

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 17.

## Zur Werthbestimmung des galizischen Ozokerits.

Von

Edgar von Boyen.

Der Landesausschuss von Galizien hat vor einiger Zeit unter anderem einen Preis für die Beurtheilung verschiedener Erdwachsuntersuchungen ausgesetzt. J. Berlinerblau hat in seinem hübschen Buch über Erdwachs bei der Untersuchung des Ozokerits auf Ceresin auch nur die eine Methode von B. Lach anführen können. Diese Methode, obwohl an sich gut, hat den grossen Übelstand, dass sie mit zu grossen Quantitäten arbeitet, ausserdem eine Heisspresse erfordert, ein Ding, welches man nur selten in Laboratorien anzutreffen pflegt. Ich habe nach vielen Erfahrungen mich davon überzeugt, dass man Ozokerit auf seinen Werth an Ceresin auch mit kleinen Quantitäten exact bestimmen kann und gebe die Methode, die ich seit Jahren mit gutem Erfolg benutze, an dieser Stelle wieder.

5 g Ozokerit werden in einer etwa 10 cm breiten und 3 cm tiefen Porzellanschale, welche in einem bei  $180^{\circ}$  schmelzenden und mit Thermometer versehenen Metallbad liegt, geschmolzen, mit 18 Proc. oder 900 mg gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure so lange bei  $200^{\circ}$  verrührt, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Man verröhrt sodann 1 g Entfärbungspulver in der Masse und endlich etwa 3 g Sägespäne, Häcksel oder ein ähnliches Auflockerungsmaterial, welches zuvor mit Benzin seines Fett- oder Harzgehaltes befreit sein muss. Diese Mischung bringt man in einen vereinfachten Extraktionsapparat und wäscht die an der Porzellanschale haftenden Ceresinreste mit warmem Benzin in die Papierhülse. Darauf wird bis zur völligen Erschöpfung extrahirt, wozu in der Regel eine Stunde genügt, das Lösungsmittel zum grössten Theil abdestillirt, der Kolbeninhalt in eine tarirte kleine Porzellanschale gegossen und mit möglichst wenig Benzin nachgespült. Die Porzellanschale stellt man auf das vorhin erwähnte Metallbad und lässt das Benzin bei etwa  $100^{\circ}$  verdampfen. Man erhitzt dann auf

$200^{\circ}$  und hält diese Temperatur so lange ein, bis keine Gewichtsabnahme der Schale mehr stattfindet, und wägt das Ceresin.

Dass auch bei dieser Untersuchungsmethode einige bekannte Analysekunstgriffe nicht übersehen werden dürfen, verdient eigentlich kaum der Erwähnung. Immerhin liefert dieselbe brauchbare, betriebssichere Zahlen und ist in jedem Laboratorium ohne Umständlichkeiten ausführbar.

## Zur Analyse der Fette und Harze.

Von

Dr. W. Fahrion.

Unter obigem Titel brachte K. Dieterich (d. Z. S. 316) eine Mittheilung polemischen Inhalts, in welcher er mir einen schweren Vorwurf daraus macht, dass ich in meiner Abhandlung: Beiträge zur Fettanalyse (d. Z. S. 267) seine Arbeiten über die Harzuntersuchung nicht erwähnt habe. Da seine Ausführungen den Anschein erwecken könnten, als ob ich wider besser Wissen die Prioritätsansprüche Anderer missachte, so sehe ich mich zu folgender Erwiderung genötigt.

Wie erinnerlich, bildete den wesentlichen Inhalt meiner oben citirten Arbeit der Nachweis, dass man bei der Bestimmung des Unverseifbaren in Fetten und Fettgemischen nach der von Höning und Spitz (d. Z. 1891, 565) ausgearbeiteten Methode anstatt mit alkalischen besser mit neutralen Seifenlösungen arbeitet. Lediglich aus dem Grunde, weil bei Fettgemischen zuweilen auf einen Gehalt an Colophonium oder Harzöl Rücksicht zu nehmen ist, habe ich auch diese beiden Substanzen in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen, und zwar in der Weise, dass die für die Fette angewendete Methode zur Bestimmung der Verseifungszahl und des Unverseifbaren einfach auf jene Körper übertragen wurde. Einen Vorschlag zur Analyse des Colophonums gemacht zu haben, bin ich mir nicht bewusst. Noch viel ferner lag es mir, die Verdienste des Helfenberger Laboratoriums um die Harzuntersuchung irgendwie anzweifeln zu wollen,

um so weniger, als ich selbst, abgesehen vom Nachweis und der Bestimmung des Colophoniums in Fettgemischen nach bekannten Methoden, niemals über Harze gearbeitet habe und daher auch die meisten der diesbezüglichen Arbeiten Dieterich's nicht kenne. Letzteres scheint mir derselbe allerdings sehr übel zu nehmen. Andererseits wird er vielleicht doch einige Entschuldigungsgründe dafür gelten lassen. Der Umstand, dass die Arbeiten über Fette und Harze in den verschiedensten Zeitschriften zerstreut erscheinen, macht es dem in der Praxis stehenden Chemiker, dem ohnehin in der Regel nicht allzuviel Zeit zum Studium der Litteratur bleibt, unmöglich, jene Arbeiten sämmtlich im Original kennen zu lernen. Aus diesem Grunde dürfte ich wohl nicht der Einzige sein, der bezüglich der Helfenberger Annalen — deren Inhalt doch wohl in erster Linie für den Pharmaceuten von Interesse ist — auf die Berichterstattung in den allgemeiner bekannten Fachzeitschriften bez. Fachwerken angewiesen ist. Dass diese Berichterstattung nicht immer eine vollständige ist, ist eine bedauerliche, wenn auch begreifliche Thatsache. Auch in der neusten Auflage von Benedikt's Analyse der Fette und Wachsarten (1897) ist nichts (oder wahrscheinlich noch nichts) davon zu finden. Noch weniger konnten mir natürlich die Arbeiten des Jahrgangs 1897 der Helfenberger Annalen bekannt sein, auf welche Dieterich auch wiederholt hinweist, obgleich dieser Jahrgang, wie er selbst angibt, noch gar nicht erschienen ist.

Aber auch in anderer Richtung kann ich die von Dieterich erhobenen Einwände nur in sehr beschränktem Maasse gelten lassen, wie nachstehend im Einzelnen begründet werden soll.

1. Dieterich findet es unrichtig, beim Colophonium von einer Verseifungszahl zu sprechen, da dasselbe keine Ester enthalte und somit nur eine Säurezahl haben könne. Gleichzeitig gibt er aber zu, dass diese Säurezahl zweckmäßig nicht durch einfaches Titriren, sondern durch Verseifung mit überschüssigem Alkali und Rücktitriren mit Säure — also genau wie die Verseifungszahl der Fette — bestimmt wird. Diese Methode habe er aber schon früher vorgeschlagen und habe ich somit nichts Neues gebracht. Letzteres zu behaupten, ist mir aber auch gar nicht eingefallen. Dass vor mir schon eine Reihe von Autoren die Verseifungszahl des Colophoniums bestimmt haben, war mir bekannt (vgl. Benedikt-Ulzer, S. 212). Da die von mir gefundene Zahl mit den früheren Angaben ganz gut

übereinstimmt, so hielt ich es für überflüssig, diese Angaben sämmtlich zu citiren, und glaube nicht, dass die betreffenden Autoren mir dieses Nichtcitiren übelnehmen. Wenn aber Dieterich in der Anwendung der Henriques'schen Methoden der kalten Verseifung auf das Colophonium ein besonderes Verdienst erblickt und dieses Verdienst für sich in Anspruch nimmt, so habe ich dagegen nichts einzuwenden. Ich war seither der Ansicht, dass das Colophonium vorwiegend aus freier Säure und zum geringeren Theil aus Anhydriden bestehe und dass hierauf die Differenz in der Verseifungs- und Säurezahl (vgl. Benedikt-Ulzer, S. 212) zurückzuführen sei. Im Gegensatz zu dieser Ansicht und im Widerspruch mit einer Reihe von Autoren (vgl. Benedikt-Ulzer, S. 212) scheint nun Dieterich gefunden zu haben, dass das Colophonium gar keine freie Säure enthält, sondern, abgesehen von geringen Spuren von Protocatechusäure und einem kleinen Theil indifferenter Stoffe, ausschliesslich aus Abietinsäureanhydrid besteht. Aber auch in diesem Fall liesse sich, da ein Säureanhydrid von einem Ester doch nicht so sehr verschieden ist, und da auch Dieterich die seither übliche Methode beibehalten hat, abgesehen davon, dass er wahrscheinlich mit alkoholischer Säure zurücktitriert, darüber streiten, ob nicht auch der Ausdruck Verseifungszahl mit Recht beizubehalten wäre. Doch ist dies für das eigentliche Thema meiner Abhandlung von so nebenschälicher Bedeutung, dass sich ein weiteres Eingehen auf diese Verhältnisse nicht lohnt.

2. Auch die Bezeichnung: unverseifbare Bestandtheile hält Dieterich beim Colophonium für falsch, da jene Bestandtheile mit anderen derartigen Substanzen nicht in eine Reihe zu stellen seien. Nun ist aus meiner Abhandlung leicht zu ersehen, dass ich, ohne auf die Zusammensetzung der betreffenden Körper näher einzugehen, unter dem „Unverseifbaren“ ganz allgemein diejenigen Bestandtheile eines Fettes verstehe, welche keine Säuren, in Wasser unlöslich, dagegen in Petroläther löslich sind. Da ich nun das Colophonium genau ebenso wie die Fette behandelte, so habe ich es nicht für nötig gefunden, bei diesem eine neue Bezeichnung zu wählen. Dass es indifferente, in Petroläther lösliche Stoffe enthält, gibt ja Dieterich zu und wenn er diesen Stoffen den Namen Colophonresen beilegen will, so habe ich auch hiergegen nicht das Mindeste einzuwenden.

3. Die Behauptung Dieterich's, ich habe den „sehr unangebrachten Vorschlag“

gemacht, bei der Bestimmung jenes Colophoresens den „verdunsteten Alkohol“ durch Wasser zu „ergänzen“, bestärkt mich in der Vermuthung, dass derselbe meine Abhandlung nicht mit genügender Aufmerksamkeit durchgelesen hat. Bei der betreffenden Bestimmung wurde nämlich gar kein Alkohol verdunstet. Die auf kaltem Wege gewonnene alkoholisch - petrolätherische Seifenlösung wurde allerdings mit wässriger Halbnormal-salzsäure neutralisiert<sup>1)</sup>. Ein weiterer Zusatz von Wasser fand nicht statt. Die wässrige Säure traf somit nur in kleinen Mengen mit einer stark alkoholischen Lösung des abiätinsauren Natrons, welche Lösung ausserdem noch freies Alkali enthielt, zusammen. Ob hierbei bemerkenswerthe Mengen des Salzes zersetzt werden, mag einstweilen dahingestellt bleiben.

4. In einem Punkt stimmt Dieterich mit mir überein. Auch er hat für das Harzöl niedrige Verseifungszahlen erhalten. Er schliesst daraus, dass dasselbe auf kaltem Wege nur unvollkommen verseifbar ist und wahrscheinlich Mineralöl enthält. Ich hatte meinerseits kein anderes Resultat erwartet, denn das Harzöl besteht doch zum grössten Theil aus Kohlenwasserstoffen. Oder ist diese Angabe der Lehrbücher falsch?

5. Bei der kalten Verseifung des Leberthrans erhielt Dieterich gut übereinstimmende Zahlen, welche aber noch nicht veröffentlicht sind und mir daher auch nicht bekannt sein konnten. Ich muss nun zugeben, dass ich Dorschleber- und Robbenthran<sup>2)</sup> in dieser Richtung noch nicht untersucht habe. Ich habe mich auch nur gegen den allgemeinen Satz: Die Thrane geben bei der kalten Verseifung constante Zahlen, gewendet, welcher Satz nach meinen Resultaten wenigstens dahin abzuändern ist, dass neben Thranen mit constanter auch solche mit variabler Verseifungszahl existiren. Dass zwischen den einzelnen Thransorten beträchtliche Unterschiede bestehen, ist ja eine bekannte Thatsache. Übrigens werde ich auf diesen Punkt zu gelegener Zeit zurückkommen.

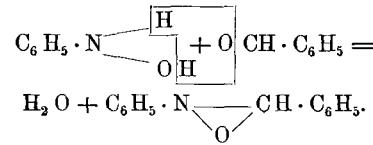
6. Was endlich das Verfahren der fractionirten Verseifung betrifft, so habe ich dasselbe nicht „vor allen Dingen aufgestellt“, sondern erst am Schluss meiner Abhandlung ganz beiläufig erwähnt. Dass Dieterich dieses Verfahren schon bei den Harzen an-

gewendet hat, war mir aus den Eingangs erwähnten Gründen unbekannt. Im Übrigen erledigt sich seine Prioritätsreclamation von selbst durch die unterdessen erschienene Arbeit von Henriques: Über partielle Verseifung (d. Z. S. 338), aus welcher hervorgeht, dass eine Trennung der Fettsäuren durch die fractionirte Verseifung voraussichtlich nicht gelingen wird.

Aus vorstehenden Erörterungen dürfte zur Genüge zu ersehen sein, inwieweit Dieterich berechtigt war, bei einer Arbeit, welche sich nur ganz nebенäglich mit dem Colophonium beschäftigt, von einer „völligen Negirung der einschlägigen Litteratur“ zu sprechen. Für seine Behauptung, ich habe „irrtümliche Angaben“ gemacht, ist er den Beweis überhaupt schuldig geblieben.

### Elektrochemie.

Darstellung von Condensationsproducten aromatischer Hydroxylamin-derivate mit Aldehyden der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 96 564). In Pat. 75 260 und Zusätzen ist gezeigt worden, dass sich ganz allgemein bei der elektrolytischen Reduction aromatischer Nitroverbindungen in concentrirter Schwefelsäure Derivate des Amidophenols bilden. Diese abnorme Reaction wurde durch die Annahme erklärt, dass sich hierbei zunächst Derivate des Phenylhydroxylamins bilden, welche durch die Schwefelsäure sofort zu Amidophenolderivaten umgelagert werden. Es ist nun gelungen, die Hydroxylamine festzuhalten, zwar nicht in freiem Zustande, sondern in Form ihrer Condensationsproducte mit Aldehyden. Wie Bamberger (Ber. 27, 1556) gezeigt hat, condensirt sich z. B. Phenylhydroxylamin und Benzaldehyd in folgender Weise:



Führt man nun die elektrolytische Reduction eines beliebigen Nitrokörpers bei Gegenwart eines Aldehyds aus, so bilden sich dem obigen analoge Condensationsproducte, welche durch die concentrirte Schwefelsäure nicht verändert werden.

1. 20 k Nitrobenzol und 18 k Benzaldehyd (1 Mol.: 1 Mol.) werden in einer Mischung von 40 k Eisessig und 40 k concentrirter Schwefelsäure in bekannter Weise

<sup>1)</sup> Ich darf wohl annehmen, dass auch Ulzer, v. Schmidt und Erban, Lewkowitsch u. A. hierbei wässrige Säure zum Titiren anwendeten.

<sup>2)</sup> Henriques theilte mir privatim mit, dass die von ihm untersuchten Thranmuster wahrscheinlich Robbenthran waren.