

erhaltenen Zahlen lassen also somit keinen sicheren Schluss zu. Ausserdem muss ich noch bemerken, dass die Firnisse infolge der starken Zusätze sehr dick wurden, so dass es sehr schwer war, dünne und gleichmässige Schichten zu erhalten. Wurde, nachdem Gewichtsabnahme erhalten, die Trockenprobe durch Auflegen mit den Händen angestellt, so konnte deutlich das Kleben des Anstriches je nach der angewandten Menge des zugesetzten Verfälschungsmittels beobachtet werden<sup>5)</sup>; demnach würden sich also grobe Verfälschungen bei der Prüfung auf den Trockenzustand bereits nach erfolgtem Gewichtsmaximum durch Kleben des Anstriches bemerkbar machen.

Da nun nichts näher liegt, als einen Firniss, der zur Untersuchung vorliegt, zunächst auf sein Trockenvermögen zu prüfen, so möchte ich empfehlen, diese Prüfung nicht wie bisher durch blosses Aufstreichen und Prüfen mit den Fingerspitzen, oder etwa durch Aufkleben von Papierstreifen vorzunehmen, sondern in der von mir angegebenen Weise die Gewichtszunahme zu bestimmen. Zugleich ist es klar, dass bei den Temperatureinflüssen, von denen die Methode abhängig ist, nur von einer Vergleichsmethode die Rede sein kann, indem man den zu prüfenden Firniss neben einem anderen, als brauchbar anerkannten aufzustreichen hat. Ferner wird die Bestimmung erschwert, und diesen Punkt möchte ich noch besonders hervorheben, dass es sehr schwer ist, genau den Zeitpunkt, mit dem das Gewichtsmaximum erreicht ist, abzufassen. Setzt man den Versuch beispielsweise am Morgen an, so kann der Firniss sehr leicht sein Maximum im Laufe des Tages oder aber erst um Mitternacht, bez. gegen Morgen erreicht haben, so dass am anderen Morgen beim stattfindenden Wägen der Firniss bereits im Abnehmen begriffen ist, obwohl seine Zahl noch eine ziemlich hohe und noch höher sein kann als die eines zu gleicher Zeit in Prüfung daneben befindlichen Firnisses. Wird dagegen der Firniss des Abends aufgestrichen, so wirkt der Mangel an Licht während der Nacht verzögernd auf sein Trocknen ein, so dass man ein von dem anderen Versuche abweichendes Resultat erhält. Es empfiehlt sich daher, zunächst einen Versuch abends anzusetzen und nach der

ersten Wägung am anderen Morgen einen zweiten zuzufügen. Erst aus dem Verlauf dieser beiden Versuche wird man ein klares Bild über das Trocknen eines Firnisses erhalten. Durch Wägen in möglichst kurzen Zeitabständen suche man den Eintritt des Gewichtsmaximums zu ermitteln. Grobe Verfälschungen können sich dann durch Kleben oder eventuell auffallend niedrige Sauerstoffzahl bemerkbar machen, während Mangel an Trockenstoffen die Geschwindigkeit verringert. Nach 4 Wochen werde auf Nachkleben geprüft, auch ist es angebracht, die Temperaturverhältnisse anzugeben, unter welchen die Probe vorgenommen ist.

Ich gedenke meine Versuche weiter fortzusetzen, würde mich aber freuen, wenn auch von anderer Seite hierüber gearbeitet würde.

Halle a. S., 11. April 1898.

### Analyse der Fette und Harze.

Von

Dr. Karl Dieterich in Helfenberg.

Nachdem Herr Dr. Fahrion in No. 17 dieser Zeitschrift die Negirung und Unkenntnis der einschlägigen Litteratur zugegeben hat, und nachdem nach Henriques die fractionirte Verseifung — wie Fahrion selbst ausführt — als voraussichtlich aussichtslos bei den Fetten betrachtet werden darf, bleibt mir nur noch übrig, drei Punkte hervorzuheben, die ohne diese Discussion in der Fahrion'schen Entgegnung mindestens falsch verstanden werden können.

Zuerst musste ich, wenn sich Fahrion auf das immerhin schwierige Harzgebiet begibt, erwarten, dass er sich wenigstens neuerdings über Colophonium soweit orientirt hätte, um nicht wiederum Irrthümer anzuführen. Ich habe keineswegs davon gesprochen, dass Colophonium keine „freie Säure“ enthielte, sondern ich habe davon gesprochen, dass die freie Säure in Form des „Anhydrids“ vorhanden sei. Wenn Herr Fahrion die Werke von Flückiger, Möller, E. Schmidt (organ. Chemie) zum Nachlesen heranziehen wird, so wird er hierin alles Nähere finden. Zufällig „will“ nicht ich gefunden haben, dass das Colophonium das amorphe Anhydrid der Abietinsäure enthält, sondern Pharmakognosten und Chemiker, deren Autorität über jeden Zweifel erhaben ist. Wenn im Benedikt-Ulzer die Angaben anders lauten, so ist das darauf zurückzuführen, dass in diesem vortrefflichen

<sup>5)</sup> Als Colophonium war hier das rohe und nicht das mit Kalk neutralisirte verwandt worden, welch' letzteres bei geringen Zusätzen, wie 5 Proc., kein Kleben des Anstriches verursacht. Jedenfalls dürften aber Zusätze von 25 Proc. neutralisirten Harzes, wie sie neuerdings in der Praxis empfohlen werden, nicht zu den erlaubten gehören, und ist daher bei der Prüfung von Firniss auf Ermittlung des Kalkgehalts Rücksicht zu nehmen.

Werk die neueren Arbeiten über die Harzchemie nebensächlich behandelt sind; ausserdem dürfte bis ein so voluminöses Buch fertiggestellt ist, manches unterdessen als überholt gelten.

Wenn ich mich daran halte, bei Colophonium nur von „indifferenten“ Körpern und nicht von „Unverseifbarem“ oder „Verseifbarem“ zu sprechen, so ist das keine kleinliche Pedanterie, sondern lediglich dem Umstand entsprungen, dass in der Litteratur von vielen „esterfreien“ Harzen „Verseifungszahlen“ und von vielen „säurefreien“ Harzen „Säurezahlen“ existiren. Diese aus der Litteratur zu streichen, ist ebenso mein Bestreben gewesen, als ich verhüten möchte, dass neuerdings von Colophonium Verseifungszahlen und unverseifbare Antheile bestimmt und in die Litteratur aufgenommen werden. Dies alles wäre Fahrion leicht verständlich gewesen, wenn er sich die Mühe genommen, die Harzlitteratur zu studiren.

Wenn ich endlich bei Colophonium die Säurezahl durch Rücktitration bestimme, so verseife ich damit nicht, sondern binde die Harzsäure (wobei die Hydratisirung des Anhydrides stattfindet) und benutze die Lauge gleichzeitig als Lösungsmittel. Ebenso wird bei Dammar, Sandarak u. a. m. durch Zurücktitration verfahren, weil bestimmte Harzsäuren sich erst langsam binden, und die directe Titration zu niedrige Werthe gibt. Ich bitte also, Herr Fahrion, wohl zu unterscheiden zwischen einer Bestimmung der „Säurezahl“ durch „Zurücktitration“ und einer Bestimmung einer „Verseifungszahl“. Ebenso ist die Bestimmung der Säurezahl durch Zurücktitration kein Verdienst der kalten Verseifungsmethode von Henriques, sondern ein ganz anderer Vorgang, der praktischen Gründen entspringt und mit einer „Verseifung“ überhaupt nichts zu thun hat.

Wenn endlich Fahrion behauptet, dass ich seine Abhandlung nicht genau genug gelesen habe, und er von einem „Wasserzusatz“ nichts erwähnt habe, so darf ich ihm dies vielleicht an seinen eignen Worten widerlegen.

Fahrion schreibt wörtlich:

„Das Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung der Verseifungszahl und des Unverseifbaren ist demnach folgendes: 3 bis 4 g Öl werden in 25 cc Petroläther gelöst, zu dieser Lösung 25 cc einer annähernd normalen alkoholischen Kali- oder Natronlauge (welche nicht mehr als 5 Proc. Wasser enthalten darf und deren Titer öfters controlirt werden muss) zugefügt und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wird Phenolphthalein zugesetzt, mit Halbnormallauge genau neutralisirt und aus der verbrauchten Menge die

Verseifungszahl berechnet. Die neutrale Seifenlösung wird in einen Scheidetrichter gespült, wenn nöthig, noch soviel „Wasser“ zugesetzt, dass dessen Gesamtmenge annähernd derjenigen des Alkohols entspricht, und hierauf mit Petroläther in Portionen von 20 bis 30 cc ausgeschüttelt. Die einzelnen Petrolätherauszüge werden mit je 10 cc 50 bis 60 proc. Alkohol gewaschen, die Waschflüssigkeit wieder mit der Seifenlösung vereinigt und das Ausschütteln so lange wiederholt, bis der Petroläther beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterlässt.“

Neben den angeführten Fetten befindet sich in der Tabelle, welche die nach obigem Verfahren erhaltenen Werthe enthält, auch Colophonium. Fahrion sagt wörtlich: „Das Colophonium enthält, wie aus obiger Tabelle ersichtlich u. s. w. . .“

Da nun die Werthe „obiger“ Tabelle nach „obigem“ Verfahren laut Fahrion erhalten wurden, so musste also auch bei Colophonium „noch soviel Wasser“ zugesetzt worden sein, als annähernd der Gesamtmenge des Alkohols u. s. w. entspricht. Liegt hier eine oberflächliche Kenntniss des Fahrion'schen Wortlautes meinerseits vor, oder hat Fahrion schon vergessen, was er in seiner ersten Arbeit selbst geschrieben hat? Ich darf das Urtheil hierüber wohl dem geehrten Leser selbst überlassen.

### Elektrochemie.

Benutzung von Aluminium als Elektrode. Nach G. J. Hough (J. Amer. 20, 302) wird Aluminium als Kathode von heisser und kalter Salpetersäure, von kalten Oxalat- und Cyanidlösungen nicht angegriffen und wäre daher zu elektrolytischen Analysen als Kathode an Stelle von Platin zu benutzen, namentlich für Handelsanalysen, besonders Kupferanalysen. Die Metallniederschläge werden mit Salpetersäure gelöst.

w.

Quantitative Bestimmung des Mangans und Trennung des Eisens von Mangan durch Elektrolyse. Nach F. Kaepfel (Z. anorg. 16, 268) gestatten die bisherigen Methoden mit Ausnahme der Methode von Engel (Ausscheidung aus einer Lösung von Ammoniumoxalat und Chromalaun) nicht, grössere Mengen Mangan als Superoxyd festhaltend niederzuschlagen. Nach Kaepfel gelingt es, unter Umgehung des Chromalauns äusserst festhaltende Niederschläge, bis zu 1,6 g wiegend, zu erhalten, wenn man der neutralen oder ganz