

Substanz	Differenz zwischen Max.- und Min.-Jodzahl
„Fettsäuren“ des Tallöls	10,8
Destillat-olein	2,4
Destillat-olein nach dem Mischen und der Wiederabtrennung von Harzsäure	2,2

Es geht mit Deutlichkeit daraus hervor, daß die Methode, zur Abtrennung der Harzsäure genügt, um ein normales Verhalten der isolierten Fettsäuren zu gewährleisten. Die „Fettsäuren“ des Tallöls müssen also aus einem anderen Grunde Abweichungen zeigen.

In der Einleitung wurde bereits erwähnt, daß es nicht ausgeschlossen sei, daß die ungesättigten Fettsäuren des Harzes der Kiefer und Fichte durch das Aufschlußverfahren selbst Veränderungen erleiden. Es ist eine heufe wohl ziemlich allgemein bekannte Tatsache, daß stark ungesättigte Fettsäuren, in Form ihrer Alkaliseifen längere Zeit auf hohe Temperaturen (200—250°) unter Druck erhitzt, ihren stark ungesättigten Charakter verlieren und in sogenannte „ölsäureartige“ Verbindungen übergehen. Analytisch läßt sich diese Reaktion durch das Sinken der Jodzahl verfolgen. In der Technik werden derartige Verfahren häufig angewandt, um Ölen ihren trocknenden Charakter zu nehmen, und sind in zahlreichen Patenten festgelegt. Worin die Reaktion nun eigentlich besteht, ist eine noch heute umstrittene Frage. Sollte daher ein Vergleich derartiger Produkte mit den „Fettsäuren“ des Tallöls gezogen werden, so mußte zunächst ein Mittel gefunden werden, um die erfolgte Reaktion unabhängig von der Jodzahl nachweisen zu können, da ja im Falle der Tallöl-„Fettsäuren“ nur die Jodzahl des Endproduktes festgestellt werden kann. Ein solches Mittel ergab sich in der direkten kryoskopischen Bestimmung der wahren Molekulargewichte (Rast'sche Campher methode³³⁾). Die Molekulargewichte, die sich aus der Titration einbasischer Säuren ergeben, brauchen, sobald z. B. eine Polymerisation eingetreten ist, nicht mehr die wahren zu sein. Das Vergleichsmaterial war eine Heringsölfettsäure und das daraus nach dem Persapolverfahren³⁴⁾ gewonnene Produkt. Dem Persapolverfahren liegt bekanntlich die oben beschriebene Reaktion zugrunde.

Einwage Substanz	Campher	De- pression	Mol.-Gew.	Mittel	Verseif. Zahl	Ber. Mol.-G.
1. Heringsölfettsäuren						
0,1479	1,8853	10—10 ^{1/2} °	299/314	306	187,6	299
2. Heringsölfettsäuren nach der Behandlung						
0,0616	0,9898	7—7 ^{1/2} °	332/356	344	187,3	300
3. Tallöl-„Fettsäuren“						
0,1084	1,5172	7 ^{1/2} —8°	357/381	369	197,3	284

Aus diesen Zahlen ergibt sich ohne weiteres, daß eine ähnliche Reaktion beim Aufschlußprozeß mit den stark ungesättigten Säuren des Kiefernharzes vor sich gegangen ist, und weiter, daß diese Reaktion eine Art Polymerisation sein muß.

Welche Säuren des Kiefernharzes werden sich nun an einer solchen Polymerisation beteiligen? Es ist bekannt, daß nur solche Fettsäuren, die mehr als eine Doppelbindung im Molekül haben, zur Polymerisation

neigen. Wie sich Harzsäuren hierbei verhalten, ist ganz unbekannt. Um festzustellen, ob Harzsäuren sich überhaupt an solchen Reaktionen derart beteiligen, daß sie bei der Trennung durch Veresterung bei den „Fettsäuren“ verbleiben, also etwa in der Weise, daß Harz- und Fettsäure zu gemischten Komplexen zusammen-treten, wurde folgender Versuch angestellt: Es wurde eine oxyfettsäurefreie Leinölfettsäure hergestellt und diese mit einer Lösung von Harzsäure in Äther versetzt, und zwar wurden auf 60 g Leinölfettsäure genau 40 g Harzsäure angewandt, so daß also das Säuregemisch genau 40 % Harzsäure enthielt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde ein Teil des Säuregemisches mit etwas mehr als der erforderlichen Menge Natronlauge verseift und in einem eisernen Druckrohr 6 Stunden hindurch auf 180—190° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Säuregemisch wieder abgeschieden und darin die Harzsäuremenge zu 39,72 % ermittelt. Es folgt daraus, daß eine Bildung von veresterbaren Harz-Fettsäurekomplexen unter diesen Bedingungen nicht stattfindet.

Weiterhin wurde das von Sandquist als anormal festgestellte spezifische Gewicht der „Fettsäuren“ nachgeprüft. In zwei verschiedenen Bestimmungen wurde das spezifische Gewicht der „Fettsäuren“ des Tallöls zu 0,910 und 0,907 gefunden. Diese Zahlen stehen aber nicht im Gegensatz zu den oben angeführten spezifischen Gewichten der Ölsäure, Linolsäure und der Linolensäure.

Was ist nun aber der Grund für die variable Jodzahl? Da durch die Bestimmung der Molekulargewichte eine Polymerisation erwiesen war, so lag der Gedanke nahe, daß einfach die bekannte depolymerisierende Wirkung der Wijsschen Chlorjodlösung hier in Erscheinung tritt. Es wurden daher noch die Jodzahlen der oben erwähnten Heringsölfettsäure und des Persapolproduktes daraus ermittelt:

Substanz	Einwirkungs-dauer Std.	Halogenüberschuß 0/0	Jodzahl
Heringsölfettsäure	1/4	49	133,0
	4	49	133,7
	1/4	75	134,2
	4	74	135,4
Heringsölfettsäure nach der Behand- lung	1/4	47	92,9
	4	44	98,9
	1/4	71	102,0
	4	69	107,3

Die Differenz zwischen Maximum- und Minimum-Jodzahl ist für Heringsölfettsäure = 2,4, also normal, für das Persapolprodukt daraus jedoch = 14,4, also anormal. Aus diesen Resultaten folgt, daß die Annahme der Anwesenheit cyclischer Verbindungen auf Grund einer variablen Jodzahl durchaus nicht notwendig ist, sobald eine Polymerisation stark ungesättigter Fettsäuren durch Erhitzen der Seifen eingetreten ist. Die variable Jodzahl erklärt sich in einem solchen Fall durch langsame Depolymerisation infolge Einwirkung der Chlorjodlösung.

Um nun zu beweisen, daß es sich bei den „Fettsäuren“ des Tallöls tatsächlich um Fettsäuren im gewöhnlichen Sinne des Wortes handelt, wurde ein Teil der „Fettsäuren“ in Form ihres Äylesters der katalytischen Hydrierung unterworfen. Diese konnte dank dem freundlichen Entgegenkommen von Prof. Dr. Schrauth in der eigens für Versuchshydrierungen eingerichteten Apparatur des Tetralinwerkes der J. D. Riedel A.-G. in Rodleben vorgenommen werden. Als Katalysator diente ein Nickelpräparat, als Lösungsmittel wurde Hexahydro-toluol verwandt. Um eine möglichst vollständige Hydrierung zu erreichen, wurden 41 g „Fettsäureäthylester“ zweimal in der gleichen Weise mit je 5 g Katalysator

³³⁾ K. Rast, Mikromolekulargewichtsbestimmung im Schmelzpunktsapparat, B. 55, I, 1053 [1922].

³⁴⁾ D. R. P. 287 660 u. D. R. P. 305 702.

hydriert. Aus dem hydrierten Ester wurden dann durch Verseifung die hydrierten „Fettsäuren“ abgeschieden. Ihr theoretisches Molekulargewicht muß um drei Einheiten größer sein, als das der nicht hydrierten „Fettsäuren“, entsprechend einer Jodzahl von etwa 130, also = 287. Die Bestimmung des wahren Molekulargewichts, die wieder nach der Rastchen Campher methode ausgeführt wurde, ergab:

Einwage		Depression	Mol.-Gewicht	Mittelwert
Substanz	Campher			
0,1382	2,7834	7°	284	289
0,1316	1,7060	10 $\frac{1}{2}$ °	294	

Das gefundene Molekulargewicht stimmt also mit dem theoretischen überein. Ferner wurden in der schon mehrfach erwähnten Weise die Jodzahlen der hydrierten „Fettsäuren“ bestimmt:

Substanz	Einwirkungs- dauer Std.	Halogenüberschuß %	Jodzahl
Hydrierte „Fett- säuren“ aus Tallöl	$\frac{1}{4}$	90	2,7
	$\frac{1}{2}$	86	3,6
	$\frac{1}{4}$	94	2,8
	$\frac{1}{2}$	92	4,0

Die Differenz zwischen Maximum- und Minimum-Jodzahl beträgt 1,3. Die hydrierten „Fettsäuren“ haben also im Gegensatz zu den nicht hydrierten ein normales Verhalten. Molekulargewichtsbestimmung und Jodzahlbestimmung führen daher zu dem Schluß, daß durch die Hydrierung die Polymerisation aufgehoben wurde. Dieses Resultat muß als eine Bestätigung angesehen werden für die Richtigkeit der Anschauungen, die sich Bauer und Hugel auf Grund ihrer Untersuchungen des polymerisierten Perillaöls über die Beschaffenheit polymerisierter Fettsäure-Komplexe gebildet haben, daß nämlich „die Doppelbindungen teilweise verschwinden, intra- oder extramolekular abgesättigt werden und zwar so, daß sie sich gegen Jod und Brom und gegen Kaliumpermanganat inaktiv verhalten, daß sie aber Wasserstoff noch zu addieren vermögen“³⁵⁾.

Weiterhin wurde eine größere Menge der hydrierten Fettsäuren aus Petroläther umkristallisiert; das Maximum des Schmelzpunktes wurde bereits nach der zweiten Kristallisation erreicht.

Hydrierte Fettsäuren: Schmelzp. 63 – 65°

Nach der 1. Kristall. „ 67 $\frac{1}{2}$ – 68° [Stearinsäure: Schmelz-
„ „ 2. „ „ 69 – 70° punkt 69,3 – 71,5°³⁶⁾].

Die Kristalle der ersten Kristallisation zeigten bereits denselben Schmelzpunkt, wie ein Präparat von Kahlbaum „Stearinsäure Kahlbaum“, und mit diesem gemischt, keinerlei Erniedrigung.

Die Schmelzpunktsbestimmung des hydrierten Fettsäureäthylesters ergab:

Hydrierter Fettsäureäthylester: Smp. 30 – 31°

Stearinsäureäthylester: „ 33,7°³⁷⁾.

Die bei der zweiten Kristallisation erhaltenen Kristalle der hydrierten Fettsäuren wurden im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxid getrocknet und analysiert:

0,1356 g Subst., 0,3773 g CO₂, 0,1562 g H₂O

C₁₈H₃₆O₂ ber. C = 75,98 % H = 12,77 %

gef. C = 75,89 %, H = 12,89 %

Titration: 0,1328 g Subst., 8,9 ccm etwa $\frac{1}{20}$ n KOH

(log. Faktor = 0,46801)

C₁₈H₃₆O₂ ber. Säurezahl = 197,4

gef. Säurezahl = 196,9

Die analysierte Substanz war also Stearinsäure. Höhere Homologe der Stearinsäure wurden in den hydrierten Fettsäuren nicht gefunden. Diese Ergebnisse in Verbindung mit der Verseifungs-Zahl der nicht hydrierten Fettsäuren von 197,3 führen zu dem Schluß, daß die Fettsäuren des Tallöls in ihrer wesentlichen Menge eine Kette von 18 Kohlenstoffatomen im Molekül besitzen (abgesehen von der nachgewiesenen Polymerisation). Für die Zusammensetzung der Fettsäuren kommen also in Frage: Stearinsäure selbst, Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure oder unbekannte Säuren, die gleichfalls zu Stearinsäure hydriert werden.

Zur Prüfung auf Stearinsäure selbst wurden 10 g der Tallölfettsäuren nach der Methode von Varrentrapp³⁸⁾ in die Bleisalze übergeführt, die sich in kaltem Äther leicht und vollkommen lösten. Gesättigte Fettsäuren sind also im Tallöl nicht vorhanden. Zur weiteren Untersuchung von Gemischen ungesättigter Fettsäuren stehen zwei im Prinzip verschiedene Untersuchungsverfahren zur Verfügung. Das eine beruht auf der Addition von Brom an die Doppelbindungen. Diese Bromierungsmethoden versagen aber, wenn die Fettsäuren in polymerisierter Form vorliegen. Eine nach dem Persapolverfahren behandelte Tranfettsäure gibt keine Oktobromidreaktion, und die Hexabromidzahlen von hoch erhitzten Leinölen sind klein, können unter Umständen, z. B. bei aus Leinöl hergestellten Standölen, ganz verschwinden³⁹⁾. Das zweite Verfahren beruht auf der Oxydation des Säuregemisches mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, wobei charakteristische Oxydationsprodukte erhalten werden. Dies Verfahren kann quantitativ nur Schätzwerte liefern, weil ein Teil der Fettsäuren unangegriffen bleibt, während ein weiterer Teil der Säuren unter Oxydation gespalten wird. Es sei zu beiden Verfahren bemerkt, daß die ungesättigten Fettsäuren in einer ganzen Reihe von Isomeren bekannt sind und vor allem ihre Bromierungs- und Oxydationsprodukte je nach dem Ausgangsmaterial für die Fettsäuren verschiedene sind. Dies ist bei Berücksichtigung der Isomeriemöglichkeiten dieser Verbindungen nicht weiter wunderbar. Es herrscht also, was z. B. Löslichkeitsverhältnisse der Bromide oder Schmelzpunkte der Oxydationsprodukte angeht, eine gewisse Unklarheit. Deshalb wird es ganz von der Eindeutigkeit der Ergebnisse dieser Methoden abhängen, ob Schlüsse auf die Zusammensetzung der Tallölfettsäuren gemacht werden können.

Ein Versuch der Hexabromidzahlbestimmung nach Eibner und Muggenthaler⁴⁰⁾ ergab ein negatives Resultat; es wurde überhaupt kein Niederschlag erhalten. Weiterhin wurden die aus 10 g Fettsäure hergestellten Bromadditionsprodukte in 300 ccm Petroläther aufgenommen. Nach zwölfstündigem Stehen konnten 0,34 g Niederschlag abfiltriert werden. Dieser Niederschlag hatte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 175 – 176°, kann also als Hexabromstearinsäure angesehen werden. Für eine weitere Identifizierung durch genaue Analyse reichte die Substanz nicht aus.

Ferner wurden 30 g Fettsäuren mit 30 g Kaliumpermanganat in der von Hazura⁴¹⁾ vorgeschriebenen Weise oxydiert. Die Menge der wasserlöslichen Oxydationsprodukte war

³⁵⁾ K. H. Bauer und F. Hugel, Polymerisiertes Perillaöl. Chem. Umsch. a. d. Geb. d. Öle und Fette 32, 15 [1925].

³⁶⁾ J. Lewkowitsch, Chemische Technologie u. Analyse der Öle, Fette und Wachse. Braunschweig 1905, Bd. I, S. 102.

³⁷⁾ J. Lewkowitsch, a. a. O., S. 104.

³⁸⁾ D. Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle u. Fette. Berlin 1918. S. 523.

³⁹⁾ D. Holde, a. a. O., S. 571.

⁴⁰⁾ D. Holde, a. a. O., S. 570.

⁴¹⁾ K. Hazura, Über die Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit Kaliumpermanganat. Monatsh. f. Ch. IX, 473 [1888].

so gering, daß Linusinsäure nicht identifiziert werden konnte. Die wasserunlöslichen Säuren konnten durch abwechselndes sehr langwieriges Extrahieren oder Digerieren mit siedendem Wasser oder Äther in eine Substanz mit dem Schmelzpunkt 131–132° (ätherlöslich) und in eine solche mit dem Schmelzpunkt 155–156° (ätherunlöslich, in siedendem Wasser löslich) getrennt werden. Beide Produkte wurden im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet und analysiert:

Ätherlösliche Substanz (Schmelzpunkt 131–132°)

0,1316 g Substanz, 0,3294 g CO₂, 0,1367 g H₂O

C₁₈H₃₆O₄ ber. C = 68,29%, H = 11,47%

gef. C = 68,26%, H = 11,62%

Titration: 0,1311 g Subst., 7,9 ccm etwa 1/20 n KOH

(log. Faktor = 0,46801)

C₁₈H₃₆O₄ ber. Säurezahl = 177,4

gef. Säurezahl = 177,0.

Ätherunlösliche Substanz (Schmelzpunkt 155–156°)

0,1197 g Substanz, 0,2714 g CO₂, 0,1133 g H₂O

C₁₈H₃₆O₆ ber. C = 62,02%, H = 10,42%

gef. C = 61,76%, H = 10,59%

Titration: 0,1110 g Subst., 6,0 ccm etwa 1/20 n KOH

(log. Faktor = 0,46801)

C₁₈H₃₆O₆ ber. Säurezahl = 161,1

gef. Säurezahl = 158,8.

Die Oxydationsprodukte der Tallölfettsäuren sind also eine reine Dioxystearinsäure und eine Tetraoxystearinsäure (Sativinsäure), die nicht ganz rein, sondern, wenn man die geringen Mengen durch Bromierung gefundener Linolensäure berücksichtigt, durch Hexaoxystearinsäure (Linusinsäure) verunreinigt ist. Da man nicht weiß, wie sich die durch Erhitzung der Alkaliseifen erhaltenen Polymerisationsprodukte der Linol- und der Linolensäure bei der Oxydation verhalten, ist ein Rückschluß von den Mengenverhältnissen der Oxydationsprodukte auf die Mengen der ursprünglich vorhanden gewesenen Öl-, Linol- und Linolensäure unmöglich. Es sei nur mitgeteilt, daß die Tetraoxystearinsäure bei weitem den Hauptbestandteil der Oxydationsprodukte bildete; daraus geht hervor, daß jedenfalls die Ölsäure an Menge hinter den stärker ungesättigten Fettsäuren des Tallöls zurückbleibt.

Zusammenfassung der Ergebnisse. Ein von der Firma Stora Kopparberg Bergslags A.-B., Stockholm, hergestelltes Tallöl wurde in seine Bestandteile, und zwar in petrolätherunlösliche Substanz (2,2%), Unverseifbares (12,4%), Harzsäuren (30,4%) und „Fettsäuren“ (54,9%) zerlegt.

Die petrolätherunlösliche Substanz verleiht dem Tallöl seine dunkle Farbe; sie kann durch Auflösen des Öls in Petroläther, Dekahydronaphthalin, Hexahydrotoluol oder Hexahydroxylol entfernt werden.

Das Unverseifbare besteht zum Teil aus einem Phytosterin (C₂₂H₃₈O). Der Rest sind Kohlenwasserstoffe, die eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Harzöl aufweisen. Das Phytosterin konnte durch aufeinanderfolgende Anwendung zweier verschiedener Methoden zur Isolierung des Unverseifbaren von den Kohlenwasserstoffen getrennt erhalten werden, indem diese zuerst mit Petroläther der wässerig-alkoholischen Seifenlösung des Tallöls entzogen wurden, während das Phytosterin im weiteren Verlauf der Untersuchung mit Äther aus der wässrigen Lösung der fettsauren Seifen ausgeschüttelt wurde.

Die Harzsäuren, die zwecks weiterer Untersuchung nach einer Schwefelsäure-Veresterungsmethode aus dem Tallöl abgeschieden wurden (die Twitchell-Methode ist unbrauchbar, da die lange Einwirkung der Salzsäure die Harzsäuren angreift), sind Abietinsäuren (C₂₀H₃₀O₂). Pinabietinsäure kann nur aus dem Destillat

des Tallöls erhalten werden, nicht aus dem Rohaltöl selbst.

Die Abweichungen von dem Verhalten gewöhnlicher Fettsäuren, die die Fettsäuren des Tallöls bei der Jodzahlbestimmung aufweisen, und die zur Vermutung der Anwesenheit von cyclischen Verbindungen in den veresterbaren Fettsäuren geführt hatten, sind auf Polymerisationserscheinungen zurückzuführen, die durch den Natronzellstoffprozeß selbst hervorgerufen sind. Dieser entspricht in seiner Wirkung auf die stark ungesättigten Fettsäuren des Holzharzes den in der Technik üblichen Verfahren zur Umwandlung stark ungesättigter Fettsäuren in sogenannten „ölsäureartige“ Verbindungen durch Erhitzen ihrer Alkaliseifen unter Druck auf hohe Temperaturen; die dabei stattfindende Reaktion ist eine Polymerisation. Die so aus gewöhnlichen Fettsäuren hergestellten Produkte zeigen dieselben Abweichungen vom normalen Verhalten wie die Tallölfettsäuren. Durch katalytische Hydrierung konnte gezeigt werden, daß die Fettsäuren des Tallöls aus Fettsäuren im gewöhnlichen Sinne des Wortes bestehen, die, abgesehen von der nachgewiesenen Polymerisation, in ihrer wesentlichen Menge eine Kette von 18 Kohlenstoffatomen im Molekül besitzen. Während gesättigte Fettsäuren nicht gefunden wurden, konnten Ölsäure, Linolensäure und Linolensäure durch Bromadditionsprodukte, bzw. Oxydationsprodukte identifiziert werden.

Die hier veröffentlichte Arbeit ist auf eine Anregung von Prof. Dr. Schrauth hin durchgeführt worden. Ich möchte daher die Gelegenheit benutzen, ihm auch an dieser Stelle für seine freundliche Unterstützung sowie seine wertvollen Ratschläge meinen besten Dank auszusprechen.

[A. 220.]

Entfernung der Druckerschwärze von Altpapier.

Von Dr. K. STEPHAN, Charlottenburg.

(Eingeg. 21. Nov. 1925.)

In vorliegender Zeitschrift veröffentlichten Berl und Pfannmüller*) unter dieser Überschrift einen Aufsatz, in dem sie angeben, jenes alte Problem gelöst zu haben. Da ich mich seit Jahren mit ähnlichen Fragen beschäftigte¹⁾ und mir das Berl-Pfannmüllersche Verfahren entgegeng gehalten wurde, sah ich mich veranlaßt, es nachzuarbeiten.

Altzeitungspapier (mit Rußfarbe bedruckt) soll mit der 20–40fachen Menge 1/10 n-Natronlauge mehrere Stunden gekocht, und nach dem Erkalten die Masse mit Tetralin (Menge nicht angegeben), extrahiert werden, wobei nicht nur der Farbfirnis der Druckerschwärze gelöst, sondern auch der Ruß in Form einer feinen Suspension in dem Tetralin enthalten sein und mit diesem von dem wässrigen Papierbrei abgeschlemmt werden soll. Das aus dem extrahierten Papierbrei hergestellte Papier soll einem frischen unbedruckten Zeitungspapier in bezug auf die Farbe vollkommen gleichen.

Da ich annehme, daß es sich bei dem Berl-Pfannmüllerschen Verfahren nur um ein laboratoriumsmäßig ausgeprobtes handelt, habe ich ein gleiches getan und mit laboratoriumsmäßigen Mengen gearbeitet, was dem endlichen Reinigungseffekt keinen Abbruch tun kann, sondern eher für ihn vorteilhaft ist, da eine kleine Menge von Papierbrei sehr viel besser durchgearbeitet und extrahiert werden kann als eine größere.

50 g bedrucktes Zeitungspapier (Berliner Lokalanzeiger) wurden in Form kleiner Schnitzel mit 1000 ccm 1/10 n-Natronlauge drei Stunden gekocht, wobei ein ziemlich dicker Brei entstand, und die Masse gelblich-grau und unansehnlich wurde. Nach dem Erkalten wurde mit 200 g Tetralin extrahiert. Hierzu mußte sehr gut geschüttelt bzw. gerührt werden, um das Tetralin in der dicken Papiermasse auch nur einigermaßen gut zu verteilen. Nach dem Absetzen war das Tetralin grau-schwarz

*) Vgl. Z. ang. Ch. 38, 887 [1925].

¹⁾ D. R. P. 415 535; „Zeitungsverlag“ 1925, Nr. 44, S. 2927.