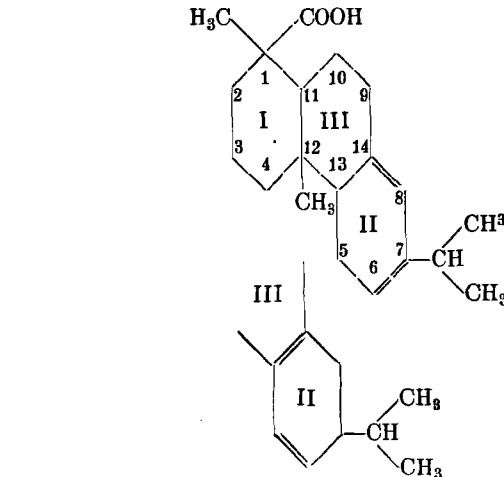


die schwierigere Hydrierbarkeit von Kolophonium erklärt wird. Alles in allem sprechen die Hydrierungen für den Ruzickaschen Satz, daß sich sämtliche isomeren Abietinsäuren zu Tetrahydrosäuren reduzieren lassen. Darüber hinaus darf der Satz dahingehend eingeschränkt werden, daß diese Säuren zu einer Tetrahydrosäure hydriert werden können.

### III. Über das Wesen der Pyrogenisierung.

Die Pyroabietinsäure — das Säuregemisch, wie es aus pyrogenisiertem Kolophonium durch Destillation und Kristallisation erhalten wird —, unterscheidet sich, chemisch betrachtet, von der Abietinsäure durch solche Reaktionen, die durch die besondere Art der Doppelbindungen bedingt sein müssen. So ist die Pyroabietinsäure bei Berührung mit der Luft praktisch nicht oxydabel und gibt bei der Kaliumpermanganat-Oxydation kein der Tetrahydroxyabietinsäure entsprechendes kristallisiertes Produkt. Sie zeigt allgemein viel weniger Neigung zu Additionsreaktionen: sie bildet weder ein Nitrosochlorid, noch ein Nitrosit (*Dubourg*), sie nimmt, wie sich bei der Jodzahlbestimmung zeigt, weniger Halogenen auf, sie addiert nach Feststellungen von *A. Merckens*<sup>18)</sup> nur 1 Mol Bromwasserstoff und ist schwieriger vollständig zu hydrieren als die Abietinsäure. Dieses Verhalten zeigt an, daß eine Doppelbindung im Molekül der Pyroabietinsäure weniger aktiv ist als die andere. Im Molekül der Abietinsäure sind die beiden Doppelbindungen so gelagert, daß sie sich gleichwertig auswirken (vgl. *Ruzicka*<sup>19)</sup>). Bei der Pyrogenisierung wird eine Doppelbindungsverlagerung erfolgen derart, daß die eine Doppelbindung 2 Ringsystemen angehört (s. Abb.) und dadurch in ihrer Aktivität geschwächt wird. Dabei werden sterische Behinderungen bei den Additionsreaktionen eine maßgebliche Rolle spielen. So gelingt es dem aktivierte Wasserstoff noch am leichtesten, an diese Doppelbindung heranzukommen, während die *Dielssche Diensynthese*, die im Falle der Abietinsäure mit Malein-



säureanhydrid leicht zu einem wohldefinierten Addukt führt<sup>20)</sup>), nach unseren Untersuchungen mit Pyroabietinsäure kein entsprechendes Produkt liefert.

Die Stabilitätsgrenze der Abietinsäure beim Erhitzen liegt bei etwa 250°, einer Temperatur, die für eine hochmolekulare, aus mehreren Ringen aufgebaute Carbonsäure recht hoch ist. Andererseits reagieren die verschiedenen Harzsäuren, wie auch die Abietinsäure, auf Hitzeinwirkung durch Isomerisierung, und man kann sich dieses Reagieren als dauernde Verlagerung, als ein Fluktuieren der Doppelbindungen vorstellen, das die Harzsäuremoleküle befähigt, der Zersetzung durch die Hitzeinwirkung zu entgehen. Die letzte Verlagerungsmöglichkeit der einen Doppelbindung ist nun diejenige, wie ich sie bei der Pyroabietinsäure annehme. Dadurch wird diese Doppelbindung festgelegt, und es entsteht ein starres Molekülsystem. Ist dieses Stadium erreicht, führt weitere intensive Hitzeinwirkung zur Zersetzung des Moleküls. Für diese Annahme spricht das Verhalten der Pyroabietinsäure, trotz ihrer sonstigen Stabilität im Bereich der Grenze der Hitzebeständigkeit der Harzsäuren rascher der Zersetzung anheimzufallen als die Abietinsäure.

[A. 135.]

<sup>18)</sup> Dissertation: Technische Hochschule Aachen 1931.

<sup>19)</sup> Helv. chim. Acta 6, 1084 [1923]; 8, 639 [1925]; 14, 546 [1931]; 15, 1300 [1932].

<sup>20)</sup> Helv. chim. Acta 15, 1289 [1932].

## Verfahren zur Prüfung der Eignung von Stabilisatoren für chlorierte niedrigmolekulare Kohlenwasserstoffe.

Von Dr. K. R. DIETRICH und Dr. W. LOHRENGEL.

Laboratorium der Reichsmonopolverwaltung für Branntwein, Berlin.

(Eingeg. 27. Oktober 1934.)

Die Stabilisierung der niedrigmolekularen chlorierten Kohlenwasserstoffe hat durch die umfangreiche Verwendung dieser Flüssigkeiten u. a. in der Lösungsmittel-, Extraktions-, Wasch- und Alkoholentwässerungsindustrie in den letzten Jahren erhebliche Bedeutung erlangt. Die Neigung dieser Kohlenwasserstoffe, nach längerer Lagerung oder beim Verdampfen Salzsäure abzuspalten, bedeutet einen Nachteil, der die Vorteile, wie z. B. Nichtentflammbarkeit, geringe Verdampfungswärme usw., aufheben und ihre Verwendbarkeit für gewisse Zwecke ausschließen kann. Besonders unangenehme Folgen treten durch die Salzsäureabspaltung dadurch ein, daß die Gefäße unter Bildung von Metallchloriden angegriffen werden und damit ihre Lebensdauer wesentlich herabgesetzt wird. Der Reaktionsablauf bei der Zersetzung der chlorierten Kohlenwasserstoffe vollzieht sich im allgemeinen so, daß als schädliches Endprodukt Phosgen und Salzsäure oder bei Anwesenheit von Wasser Salzsäure allein entsteht<sup>1)</sup>. Als

Ursache der Zersetzung der chlorierten Kohlenwasserstoffe wird die Einwirkung von Sauerstoff, Licht (photochemische Zersetzung) und Wärme (thermische Zersetzung) angeführt<sup>2)</sup>.

Die bisherigen Verfahren zur Auffindung geeigneter Stabilisatoren bzw. zur Prüfung der chlorierten Kohlenwasserstoffe auf hinreichende Haltbarkeit sind äußerst langwierig und, wenn es sich um Schnellmethoden handelt, meist unzuverlässig. Das sicherste Verfahren wurde bisher darin gesehen, daß man die chlorierten Kohlenwasserstoffe Wochen hindurch im Tageslicht stehen ließ und von Zeit zu Zeit ihren Säuregehalt prüfte<sup>3)</sup>. Dieses zeitraubende Verfahren suchte man später dadurch abzukürzen, daß man die Proben mit U.V.-Licht bestrahlt<sup>4)</sup>; aber auch diese Arbeitsmethode befriedigte noch nicht, und man ging deshalb dazu über, außerdem noch Sauerstoff einzuleiten. Eine Differenzierung der Wirksamkeit der einzelnen Stabilisatoren ist aber hierbei auch nur dann möglich, wenn der Versuch genügend lange läuft.

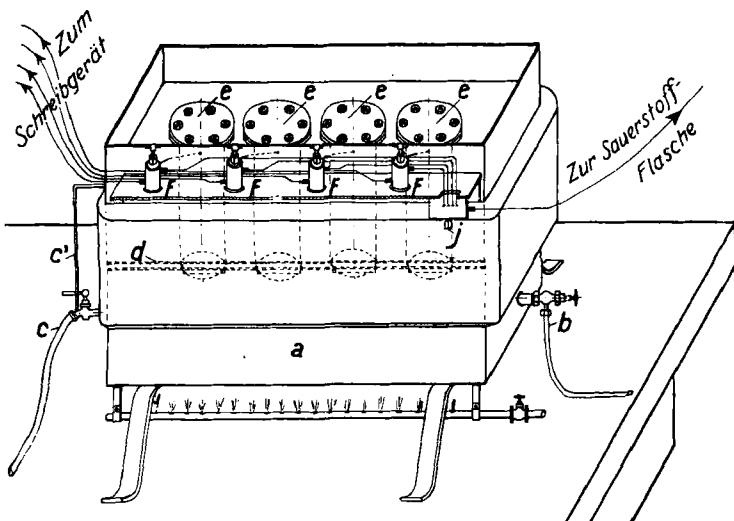
<sup>1)</sup> Ind. Engng. Chem. 24, 1164 ff. [1932].

<sup>2)</sup> Vgl. D. R. P. 573 105.

<sup>4)</sup> Vgl. D. R. P.-Anmeldung J. 44 305 [1932].

Die Nachteile dieser Verfahren haben wir dadurch beseitigen können, daß wir die chlorierten Kohlenwasserstoffe einer Behandlung mit Sauerstoff unter 25 atü bei einer Temperatur von 100° vier Stunden lang unterziehen, und zwar in Gegenwart von Wasser, um die Zersetzung bis zur restlosen Salzsäureabspaltung und nicht, wie bei Abwesenheit von Wasser, bis zur teilweisen Phosgenbildung zu leiten. Aus der Menge der abgespaltenen Salzsäure, die durch Titration nach Volhard bestimmt wird, kann auf die Wirksamkeit der einzelnen Stabilisierungsmittel geschlossen werden. Bei gleichen Versuchsbedingungen, aber in Stickstoff- oder Kohlensäureatmosphäre, tritt eine Zersetzung z. B. des Trichloräthylens und damit eine Salzsäureabspaltung nicht ein. Die weiteren Versuchsbedingungen sind so gewählt, daß nicht nur eine hinreichende Salzsäureabspaltung in möglichst kurzer Zeit und jederzeit praktisch gleiche Werte im Wiederholungsfalle erzielt, sondern auch die V2A-Stahlbomben möglichst geschont werden. (Bei 30 atü Sauerstoff wirkt die abgespaltene Salzsäuremenge zu korrodierend, bei nur 10 atü Sauerstoff ist sie zu gering.)

Unsere Apparatur ähnelt in gewisser Hinsicht der von Egloff und Mitarbeitern<sup>5)</sup> zur Bestimmung des Harztests bei Treibstoffen vorgeschlagenen, da ebenso wie bei der Verharzungsneigung der Spaltbenzine auch bei der Zersetzung der chlorierten Kohlenwasserstoffe der Sauerstoff die Hauptrolle spielt. Die Apparatur besteht, wie aus der Abbildung ersichtlich ist, aus folgenden Teilen:



In einem Kupfergefäß a, das mit einem Wasserzulauf b, einem Ablauf c und einem Überlauf c' versehen ist, durch einen lose aufgelegten Deckel mit zwei Öffnungen für ein Thermometer und ein Glasrohr verschlossen und durch eine Gasheizschlange oder elektrisch erwärmt werden kann, ruhen, in eine Schiene d eingebettet, vier fortlaufend numerierte Bomben e aus V2A-Stahl mit einem Rauminhalt von je 500 cm<sup>3</sup>. Sie können mittels Leitungen aus dünnem Kupferrohr und einem Absperrventil f für jede Bombe mit einer Sauerstoffflasche einerseits und einem Schreibgerät andererseits verbunden werden, das den Druck aufzeichnet. Verschlossen werden die Bomben, in die die zu prüfenden Flüssigkeiten mittels Glaseinsätzen eingebracht werden, durch mit Konusdichtung versehene Deckel, die mit je sechs Schrauben luftdicht verschraubt werden können. In die Leitung zur Sauerstoffflasche ist ein weiteres Ventil j, durch das der Sauerstoff in die Luft entweichen kann, und ein bis auf 30 atü einstellbares Druckreduzierventil eingebaut.

Die Stabilitätsprüfung wird folgendermaßen ausgeführt: In vier mit den Ziffern 1–4 bezeichnete Standzyliner mit ein-

<sup>5)</sup> Ind. Engng. Chem. 24, 1375 [1932]; vgl. auch Conrad, Brennstoff-Chem. 15, 181 [1934].

geschliffenem Stopfen füllt man je 100 g des reinen, auf seine Haltbarkeit zu untersuchenden chlorierten Kohlenwasserstoffs und 25 cm<sup>3</sup> Wasser. Hierauf wird in die Zylinder 2–4 eine abgewogene oder abgemessene Menge des auf seine Brauchbarkeit hin zu prüfenden Stabilisators gegeben und mehrere Minuten der Inhalt der Standzyliner gut umgeschüttelt. Dies ist besonders wichtig, weil man sonst keine Gewähr dafür hat, daß sich das Lösungsgleichgewicht zwischen dem chlorierten Kohlenwasserstoff, dem Wasser und dem Stabilisator wirklich eingestellt hat, und man unter sonst gleichen Bedingungen von einander abweichende Werte erhalten würde. Der Inhalt der vier Standzyliner wird nunmehr mittels Trichter, um ein Spritzen zu verhüten, in Glaseinsätze umgefüllt, und diese werden in die dazugehörigen Bomben eingesetzt. Nach dem Verschließen der Bomben und nach Schließen des Ventils j und Öffnen der Ventile f wird aus der Sauerstoffflasche über das auf 25 atü eingestellte Druckreduzierventil Sauerstoff in die Bomben geleitet und Wasser in das Kupfergefäß a bis zum Überlauf gefüllt. Die Bomben einschließlich ihrer Verschlußdeckel stehen dabei vollkommen unter Wasser. Man überzeugt sich davon, daß keine Gasblasen aus den Bomben entweichen, setzt den Deckel mit dem Glasrohr und dem Thermometer auf das Kupfergefäß, bringt die Heizung in Gang und läßt nach Schließen des Druckreduzierventils und Öffnen des Ventils j soviel Sauerstoff aus den Bomben entweichen, bis das Schreibgerät nur noch einen Druck von 2½ atü in jeder Bombe anzeigt. Hierauf schließt man die Absperrventile f, wodurch die Bomben nunmehr nur noch mit dem Schreibgerät verbunden sind. Daß man während des Anheizens der Apparatur einen Anfangsdruck von 2½ atü auf den Bomben beläßt, hat den Zweck zu verhindern, daß die Flüssigkeit in den Glaseinsätzen der Bomben einzeln oder, falls sie mit Wasser ein azeotropisch siedendes binäres Gemisch bildet, als solches zu sieden beginnt. Hierbei würde der Dampf und gegebenenfalls auch die Flüssigkeit mit der Wandung der V2A-Stahlbomben in Berührung kommen und im weiteren Verlauf der Prüfung anderen Bedingungen unterliegen als die in den Glaseinsätzen zurückgebliebene Flüssigkeit. Wenn nun das Wasser im Kupfergefäß a 100° erreicht hat, also zu sieden beginnt, öffnet man das Druckreduzierventil und die Ventile f und läßt in die Bomben wiederum Sauerstoff eintreten, bis das Schreibgerät für jede Bombe einen Druck von 25 atü aufweist. Jetzt schließt man die Ventile f und leitet die Wärmezufuhr so, daß das Wasser im Kupfergefäß a nur noch gerade im Sieden erhalten wird, wobei man gegebenenfalls für Ersatz des verdampften Wassers sorgt, indem man durch den Wasserzulauf b laufend etwas Wasser in das Kupfergefäß a eintreten läßt. Zeitweise vergewissert man sich am Schreibgerät, daß der Druck in den einzelnen Bomben gleich hoch bleibt. Nach genau vier Stunden unterbricht man die Wärmezufuhr, läßt das kochende Wasser aus dem Kupfergefäß a ab und ersetzt es durch kaltes Wasser, das man etwa 25 min lang durch den Zulauf b eintreten und durch den Überlauf c' ablaufen läßt. Hierbei sinkt naturgemäß der Druck in den Bomben, was jedoch unberücksichtigt bleibt. Alsdann läßt man das Wasser aus dem Kupfergefäß a und den Sauerstoff-Überdruck aus den Bomben ab, öffnet die Bomben, überführt die Flüssigkeit aus den Glaseinsätzen in Scheidetrichter, in denen sich die wässrige Schicht von dem chlorierten Kohlenwasserstoff trennen kann, und bestimmt in der wässrigen Schicht nach Volhard durch Titration mit  $n/10$  bzw.  $n/100$  Silbernitratlösung die entstandene Salzsäuremenge. Zweckmäßig nimmt man hierzu nicht die ganze wässrige Schicht auf einmal, sondern nur 10 cm<sup>3</sup>, und berechnet die gefundene Menge Salzsäure auf die ursprünglich zugesetzte Menge von 25 cm<sup>3</sup> Wasser.

Da man nur zu dem Inhalt von drei Bomben Stabilisator zugesetzt hat, während in einer Bombe nur der reine chlorierte Kohlenwasserstoff und Wasser enthalten war (Blindversuch), wird man in dieser, falls die Untersuchungsbedingungen immer genau eingehalten waren, stets die praktisch gleiche Menge Salzsäure feststellen können, die sich z. B. bei nicht stabilisiertem Trichloräthylen um 200 cm<sup>3</sup>  $n/100$  Salzsäure herum, berechnet auf 25 cm<sup>3</sup> angewendetes Wasser, bewegt. In dem chlorierten Kohlenwasserstoff findet sich, wie Versuche ergeben

haben, keine Spur Salzsäure mehr; diese geht vielmehr restlos in die wäßrige Schicht über.

Zur Prüfung der Eignung unseres Verfahrens wurde nach ihm ein Teil der in der Literatur bekanntgegebenen<sup>a)</sup> Stabilisatoren mit verschiedenen Wirkungsgraden für Trichloräthylen untersucht. Das Ergebnis ist in nachstehender Tafel zusammengestellt. In der mit „Mindestzusatzmenge an Stabilisator“ überschriebenen Spalte sind die Stabilisatormengen aufgeführt, die mindestens zu 100 g Trichloräthylen zugesetzt werden müssen, damit bei der Prüfung nach dem vorliegenden Verfahren gerade keine Salzsäureabspaltung mehr auftritt.

Nach unseren Erfahrungen decken sich die Ergebnisse recht gut mit der Wirkung der Stabilisatoren für Trichloräthylen in der Praxis.

Verbindung	Mindestzusatzmenge an Stabilisator	Bemerkungen
Diäthylamin . . . . .	0,05	
Triäthylamin . . . . .	0,005	
normal-mono-Butylamin . . . . .	0,005	
Athyldiaminhydrat . . . . .	0,005	
Diäthanolamin . . . . .	0,01	
Triäthanolamin . . . . .	0,05	
Anilin . . . . .	0,0005	
Benzylamin . . . . .	0,0001	
$\alpha$ -Naphthylamin . . . . .	0,0001	
Methylalkohol . . . . .	—	noch bei 1 Gew.-% unwirksam
Athylalkohol . . . . .	—	bei 15 noch bei 5 Gew.-% unwirksam
normal-Propylalkohol . . . . .	—	noch bei 1 Gew.-% unwirksam
iso-Propylalkohol . . . . .	—	noch bei 1 Gew.-% unwirksam
normal-Butylalkohol . . . . .	—	noch bei 1 Gew.-% unwirksam
iso-Butylalkohol . . . . .	—	noch bei 1 Gew.-% unwirksam
normal-Amylalkohol . . . . .	—	noch bei 1 Gew.-% unwirksam

<sup>a)</sup> Z. B. D. R. P. 562 820, 185 374; Franz. Pat. 744 128, 726 362, 732 569; Amer. Pat. 1 925 602, 1 819 585; Brit. Pat. 289 347.

## ZUSCHRIFTEN

### Bemerkungen zur Arbeit A. Smakula:

#### Zur Bestimmung der Molekulargewichte von Polystyrolen.

Diese Ztschr. 47, 777 [1934].

Das Hauptergebnis dieser Arbeit, die Bestimmung, genauer gesagt die Bestätigung der Molekulargewichte von Polystyrolen beruht auf einem Fehlschluß. *Smakula* berechnet aus der gefundenen Absorption die molare Absorptionskonstante und findet, daß diese proportional dem Molekulargewicht ansteigt, wie speziell für ein Maximum bei 260  $\mu\mu$  gezeigt wird. Aus dieser Proportionalität wird eine Bestätigung der angenommenen Molekulargewichte abgeleitet. In Wirklichkeit sagt die Proportionalität nur, daß die Absorptionskonstante bezogen auf das Gewicht konstant ist. Man kann dann jedes beliebige Molekulargewicht zur Berechnung der molaren Absorptionskonstante einsetzen und wird immer Proportionalität finden, denn nach der Definition ist die molare Absorptionskonstante gleich der auf das Gewicht bezogenen Absorptionskonstante, multipliziert mit dem Molekulargewicht.

Dr. W. Schneider, Mannheim.

Die Bemerkung von Herrn Dr. Schneider ist richtig. Aus meinen Absorptionsmessungen lassen sich keine Schlüsse auf die Größe der Molekulargewichte von Polystyrolen ziehen. Aus dem konstanten Verhältnis der molaren Absorptionskonstanten zum Molekulargewicht kann man nur annehmen, daß die Absorption der Polystyrole durch Phenylreste verursacht wird.

Dr. A. Smakula, Jena.

Verbindung	Mindestzusatzmenge an Stabilisator	Bemerkungen
iso-Amylalkohol . . . . .	—	noch bei 1 Gew.-% unwirksam
normal-Hexylalkohol . . . . .	—	noch bei 1 Gew.-% unwirksam
Athylenglykol . . . . .	—	noch bei 1 Gew.-% unwirksam
Glycerin . . . . .	—	noch bei 1 Gew.-% unwirksam
Allylalkohol . . . . .	—	noch bei 1 Gew.-% unwirksam
normal-Decan . . . . .	—	noch bei 1 Gew.-% unwirksam
Methylecyclohexan . . . . .	—	noch bei 1 Gew.-% unwirksam
Benzol . . . . .	—	noch bei 1 Gew.-% unwirksam
Toluol . . . . .	—	noch bei 1 Gew.-% unwirksam
pseudo-Cumol . . . . .	—	bei 0,5 bis 1% nur teilweise wirksam
Amylen . . . . .	—	bei 0,5 bis 5% nur teilweise wirksam
Cyclopenten . . . . .	—	bei 0,5 bis 5% nur teilweise wirksam
Cyclohexan . . . . .	—	bei 0,5 bis 5% nur teilweise wirksam
Cyclohexanol . . . . .	über 1	bei 1% nicht vollkommen wirksam
Athylformiat . . . . .	—	noch bei 1% unwirksam
Methylacetat . . . . .	—	noch bei 1% unwirksam
Amylacetat . . . . .	—	noch bei 1% unwirksam
Propylpropionat . . . . .	—	noch bei 1% unwirksam
Formamid . . . . .	—	noch bei 0,1% unwirksam
Dicyandiamid . . . . .	—	noch bei 0,05% unwirksam
Cholin . . . . .	0,005	
Succinamid . . . . .	—	noch bei 0,05% unwirksam
Succinimid . . . . .	—	noch bei 0,05% unwirksam
Glykokoll . . . . .	—	noch bei 0,05% unwirksam
d-Glutaminsäure . . . . .	—	noch bei 0,05% unwirksam
Pyridin . . . . .	0,01	
Pyrrol . . . . .	0,0005	bei 0,00005% noch teilweise wirksam
Piperidin . . . . .	0,05	
Piperazin . . . . .	0,005	
Nitrobenzol . . . . .	—	noch bei 0,05% unwirksam

[A. 128.]

### Erklärung.

Herr Dr. Smakula hat mir die Korrektur seiner Arbeit über die Bestimmung der Molekulargewichte usw. vorgelegt. Daß ich sie trotz der Erwähnung meines Institutes vor der Drucklegung nicht nachgeprüft und berichtet habe, ist ausschließlich meine Schuld.

Prof. Dr. N. W. Pohl.  
Physikalisches Institut der Universität Göttingen.

### Berichtigung.

Beiheft V der Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker.

#### Zur Technologie der Cellulosederivate.

In unserer oben erwähnten Arbeit sind einige Stellen mißverständlich worden.

In dem Abschnitt IV. Anwendungsgebiete der Cellulosederivate. a) Lacke. 1. Flüchtige Bestandteile. b) Verschnittmittel, soll im letzten Absatz auf Seite 7 nicht gesagt werden, daß die Bedeutung der Acetatlösungen für die Lackindustrie lediglich auf der Anwendung ternärer Gemische beruht, vielmehr war gemeint, daß, soweit Verschnittmittel für Acetat überhaupt in Frage kommen, für diese im wesentlichen die erwähnten ternären Gemische verwendet werden.

Wenn wir weiterhin im Abschnitt 5. Anwendungsgebiete der Celluloselacke, Tabelle 9, unter Flugzeuglacke hinter der Angabe für das entsprechende Cellulosederivat, nämlich der Acetylcellulose, in Klammern die Cellon-Werke genannt haben, so soll damit selbstverständlich nicht der Eindruck erweckt werden, als ob sämtliche in Frage kommenden Acetylcelluloselacke ausschließlich Cellon-Lacke wären. Diese waren nur als Beispiel aufgeführt.

Dr. K. Mienes. Dr. G. v. Frank.