

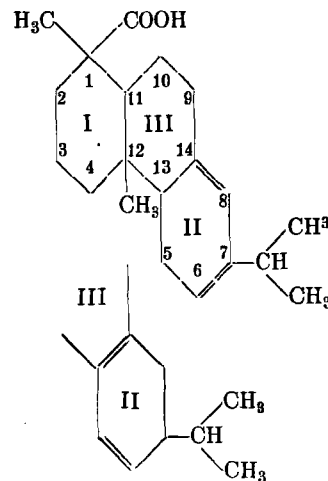
die schwierigere Hydrierbarkeit von Kolophonium erklärlich wird. Alles in allem sprechen die Hydrierungen für den *Ruzickaschen* Satz, daß sich sämtliche isomeren Abietinsäuren zu Tetrahydroisäuren reduzieren lassen. Darüber hinaus darf der Satz dahingehend eingeschränkt werden, daß diese Säuren zu einer Tetrahydroisäure 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 Nitroschlorid, noch ein Nitrosit (*Dubourg*), sie nimmt, wie sich bei der Jodzahlbestimmung zeigt, weniger Halogen auf, sie addiert nach Feststellungen von *A. Merckens*¹⁸⁾ 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*¹⁹⁾). 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 aktivierten Wasserstoff noch am leichtesten, an diese Doppelbindung heranzukommen, während die *Dielsche* Diensynthese, die im Falle der Abietinsäure mit Malein-

¹⁸⁾ Dissertation: Technische Hochschule Aachen 1931.

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



säureanhydrid leicht zu einem wohldefinierten Addukt führt²⁰⁾, 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 Hitzeeinwirkung durch Isomerisierung, und man kann sich dieses Reagieren als dauernde Verlagerung, als ein Fluktuieren der Doppelbindungen vorstellen, das die Harzsäuremoleküle befähigt, der Zerstörung durch die Hitzeeinwirkung 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 Hitzeeinwirkung zur Zerstörung des Moleküls. Für diese Annahme spricht das Verhalten der Pyroabietinsäure, trotz ihrer sonstigen Stabilität im Bereich der Grenze der Hitzebeständigkeit der Harzsäuren rascher der Zerstörung anheimzufallen als die Abietinsäure. [A. 135.]

²⁰⁾ 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.

(Eingeg. 27. Oktober 1934.)

Laboratorium der Reichsmonopolverwaltung für Branntwein, Berlin.

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 entsteht¹⁾. Als

Ursache der Zersetzung der chlorierten Kohlenwasserstoffe wird die Einwirkung von Sauerstoff, Licht (photochemische Zersetzung) und Wärme (thermische Zersetzung) angeführt²⁾.

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 prüfte³⁾. Dieses zeitraubende Verfahren suchte man später dadurch abzukürzen, daß man die Proben mit U.V.-Licht bestrahlte⁴⁾; 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.

²⁾ Ind. Engng. Chem. 24, 1164 ff. [1932].

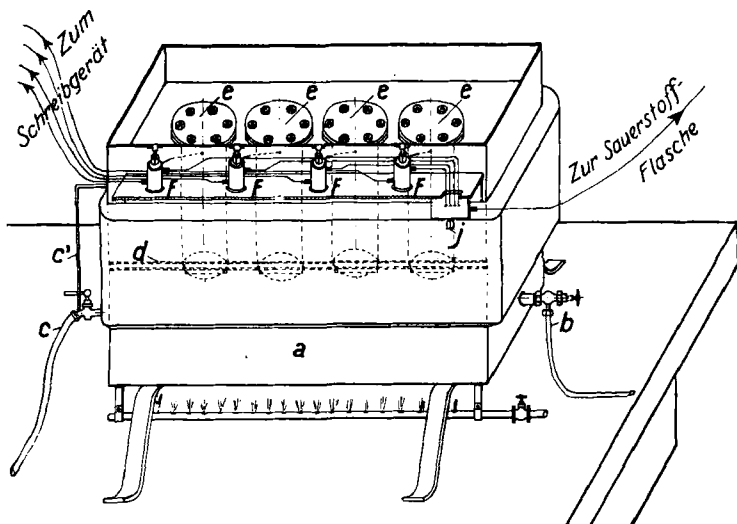
³⁾ Vgl. D. R. P. 573 105.

⁴⁾ Vgl. D. R. P.-Anmeldung J. 44 305 [1932].

¹⁾ Chem. Trade J. chem. Engr. 94, 227 [1933].

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 Mitarbeitern⁵⁾ zur Bestimmung des Harztestes 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 Kuppergefäß 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 nummerierte Bomben e aus V2A-Stahl mit einem Rauminhalt von je 500 cm³. 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. Verschlössen 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 Standzylinder mit ein-

geschliffenem Stopfen füllt man je 100 g des reinen, auf seine Haltbarkeit zu untersuchenden chlorierten Kohlenwasserstoffs und 25 cm³ 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 Standzylinder gut umgeschüttelt. Dies ist besonders wichtig, weil man sonst keine Gewähr dafür hat, daß sich das Lösungs-gleichgewicht zwischen dem chlorierten Kohlenwasserstoff, dem Wasser und dem Stabilisator wirklich eingestellt hat, und man unter sonst gleichen Bedingungen voneinander abweichende Werte erhalten würde. Der Inhalt der vier Standzylinder 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 Koppergefäß 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 Koppergefäß, 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 Koppergefäß 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 Koppergefäß 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 Koppergefäß 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 Koppergefäß 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. Als dann läßt man das Wasser aus dem Koppergefäß a und den Sauerstoff-Überlauf 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 $\frac{n}{10}$ bzw. $\frac{n}{100}$ Silbernitratlösung die entstandene Salzsäuremenge. Zweckmäßig nimmt man hierzu nicht die ganze wäßrige Schicht auf einmal, sondern nur 10 cm³, und berechnet die gefundene Menge Salzsäure auf die ursprünglich zugesetzte Menge von 25 cm³ 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 Trichloräthylens um 200 cm³ $\frac{n}{100}$ Salzsäure herum, berechnet auf 25 cm³ angewendetes Wasser, bewegt. In dem chlorierten Kohlenwasserstoff findet sich, wie Versuche ergeben

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

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^{*)} 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 | |
| Äthylendiaminhydrat | 0,005 | |
| Diäthanolamin | 0,01 | |
| Triäthanolamin | 0,05 | |
| Anilin | 0,0005 | |
| Benzylamin | 0,0001 | |
| α -Naphthylamin | 0,0001 | |
| Methylalkohol | — | noch bei 1 Gew.-% unwirksam |
| Äthylalkohol | bei 15 | noch bei 5 Gew.-% unwirksam wirksam |
| 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 |

^{*)} 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.

| Verbindung | Mindestzusatzmenge an Stabilisator | Bemerkungen |
|-----------------------------|------------------------------------|---|
| iso-Amylalkohol | — | noch bei 1 Gew.-% unwirksam |
| normal-Hexylalkohol | — | noch bei 1 Gew.-% unwirksam |
| Äthylenglykol | — | noch bei 1 Gew.-% unwirksam |
| Glycerin | — | noch bei 1 Gew.-% unwirksam |
| Allylalkohol | — | noch bei 1 Gew.-% unwirksam |
| normal-Decan | — | noch bei 1 Gew.-% unwirksam |
| Methyleyclohexan | — | 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 wirk- sam |
| Äthylformiat | — | 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 0,0005% noch teilweise wirk- sam |
| Piperidin | 0,05 | |
| Piperazin | 0,005 | |
| Nitrobenzol | — | noch bei 0,05% unwirksam |

[A. 128.]

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 $m\mu$ 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.

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 berichtigt 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 mißverstanden worden.

In dem Abschnitt IV. Anwendungsgebiete der Cellulosederivate. a) Lacke. 1. Flüchtige Bestandteile. β) 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.