

In einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit gedenke ich die von mir über diesen Gegenstand angestellten Versuche ausführlich mitzutheilen und eine genauere Beschreibung des angewendeten Apparates zu geben.

Zur Untersuchung von Harzen.

Die Litteratur über die Untersuchung von Harzen ist bis jetzt nicht gross. Die Handbücher der technisch-chemischen Untersuchungsverfahren von Bolley, Böckmann u. A. erwähnen dieselbe überhaupt nicht (vgl. Z. 1888 S. 49). Bei den Angaben von Sacc (Jahresb. 1869 S. 658), J. Wiesner¹⁾ und Hirschsohn (Chem. C. 1877 S. 182) sind die chemischen Eigenschaften der Harze wenig berücksichtigt. Erst Kremel (Jahresb. 1886 S. 443) bestimmte von einigen Harzen die Säurezahl durch Neutralisiren mit alkoholischer Kalilauge und die Esterzahl, entsprechend dem von Köttstorfer'schen Verfahren für Butteruntersuchung (Jahresb. 1879 S. 949).

Die vollständigste Untersuchung über die Ausmittlung der Harze haben M. v. Schmid und F. Erban (Sitzb. d. Wiener Ak. Nov. 1886) ausgeführt.

Bestimmt wurde

1. Die Säurezahl, d. i. die Menge Ätzkali, in Milligrammen ausgedrückt, welche ein Gramm Harz in alkoholischer Lösung zur Absättigung braucht.

2. Die Köttstorfer'sche Zahl, d. i. die in Milligrammen ausgedrückte Menge Ätzkali, welche von 1 g Harz beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge gebunden wird.

3. Die Hübl'sche Jodzahl, d. i. die in Procenten angegebene Menge Jod, welche das Harz aufzunehmen vermag.

Zur Bestimmung der Säurezahl bringt man 1 g des feingepulverten Harzes in einen weithalsigen Kolben und kocht mit 95 proc. Alkohol einige Zeit am Rückflusskühler. Findet eine vollständige Auflösung statt, so wird die heisse Lösung mit 5 cc Phenolphthalein versetzt und mit Natronlauge bis zur bleibenden Rothfärbung titirt. Da der Titer der Lauge auf Ätzkali gestellt ist, so gibt er, mit der Anzahl der verbrauchten Cubikcent. multiplicirt, sofort die Menge des gebundenen Alkalis.

Enthält das Harz fremde Einschlüsse, so filtrirt man bei den in Alkohol völlig löslichen Harzen die heisse Lösung durch

ein gewogenes Filter, wäscht den Rückstand mit heissem Alkohol, trocknet ihn bei 100° und bringt sein Gewicht von dem der Probe in Abzug. Die in Alkohol schwer- oder unlösliche Harze löst man in Terpentinöl, filtrirt, wiegt den Rückstand und untersucht die Lösung nach S. 36.

Schwierigkeiten ergeben sich bei der Ermittlung der Säurezahl nur dann, wenn die Lösung des Harzes dunkel gefärbt ist, wie bei Schellack und Storax; ganz unmöglich ist eine Titirung bei Drachenblut.

Zur Bestimmung der Köttstorfer'schen Zahl kocht man 1 g Harz mit 25 cc alkoholischer Kalilauge 5 bis 15 Minuten am Rückflusskühler, verdünnt mit 100 cc Alkohol, erhitzt nochmal zum Sieden und titirt den Alkaliüberschuss mit Salzsäure und Phenolphthalein zurück.

Zur Ermittlung der Jodzahl löst man 1 g Harz in 50 cc heissem Alkohol, lässt erkalten und versetzt mit 25 cc Jodlösung. Tritt bald Entfärbung ein, so fügt man neuerdings Jodlösung zu, bis das Gemisch nach längerem Stehen deutlich rothbraun gefärbt bleibt. Nach Verlauf von 24 Stunden wird der Jodüberschuss zurücktitirt. Zunächst wird so viel Jodkaliumlösung zugefügt, dass beim Verdünnen mit Wasser sich weder Jod noch Quecksilberjodid abscheidet; einen allzugrossen Überschuss vermeide man. Hat man mit der 5- bis 6fachen Menge Wasser verdünnt und sich nur das Harz in Flocken abgeschieden, so versetzt man mit Stärkekleister und titirt mit Natriumhyposulfit auf farblos. Die anfangs grüne oder schwärzliche Farbe der Lösung wird später violett und schlägt schliesslich durch einen blauen oder röthlichen Übergangston in farblos um. War zu viel Jodkalium zugegen, so tritt an Stelle der blauen Reaction eine entschieden rothe Färbung auf, deren Übergang in farblos weniger scharf ist. Das meist obenauf schwimmende, gelb bis braun gefärbte Harz beeinträchtigt im Allgemeinen nicht die Schärfe des Farbenwechsels; nur bei Drachenblut bleibt die Flüssigkeit ziegelroth, bei Gummigutt blassgrün.

Gleichzeitig mit der Titirung der Probe ermittelt man den Gehalt der Jodlösung. Man erfährt hieraus die Menge Jod, welche zu Beginn der Arbeit in der zum Versuch verwendeten Menge derselben vorhanden war. Die Differenz beider Bestimmungen liefert, in Procenten ausgedrückt, die Jodzahl. (Jahresb. 1884 S. 1167; 1887 S. 1199.)

Die folgende Tabelle enthält die Säurezahlen, Köttstorfer'schen- und Jodzahlen der wichtigsten technisch verwendeten Harze.

¹⁾ J. Wiesner: Die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame (Erlangen 1869).

Harz	Säure- zahl	Kött- storfer'sche Zahl	Jodzahl	
			mit Rück- stand	ohne Rück- stand
Colophonium (inländ.)	146,5	168,2	—	116,8
Sandarac	141,4	174,4	—	66,8
Benzoë	136,3	164,7	—	57,4
Storax	130,6	205,6	64,7	58,6
Copal von Angola, weiss, geschmolzen	93,6	118,8	44,9	41,6
Gummigutt	81,2	—	70,9	70,0
Venetianischer Ter- pentin	70,1	102,6	—	145,3
Schellack { braun ..	65,1	213,3	8,3	6,0
	60,0	211,6	—	0
Mastix	64,5	93,8	64,4	53,2
Dammar	33,0	47,1	63,6	64,1
Copal von Angola, roth, geschmolzen	30,5	110,7	34,8	22,3
Elemi	22,3	25,1	—	85,1
Drachenblut	—	—	72,4	55,5
Copal von Angola, roth	—	148,0	—	—
Bernstein	—	145,0	—	—
Copal von Angola, weiss	—	132,2	—	—
Copal von Zanzibar	—	92,4	—	—
Bernstein, geschmol- zen	0	38,2	4,8	3,3
Copal von Zanzibar, geschmolzen	0	36,8	12,6	7,6
Asphalt	0	8,1	22,2	3,5

Sind die Harze in Weingeist oder Terpentinöl gelöst, so destillirt man durch Einleiten von Wasserdampf das Lösungsmittel völlig ab. Das zurückbleibende Harz, in derselben Weise untersucht, zeigt fast immer eine niedrigere Säurezahl und Köttstorfer'sche Zahl, weil ein Theil der Säure ins Destillat übergegangen ist. Die Jodzahlen sind zuweilen höher, wie untenstehende Tabelle zeigt.

R. Williams (Chem. N. 58 S. 224), welcher vorstehende Arbeit anscheinend nicht kennt, bestimmte die Gesamtmenge des aufgenommenen Kalis durch halbstündiges Kochen der Probe mit halbnormaler alkoholischer Kalilauge und Zurücktitriren des Ueberschusses mit halbnormaler Salz-

säure und Phenolphthalein. (Die Zahlen mit 10 multiplicirt entsprechen somit den Köttstorfer'schen Zahlen.) Zur Bestimmung der Säure wurde mit starkem Alkohol gekocht und mit halbnormaler Kalilauge titirt. Der Gewichtsverlust beim Trocknen wurde durch Erwärmen auf 100° bestimmt. Die Hübl'sche Jodzahl wurde in bekannter Weise gefunden:

	Ges. Kali- aufnahme	Kali u. Neu- tral, d. freien Säure	Jod- aufnahme	Trocken- verlust
Bernstein	8,68	1,54	62,10	1,05
Anime, Zanzibar	7,36	1,82	135,25	0,48
Arab. Gummi	8,40	0,84	0,51	8,13
-	5,67	0,28	0	11,32
-	8,97	0,22	0	12,44
Asphalt, syrischer	2,37	0,89	54,08	2,24
Benzoë	14,84	9,80	76,45	4,66
Copal, Manila	18,41	13,16	137,79	0,79
- Borneo	17,67	14,14	138,04	2,24
- Singap.	19,41	12,88	123,31	2,41
- ger. Sierra Leone	12,90	8,40	138,04	0,91
- roh	13,85	7,28	133,35	1,04
- roh Accra	13,16	4,62	121,66	1,48
- weiss Angola	13,30	5,74	129,66	0,57
- rein roth	13,62	6,02	136,90	0,40
- unbek.	12,22	5,74	142,24	0,98
Dammar Batavia	3,64	2,24	117,67	0,33
- unbek.	3,11	2,66	142,24	0,85
-	4,07	2,10	130,24	0,71
Drachenblut unbek.	15,34	1,12	98,42	9,34
Elemi	2,86	1,57	175,39	3,50
Mastix	7,34	5,04	158,62	0,97
-	7,91	5,60	159,00	1,46
Colophonium raffin.	18,74	17,92	115,31	0,13
-	19,57	17,78	114,80	0,14
- ordinär	17,64	16,94	112,01	0,32
-	19,01	16,66	113,28	0,34
Sandarac unbek.	15,54	15,40	—	1,88
-	15,70	14,56	134,30	1,44
Senegal	10,42	0,28	5,59	23,70
Schellack mittel	20,33	6,30	24,62	1,06
- Garnet	21,26	5,60	28,70	0,72
- f. Orange	20,64	6,44	17,52	1,23
- gut IIa.	21,07	4,76	20,40	0,88
- hell IIIa.	21,14	5,60	19,81	1,01
- gering IIa.	19,41	5,74	19,05	1,41
Traganth unbek.	11,05	0,14	0	16,86
-	11,98	0,14	1,16	13,52

Harz	Säure- zahl	Kött- storfer'sche Zahl	Jodzahl		Lösungsmittel
			mit Rückstand	ohne Rückstand	
Sandarac	139,7	167,8	—	90,1	Alkohol
Colophonium, inländisch	130,4	146,8	—	109,6	Terpentinöl
Copal von Angola, weiss, geschmolzen	81,8	106,1	58,2	56,9	Terpentinöl
Venetianischer Terpentin	81,0	110,3	—	103,6	—
Mastix	53,5	76,5	81,0	62,4	Terpentinöl
Schellack	35,7	209,1	8,5	7,9	Alkohol
Copal von Angola, roth, geschmolzen	32,0	72,3	54,4	47,0	Terpentinöl
Elemi	29,6	43,3	—	40,9	Alkohol
Dammar	27,7	40,5	66,1	57,4	Terpentinöl
Copal von Zanzibar, geschmolzen	20,3	65,6	52,8	51,3	Terpentinöl
Bernstein, geschmolzen	0	37,9	20,7	16,4	Terpentinöl
Asphalt	0	22,1	28,7	16,3	Terpentinöl

Darnach ist Senegalgummi leicht vom arabischen Gummi zu unterscheiden. Für Dammar und Elemi ist besonders die Kötstorfer'sche Zahl wichtig.

Zum Nachweise von Fichtenharz empfiehlt Th. Morawski (Mitth. techn. Gew. 1888 S. 13) die von Storch (Ber. österr. G. 1887 S. 93) für Harzöl angegebene Reaction.

Löst man eine kleine Menge von Harz in Essigsäureanhydrid unter gelinder Erwärmung, kühlt ab und lässt dann vorsichtig am Rande des Probirgläschens einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure herabfließen, so entstehen tief roth- bis blauviolette Färbungen, welche aber bald verschwinden, wobei die Farbe der Flüssigkeit eine braungelbe wird und letztere gleichzeitig eine deutliche Fluorescenz annimmt. Diese Reaction erfolgt auch bei sehr geringen Mengen von Harz und ist noch als schwach violettrothe Färbung erkennbar, wenn man 1 mg Harz in 5 cc Essigsäureanhydrid gelöst hat. Es ist dann aber nothwendig, die Reaction sehr vorsichtig anzustellen und nur einen kleinen Tropfen Schwefelsäure langsam vom Rande des Glases herabfließen zu lassen und mit trockenen Proberöhrchen zu arbeiten.

Dieses Verhalten des Harzes eignet sich zur bequemen und raschen Erkennung der Harzleimung von Papieren. Zu diesem Zwecke werden etwa 100 qc Papier zerschnitten, in einer Proberöhre mit 5 bis 10 cc Essigsäureanhydrid übergossen und bis zum beginnenden Kochen erwärmt; hierauf wird abgekühlt und der Inhalt der Proberöhre in ein zweites, trockenes Probirgläschen übertragen, in welchem dann der Zusatz von Schwefelsäure erfolgt. — Dieser einfache Nachweis von Harz in Papier dürfte insbesondere dann willkommen sein, wenn das Papier eine zweifache Leimung erfahren hat, also z. B. bei Herstellung des Papiers auf eine Stoffleimung mit Harz eine zweite Leimung mit thierischem Leime folgte.

Prüft man Seifen auf einen Harzgehalt, so ermöglicht diese Reaction auch in den meisten Fällen einen qualitativen Nachweis von Harz in den aus den Seifen abgeschiedenen Fettsäuren, wenn man letztere in einer geringen Menge Essigsäureanhydrid unter Erwärmen auflöst, abkühlt und dann mit Schwefelsäure vorsichtig versetzt; jedoch ist hierzu eine Schwefelsäure von 1,53 Dichte zu nehmen, wie dies von Holde (M. Vers. Berlin 1888 S. 88) für Harzölnachweis angegeben wird.

Kachelöfen oder Eisenöfen.

Vor 10 Jahren veröffentlichte Verf. (Dingl. 233 S. 133) vergleichende Versuche über die Ausnutzung der Brennstoffe in Zimmeröfen. Es waren die ersten derartigen Versuche, welche überhaupt gemacht sind¹⁾; dieselben führten zu den Schlussfolgerungen:

Die Versuche bestätigen, dass Kachelöfen für die Wärmeabgabe an die Zimmerluft viel ungünstiger sind als Eisenöfen. In der That scheint es fast, als ob die Kachelöfen bestimmt wären, den Schornstein, nicht aber das Zimmer zu heizen, da die mit der Zimmerluft in Berührung kommenden Flächen unter Vermeidung scharfer Ecken und Unebenheiten sorgfältig mit einer Glasur versehen werden — alles Umstände, welche die Wärmeabgabe möglichst erschweren. Dem entsprechend gingen auch die Gase aus dem erwähnten Kachelofen, obgleich derselbe eine viel grössere Heizfläche hat, mit durchweg 100° mehr in den Schornstein als aus dem kleinen eisernen Ofen, dessen Oberfläche vollständig mit kleinen, vorspringenden Verzierungen bedeckt, für die Wärmeabgabe demnach sehr günstig ist. Der Wärmeverlust der Kachelöfen kann allerdings durch guten Verschluss der Thüren wesentlich gemindert werden; wegen der ungleichen Ausdehnung von Eisen und Thon ist aber ein völliger Verschluss wohl kaum zu erreichen. Wird die Luftzufuhr bei dem mit Steinen ausgesetzten eisernen Ofen richtig durch gut schliessende Thüren gehandhabt, so halten sie die Wärme wohl ebenso lange als die Kachelöfen; jedenfalls lassen sie weit weniger Wärme in den Schornstein gehen als diese, sind daher überall da vorzuziehen, wo man Ursache hat, sparsam zu sein.

Dieselben sind damals in verschiedenen Zeitschriften²⁾ ausführlich wiedergegeben, ohne irgend welchen Widerspruch zu finden und neuerdings auch in die kleine Zusammenstellung über Feuerungsanlagen³⁾ aufgenommen. Dieses hat nun aber den Kachelofenfabrikanten P. Schimpke in Frankfurt a. d. O. ganz aus der Fassung gebracht, so dass er eine Schmähschrift⁴⁾ verbreitet, in der er u. A. sagt:

„Die Fortschritte auf dem Gebiete der Feuerungstechnik sind in den letzten 10 Jahren allerdings bedeutende gewesen, und die ganze Heizungsfrage ist in wissenschaftliche Bahnen gedrängt, so

¹⁾ Neuere hat Bode mit sog. amerikanischen Öfen ausgeführt (Jahresb. 1882 S. 1135).

²⁾ Jahresb. 1879 S. 1259; Thonzg. 1879 S. 285; Deutsch. Töpfer- u. Zieglz. 1879 S. 256.

³⁾ Ferd. Fischer: Feuerungsanlagen für häusliche und gewerbliche Zwecke (Karlsruhe 1889).

⁴⁾ Die „Thonindustriezeitung“ bringt dieselbe sogar an der Spitze der Nr. 1 dieses Jahrganges; die „Deutsche Töpferzeitung“ Nr. 1 bringt sie im Sprechsaal; dagegen war die Redaction des „Gesundheitsingenieur“ so rücksichtsvoll mir dieselbe vor Drucklegung zur Gegenäusserung zu schicken.