

Zinksalze. Die maassanalytische Bestimmung von an Säuren gebundenem Zinkoxyd gelingt leicht in folgender Weise:

Die stark verdünnte Lösung des Zinksalzes (etwa 0,1 g Zinkoxyd in 50 cc Wasser) wird mit Phenolphthalein und dann mit titrirter Natronlauge bis zur intensiven Rothfärbung versetzt. Dann lässt man noch einige Cubikcentimeter Natronlauge hinzufliessen, kocht einige Minuten und titirt mit Salzsäure zurück. Den Farbumschlag erkennt man am deutlichsten nach dem Absetzen des Niederschlages. Der Titer der Natronlauge gegen Salzsäure ist mit Phenolphthalein gestellt.

K ₂ SO ₄ + Zn SO ₄ + 6 aq.	cc Natron- lauge 1 cc = 0,1740 g ZnO	cc Salz- säure 1 cc = 1,462 cc Natronl.	g Zinkoxyd		Proc. Zink- oxyd	
			gef.	ber.	gef.	ber.
3,0053	36,2	3,07	0,5517	0,5491	18,36	18,27
3,3830	80,3	30,40	0,6247	0,6180	18,47	18,27

Diesen Ergebnissen nach kann die Bestimmung des Zinks stets alkalimetrisch ausgeführt werden. Aus allen Zinkverbindungen, Zinkerzen u. dgl. scheidet man das Zink in gewöhnlicher Weise von den anderen Oxyden und fällt es als basisches Zinkcarbonat, welches dann titirt wird. Dadurch erspart man das Trocknen des Niederschlages, das lästige Einäschern des mit salpetersaurem Ammon befeuchteten Filters, zwei Wägungen und endlich die Prüfung des geglühten Zinkoxydes auf Alkalisalze und Kieselsäure.

In Zinksalzen lässt sich unter Anwendung von Methylorange als Indicator sowohl der Gehalt an freier Säure als an freiem Zinkoxyd ermitteln, wobei wir die basischen Salze als Verbindungen der normalen Salze mit freiem Zinkoxyd betrachten.

Endlich lässt sich der Gesamtgehalt von Zinksalzlösungen an Zinkoxyd durch Titration unter Anwendung von Phenolphthalein rasch bestimmen, wenn man die Flüssigkeit zuerst mit Methylorange als Indicator neutralisirt und dann in der angegebenen Weise mit Natronlauge titirt.

Als Beispiel sei noch die Analyse eines Chlorzinks angeführt.

Chlorzink, 1,463 g Chlorzink von H. Trommsdorff wurden mit warmem Wasser übergossen, wobei ein geringer Theil unlöslich blieb. Nach Zusatz von Methylorange wurden 1,3 cc Salzsäure (1 cc = 0,02544 g ZnO) zur Neutralisation verbraucht. Die Lösung war nun eine vollständige. Aus diesen Daten ergibt sich ein Gehalt von 2,26 Proc. Zinkoxyd.

Nun würden nach Zusatz von Phenolphthalein 50 cc Natronlauge zufließen gelassen, aufgeköcht und mit 1,2 cc Salzsäure zurücktitirt. Gesamt-Zink: 46,04 Procente.

Damit wäre die Analyse beendet gewesen, wir führten aber zur Controle noch die Bestimmung nach der zweiten Methode aus.

Zu diesem Behufe wurde Salzsäure bis zur Lösung des Niederschlages hinzugefügt, in eine Schale entleert, bis nahe zum Sieden erhitzt und so lange Natriumcarbonatlösung zutropft, bis die Farbe der phenolphthaleinhaltenden Flüssigkeit intensiv roth geworden war. Der gut ausgewaschene Niederschlag verbrauchte zur Neutralisation 32,95 cc Salzsäure, dies entspricht 45,97 Proc. Zink.

Die Analyse ergab somit

	Mit Methylorange	Mit Phenolphthalein
Freies Zinkoxyd	2,26	—
Gesamt-Zink	45,97	46,04

Bringt man für den Zinkgehalt den Mittelwerth 46,01 in Rechnung, so ist die Zusammensetzung der Probe:

Chlorzink	92,48
Zinkoxyd	2,26
Wasser	5,26
	100,00

Zur weiteren Controle wurde das Chlor noch gewichtsanalytisch durch Überführung in Chlorsilber bestimmt.

	Aus der angegebenen
	Gef. Zusammensetzung ber.
Cl	48,37 48,28

In ähnlicher Weise wurde eine eisenfreie Chlorzinklösung für Holzimprägnirung analysirt; die gewichts- und maassanalytischen Bestimmungen stimmten sehr gut überein. Der Gehalt an freiem Zinkoxyd lässt sich mit Hilfe der Maassanalyse selbstverständlich weit genauer als gewichtsanalytisch ermitteln.

Wien, Laboratorium der k. k. technischen Hochschule.

Zur Kenntniss des Schellacks.

Von

Rudolf Benedikt und E. Ehrlich.

Für eine Reihe von technischen Anwendungen wird der Schellack von Wachs befreit. Es geschieht dies durch Kochen mit verdünnten Sodälösungen. Ein passendes Verhältniss ist z. B.:

100 Th. Schellack,
50 - kohlen. Natron,
2000 - Wasser.

Sobald sich das Wachs in geschmolzenem Zustande an der Oberfläche angesammelt hat, lässt man erkalten, hebt das erstarrte Wachs ab und filtrirt die Flüssigkeit noch, falls eine vollständige Reinigung erwünscht ist. Aus dem Filtrate fällt das Harz beim Ansäuern in bröckligen Massen

aus, die zusammengeschmolzen die Härte des rohen Schellacks haben und beim Kochen mit Wasser ebenso wie dieser zwar weich werden, aber nicht schmelzen.

Die von Wachs getrennte Lösung des Schellacks in kohlensaurem Natron oder Borax findet bekanntlich auch zur Herstellung von Lederlacken ausgedehnte Anwendung. Das Lösen von Schellack in alkalischen Flüssigkeiten ist somit eine häufig ausgeführte Operation, und es muss daher auffallend erscheinen, dass die Litteratur keine genauen Angaben über die eigenthümliche Umwandlung erleidet, welche der Schellack bei fortgesetztem Kochen mit kohlen-sauren Alkalien und weit rascher beim Kochen mit ganz verdünnten Ätzalkalien erfährt.

Löst man Schellack zuerst in gewöhnlicher Weise in kohlen-saurem Natron, entfernt das Wachs, fügt für je 1 k in 20 l Wasser gelösten Schellack 300 g in wenig Wasser gelösten Natronhydrats hinzu und kocht, so lässt eine nach $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen herausgenommene Probe beim Ansäuern nicht mehr hartes, sondern klebriges Harz ausfallen.

Die Flüssigkeit wird unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers 2 Stunden im Sieden erhalten, dann erkalten gelassen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das Harz scheidet sich zum Theile an den Wänden der Gefässe ab, weshalb man das Ansäuern der erkalteten Lösung am besten gleich in Schüttelflaschen vornimmt. Der andere Theil des Harzes bleibt in der Flüssigkeit vertheilt. Man schüttelt das Ganze wiederholt mit Äther aus, destillirt die Auszüge ab und erwärmt den Rückstand bis zur vollständigen Vertreibung des Äthers auf dem Wasserbade.

Wir bezeichnen dieses noch nicht ganz homogene Product als rohen flüssigen Schellack.

Die Ausbeute aus wachsfreiem Schellack beträgt etwa 70 Proc., der andere Theil des Harzes ist in mehr oder weniger dunkel gefärbte, schmierige Massen übergegangen, welche von Äther nicht aufgenommen werden.

Mischungen von flüssigem und unverändertem Schellack zeichnen sich durch ganz eigenthümliche physikalische Eigenschaften aus. Man stellt solche Gemenge am besten in der Weise her, dass man das für den Versuch bestimmte Schellackquantum in zwei Theile theilt, deren Verhältniss von dem gewünschten Consistenzgrade des Productes abhängt, den einen Theil in kohlen-saurem Natron löst, den andern in den oben

angegebenen Verhältnissen mit Ätznatron kocht, beide Lösungen vollständig erkalten lässt, das Wachs abhebt, die Flüssigkeiten vereinigt und mit Essigsäure ausfällt. Die ausgeschiedenen Flocken vereinigen sich beim Umrühren zu einem Harzklumpen, den man zur Entfernung der überschüssigen Säure in warmem Wasser ausknetet.

Man erhält auf diese Weise ein plastisches Harz von jedem erwünschten Grade von Weichheit.

Bei einem bestimmten Verhältnisse, welches nahezu gleichen Mengen der beiden Bestandtheile entspricht, lässt sich die Mischung zwischen den Fingern kneten, jedoch ohne daran zu kleben, und zu den dünnsten Fäden und Häuten ausziehen. Ein Kügelchen von 1 g Gewicht gibt Fäden von 30 m Länge und mehr, die sich dann wieder zu einer Kugel zusammenballen lassen.

Der plastische Schellack bleibt, wenn er säurefrei ist, sehr lange weich; nach mehrmonatlichem Liegen beginnt er an der Oberfläche allmählich zu erhärten.

Zur Reinigung des flüssigen Schellacks haben wir folgenden Weg eingeschlagen:

Das Rohproduct, wie es beim Abdestilliren der ätherischen Auszüge hinterbleibt, wird mit 6 Theilen 70proc. Weingeistes und überschüssiger gebrannter Magnesia längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, dann in einem grösseren Gefässe mit dem gleichen Volumen heissen Wassers versetzt und mittels eingeleiteten Wasserdampfes so lange im Sieden erhalten, bis der Alkohol vollständig verdampft ist. Dann filtrirt man ab, wäscht so lange mit kaltem Wasser nach, bis ein Tropfen des Filtrates mit verdünnter Salzsäure nur mehr eine schwache Trübung gibt und behandelt den Rückstand noch einmal in gleicher Weise.

Das Filtrat enthält sodann den gesammten flüssigen Schellack in Form seines Magnesiumsalzes. Der Rückstand besteht aus überschüssiger Magnesia und dem Magnesiumsalz eines Harzes, welches sich bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure in dunkelgefärbten, schmierigen Massen ausscheidet und nicht weiter untersucht wurde.

Aus der harzsauren Magnesia wird der flüssige Schellack durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther gewonnen. Nach dem vollständigen Abdunsten des Äthers hat der anhaltend bei 100° getrocknete flüssige Schellack folgende Eigenschaften:

Er ist sehr dickflüssig und zäh und lässt sich zu Fäden ausziehen, beim Erwärmen auf dem Wasserbade wird er dünnflüssig.

In siedendem Wasser nur in Spuren löslich, wird er von Alkohol und Äther leicht aufgenommen. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser gefällt. Beim Erhitzen gibt der flüssige Schellack Wasser ab und geht beim Erkalten in eine feste Masse von muscheligem Bruch über, welche dem ursprünglichen Schellackharz sehr ähnlich ist.

Durch die Elementaranalyse lässt sich zwischen dem ursprünglichen Schellackharz und dem flüssigen Schellack kein Unterschied nachweisen. Das der Analyse unterzogene Schellackharz war durch Lösen in Weingeist, Filtriren und mehrmaliges Ausschütteln des Filtrates mit Petroleumäther gereinigt.

Schellackharz	Flüssiger Schellack
C 67,39	67,66
H 8,90	9,15
O 23,71	23,19

Um zu einer Formel für den flüssigen Schellack zu gelangen, welche sich der Wahrheit einigermaßen nähert, haben wir zunächst dessen Moleculargewicht bestimmt. v. Schnitt und Erbau¹⁾ fanden für den Schellack folgende Säure- und Verseifungszahlen:

	Säurezahl	Verseifungszahl
Schellack, braun	65,1	213,3
- orange	60,0	211,6

Das von uns verarbeitete Schellackharz zeigte die Säurezahl 66,0. Für den flüssigen Schellack fanden wir die Säurezahl 204. Oder, was dasselbe bedeutet: 1 g des unveränderten Harzes benöthigt zu seiner Absättigung 0,066 g, dagegen 1 g des flüssigen Schellacks 0,204 g Kalihydrat. Die letztere Zahl ist nahezu dreimal so gross, wie die erste, das Molekül des flüssigen Schellacks enthält somit drei Carboxylgruppen für je eine im unveränderten Schellack. Der flüssige Schellack enthält somit mindestens drei Carboxylgruppen, der feste Schellack ist als ein inneres Anhydrid des flüssigen aufzufassen.

Bezeichnet man mit M das Moleculargewicht des flüssigen Schellacks, so ergibt sich dasselbe aus der Säurezahl (204) und aus dem Moleculargewichte des Kalihydrates (56,1) nach der Gleichung:

$$M : 3 \times 56,1 = 1000 : 204$$

somit $M = 825$.

Unter Berücksichtigung des oben angeführten Resultates der Elementaranalyse kann man nun dem flüssigen Schellack die Formel $C_{46}H_{72}O_{13}$ (Moleculargewicht 816) beilegen.

Die Erdalkalisalze des flüssigen Schellacks sind in kaltem Wasser in jedem Ver-

hältnisse löslich, fallen jedoch beim Kochen als zähe, am Boden haftende Flüssigkeiten aus, die sich beim Erkalten wieder vollständig lösen. Verdunstet man die Lösungen über Schwefelsäure, so erhält man erst vollständig durchsichtige Rückstände, welche aber nach einiger Zeit in Folge der Bildung von mikroskopischen Sprüngen opak werden. Sie sind sehr spröde, leicht pulverisierbar und auch nach dem vollständigen Trocknen noch leicht löslich in kaltem Wasser.

Das Magnesiumsalz erhielten wir auf demselben Wege, welchen wir bei der Reinigung des flüssigen Schellacks eingeschlagen haben, nämlich durch Kochen der alkoholischen Harzlösung mit Magnesia, Verdünnen mit Wasser und Filtriren. Beim Abdampfen der Lösung setzt sich meist etwas beim Erkalten nicht mehr lösliches Harz ab, von welchem man abgiesst, bevor man weiter concentrirt.

Die Analyse ergab einen Magnesiumgehalt, welcher der Formel des basischen Salzes $C_{46}H_{70}Mg_2O_{13}$ annähernd entspricht:

	Gefunden	Berechnet für $C_{46}H_{70}Mg_2O_{13}$
MgO	9,57	9,11

Das Baryumsalz wird erhalten, wenn man die alkoholische Harzlösung mit Barytwasser unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator genau titirt, filtrirt und die klare Flüssigkeit verdunstet.

Blei-, Silber-, Zinksalze bringen in den Auflösungen der harzsauren Magnesia weisse Niederschläge hervor, welche sich beim Erwärmen zu harzigen Klumpen vereinigen.

Oxydation des Schellacks mit Permanganat. Mit Ausnahme einer vorläufigen Anzeige Preschern's, dass Schellack in der Kalischmelze Azelaänsäure liefert, liegen über das Verhalten dieses Harzes gegen Oxydationsmittel keine Angaben vor. Die Methode der gemässigten Oxydation in alkalischer Lösung hat in den letzten Jahren so überraschende Aufschlüsse über die Constitution mancher Stoffe geliefert, dass der Versuch angezeigt schien, das Schellackharz derselben zu unterziehen.

Zur Oxydation wurden je 100 g Schellack in 50 g Natriumcarbonat und 2000 g Wasser gelöst und nach dem Erkalten vom Wachs abfiltrirt. Das Filtrat wurde nach Zusatz einer concentrirten Lösung von 30 g Kalihydrat mit einer Lösung von 150 g Kaliumpermanganat in 4 l Wasser vermischt. Die Abscheidung des Manganhyperoxydes geht sehr langsam vor sich; ist sie beendet, so wird abfiltrirt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich ein Niederschlag von harzartigem Aussehen abscheidet. Man

¹⁾ Sitzb. d. kais. Akad. II. Nov. 1886.

schüttelt wiederholt mit Äther aus, kocht die nach dem Abdestilliren der Auszüge verbleibenden Rückstände wiederholt mit Wasser aus, wobei man jedesmal vollständig erkalten lassen muss, um den Harztheilchen Zeit zu lassen, sich zu Boden zu setzen. Die Lösungen werden abgegossen und auf dem Wasserbade zum Trocknen verdampft. Die Abdampfrückstände befreit man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser von geringen Mengen anhaftenden Harzes.

Das Product besteht aus grösseren, rein weissen Blättchen, welche alle Eigenschaften der Azelaänsäure zeigen.

Bei einem in dieser Weise ausgeführten Oxydationsversuche erhielten wir 20 g Azelaänsäure aus 100 g Schellack.

Das gleichzeitig entstehende, in Äther leicht lösliche Harz ist identisch mit dem oben beschriebenen flüssigen Schellack, es verdankt seine Entstehung der Gegenwart von Ätzkali. Wir haben das von der Azelaänsäure getrennte flüssige Harz neuerdings oxydirt und stets wieder Azelaänsäure erhalten.

Zu erwähnen ist noch, dass neben dieser Säure auch buttersäureartig riechende Producte in nicht unbeträchtlicher Menge auftreten, welche wir jedoch nicht weiter analysirt haben.

Man kann, wenn man die Oxydation mit dem unangegriffenen Theile des Harzes immer wieder von Neuem vornimmt, zuletzt das ganze Harz in Azelaänsäure und Fettsäuren überführen.

Die Ergebnisse der Oxydation mit Permanganat bestätigen somit die Vermuthung Preschern's, dass das Schellackharz in naher Beziehung zu den Fettsubstanzen stehe; sie scheinen uns beweisender als die mit der Kalischmelze erhaltenen Resultate, insbesondere als über die Ausbeuten, welche bei dieser Reaction erhalten wurden, nichts bekannt geworden ist, und die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass die Azelaänsäure aus dem Schellackwachs entstanden sei. Es sind gerade die grossen Ausbeuten an Azelaänsäure, auf welche wir besonderes Gewicht legen.

Im Anschlusse an diese Untersuchung des Schellackharzes, welche wir noch lange nicht abgeschlossen haben, hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit F. Ulzer das Studium des Schellackwachses begonnen. Es sind bisher Ceryl- und Myricylalkohol im reinen Zustande daraus isolirt worden. Wie es scheint, sind dieselben im Schellackwachs nicht ausschliesslich an Fettsäuren, sondern mindestens zum Theile an Harzsäuren gebunden. Es wäre dies von besonderem In-

teresse, da Ester von Harzsäuren mit den höheren Gliedern der Fettalkoholreihe bisher nicht bekannt sind.

Wien, chemisches Laboratorium der K. K. technischen Hochschule.

Über eine auffällige Zerstörung von aus Zinkblech gefertigten Fallröhren; über den Ammoniakgehalt des Meteor- wassers in der kälteren Jahreszeit.

Von

Max Müller.

(Mittheilung aus dem chemisch-technischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dass Metalle häufig arg corrodirt oder gänzlich zerstört werden können, wenn sie mit anderen Metallen bei Gegenwart von Feuchtigkeit zufällig oder absichtlich zusammengebracht werden. Dasjenige Metall, welches im gegebenen Falle zur positiven Elektrode wird, erfährt mit der Zeit durch den Sauerstoff des Wassers vollständige Oxydation, während das die negative Elektrode bildende Metall im Gegentheil vor Oxydation geschützt wird und sich unter Umständen besser hält, als wenn es in gar keinem metallischen Contact stände.

Schon Davy hat zu Anfang d. Jahrhunderts den Vorschlag gemacht, das Kupfer, womit der Schiffsrumpf bekleidet ist, dadurch vor den Angriffen des Seewassers zu schützen, dass man es mit entsprechend kleineren, aber gleichfalls ins Meer tauchenden Zink- oder Eisenplatten verbindet. In diesem Falle wird in der That nur das Zink oder Eisen angegriffen, und man hat von der allgemeinen Durchführung dieses Vorschlages nur deshalb Abstand genommen, weil sich an der Kupferoberfläche Seethiere und Seepflanzen in solcher Menge ansammelten, dass die Geschwindigkeit des Schiffes darunter merkbar litt.

Es ist eine durch die Erfahrung bestätigte Thatsache, dass man Eisen, um es vor dem Rosten zu schützen, mit Zink überziehen muss. Solche Fabrikate gehen im Handel unter dem Namen „galvanisirtes Eisen“. Die an sich garnicht zutreffende Bezeichnung ist gewählt worden, um damit anzudeuten, dass das Eisen durch das Zink elektrochemischen Schutz erfährt. In der That rosten auch von Zink befreite Stellen ungleich weniger, als dieses bei nicht galvanisirtem Eisen unter gleichen Umständen