

mit der Temperatur an Intensität zunimmt und bei 70 bis 80° das Maximum erreicht. Diese Farbenreaction nun lässt sich für eine annähernd quantitative Bestimmung der Kieselsäure in Wässern in gleicher Weise verwerthen, wie für die quantitative Bestimmung geringer Phosphorsäuremengen, auf welche wir kürzlich hinzuweisen Gelegenheit hatten. (Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien.)

Zur Ausführung der colorimetrischen Kieselsäurebestimmung bedienen wir uns einer Lösung von Kaliummolybdat, hergestellt durch Auflösen von 8 g dieses Salzes in 50 cc Wasser und Vermischen dieser Lösung mit 50 cc einer chemisch reinen Salpetersäure von 1,2 spec. G. Zur Ausführung der Bestimmung bringt man 20 cc des zu untersuchenden Wassers in ein enges Reagensgläschen von farblosem Glase, in welchem die Flüssigkeitsmenge eine etwa 18 cm hohe Schicht einnimmt, versetzt mit 1 cc der oben erwähnten Molybdatlösung und beobachtet die dadurch erzeugte Reaction. Schon vorher hat man in mehreren Reagensgläsern von genau derselben Weite je 20 cc destillirtes Wasser mit bestimmten Wasserglasmengen vermischt und darauf je 1 cc des Reagens hinzugefügt. Nunmehr bringt man alle Reagensgläser in ein zur gleichzeitigen Erwärmung mehrerer Reagensgläser geeignetes Wasserbad und erwärmt auf etwa 80°. Als dann vergleicht man die Färbungen, indem man das mit dem zu prüfenden Wasser gefüllte Reagensgläschen neben den verschiedenen Vergleichsgläsern hält und von oben durch die Flüssigkeitssäule gegen eine weisse Fläche sieht, wodurch man feststellen kann, welcher Färbung es gleicht oder am nächsten kommt.

Die Befürchtung, dass etwaige Phosphorsäure oder Arsensäure die Färbung und damit das Resultat beeinflussen könnte, trifft in der Regel bei Mengen von 20 cc eines natürlichen Wassers nicht zu, weil der Phosphorsäuregehalt sich in so kleinen Grenzen bewegt, dass er erst in entsprechend concentrirten Mengen der Wässer nachgewiesen werden kann, während die Arsensäure in natürlichen Wässern ja im Allgemeinen nicht in Frage kommt. Jedenfalls kann man ja in einer Menge des Wassers durch wiederholtes Abdampfen mit Salpetersäure die Kieselsäure abscheiden, das Filtrat auf das ursprüngliche Volumen bringen und in 20 cc davon die Reaction mit molybdänsaurem Kali anstellen. Zeigt sich keine Gelbfärbung, so war Phosphorsäure oder Arsensäure nicht vorhanden, tritt hingegen eine Gelbfärbung auf, so wird dieselbe subtractiv bei der Kieselsäure in Abzug gebracht und gewährt

zugleich ein Urtheil über die Menge der vorhandenen Phosphorsäure bez. Arsensäure.

Die Herstellung der Vergleichslösungen geschieht in der Weise, dass man von einer Wasserglaslösung ausgeht, deren SiO₂ Gehalt genau bestimmt wurde, hierauf Lösungen herstellt von 1 Proc., 0,1 Proc., 0,01 Proc. u. s. w. Kieselsäure und entsprechende Mengen dieser Lösungen in gleich weiten Reagensgläsern auf 20 cc auffüllt, um Lösungen zu erhalten mit: 0,001, 0,0008, 0,0006, 0,0004, 0,0002, 0,0001, 0,00008, 0,00006, 0,00004 und 0,00001 g Kieselsäure.

Um die Genauigkeit der Methode festzustellen, haben wir in einer Reihe von Wasserproben den Kieselsäuregehalt einerseits colorimetrisch, andererseits gewichtsanalytisch bestimmt und erlauben wir uns, einige diesbezügliche Resultate nachstehend bekannt zu geben.

	Directe colorimetrische Bestimmung ergab:		Gewichts-analytische Bestimmung ergab mg Kieselsäure im Liter	Differenz in Proc. SiO ₂
	in 20 cc Wasser	mg im l		
Hochquellen-Wasser	0,00006 g	3	2,9	3,4 Proc.
Brunnenwasser	zwischen 0,0004 bis 0,0002 näher zu 0,0004 also = 0,00035	17,5	15,6	12,2
Desgl.	0,0002	10	9,3	7,5
Desgl.	zwischen 0,0006 bis 0,0004 näher zu 0,0004 also = 0,00045	22,5	21,2	6,1

Zur Analyse der Fette und Harze.

Von

Dr. Karl Dieterich in Helfenberg.

In No. 12 dieser Zeitschrift bringt W. Fahrion eine längere Abhandlung über verseifbare und unverseifbare Antheile der Fette und Harze, welche mich veranlasst, einerseits zur Richtigstellung einiger Irrthümer, andererseits zur Wahrung gewisser Prioritätsrechte folgende Ausführungen zu veröffentlichen.

Vor allen Dingen stellt Verfasser ein Verfahren zur Trennung der Fettsäuren unter dem Namen „fractionirte Verseifung“ auf, welches wohl in der Übertragung auf Fette neu sein mag, welches aber in den Grundzügen und speciell unter dem Namen „fractionirte Verseifung“ schon vor über Jahresfrist von mir bei der Analyse der

Harze beschrieben und empfohlen worden ist¹⁾. Die Idee, die verschiedenen Bestandtheile eines Fettes oder eines Harzes hintereinander zu verseifen und die verschiedenen Punkte der Verseifung zu fixiren, ist ebenso wie bei den Harzen, so auch bei den Fetten der Grundgedanke. Speciell ist der Name „fractionirte Verseifung“ durchaus nichts Neues, sondern schon wiederholt von mir in der Litteratur angeführt worden. Es wäre also nichts mehr als selbstverständlich gewesen, wenn Fahrion eine Idee und einen Namen, welche durchaus nicht von ihm herkommen, auf denjenigen Autor zurückgeführt hätte, von dem sie stammen. Beispielsweise ist die Jodzähl, welche von den Fetten auf die Harze übertragen wurde, selbst in abgeänderter Form immer die Hübl'sche Jodzähl, denn dieser ist der geistige Urheber des Verfahrens. Ebenso wie sich bei den Harzen die kalte Verseifung als vorzüglich brauchbar erwiesen hat, und ebenso wie ich stets in gebührender Weise den Autor des kalten Verseifungsverfahrens bei den Fetten, nämlich Herrn Dr. Henriques, als den Urheber der kalten Verseifungsmethode hervorgehoben habe, ebenso selbstverständlich wäre es gewesen, vorausgesetzt, dass Fahrion die Harzlitteratur entsprechend kannte, meiner Arbeiten mindestens Erwähnung zu thun.

Weiterhin spricht Fahrion bei Colophonium von verseifbaren und unverseifbaren Antheilen. Scheinbar ist es auch hier dem Verfasser entgangen, dass ich in der Litteratur²⁾ schon mehrfach darauf hingewiesen habe, dass es unberechtigt ist, bei esterfreien Harzen, wie beispielsweise bei Colophonium, von Verseifungszahlen zu sprechen. Ebenso können Harze, wie Drachenblut, welche keine freien Säuren haben, auch keine Säurezahl geben. Die Art und Weise, wie Fahrion bei Colophonium die Verseifung oder, richtiger ausgedrückt, die Bestimmung der Säurezahl vornimmt, ist auch wiederum nicht neu, sondern ebenfalls bereits von mir³⁾ in dieser Ausführung empfohlen worden. Ich habe speciell bei Colophonium darauf hingewiesen, dass man hier bei der Bestimmung der Säurezahl besser durch Rücktitration verfährt, weil man dann die Lauge nicht nur als Bindungsmittel der Harzsäuren, sondern auch gleichzeitig als Lösungsmittel des Colophons benutzt. Bekanntlich besteht das Colophon aus dem Anhydrid der Abietinsäure, aus geringen Spuren von Protocatechu-

säure und aus einem kleinen Antheil indifferenten Stoffe. Diese letzteren sind es, welche sich sowohl gegen Säure als auch gegen Alkalien vollkommen widerstandsfähig erweisen und welche von Fahrion fälschlich als „unverseifbare“ Bestandtheile bezeichnet werden. Es sind dies jedoch Körper, welche nicht mit den sonstigen unverseifbaren Bestandtheilen der Fette in eine Abtheilung eingereiht werden können, sondern welche zu denjenigen indifferenten Körpern gehören, die von Tschirch mit dem Namen „Resene“ belegt worden sind; solche Resene finden sich in einer Unzahl anderer Harze, wie im Drachenblut, im Opoponax u. a. m. in reichlicher Menge. Speciell im Drachenblut findet sich ein in Petroläther leicht lösliches Resen. Auch das Resen des Colophons ist in Petroläther leicht löslich und kann dadurch isolirt werden, dass man die Harzsäure im Colophon durch alkoholische Kalilauge bindet, den Alkohol verdunsten lässt und den Rückstand mit Petroläther auszieht. Sehr unangebracht erscheint der Vorschlag Fahrion's, zur Bestimmung dieser indifferenten Stoffe den verdunsteten Alkohol durch Wasser zu ergänzen. Auch hierüber finden sich in der Litteratur, was ebenfalls von Fahrion unerwähnt bleibt, Angaben, welche beweisen, dass die Harzalkalisalze so auch die des Colophoniums, des Sandaraks, Dammars u. s. w. durch Wasser äusserst leicht zersetzt werden. Man erhält infolgedessen, wenn man bei der Rücktitration Wasser zusetzt, zu niedrige Werthe, oder aber es geht in dem Petroläther bei der Bestimmung der indifferenten Stoffe etwas von der wieder abgespaltenen Harzsäure in Lösung. Die rohe Harzabietinsäure, also das Colophon selbst, ist in Petroläther fast vollständig löslich, ebenso wie die reine Harzsäure. Es sind dies alles Verhältnisse, welche von mir bereits in den Helfenberger Annalen 1896 in der Abtheilung der Balsame, Harze und Gummiharze ausführlich erwähnt worden sind. Es kann also bei Colophon nur von einem Gehalt an Harzsäure, einer Säurezahl und von einem Gehalt an indifferenten Stoffen die Rede sein, nicht aber von einer Verseifungszahl und von unverseifbaren Bestandtheilen. Im Allgemeinen halte ich die Bestimmung des indifferenten Stoffes im Colophonium für völlig überflüssig. Ebenso wenig wie die Bestimmung des ätherunlöslichen Antheils im Perubalsam Anhaltspunkte zur Beurtheilung nicht gibt, ebenso wenig hat die quantitative Bestimmung des Colophonresens einen Zweck. Säurezahl, Schmelzpunkt, Acetylzahl und spezifisches Gewicht sind diejenigen Bestimmungen,

¹⁾ Helfenberg. Annal. 1896, 64.

²⁾ Vergl. Helfenberg. Annal. 1896, 76.

³⁾ Vergl. Helfenberg. Annal. 1896, 76.

welche einen maassgebenden Schluss auf die Reinheit des Colophons gestatten.

Was die Angabe über das auf kaltem Wege nur unvollkommen verseifbare Harzöl betrifft, so kann ich hierin Fahrion nur beistimmen. Auch ich habe für Harzöl nur sehr niedrige Zahlen bei der kalten Verseifung erhalten und glaube, dass auch hier ein Gehalt an Mineralöl schuld daran ist.

Was weiterhin die kalte Verseifung betrifft, so werde ich in den demnächst erscheinenden Helfenberger Annalen 1897 S. 127 bis 133 in der Studie „Über kalte Verseifung von Fetten und Ölen“ zeigen, dass die kalte Verseifungsmethode von Henriques wohl brauchbare Werthe liefert; wenn ich auch nicht überall die ganz genaue Übereinstimmung constatiren konnte, wie es bei Henriques der Fall war, so habe ich doch im Gegensatz zu Fahrion bei Leberthran eine fast vollkommene Übereinstimmung erhalten. Ich füge noch hinzu, dass zu der kalten Verseifung niedrig siedendes Benzin und eine alkoholische Kalilauge verwandt wurden, wovon letztere 96 Proc. Alkohol enthielt.

Falls sich die „fractionirte Verseifung“, wie ich sie bei den Harzen, speciell den Gummiharzen, durchgeführt habe, auch für die Fette in ähnlicher oder in derselben von mir angegebenen Weise als brauchbar erweisen sollte, so wäre das mit um so grösserer Freude zu begrüssen, als sich ja bisher die Untersuchungsmethoden der Fette, selbstredend in den entsprechenden Formen und in einer dem Individuell jeden Harzes angemessenen Weise, auch für die Harzkörper als gut brauchbar bewährt haben; umgekehrt würde eine Übertragung einer Harzmethode auf die Fettkörper nur zu weiteren Beziehungen zwischen diesen interessanten Körpern führen.

Endlich möchte ich noch zur Orientirung auf die allgemeinen Leitsätze und auf das Resumé hinweisen, wie es sich als Zusammenfassung und als Kennzeichnung des augenblicklichen Standes der Harzanalyse auf Grund der hiesigen langjährigen Studien ergeben hat und wie ich es in den demnächst erscheinenden Helfenberger Annalen 1897, S. 105 bis 111 genauestens festgelegt habe.

Nachdem gerade in der Neuzeit die Harzanalyse — auch durch die Arbeiten des hiesigen Laboratoriums — eine ausgedehnte Bearbeitung erfahren hat, habe ich es für nöthig erachtet, die völlige Negirung der einschlägigen Litteratur zu kennzeichnen und zu verhüten, dass gewisse irrthümliche Angaben ohne Widerspruch in die Litteratur übergehen.

Abwässer der Ammoniaksodafabriken.

Von

Konrad W. Jurisch.

Die Äusserungen des Herrn H. Schreib auf S. 274 und 275 d. Z. können mich nicht veranlassen, meine früheren Angaben abzuändern. Die von mir angeführten Zahlen sind durchweg der Praxis entnommen; sie wurden in den betreffenden Fabriken ihrer Zeit für richtig gehalten. Eine nachträgliche Correctur auf dem Papier ist eine missliche Sache, die ich gern Herrn Schreib überlasse; ich selbst halte mich dazu nicht für berechtigt.

Ich glaube auch, dass es für den Leser interessanter ist, zu erfahren, was in den Fabriken für richtig galt, als Zahlen zu sehen, die auf dem Papier willkürlich zurechtgestutzt sind.

Berlin, 22. März 1898.

Unorganische Stoffe.

Über die Bestimmung der Phosphorsäure. Die Arbeit H. Lasne's (Rev. fals. 1898, 19) beschäftigt sich mit der Feststellung der Bedingungen, welche bei der Fällung der Phosphorsäure mittels Magnesia-mixtur nothwendig sind, um einen genau der Formel entsprechend zusammengesetzten Niederschlag zu erhalten. Das schnelle Fällen liefert fast immer zu hohe Resultate in Folge einer theilweisen Bildung von Trimagnesiumphosphat, welches sich erst nach etwa 16 Stunden in Ammoniummagnesiumphosphat umwandelt. Um dieser Umsetzung einen schnelleren Verlauf zu geben, schlägt Verfasser einen Zusatz von 10 g Citronensäure auf 150 cc der Fällungslösung vor.

Weiterhin enthält die Arbeit einige Bemerkungen über die Bestimmung der Magnesia, nach welchen beim Niederschlagen derselben ein Überschuss an Phosphorsäure die Entstehung eines an Magnesia ärmeren Phosphats als diejenige des gewöhnlichen Doppelphosphats hervorruft und ferner alle Magnesiaanalysen mit einem gewissen Fehler behaftet sind. TL.

Über die Bestimmung der Schwefelsäure. Nach F. Marboutin (Rev. fals. 1898, 14) wird die zu untersuchende Säure in salzsaurer Lösung mit einem bekannten, überschüssigen Volumen einer titrirten Chlorbaryumlösung gefällt, das Gemisch mit Ammoniak neutralisirt und das unzersetzt gebliebene Chlorbaryum mit einem Überschuss titrirter Kaliumchromatlösung bestimmt. Nach dem Zurücktitriren desselben in einem