

irgendwie gebunden; es gibt aber auch isolierte — von Elektronen freie —  $\alpha$ - und  $H$ -Teilchen.

Über die Energieverhältnisse im Kern kann man wohl sagen, daß sie ebenso wie die der Elektronenhülle von Quantenbeziehungen beherrscht werden. Genau wie sich nämlich die Quantenhaftigkeit der Hüllenkonstruktion dadurch bemerkbar macht, daß die von ihr ausgesandten Strahlen nur ganz bestimmte Energiewerte besitzen, so sendet auch jede Kernsorte nur Strahlen von ganz bestimmten Energiebeträgen aus. Bei den  $\alpha$ -Strahlen ist der Nachweis relativ einfach, da die Energien direkt durch die Reichweiten gegeben sind und jede  $\alpha$ -strahlende Substanz nur eine einzige „Linie“ emittiert. Dabei besteht die eigentümliche Beziehung, daß die Reichweite, also die Energie der  $\alpha$ -Strahlung einer Substanz, um so größer ist, je kleiner ihre Lebensdauer, je schneller sie also zerfällt. Eine gleichartige Beziehung besteht auch für die  $\beta$ -Strahlen; dort ist der Nachweis sehr viel schwieriger, da die Strahlen sehr leicht, schon im eigenen Atom unregelmäßige Geschwindigkeitsverluste erleiden und deshalb der Linienscharakter verwischt wird. Bei den  $\gamma$ -Strahlen besteht eine solche scharfe Beziehung nicht.

Die Bedeutung der  $\gamma$ -Strahlen für den Atomzerfall wurde von L. Meitner aufgeklärt: sie werden, wenn überhaupt, immer nur gleichzeitig mit einer anderen Strahlung ausgesandt. Sie zeigen, je nach der Atomsorte, ein mehr oder weniger linienreiches Spektrum, die Linien liegen ihrer Wellenlänge nach zwischen 5 und  $400 \cdot 10^{-11}$  cm. Jede strahlende Atom-

sorte hat ihr charakteristisches  $\gamma$ -Strahlspektrum; es ist aber bisher nicht gelungen, diese Spektren so wie die optischen oder Röntgenspektren in Serien einzuordnen und aus ihnen quantitative Schlüsse über den Aufbau der Kerne zu ziehen. Nach L. Meitner haben wir anzunehmen, daß die Strahlung nach einem Zerfall emittiert wird, um den durch Abspaltung eines  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Teilchens gestörten Kern wieder zu stabilisieren, ebenso wie die Elektronenhülle sich nach Entfernung eines Elektrons durch Strahlungsemission wieder stabilisiert.

Ebenso wie dort ist es aber auch möglich, daß die Stabilisierung strahlungsgelöst erfolgt. Erst nach der Emission dieser Strahlen ist der neu entstandene Atomkern in einem existenzfähigen Zustand. So ist es verständlich, daß  $\gamma$ -Strahlen sowohl  $\alpha$ - wie  $\beta$ -Strahlumwandlungen begleiten als auch fehlen können. Die  $\gamma$ -Strahlung hat man danach als ein Maß für die Größe der Störung anzusehen, die der Verlust eines Korpuskularteilchens im Kern hervorruft.

Noch gänzlich unbekannt ist, wie und warum ein Zerfall eintritt. Wir kennen die Lebensdauer jeder radioaktiven Atomsorte als eine für die betreffende Substanz charakteristische und bisher absolut unbeeinflußbare Zeit, die vergeht, bis von einer gegebenen Menge von Atomen gerade die Hälfte zerfallen ist. Bei einzelnen Stoffen sind das winzige Bruchteile von Sekunden, bei anderen Milliarden von Jahren. Das ist aber eine lediglich statistische Aussage: welche von diesen Atomen zerfallen, und wann ein bestimmtes Atom zerfällt, das wissen wir nicht. [A. 110.]

## Über die Anwendung der Partialdruckdestillation „hochmolekularer“ Stoffe und Stoffgemenge mit hoch überhitztem Wasserdampf zur „Demolierung“ hoch „komplizierter“ Stoffe.

nach Versuchen mit Hsi Liang und E. Stelzer.

Von Prof. Dr. H. WISLICENUS.

Pflanzenchemisches Institut der Forstlichen Hochschule Tharandt b. Dresden.

(Eingeg. 10. September 1927.)

### I. Heißdampfdestillation des Kolophoniums.

(Einfache Darstellung reiner Abietinsäure.)<sup>1)</sup>

Von H. Wislicenus und Hsi Liang.

Überhitzter Wasserdampf wird bekanntlich schon mannigfach, namentlich in der Industrie der Fette und Öle, meist aber in mäßig überhitztem Zustand für Destillationszwecke verwendet. Auch im Laboratorium ist er, gleichfalls meist bei nicht sehr hohen Temperaturen benutzt worden<sup>2)</sup>. In neuester Zeit hat Fuchs<sup>3)</sup> Zerlegungen des isolierten Lignins durch hochüberhitzten Dampf versucht und ist unseren gleichgerichteten Arbeiten aus dem Jahre 1926 damit teilweise zuvorgekommen, für welche indes die Priorität

<sup>1)</sup> An der experimentellen Arbeit, die von dem chinesischen Pflanzenchemiker Hsi Liang in Tharandt ausgeführt wurde, ist gelegentlich auch Dr. W. Gierisch beteiligt gewesen, dem wir bei dieser Gelegenheit den gebührenden Dank aussprechen.

<sup>2)</sup> H. Wislicenus u. Büttner, Trockene Destillation des Holzes mit überhitztem Wasserdampf; Journ. prakt. Chem. **79**, 177 [1909] (dort mit vorausgegangener Literatur), die Grundzüge der Urteerbildung sind dort schon erörtert, ohne später Beachtung gefunden zu haben; ferner H. Wislicenus und J. H. Otto, Dresden, Acetongewinnung aus Holzabfällen und die dabei auftretenden Gase, Diss. Tharandt-Dresden, 1911; F. Fischer, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. I, 122, Behandlung von Teer mit überhitztem Dampf; O. Aschan, LIEBIGS Ann. **424**, 118.

aus einer Patentanmeldung von November 1926 sich ergibt.

Seit 1925/26 bereits verfolgen wir im Laboratorium den Leitgedanken (wie vor langer Zeit [1908/09] in etwas anderem Sinn<sup>4)</sup>), den strömenden (nicht gespannten) überhitzten Wasserdampf mit Einstellung auf jeweils benötigte ganz bestimmte hoh e Temperaturen zum ersten stofflichen<sup>4)</sup> Abbau „hochmolekularer“ Stoffe zu benutzen. Die Versuche führten am einfachsten zunächst bei den Harzen zu gewissen Erfolgen, über die in erster Linie hier berichtet werden soll. Man hat damit ein bestimmtes in mancherlei Hinsicht anwendbares Verfahren in der Hand, nach welchem für rein chemische Untersuchungen und technische Verarbeitung scheinbar (und wirklich) verhältnismäßig hochmolekulare Stoffe in zweierlei Richtung behandelt werden können, und zwar einerseits aus bisher schwer trennbaren Gemengen befreit, andererseits durch gemilderte thermische und chemische Zerlegung (z. B.  $CO_2$ - oder  $H_2$ -Abspaltung oder auch Hydrolyse usw.) ohne schwere Zerstörungen umgewandelt werden können.

In geeigneten Geräten kann der strömend überhitzte Wasserdampf sehr einfach auf beliebige Tempe-

<sup>3)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 957 u. 1131 [1927].

<sup>4)</sup> Der Begriff „stofflich“ wird hier in weiterem Umfang als etwa nur rein chemisch gefaßt. Er soll gerade die physiko-chemischen Wandlungen „hochmolekularer“ Stoffe, und zwar hier die Desaggregation oder physikalische Dissoziation von Assoziaten ohne oder mit chemischen Wandlungen, erfassen.

raturgrade von 100° bis zu beliebigen Temperaturen und manchmal zu eindeutigem Verlauf der Wirkung auf organische Stoffe, die man bisher so hohen Temperaturen selten auszusetzen gewöhnt ist, gebracht werden.

Die wärmewirtschaftlichen Verhältnisse haben nur für technisch gerichtete Verfahren Bedeutung. Aber auch für die Wärmeökonomie der Technik kann der (genau einstellbare) und meßbare Wasserdampf- und Brennstoffverbrauch mit neueren Mitteln besser beherrscht werden als früher.

Es ist hierfür im Auge zu behalten, daß nicht nur die vollkommenste Durchdringbarkeit oder Übertragung der Wärme zum Heizgut („Innenheizung“), die leichte Abgabe hoher Wärmemengen, nach der spezifischen Wärme des Wassers an sich bis wenig über 100°, weiterhin die reine Trockengaswirkung des überhitzten Wasserdampfes, gelegentlich die chemisch-hydrolytische Wirkung, in letzter Stufe dann auch die Wassergasbildung aus organischen oder kohligen Rückständen zweckmäßig benutzt werden können, besonders dann, wenn (bei Hochtemperatur-Reaktionen) auch das Heizgut an sich bei der trockenen Destillation im Wasserdampf brennbare Gase oder bei exothermen Zerlegungsvorgängen Wärme abgibt, welche viel Außenbrennstoff spart. So z. B. bei der Heißdampfdestillation von Holz.

Die Wärmeleitfähigkeit des Wasserdampfes ist wesentlich höher als diejenige der Luft (130 : 100) und geht erst recht weit über diejenige von Kohlendioxyd (59), Kohlenoxyd (96) hinaus. Die mit den Destillaten abgehende Dampfwärme ist nicht verloren. Sie kann mit neuen technischen Einrichtungen entweder durch Einleiten in Wasser zur Vorwärmung gespeichert oder zum Eindampfen verdünnter wässriger Destillate benutzt werden.

Auch die neuerdings in der chemischen Industrie gebräuchlich werdenden Adsorptionsreaktionen (mit aktiver Kohle und anderen Oberflächenkörpern) sind geeignet, insbesondere über Störungen durch Verdünnung der Destillate bei der Anwendung des Wasserdampfes in besonderen Fällen hinwegzuhelfen, und zwar dort, wo chemische Sorptionsmethoden versagen. Denn die Adsorptionsreaktionen sind gerade in der Chemie der großen Verdünnungen, wo die rein chemischen Reaktionen (von Nichteletrolyten) ausfallen oder nach Massenwirkung und Reaktionsgeschwindigkeit gehemmt werden, die naturgemäß leistungsfähigen. Es können natürlich auch Adsorptionsreaktionen mit chemischen Reaktionen verbunden werden, z. B. bei der Holzdestillation ist die Durchleitung der Essigsäure führenden Dämpfe über lockere Kalk- (oder selbst Kalkstein-) Großflächenkörper (Türme, Filterkammern usw.) mit Eindampfung bei Heißdampf durchaus möglich.

Chemisch ist die Wirkung des überhitzten Dampfes auf organisches Material verhältnismäßig leicht zwischen der ersten Stufe, der Trocknung (z. B. von Holz usw.) und der Verkohlung, bzw. der Wassergasbildung bis zur vollkommenen Veraschung einstellbar. Zwischen den Extremen liegen, je nach der Natur der Substanz, aber die wichtigsten physikochemischen Reaktionen von der Partialdruckdestillation der gewöhnlichen Wasserdampfdestillation bis zu der hier als „Heißdampfdestillation“ kurz bezeichneten Fortführung der ersten und die milderden chemischen Eingriffe, Hydrolyse, Zersetzung thermisch labiler Verbindungen, z. B.  $\text{CO}_2$ -Abspaltung, Wasserabspaltung (Kondensation), gleichzeitige Reduktion und Oxydation usw.

Die Feinabstufung dieses Verfahrens, nebst seiner Übertragung auf die Hochtemperaturwirkung anderer

Gase und Dämpfe<sup>5)</sup> auf geeignete Stoffe führt, zunächst im Laboratoriums-Maßstab, noch zu anderen methodischen Möglichkeiten stofflicher Verwandlung, wie beispielsweise die in der Trocknungs- und Trockendestillier-technik in beschränktem Maße angewendete Einwirkung von Rauchgasen usw.

Als Apparatur für die Laboratoriumsversuche (die wir früher zur Holzdestillation [l. c.] auch in halbtechnischen Ausmaßen durchführten) dienten uns zwei verschiedene sehr gut geeignete Vorrichtungen, deren eine — der Schräde'sche Aluminiumschwelapparat<sup>6)</sup> mit eingebauter Dampfüberhitzung — für (analytische) Kleinversuche, der andere, von einem von uns (Ws) konstruierte, für Versuche im großen wie im kleinen und für präparative Zwecke geeignet ist. Die letztere „Dampfüberhitzer - Retorte“ von H. Wislicenus, die in der Abbildung 1 schematisch dargestellt ist,

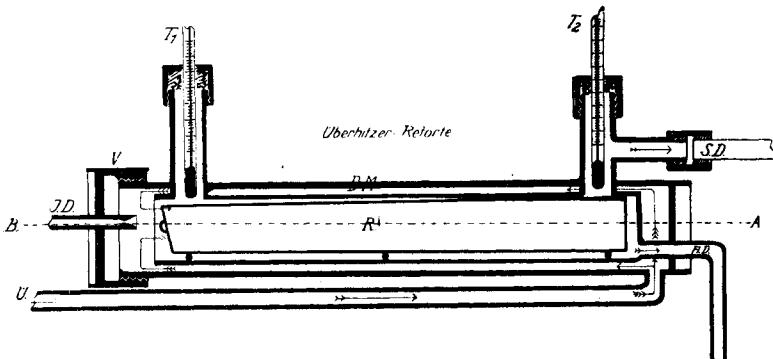


Abb. 1.  
Querschnitte können ebenso gut kreisrund wie rechteckig sein. Die Überhitzerretorte kann sowohl horizontal, als auch geneigt oder vertikal nach Richtung A—B in den Heizraum eingesetzt werden.

bringt das Destilliergeut ausschließlich nur mit dem ganz umhüllenden überhitzten Dampf in Berührung, so daß keine Möglichkeit für stellenweise oder ungleiche Überhitzung der Substanz besteht, wie das andererseits durch unmittelbare metallische Leitung bei dem Mühlheimer Aluminiumschwelapparat nicht ganz ausgeschlossen ist.

R ist der Raum für das Destilliergeut, welches in halb-offenem Rinnengefäß eingeschoben oder auch ohne jeden besonderen Behälter eingefüllt wird und in der eigentlichen Retorte (R) vom Dampfmantelraum (DM) aus ganz in Heißdampf eingehüllt und selbst vom Dampf durchströmt wird. An der Eintritts- und Austrittsstelle der inneren Retorte (R) sind Zuführungen für Thermometer oder Pyrometer angebracht. Am Austrittsende ist unten ein Ablaßrohr (FL. D.) angebracht, um gegebenenfalls schwerflüchtige flüssige Destillate durch Kondensationsapparate mit etwas höherem Durchlaßwiderstand, als ihn das oben abzweigende Abzugsrohr für gasförmige Destillate (G. D.) bietet, hier rasch aus der Überhitzungszone herauszubringen. Füllung und Verschluß geschehen durch den gemeinsamen Abschluß des äußeren Retortenmantels (DM) mittels Verschraubung (V) beim Kleinapparat, oder Flansch-Verschluß bei kleinen und großen Retorten. Durch diesen Abschlußdeckel führt ein Düsenrohr, das für gelegentliche Zufuhr besonderer Zusatzgase, -dämpfe oder -nebel dient. An seiner Stelle kann hier auch die Achse von Mischungsschrauben für die

<sup>5)</sup> Wir haben früher mit Beimengungen von Sauerstoff zu Hochheißdampf bestimmte Wirkungen zu erzielen versucht, vgl. Büttner u. Wislicenus, Journ. prakt. Chem. N. F. 79, 214.

<sup>6)</sup> Brennstoff-Chem. 1921, 12.

Innenretorte, deren Öffnung durch eine an der Achse sich drehende Deckplatte für feste Stoffe locker abgeschlossen wird, eingesetzt werden. Der Dampf tritt durch das am Boden der doppelwandigen Retorte in der Heizung laufende Überhitzerrohr (Ü), bzw. durch andere Überhitzeranordnungen, am verschlossenen Rückenende der Innenretorte (R) ein, diese umhüllend.

Die Doppelwandretorte wird entweder in horizontaler oder geneigter, von A nach B steigender, oder schließlich in vertikaler Stellung (von A unten nach B oben) in geeignete enge Öfen, bzw. Heizungen eingesetzt. Bei der letzteren (Vertikal-) Stellung müssen die beiden Abzugsrohre (G. D. = Gas-Destillat und Fl. D. = Flüssige Destillate) vor Überhitzung in der Flamme geschützt werden. G. D. am einfachsten durch genügenden Abstand von dem Heizmantel, Fl. D. durch Einpacken in Asbest oder durch ableitende Kühlwirkung eines außen angebrachten Luft- oder Wasserkühlers.

Für Temperaturen bis gegen 500° ist Aluminium das geeignete Metall, für höhere Temperaturen Kupfer oder Eisen, welches letztere allerdings mit heißem Wasserdampf Wasserstoff bildet, daher rasch abgenutzt wird und nicht ganz ungefährlich ist, während gelegentlich der reduzierende Gasraum erwünscht ist.

Die in folgenden Zeilen wiedergegebenen Versuche mit Harzen zeigen, daß Hartharze, z. B. Kolophonium, Danimarharz und selbst Bernstein, namentlich die Abietinsäure des Kolophoniums, ausgezeichnet „destillierbar“ sind. Aber gewisse Beobachtungen zwingen weiter zu der Annahme, daß der scheinbar sehr hochmolekulare Aufbau der Harze in gewissem Ausmaß nur durch die Assoziation der Moleküle, nicht aber durch wirklich ungeheure Molekulargröße<sup>7)</sup> bedingt ist. (Vgl. u. Ia.)

Das Molekulargewicht der Abietinsäure ist verschieden hoch nach den üblichen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung angegeben worden. Wie auf anderen Gebieten der scheinbar sehr hochmolekularen Stoffe (Cellulose, Stärke usw.) die neuere Chemie mehr und mehr die Auswirkung der Gesamtrestvalenz der Molekülgitter und Kristallite erkennt, so weisen die hier darzulegenden Beobachtungen von Harzen, bei der Abietinsäure des Kolophoniums wenigstens, auf eigentümliche Übergänge vom hochkomolierten Zustand des scheinbar übergroßen Molekulargewichtes (als Ursache der amorphkolloiden Admassierung) zum wirklich molekularen Zustand hin, der dann zum geordneten Kristallaufbau neigt.

Es ist so gelungen, daß dem ersten Zustand zuneigende Kolophonium in auffallender Weise sofort zum kristallinmolekularen Zustand (physikochemisch) „abzubauen“. Dieser physikochemische Abbau ist grundsätzlich nicht verschieden von der Desaggregation oder Dispersion bei der Auflösung löslicher Stoffe oder bei der Verdampfung unzersetzter vergasbarer Substanzen. Aber im Bereich der sehr hochmolekularen Kolloidstoffe ist gewöhnlich die Dispergierung eben nur bis zur kolloiden Lösung möglich, die Partialdruck-Destillationsmöglichkeit bisher wenig bekannt.

Da in der Kolloidchemie noch ein geeigneter Ausdruck für diese (meist reversiblen) stofflichen Änderungen fehlt, so wird hier versucht, diese Vorgänge mit folgenden, zweckmäßig erscheinenden Ausdrücken zu kennzeichnen. Die Zusammenhäufung ist zwar durch mancherlei übliche Bezeichnungen (Akkumulierung, Aggregation, Assoziation bzw. Aggregate, Assoziate usw.) gekennzeichnet. Für den ersten physikalischen Abbau aber und die besondere Art des kolloiden Zustandes —

(Aggregatzustand ist keine spezifische Bezeichnung) — wie auch für den Vorgang der ersten Dispersionsstufe fester Stoffe fehlen typische Begriffsnamen. An anderer Stelle wurde von uns hierfür als Allgemeinbegriff für den physikochemischen Aufbau der eindeutige Ausdruck „Komolierung“ gebraucht, der auch sein Gegenstück in dem Ausdruck Desmolierung oder „Demolierung“, tatsächlich ganz im vulgären Sinne der Zertrümmerung oder Auflösung des komolierten Gefüges, findet.

Die Dispersion der festen Kolloidmasse geschieht bei der Heißdampfdestillation in der Weise, daß der Abietinsäure Gelegenheit gegeben wird, aus den von den Aggregationsfesseln befreiten Molekülen in der Wasserdampfhülle rasch den geordneten Kristallzustand aufzubauen, während im Zustand der Schmelze die Moleküle oder die Kristallite nicht in der freien Lage sein mögen, beim Erstarren sich zum Kristall, sondern nur zu fester kolloidamorpher Häufung zu komolieren, wie das eben für Harze sehr augenfällig ist.

Die beschriebene Heißdampfdestillation erscheint lediglich als eine methodische Fortsetzung der gewöhnlichen Wasserdampfdestillation, die unter 100° verläuft und auch nichts anderes bewirkt, als die Dispersion der Molekül-Aggregate höher siedender (wasserunlöslicher) Stoffe bis zum molekularen Zustand, bei welchem der Dampfdruck (als Partialdruck) sich frei auswirkt. Auch darin ist also ein Abbau oder eine thermische Dissoziation von flüssigen Assoziaten gegeben, wie beim Vorgang der Lösung oder bei der Heißdampf-Demolition der höchsten, meist kolloiden Komolate. Diese erfaßt manchmal ohne jegliche chemische Zerlegung Stoffe, die selbst im Vakuum nicht mehr unzersetzt destillierbar sind, oder in anderen Fällen bringt sie bestimmte thermochemische Zerlegungen oder rein chemische Hydrolysen und anderes hervor. Damit ist die allgemeine Bedeutung der Heißdampfdestillation einleuchtend.

Wir haben zwar, wie gesagt, die Heißdampfdestillation zunächst auf feste Harze (Hartharze) angewendet, aber auch Untersuchungen solcher Art mit isoliertem „Lignin“ (Versuche mit Friederic) und mit Holz (Versuche mit Stelzer) vorgenommen, über die an anderer Stelle berichtet werden soll.

#### Ia. Heißdampfdestillation des Kolophoniums (Hartharz von der in Deutschland einheimischen Kiefer, *Pinus silvestris*),

nach Versuchen mit Hsi Liang.

Diese Versuche wurden nur im Laboratoriums-Maßstab mit dem „Schraderischen Aluminium-Schmelzapparat“ durchgeführt. Die Überhitzung des Dampfes geschieht hier in Bohrungen des Aluminiumblocks, in dessen Höhlung auf wenig Porzellansplitter ein Bechergläschen mit abgewogenen Mengen von 10 bis 30 g Kolophonium eingesetzt wurde. An das metallische Abzugsrohr des Schmelzapparates wurde eine Verschraubung mit Stopfbüchse hart angelötet, da einfache Asbestverbindung mit dem eingesetzten Luftkühler-Glasrohr nicht dicht hielt. Das destillierende, bzw. sublimierende Kolophonium setzt sich leicht im Metallrohr in klebrigem Zustand ab, wenn zu langsam destilliert wird, so daß dann der Verstopfung durch unmittelbares vorsichtiges Erwärmen des Rohres mit fächernder Flamme („Flambieren“) vorgebeugt werden muß. Die Schmelzung hat dann allerdings die Folge, daß das (feste) Destillat teilweise nicht kristallinisch ist. Bei rascherer Destillation tritt diese Störung kaum ein. Für die Dampfgeschwindigkeit besteht ein Optimum, das aus der Zusammenwirkung der eingestellten Dampftemperatur, bzw. dem Partialdampfdruck der „demolierten“ Masse (hier der freien Abietinsäuremoleküle) bei jener Temperatur und der erforderlichen Menge des strömenden Dampfes hervorgeht.

<sup>7)</sup> Tschirch. Harze u. Harzbehälter.

Aus dieser Dampfmenge (die im großen als Kondensatwasser oder im kleinen als Gewichtsverlust des Dampfentwicklers einfach zu messen ist) und der übergegangenen Harzmasse würden sich hier entsprechend der Landsbergerischen Molekular-Gewichtsbestimmungsmethode sehr einfach Einblicke in die Molekulargröße des destillierenden Harzes (der Abietinsäure während ihrer Verdampfung) ergeben. Diese Messungen wurden bei den bisherigen Versuchen leider noch nicht vorgenommen.

Da von vornherein nicht bloß mit einfacher Partialdruckdestillation, sondern auch mit thermischer Zerlegung zu rechnen war, so wurde zunächst auf Gasbildung geachtet und regelmäßig  $\text{CO}_2$ -Bildung, in allerdings verhältnismäßig geringer Menge, beobachtet. Sehr eigenartige Erscheinungen der Kondensation und der Gasbildung waren Anlaß zu besonderen technischen Maßnahmen.

Terpentinöl war stets nur in kaum merklicher Menge im Anfangsdestillat. Es wurde in einer als „Florentiner Flasche“ ausgerüsteten Bürette regelmäßig kaum bis  $1/10$  ccm beobachtet, als auf Öle als Rückspaltungsprodukte etwa von polymeren Terpenkohlenwasserstoffen oder hydrolysierten Resinolen usw. gefahndet wurde. Auf diese Bestimmungen konnte nach wiederholten Bemühungen weiterhin ganz verzichtet werden.

Dagegen mußte die abgespaltene Kohlensäure gemessen werden, weil sie sich regelmäßig in auffallend gleichmäßiger (%) Menge bildete. Es war demnach an die von Levy<sup>9)</sup> angegebene  $\text{CO}_2$ -Abspaltung aus der Abietinsäure und Bildung neuer, vielleicht leichter flüchtiger Abkömmlinge der Abietinsäure („Colophen“ oder „Abieten“) zu denken. An den Rückflußkühlern, welcher am Ende des Kondensatflaschensystems angebracht war, wurde deshalb ein System von Chlorcalcium- und gewogenen Natronkalkröhren (mit Abschluß durch ein Schwefelsäurekontrollröhren) angeschaltet. Das Kondensatflaschensystem, das durch ein kurzes Luftstreckenkühlrohr an das Abzugsrohr des Schmelzapparates dicht angeschlossen war, bestand aus einem nichtgekühlten 250-cm-Weithalskölbchen (I) mit Thermometer, verschließbarem Abzugsheber und weitem Übergangsrohr zum 500-cm-Weithalskölbchen (II), welches über einem Trichter mit guter Wasserbespülung stark gekühlt wurde, und dessen Stopfen auch einen Abzugsheber sowie einen Rückflußkühlrohr trug. In das weite Verbindungsrohr beider Kölbchen, das als T-Stück gestaltet war und, gewöhnlich in Asbestrinne oder Seesand gebettet, mäßig warm gehalten wurde, um Verstopfung zu vermeiden, wurde zeitweilig ein zweites Thermometer eingesetzt, um zu prüfen, ob etwa noch überhitzte Nebelbläschen die Ursache des beobachteten stets sehr reichlichen Überganges der (kristallinen) Abietinsäuremassen durch das Kondensatwasser des ersten Kölbchens hindurch sein könnten, obwohl das erste Thermometer des von vornherein mit etwas Wasser beschickten Kölbchens I (ohne Kühlung) nur  $100^\circ$  anzeigte. Da auch das zweite Thermometer nicht die geringste Steigerung über  $100^\circ$  erkennen ließ, schien das starke Überdestillieren bei  $100^\circ$  auch durch das Wasser des zweiten Kölbchens hindurch bis an die Stelle stärkster Abkühlung im Rohr des Rückflußkühlers hinauf fast rätselhaft, weil auch der Versuch, die Kristallmasse nachträglich mit nicht überhitztem Wasserdampf von  $100^\circ$  zu destillieren, durchaus mißlang.

Es muß daher wohl angenommen werden, daß die einmal getrennt destillierenden Moleküle der Abietinsäure erst nach starker Abkühlung allmählich komplizieren, und zwar zu ausgezeichnet schön ausgebildeten Kristallen der vollkommen wasserunlöslichen Abietinsäure (vgl. Abb. 2 weiter unten). Diese ist also jedenfalls durch einen flüchtigen desmolierten Zustand hindurchgegangen. Teilweise wurden auch andere weniger deutliche Kegelformen beobachtet.

Die Gelegenheit zum kristallinen Aufbau, die so gegeben wird, findet die Harzmasse im Schmelzzustand gar nicht, im Alkohol (Lösung in Alkohol) bei weitem nicht so leicht. Im Schmelzfluß besonders scheinen die vektoriellen Kristallisationskräfte zuviel Störungen zu unterliegen, welche in der nicht lösenden Wasserhülle

sofort, in der lösenden Alkoholhülle aber auch nicht glatt zur Wirkung kommen.

Die Herstellung der Abietinsäure durch die Heißdampfdestillation ist außerordentlich einfach und die reinste kristalline Form der Abietinsäure durch dieses Verfahren leicht und sicher zugänglich. Die Verschiedenheit des Kristallisierungsverlaufes dieser wichtigen und interessanten Substanz einerseits im Schmelzfluß, andererseits im absoluten Alkohol, im Alkohol mit Wasserzusatz und die ungehemmte rasche Kristallisation im Wasserdampf, verdient, wie die merkwürdigen chemischen Eigenschaften (vor allem auch das sonderbare Verhalten bei der Salzbildung), noch weiter untersucht zu werden, obwohl darin sehr viel schon in den ausgezeichneten Arbeiten Ossian A scha n s<sup>9)</sup> und seiner Mitarbeiter geschehen ist.

Vom Rückflußkühlrohr führt ein Verbindungsrohr nach den  $\text{CO}_2$ -Bestimmungsgeräten. Bei der Benutzung wurde etwas gereinigtes Stickstoffgas durch den Dampfentwickler eingeführt (auch dazu gelegentlich am letzten Kontrollröhren mit der Wasserstrahlpumpe ganz schwach und vorsichtig gesaugt).

Daß in dem Destillat oder Sublimat wirklich Abietinsäure vorlag, war zunächst nicht sicher, weil  $\text{CO}_2$ -Abspaltung regelmäßig in bestimmtem Verhältnis zur Harz-Einwage bemerkt wurde. Im ersten Versuch wurde sie qualitativ mit Barytwasser beobachtet, bei sechs weiteren Destillationen quantitativ bestimmt und gefunden:

a) aus 9,976 g Kolophonium	0,011 g $\text{CO}_2$	0,11% $\text{CO}_2$	} (bei 240—250°)
b) „ 25,822 „	0,0155 „ $\text{CO}_2$	0,60% $\text{CO}_2$	
c) „ 20,193 „	0,237 „ $\text{CO}_2$	1,17% $\text{CO}_2$	240—350°
d) „ 31,032 „	0,134 „ $\text{CO}_2$	0,46% $\text{CO}_2$	} (bei 240—250°)
e) „ 7,528 „	0,023 „ $\text{CO}_2$	0,31% $\text{CO}_2$	
f) „ 24,385 „	0,070 „ $\text{CO}_2$	0,29% $\text{CO}_2$	
			0,49% $\text{CO}_2$

Die Menge der abgespaltenen Kohlensäure schwankt also nicht wesentlich um 0,49% herum, außer bei dem Versuch mit unnötig hoher Dampftemperatur. Die Konstanz ist auffallend, aber nicht im Sinne einer eindeutigen Abspaltung eines Carboxyls zu verstehen. Denn, würde man daraus auf eine einheitliche Substanz schließen, so würde man auf ein Molekulargewicht von 8980 stoßen, für welches kein weiterer Anhalt gegeben ist. Man muß auf eine, allerdings regelmäßige Beimengung (mit kleinerem Molekül) schließen.

Ob die Kristallmasse ein Produkt der  $\text{CO}_2$ -Abspaltung von der Abietinsäure oder diese selbst sei, mußte daher nach bekannten Methoden an gereinigtem Material untersucht werden.

Zahlreiche Destillationen hatten im wesentlichen stets qualitativ das gleiche Ergebnis. Die Ausbeute an destillierter trockener Kristallmasse wechselte zwischen 86% und 96% der Einwage, welche von 7,53 g bis 31,0 g (als Maximum des Fassungsraumes im Schmelzapparat) betrug. Jede Destillation beanspruchte für je 10 g Einwage etwa 1½ Stunden bei Temperaturen zwischen  $180^\circ$  und  $250^\circ$  C, wobei die Hauptmenge zwischen 210 bis  $220^\circ$  überging. Dennoch wurde weiter zur glatten Durchführung gewöhnlich bei 240—250° destilliert. Ver-

<sup>9)</sup> LIEBIGS Ann. 424, 117 [1921], und Virtanen in der darauf folgenden Abhandlung. Erst nachträglich ist uns das Verfahren der Destillation des Kolophoniums im Hochvakuum von Ruzicka (Helv. chim. Acta V, 329 u. VI, 833) bekanntgeworden. Dieses physikalisch analoge Verfahren scheint ähnlich in fast quantitativer Ausbeute die reine Abietinsäure zu ergeben.

suche mit längerer Destillationsdauer waren erfolglos, desgleichen die höhere Temperatur von 340–350°.

Bei der Verwendung möglichst guten käuflichen Kolophoniums blieben im Apparat ausnahmsweise bis 11%, meist aber erheblich weniger von einem nicht mehr destillierbaren, bräunlich gefärbten, schwer erstarrenden Pechrückstande, dessen „Säurezahl“ (mg; KOH für 1 g Substanz, mit alkoholischer Kalilauge – bei fein pulverisierter Masse übrigens ebensogut mit wässriger Kalilauge – titriert) gegenüber der des ursprünglichen Kolophoniums (162) auf 51 sehr stark erniedrigt war.

Bei einigen Versuchen (z. B. den oben unter c angeführten), war die Destillationstemperatur auf 340–350° eingestellt, um gegebenenfalls die Beschleunigung der Sublimation und Substanzveränderungen zu beobachten, beides jedoch ohne Erfolg. Zwar ist bei diesem Versuch (c) die CO<sub>2</sub>-Abspaltung fast dreimal so hoch, als das Mittel gewesen. Bei den geringen Werten ist aber nichts Gewisses daraus zu entnehmen. Es waren hier 95,6% des eingewogenen Kolophoniums (20 g) in 2½ Stunden übergegangen.

Merkwürdigerweise wurde sowohl der Schmelzpunkt als auch die Säurezahl der im ersten Kondensatkolben bleibenden Substanz meist höher gefunden als für die rein weiße Kristallmasse im zweiten Kolben. Die Masse wurde jedesmal bei 110° im Glycerintrockenschrank getrocknet, gelegentlich auch nur durch Hin- und Herschütten auf Filterpapier lufttrocken gemacht, beide Verfahren ohne unterschiedlichen Erfolg.

Die anfangs fast völlig farblosen Kristalle werden, selbst im Vakuumexsikkator nach längerem Stehen, an der Luft bald ganz schwach gelb und schmelzen zu hellstem Kolophonium zusammen.

Ein Versuch mit der größten Einwage, 31 g, und der längsten Destillierdauer, 5 Stunden, wurde bei 240–250° durchgeführt. Die Kohlensäureabspaltung erreichte den Mittelwert 0,46% des ursprünglichen Harzes, die Ausbeute an destillierter Kristallmasse 85,9%, während 11% Rückstand vom Fp. 155–161° und der Säurezahl 178 in der Retorte verblieben. Im Kondensatkolben I u. II waren diesmal fast gleiche Mengen kristalliner Masse mit etwa 60–70° niedrigerer Schmelztemperatur, als der Rückstand hatte, abgesetzt.

Die sehr niedrigen Schmelztemperaturen der reinen Kristallmassen führen wir auf geringe Wasser einschlüsse der lufttrockenen und der im Glycerintrockenschrank getrockneten Kristalle zurück, da es noch nicht gelungen ist, sie auf konstante Wassergehalte oder Kristallwasser zurückzuführen.

Das Verhalten des mit Wasser destillierten trüb erscheinenden Kolophoniums, das erst bei etwa 125° plötzlich unter schwämmender Wasserabgabe im Trockenschrank zu der klaren, geschmolzenen und durchsichtig amorph-spröden Kolophoniummasse zusammenmilzt und von diesem Moment ab sich dunkler färbt, macht übrigens ganz den Eindruck einer feinkristallinen kristallwasserhaltigen Masse. Dieses Verhalten ist noch nicht eingehender untersucht.

Wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol lieferte prächtige, eigentlich zackig<sup>10)</sup> geformte Kristallgruppen, die in der Abb. 2 nach einer etwa 60–70fach vergrößernden Mikrophotographie dargestellt sind.

Die Präparate für die Elementaranalyse konnten bei sorgfältigstem Uinkristallisieren und vorsichtigem Trocknen im Vakuumexsikkator nie zu scharfem Schmelzpunkt gebracht werden.

Die Destillate bzw. Sublimate sowohl aus dem Vorlagekölbchen II, wie aus I, waren zwar von vornherein

<sup>10)</sup> Aschan (l. c.) hat die charakteristische Form auch beobachtet und als „kahuförmig“ sehr treffend bezeichnet.

meist gut erkennbare Kleinkristalle, ergaben aber beim Umkristallisieren die abgebildeten glasklar glänzenden Kristalle von der Schmelztemperatur 154–162°, die bestausgesuchten, vorzüglich klar und scharfkantig ausgebildeten, 159–164°.

#### Verbrunnungsanalysen:

1. 0,1448 g 0,4203 g CO<sub>2</sub> 79,16% C 0,1245 g H<sub>2</sub>O 10,80% H  
= C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>; Mol.-Gew. 302 ber.  
2. 0,1502 g 0,4329 g CO<sub>2</sub> 78,59% C 0,1320 g H<sub>2</sub>O 9,81% H  
= C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>; Mol.-Gew. 275 ber.  
3. 0,1547 g 0,4499 g CO<sub>2</sub> 79,32% C 0,1337 g H<sub>2</sub>O 9,65% H  
= C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>; Mol.-Gew. 300 ber.  
4. 0,1243 g 0,3502 g CO<sub>2</sub> 78,74% C 0,1103 g H<sub>2</sub>O 10,15% H  
= C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>; Mol.-Gew. 302 ber.  
5. 0,1219 g 0,3514 g CO<sub>2</sub> 78,62% C 0,1091 g H<sub>2</sub>O 9,99% H  
= C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>; Mol.-Gew. 302 ber.

Im Mittel 78,89% C 9,92% H.

Diese Bruttoformeln wurden des öfteren in der Literatur diskutiert. Aschan (l. c., 134) hält (gegenüber Machs Formel C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>) die Formel C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> für die wahrscheinlichere, nachdem er auch durch ebullioskop-

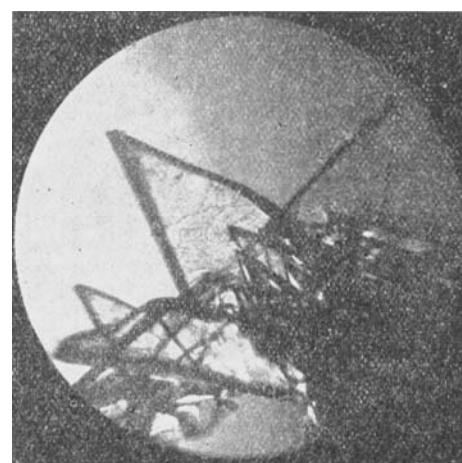


Abb. 2.

ische und titrimetrische Molekulargewichtsbestimmung stets auf Molekulargewichte von etwas über 302 gestoßen ist. Wir haben Bestimmungen einsteils aus der Rastischen Schmelzpunktsmethode<sup>11)</sup> mit Campher vom Fp. 178°, andererseits nach der Beckmannschen kryoskopischen Methode durchgeführt. Beide Methoden wurden ausgeführt 1. mit dem Destillat aus käuflichem Kolophonium, und 2. mit dem in ganz gleicher Weise dargestellten Heißdampfdestillat von Kiefernholz, den wir selbst in sehr reiner und ursprünglicher Form aus geschlossenen Verwundungen der Kiefer nach dem Bohrverfahren von H. Wislicenus<sup>12)</sup> gewonnen und mit gewöhnlicher Wasserdampfdestillation von Terpentinöl befreit hatten.

Wir fanden bei Molekulargewichtsbestimmungen:

- A. Schmelzmethode mit Campher vom Fp. 176°:
1. Kristalle aus Destillat des gewöhnlichen Kolophoniums 0,0133 g Harzkristalle; 0,1005 g Campher; gef.  $\Delta = 17^\circ$ , M. 311,2;  $\Delta = 18,5^\circ$ , M. 286,1;  $\Delta = 16^\circ$ , M. 296,4;  $\Delta = 14^\circ$ ; M. 338,7. Mittel 308,0.
  2. Kristalle aus dem Destillat des frischen Kiefernholzharzes:
    - a) 0,0108 g Balsamharzkristalle; 0,1020 g Campher; gef.  $\Delta = 8,5^\circ$ , M. 484,4.
    - b) 0,0128 g Kristalle; 0,1082 g Campher; gef.  $\Delta = 8,5^\circ$ , M. 556,7; Mittel 518,6.

<sup>11)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 1922, Bd. 1, 1051.

<sup>12)</sup> Naturwiss. Ztg. f. Forst- u. Landwirtsch. 1917, 2; Silva 1917; Tharandter Forstl. Jahrb. 67, 293 [1916].

B. Gefriermethode (Beckmann) mit reinstem Benzol, stets 15 ccm = 13,2 g, nur mit dem Harzdestillat aus selbstgewonnenem Kiefernholz:

a) 0,1881 g,  $\Delta = 0,14^\circ$ , M. 505,7; b) 0,2675 g,  $\Delta = 0,195^\circ$ , M. 519,6; c) 0,2575 g,  $\Delta = 0,195^\circ$ , M. 500,0; d) 0,4638 g,  $\Delta = 0,325^\circ$ , M. 540,6; e) 0,1448 g,  $\Delta = 0,105^\circ$ , M. 521,6; Mittel 517,3.

Die Abweichung um 210 Einheiten der Molekulargewichte der Abietinsäure aus käuflichem Kolophonium und aus dem frischen, selbstgewonnenen Kiefernholz ist unerklärlich, besonders weil kein multiples Verhältnis erkennbar ist und weil die Elementaranalyse durchaus gleiche Bruttoformeln ergibt.

Sehr merkwürdig ist aber besonders, daß A. J. Virtanen<sup>13)</sup> im Laboratorium von O. Aschan, zwar mit der Siedepunktsmethode (Beckmann) und Alkohol, ähnliche M-Werte wie Aschan selbst mit Äther im Siedeapparat (und wie wir beim gewöhnlichen Kolophonium mit der Schmelzpunktssmethode [Campher]) gefunden hat, mit der Gefrierpunktsmethode (Benzol), die wir nur beim selbstgewonnenen Kiefernholzdestillat anwendeten, dagegen ähnlich hohe Werte fand (526,5 bis 555,5), im Mittel 542,9, wie wir mit der Gefriermethode (Benzol), nämlich im Mittel 517,3.

Die auffallendste Tatsache ist aber das von uns wiederholt auch mit der Schmelzmethode gefundene hohe Molekulargewicht von 518,6. Es kann daher nicht allein die niedrige (Gefrier-)Temperatur sein, die eine solche Komplikation von Abietinsäuremolekülen veranlaßt. Im Schmelzfluß sind die Komolate offenbar auch nicht vollständig demoliert. Vielleicht steht diese Tatsache mit der hohen Klebrigkeit der geschmolzenen Abietinsäure in einem gewissen Zusammenhang, auf den wir oben schon einmal gestoßen waren.

Die besonders starke Komplikationsfähigkeit der Abietinsäure zeigt sich in vielen bekannten Erscheinungen. Hierzu sei einer auffallenden Beobachtung Erwähnung getan, die wir an dem frischen, eben aus dem Holz ausgeflossenen Kiefernholz zu machen Gelegenheit hatten. Diese gesättigte Lösung von Kolophonium (Abietinsäure mit Beimengungen), die aus den Wunden der lebenden Kiefernholzteile (junger Splint und Rinde) als wertvolle klare Flüssigkeit ausfließt, bleibt in geschlossenem Gefäß — also ohne jede Verdunstung von Terpentinöl — nicht klar, sondern sie scheidet spontan nach und nach große Massen farbloser (weißer) Abietinsäure-Komolate aus, die bei leichtem Anwärmen des Balsams im Wasserbad wieder zum Zustand der klaren Terpentinlösung demoliert werden, solange die Lösung nicht wesentlich unter 30% Terpentinölgehalt kommt. Darunter scheidet sich zu ein Viertel bis ein Drittel des Volumens von klarem Terpentin die schneeweisse Abietinsäure allmählich in festem flockigen Zustand aus.

## II. Heißdampfdestillation von Dammarharz.

Nach Versuchen mit Hsi Liang.

Das Dammarharz ist ein chemisch noch weniger einheitliches Material als das Kiefernholz (Kolophonium). Das zeigt schon das Verhalten beim Schmelzen. Unsere Präparate fingen bei 80° bis 86° an zu sintern und waren völlig geschmolzen bei 195° bis 221°. Nach Stehenlassen in pulverisiertem Zustand mit absolutem Alkohol über zwei Tage, mit öfterem Schütteln und fünfständigem Kochen am Rückflußkühler waren unlöslich 51,6%; in Äther unlöslich 12,4% des gut lufttrocknen Materials. Dennoch läßt sich die Säurezahl mit  $n/2$  KOH ermitteln, wenn das Material fein gepulvert wird. Wir fanden die Säurezahl in den ganz weißen Rückständen von der Auf-

lösung in Alkohol zu 53, vom Äther 37; die Säurezahl des aus dem Alkoholextrakt gewonnenen Anteils 38. Der in Alkohol unlösliche Teil sinterte bei 165° und war ganz geschmolzen bei 244°.

Die Heißdampfdestillation des Dammarharzes fordert um etwa 100° höhere Temperatur als diejenige der Pinabietinsäure<sup>14)</sup>, wie die Säure von *Pinus abies* von Aschan genannt wird. Sie braucht natürlich auch etwas mehr Wasserdampf und etwas längere Destillationsdauer.

Es wurden aus 30 g bei 240—250° in 6 Stunden gewonnen: im Kondensatkolben I nur 2,34 g = 7,76% des Ausgangsmaterials mit der Schmelztemperatur (nach Trocknen bei 105°) 62—152°; im Kolben II 7,30 g = 24,2% mit der Schmelztemperatur 45—75°. In der Retorte blieben 16,3 g = 53,9% von 115—210° schmelzend.

Bei der auf 340—350° eingestellten Destillation wurden dagegen erhalten (trotz anfänglicher Störung durch Undichtigkeit des Destilliergerätes) im Kolben I 64%, bei 52—79° schmelzend, und im Kolben II 24%, bei 58—112° schmelzend. In der Retorte blieben hier nur 3,2% eines hellbraunen Pechrückstandes mit der Schmelztemperatur 160—225°. Die CO<sub>2</sub>-Menge war 0,34% des ursprünglichen Harzes. Bei der hohen Destillationstemperatur erhält man im ersten Kolben sehr rasch viel weiches Destillat, das größtenteils rasch zu einer festen, aber nicht deutlich kristallinischen Masse erstarrt. Auch hier sublimiert mit dem weitergehenden, auf 100° gesenkten Wasserdampf eine erhebliche Menge (etwa ein Drittel) in dem Kolben II weiter.

Die Versuche, die gut aussehende helle Masse aus Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Amylalkohol, ferner aus Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig (im Vakuum verdunstend) umzukristallisieren, gelangen nicht gut.

Auch der Versuch, durch Kochen mit Holzkohle Verunreinigungen wegzunehmen und so zu Kristallen zu gelangen, war erfolglos.

Bei einem weiteren gleich angestellten Destillierversuch mit 30 g Einwage und Einstellung auf 340—350°, 5 Stunden, ging die größere Menge der destillierten Harzmasse in den Kondensatkolben II, 53,1% mit 55—77° Schmelztemperatur, über, während in I nur 35,5% mit 54—73° Schmelztemperatur blieben. Der Rückstand war nur 1,15% vom Ausgangsmaterial.

Das ursprünglich lufttrockene Dammarharz schien außer Spuren von ätherischem Öl auch etwas Wasser zu enthalten, durch welches die Masse weißlich trüb erschien.

Von der Masse aus dem Kolben II wurden 16 g nochmals der Heißdampfdestillation bei 340—350° über 5 Stunden unterzogen. Man erhielt nun fast keinen Rückstand (0,43%) mehr und diesmal im Kolben I 51,9% mit Schmelztemperatur 52—70° und in II 33,3% mit 60—80° Schmelztemperatur.

Die Fehlgehalte sind auf den Wassergehalt der ursprünglichen Harze, kaum auf die Spuren ätherischer Öle zurückzuführen. Auch hier war die Substanz nicht kristallisierbar.

## III. Heißdampfdestillation von Bernstein.

Nach Versuchen mit E. Stelzer.

Die chemische Verwertung der Bernsteinabfälle ist, besonders in neuerer Zeit, durch das in der Zeitschrift für angewandte Chemie erlassene Preisausschreiben der Preußischen Bergwerks- u. Hütten-Aktiengesellschaft, Zweigniederlassung in Königsberg i. Pr., als ein wichtiges technisches Problem bekannt.

Die Heißdampfdestillation dürfte hier von Bedeutung sein, da nach unseren Versuchen sich leicht gut verwertbare, wenn auch noch nicht nach ihrer chemischen Natur erkannte Substanzen, namentlich Öle gewinnen lassen.

Die Kleinversuche, zunächst wieder in der Mühlheimer Urteer-Retorte mit 30 g Bernsteinabfall zeigten, daß, abgesehen von einer ersten leichten Trübung des Destillates eine schwache Ölabscheidung bei 260° ein-

<sup>13)</sup> LINIGS Ann. 424, 187 [1921].

<sup>14)</sup> Deren wahren Schmelzpunkt geben Aschan und Virtanen mit 182° an.

setzt. Bei  $315^\circ$  trat etwas blaugrauer Rauch auf, und bei  $335^\circ$  bis  $350^\circ$ <sup>15)</sup> starke Öl kondensation. Nach fünf Stunden (dauernd  $350^\circ$ ) war kaum ein Rückstand, ein wenig schwarzes Pulver und Spuren glasigen Hartpechs, das an der Retortenwand sehr fest haftete, bemerkbar. Von dem Gesamtdestillat (2,8 Liter) wurde das Öl zum Teil unmittelbar, zum Teil mit Äther abgenommen, um dann das gesamte (mit Chlorcalcium im Äther getrocknete) Öl der fraktionierten Destillation zu unterziehen.

Bei  $110^\circ$  beginnend, ging die Hauptmenge von 230 bis  $250^\circ$  über, dann bei  $250$ – $280^\circ$  ein grünes opaleszentes Öl (übelriechend), davon der größte Hauptanteil (etwa 90%) bei  $272$ – $275^\circ$ . An den kühleren Teilen des Fraktionskolbens erschienen farblose Kristallblättchen. Weiter kam von  $280$ – $320^\circ$  ein dunkles Öl (und noch weiter wenig Kristalle am Glasrand), gegen den Schluß der Destillation von  $300$ – $320^\circ$ , als Zersetzungprodukt eine schwarze schmierige Pechmasse mit beginnender Verkohlung bei  $320^\circ$ . Das Destillatwasser enthielt wenig Säure (für 2,8 Liter Wasser 9 ccm Normal-KOH).

Vom zweiten Versuch mit 30 g wurde der mit Chlorcalcium und etwas Tierkohle behandelte Ätherauszug im Vakuum destilliert: Fraktion 1: (14 mm Hg)  $135$  bis  $155^\circ$  C., 2,1 g dünnflüssiges, gelbgrünes Öl; 2: (13 mm)  $155$ – $180^\circ$ , 4,3 g gleich aussehendes Öl; 3: (12 mm)  $180$ – $280^\circ$ , 6,6 g dickflüssiges, grüngelbes Öl; 4: (12 mm)  $220$ – $330^\circ$ , 12,4 g feste Destillatmasse; 5: Rückstand, 2 g festes, schwarzes Pech. Nirgends zeigte sich ein präziser Siedepunkt, bis bei  $330^\circ$  das Thermometer stand und weiße Nebel übergingen.

Die Ölfraktionen gaben sehr niedrige Säurezahlen:

1: 5,6; 2: 3,3; 3: 10,3; 4: 13,7 bzw. 13,0 und 13,3.

Die Bernsteinheißdampfdestillation fordert also sehr hohe Temperaturen und viel Dampf.

Es entstehen aber gut nutzbare Öle von zunehmender Viscosität und Farbtiefe mit steigender Dampftemperatur. Die Öle sind keinesfalls kristallisierbar. Auch hier zeigte sich die Destillations-Phlegma-Erscheinung, daß der ölige Anteil bei der Heißdampfdestillation

<sup>15)</sup> Solche Temperaturen hält das Aluminiumgerät tadellos aus.

weiter mit naßem  $100^\circ$ -Wasserdampf in einen zweiten Sammelkolben übergeht, während die isolierte einmal erkalte Ölmasse nachträglich nicht mehr der gewöhnlichen Wasserdampfdestillation zugänglich ist. Da der Dampf in den weiten Kolben und weiten Rohren ziemlich ruhig strömte und die Abkühlung im ersten Kolben schon auf  $100^\circ$  heruntergedrückt ist, so ist aber nicht ohne weiteres nur an ein mechanisches oder thermisches Destillations-Phlegma zu denken. Wir nehmen auch hier Demolierungsvorgänge vom Komolatzustand an, die nach einiger Zeit erst und nach voller Abkühlung in der Wasserhülle (reversibel) komolieren, dann aber nicht mehr durch Dampf von  $100^\circ$  demoliert werden können. Ein in das Verbindungsrohr von Kolben I und II wieder eingeschaltetes Thermometer stieg auch hier nie über  $100^\circ$ . Die noch wenig fortgeschrittene Untersuchung der Destillate vom Dammarharz und vom Bernstein wird fortgesetzt. Wegen der technischen Wichtigkeit wurde das Verfahren unter Patentschutz gestellt.

\*

Weitere Versuche über Heißdampfdestillation des isolierten „Lignins“ (gemeinsam mit Friederici) und typischen Holzarten (mit Dr. Stelzer und Dr. Lommatsch) werden an anderer Stelle mitgeteilt.

Die so außerordentlich leicht in großen Mengen nun zugängliche Abietinsäure ist zwar schon durch die Arbeiten O. Aschans, Virtanens und mancher Vorgänger ziemlich gut zugänglich und als zweifellos einbasische, mit 2 Doppelbindungen, einer Isopropylgruppe und einer Methylgruppe versehene Säure des Phenanthren- bzw. Retenkerns, mit dem Schmelzpunkt  $182^\circ$  ziemlich gut bekannt, wobei aber eine schwer trennbare Vergesellschaftung mit anderen, vermutlich auch isomeren Stoffen deutlich bemerkbar ist. Auch ihre Reindarstellung aus Rohharz wurde auf dem Wege über das Natronsalz und dessen Zerlegung durch Kohlensäure durch Aschan wesentlich gefördert. Seine und anderer Beschreibungen zeigen aber, daß dieser Weg zu reiner Abietinsäure, wenigstens zu einem in den auffallenden schifförmigen Kristallen erscheinenden (und dennoch nicht schmelzenden) Hauptprodukt doch noch viel weniger gerade und kurz ist als der Weg der sehr einfachen Destillation mit hochheißem Wasserdampf.

[A. 112.]

## Beiträge zur Kenntnis der Mercerisation technischer Zellstoffe und Zellstoffviscose. I.\*)

Von Prof Dr. A. LOTTERMOSER und HANS RADESTOCK.

Laboratorium für Kolloidchemie, Techn. Hochschule Dresden.

(Eingeg. 14. September 1927.)

### A u s g a n g s m a t e r i a l.

T a b e l l e 1.

Bez.	Zellstoffart	Bleichgrad	Mahlgrad	Cu-Zahl
A	Schwed. Sulfit-	ganz gebleicht	mittelstark	2,1
B	Sulfit-	ganz gebleicht	schmierig	2,8
C	Sulfit-	halb gebleicht	mittelstark	2,0
D	Sulfit-	ungebleicht	rösch	1,2
E	Sulfit-, zäh	ungebleicht	sehr rösch	1,1
F	Natron sulfat-	ganz gebleicht	schmierig	1,9
G	Natron sulfat-	ungebleicht	rösch	0,8
H	Natronstroh-	ganz gebleicht	mittelstark	1,7
I	Spezialsulfit-	ganz gebleicht	rösch	1,0

In Tabelle 1 sind die zur Untersuchung benutzten Zellstoffe mit ihren wichtigsten Eigenschaften aufgeführt. Es ist bei ihrer Auswahl auf Verschiedenheit der Herkunft, des Aufschlußverfahrens, sowie der Bleiche und des Mahlgrades geachtet worden. Außer A sind alle

\* Auszug aus der Dissertation Radestock 1925. Das gesamte, sehr reichhaltige Zahlenmaterial wird später an anderer Stelle veröffentlicht werden.

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 1924, S. 1098 f.

<sup>2)</sup> Dissertation 1923 Dresden.