

Oft ist man genöthigt, Beziehungen wie Dichtigkeit bei  $15^0$ , bezogen auf Wasser bei  $15^0$ , also  $d^{15/15}$  auf  $d^{15/4}$  zu reduciren oder umgekehrt  $d^{15/4}$  auf  $d^{15/15}$  umzurechnen. Letzterer Fall kommt häufiger vor, wenn man z. B. in Tafeln, welche Procentverhältniss und Dichtigkeit bezogen auf  $d^{15/4}$  enthalten, benutzt und mit Aräometern, welche in  $H_2O + 15^0$  in 1,00 tauchen, die Dichtigkeit ermittelt.

Die Tafel IV erleichtert diese Umrechnung derart, dass man nur noch eine Addition oder Subtraction auszuführen hat. Hat man eine Beziehung  $d^{15/15}$  auf  $d^{15/4}$  umzurechnen, so muss der aus der Tafel entnommene Werth vom Resultat  $d^{15/15}$  subtrahirt werden. Hat man jedoch eine Umrechnung von  $d^{15/4}$  auf  $d^{15/15}$  auszuführen, so hat man das Correctionsglied zum Resultat  $d^{15/4}$  zu addiren.

Beispielsweise  $d^{15/15} = 1,8400$   
 $d^{15/4} = 1,8400 - 0,0015$   
 Ferner  $d^{15/4} = 0,8600$   
 $d^{15/15} = 0,8600 + 0,0007.$

Die Werthe 0,0015 und 0,0007 sind bei den entsprechenden Dichtigkeiten aus der Tafel IV entnommen.

### Zur Kenntniss des Colophoniums.

Aus dem Laboratorium der chemischen Fabrik  
Dr. F. Wilhelmi mitgetheilt

von

R. Schick.

In Heft 40 d. Z. erschien unter dem Titel „Beurtheilung des Colophoniums“ eine Arbeit von Karl Dieterich, die mir Veranlassung

gab z. B. je 5 g eines amerikanischen Colophons in verschiedenen Mengen Petroläther und fand, dass die Lösung in 70 cc bei weiterem Zugeben des Lösungsmittels keine Ausscheidung mehr gab. Dieses Harz zeigte einen unlöslichen Rückstand von 3,6 Proc.; dasselbe wurde längere Zeit auf  $320^0$  erhitzt, es ergab sich dann ein Werth von 0,5 Proc. für den in Petroläther unlöslichen Antheil.

Was nun die Säure- und Verseifungszahl des Colophons anbelangt, so kann ich mich mit den Ansichten Dieterich's nicht ganz einverstanden erklären. Dieterich schlägt vor, als Säurezahl diejenige Zahl anzunehmen, die man durch zweistündige Einwirkung überschüssiger, alkoholischer KOH in der Kälte erhält. Er sagt in No. 40 d. Z., dass die auf diese Weise erhaltenen Zahlen hier und da eine Kleinigkeit höher liegen als die durch directe Titration gefundenen, gibt allerdings in Heft 48 zu, dass doch zuweilen grössere Differenzen gefunden werden.

Ich führte bei 13 verschiedenen Colophon-sorten amerikanischer und französischer Abkunft die Säurezahlen durch directe Titration sowie nach Dieterich durch genau zweistündiges Stehenlassen mit  $\frac{1}{2}$  alkoholischer KOH und Zurücktitriren des Überschusses derselben mit  $\frac{1}{2}$  HCl aus und fand, dass Differenzen zwischen beiden Zahlen — wie aus Tabelle I ersichtlich — bis zu 6,7 vorkamen.

In Heft 14 d. Z. sagt Dieterich: „Bekanntlich besteht das Colophon aus dem Anhydrid der Abietinsäure, aus geringen Spuren Protocatechusäure und aus einem kleinen Antheil indifferenten Stoffe.“

Tabelle I.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
Säurezahl durch directe Titration. . . . .	157,5	156,9	158,1	169,3	160,5	160,7	165,5	161,3	163,8	165,6	168,8	166,3	160,9
sogen. Säurezahl nach Dieterich . . . . .	164,2	163,0	164,5	172,5	165,6	166,0	169,6	164,7	166,0	167,4	169,5	167,7	164,5
Differenz zwischen beiden . . . . .	6,7	6,1	6,4	3,2	5,1	5,3	4,1	3,4	2,2	1,8	0,7	1,4	3,6

gibt, die von mir bei der Untersuchung von Colophonium gefundenen Resultate und die daraus sich ergebenden Schlüsse an dieser Stelle mitzutheilen.

Zur Bestimmung des in Petroläther unlöslichen Antheils des Colophoniums möchte ich bemerken, dass die von mir untersuchten Sorten in geringen Mengen des Lösungsmittels fast vollständig löslich sind, und dass erst auf weiteren Zusatz von Petroläther ein flockiger Niederschlag entsteht. So löste

No. I, II, III, IV, V, VI und XIII sind amerikanische, VII, VIII, X, XI, XII französische Colophone und IX ist spanischen Ursprungs.

Bei der Titration der Colophonalkohollösung mit alkoholischer KOH und Phenolphthalein als Indicator bleibt der Umschlag von gelb oder bräunlich nach roth fest bestehen. Es muss also der Verbrauch an KOH doch entschieden ein bestimmtes Maass für die Menge eines gewissen Bestandtheils des Colophons sein, und dies wäre das Abietin-

säureanhydrid, wenn man nach Dieterich das Colophon in der Hauptsache aus Abietinsäureanhydrid bestehend annimmt. Denn dass sich dieser einheitliche Körper bis zu einem gewissen Punkte neutralisiren lasse und zur weiteren Neutralisation einige Zeit gebrauche, ist doch wohl bei der Schärfe und Beständigkeit des Umschlags kaum anzunehmen. Welche Körper bedingen dann die in obiger Tabelle angegebenen Differenzen von 0,7 bis 6,7?

Dieterich glaubt auf Grund seiner Untersuchungen, über deren Ausführung er sich bei der Wichtigkeit der Frage doch etwas sehr kurz fasst, Colophonium als frei von esterartigen Verbindungen annehmen zu müssen und will deshalb die „unmöglichen“ Zahlen wie Ester- und Verseifungszahlen aus der Litteratur vollkommen streichen.

In acht der obigen Colophonsorten be-

Abietinsäurehydrat, durch längeres Einwirken von alkoholischem KOH Abietinsäureanhydrid gebunden würde. Dann käme man zu dem Resultat, dass Colophonium zum weitaus grössten Theil aus Abietinsäurehydrat und zum geringen Theil aus Anhydrid besteht. Der Umschlag bei der directen Titration würde dann aber wohl kaum diese Beständigkeit zeigen. Ich nehme, so lange die Beweise für die Richtigkeit der Dieterich'schen Annahmen nicht überzeugender sind, im Colophon die Existenz von esterartigen Körpern und eine Verseifung derselben an.

Es war mir nun interessant festzustellen, wie eigentlich in den verschiedenen Zeitintervallen die Verseifung vorschreitet. Mit einem französischen Colophon No. XI und einem amerikanischen No. XIII stellte ich diesbezügliche Versuche an.

Tabelle III.

	Directe Titration	Zeit in Stunden								
		2	4	6	8	10	12	14	16	20
No. XI	168,8	169,5	171,2	172,3	172,9	172,9	173,9	173,7	173,5	174,0
No. XIII	160,9	164,5	166,5	167,8	168,4	169,3	172,0	173,3	173,6	173,5

stimmte ich nun die Verseifungszahl durch 20 bis 21 stündiges Stehenlassen in der Kälte, sowie durch 25 Minuten langes Kochen am Rückflusskühler mit  $\frac{n}{100}$  alkoholischer KOH und Zurücktitriren des Überschusses mit  $\frac{n}{100}$  HCl. Die dabei erhaltenen Resultate siehe Tabelle II.

Wie aus vorstehender Tabelle ersichtlich, nimmt der Verbrauch an alkoholischem KOH bei obigen Colophonen fortwährend zu, bis er bei 12 bis 14 Stunden sein Maximum erreicht hat. Die sog. Säurezahl nach Dieterich liegt also zwischen der wirklichen Säurezahl und der Verseifungszahl.

Tabelle II.

	I	IV	VI	VII	VIII	IX	XI	XIII
Säurezahl nach Dieterich . . . . .	157,5	169,3	160,7	165,5	161,3	163,8	168,8	160,9
Verseifungszahl nach 20 bis 21 Stunden	169,1	175,9	169,0	172,8	165,7	167,5	174,0	173,5
Verseifungszahl in der Wärme . . . . .	168,8	174,9	169,9	170,6	165,3	167,7	174,1	174,4
Differenzen zwischen Dieterich'scher Säurezahl und Verseifungszahl nach 20 bis 21 Stunden . . . . .	11,6	6,6	8,3	7,3	4,4	3,7	5,2	12,6

Wie die Differenzen zwischen Dieterich'scher Säurezahl und Verseifungszahl nach 20 bis 21 Stunden zeigen, ist der Verbrauch an alkoholischem KOH nach einer Einwirkung derselben von 2 Stunden durchaus nicht beendet. Diese Differenzen scheint Dieterich gar nicht bemerkt zu haben, sie stehen auch in directem Widerspruch mit der von Dieterich angenommenen Zusammensetzung der Colophone.

Ist Colophon lediglich esterfreie Abietinsäure, so wäre doch höchstens die Annahme möglich, dass durch die directe Titration

In Anbetracht dieser Thatsache und angesichts der guten Resultate, die man bei der Säurezahlbestimmung durch directe Titration erhält, finde ich es ziemlich willkürlich, gestützt auf Annahmen, die einer endgiltigen wissenschaftlichen Begründung noch entbehren, von der festgesetzten Definition der Säurezahl abzugehen und Abänderungen einzuführen, die Zahlen von solch fraglichem Werth bedingen.

Die bei 12 bis 14 stündiger Einwirkung der alkoholischen KOH für die Verseifungszahl gefundenen Werthe decken sich, wie

der Vergleich in Tabelle II zeigt, ungefähr mit den bei der warmen Verseifung erhaltenen.

Ich möchte noch bemerken, dass ich bei allen Verseifungszahlbestimmungen wegen der verschiedenen Grösse der abgewogenen Harzstückchen in 10 cc säurefreien Alkohols löste, um die Einwirkungsdauer der überschüssigen alkoholischen KOH möglichst gleichmässig zu gestalten. Wäre ferner Colophonium mit Ausnahme geringer Spuren Protocatechusäure und eines kleinen Antheils indifferenter Stoffe in der That reines Abietinsäureanhydrid, so müsste man doch wohl annehmen, dass die Bestimmung der Jodzahl übereinstimmendere Resultate gäbe, als dies thatsächlich der Fall ist.

In Colophon No. I bis XII bestimmte ich die Jodzahl nach der Methode von Hübl, erhöhte aber die Einwirkungsdauer des Jods auf 12 bis 14 Stunden, da ich fand, dass die Jodaufnahme nach 6 Stunden noch nicht beendet war. Die gefundenen Werthe waren folgende:

No. I	137,0
- II	140,0
- III	143,0
- IV	150,3
- V	150,9
- VI	153,8
- VII	161,1
- VIII	168,2
- IX	169,7
- X	171,4
- XI	172,0
- XII	173,3

Die Differenzen innerhalb dieser Zahlen sind ziemlich beträchtlich und lassen den Werth der Jodzahl gering erscheinen. Es bestehen gewisse Beziehungen zwischen dieser letzteren und der Art der Colophonsorten. Ich beobachtete nämlich, dass das Jodadditionsvermögen der dunklen — also der hoch und lang erhitzten — Colophonsorten kleiner ist als das der hellen. Die Anordnung der obigen 12 Colophone der Farbe nach gab ungefähr dieselbe Reihenfolge wie die Anordnung der Jodzahl nach. Es lag nun nahe, ein helles Colophon von bestimmter Jodzahl in ein dunkles überzuführen und dieses zu untersuchen. Ein amerikanisches Colophon, das eine Jodzahl von 146,2 zeigte, wurde  $\frac{1}{2}$  Stunde im offenen Tiegel auf 300° erhitzt; die Jodzahl des dabei erhaltenen Productes wurde zu 101,7 — also um 44,5 Einheiten niedriger gefunden. Wie M. Weger in No. 12 der chemischen Revue zeigt, ist die Sauerstoffaufnahme des Colophons nicht unbeträchtlich. Ich glaube annehmen zu dürfen, dass man das Sinken der Jodzahl vielleicht in directen Zusammenhang mit der Sauerstoffaufnahme bringen kann. Diesbezügliche Untersuchungen sind im Gange. Vor

der Hand möchte ich also der Jodzahl ihren Werth nicht ganz und gar absprechen.

Weiter war es mir interessant zu wissen, ob die verschiedenen Colophonsorten auch verschiedenes Ablenkungsvermögen im Zeiss'schen Butterrefractometer zeigten, und ob vielleicht bei denselben wie bei den Fetten und Ölen ein Parallelismus zwischen Jodzahl und Refraction besteht. Ich stellte mir zum Zwecke dieser Untersuchungen 20proc. Lösungen von Colophon in Leinöl her und fand folgende Zahlen:

Leinöl, das zum Lösen verwendet wurde	Temperatur bei der Ablesung	Refractometer-Grade
No. I	40°	71,5
- II	40	92,3
- III	40	91,9
- IV	40	91,5
- V	40	91,8
- VI	40	90,9
- VII	40	90,7
- VIII	40	91,3
- IX	40	92,0
- X	40	91,2
- XI	40	91,7
- XII	40	92,0
- XIII	40	91,8
		92,1

Die Unterschiede innerhalb vorstehender Refraktionszahlen sind wie ersichtlich unbedeutend und lassen deshalb und in Anbetracht der beim Lösen des Colophons in Leinöl möglichen Ungenauigkeiten keine genauen Schlüsse zu. Andererseits aber lassen sie die Refraction geeignet erscheinen zur annähernd quantitativen Bestimmung des Colophons in Gemischen mit Ölen. Bei der Untersuchung von leinölsauren Metalloxyden, die mit harzsauren Salzen verschnitten waren, leistete mir die Refraction der abgeschiedenen Fettsäuren vorzügliche Dienste. Ich fand, dass der durch die Refraction constatierte Harzgehalt mit dem nach der Methode von Twitchell gefundenen ungefähr übereinstimmte. Tritt durch hohes Erhitzen des Colophons ebenso wie bei der Jodzahl auch betreffs der Ablenkung im Refractometer eine Verschiebung ein?

Eine 20proc. Leinöllösung eines Colophons mit der Jodzahl 146,2 zeigte bei 40° eine Ablenkung von 90,7°, dasselbe Colophon  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 300° erhitzt, wodurch die Jodzahl auf 101,7 sank, lenkte in 20proc. Lösung 93,2° — also um 2,5° höher — ab.

Ein Sinken der Jodzahl bedingt also beim Colophonium anscheinend eine Erhöhung der Refraction, während bei den Ölen und Fetten, wie Mansfeld und Hefelmann gezeigt haben, mit steigender Jodzahl die Ablenkung im Refractometer zunimmt.

Bei der Werthbestimmung des Colophons erscheint mir am wichtigsten die Be-

urtheilung 1. der Farbe, 2. den Verunreinigungen (Sand, Holzstückchen) nach.

Zu Punkt 1 möchte ich noch Folgendes bemerken. Die verschiedenen Industriezweige, wie Harzöldestillation, Siccativ-, Lack-, Papierfabrikation u. s. w. werden auch verschiedene Anforderungen an die Farbe des Colophons stellen, und kommt bei der Beurtheilung desselben wohl vor allen Dingen der Preis in Betracht. Bei gleichem Preis wird man natürlich stets dem hellsten Product den Vorzug geben. Die Dieterich'sche Anforderung, „das Colophonium sei möglichst hell“, hat also in dieser Allgemeinheit wohl keine Gültigkeit.

Ich glaube, dass obige zwei Gesichtspunkte zur Charakterisirung des Colophons genügen und dass man im Allgemeinen von der chemischen Untersuchung absehen kann, wenn man bedenkt, dass irgend welcher Verschnitt des Colophoniums fast ausgeschlossen ist. Wenn man aber trotzdem die chemische Untersuchung ausführen will, so möchte ich vorschlagen, doch die aus der Öl- und Fettanalyse auf die Harze übertragenen Zahlen hier genau so auszuführen wie dort und nicht wie Dieterich die Säurezahl durch Einwirkung überschüssiger alkoholischer KOH zu bestimmen.

Es kämen in erster Linie die Säure- und Verseifungszahl, dann die Jodzahl in Betracht.

Die Bestimmung des in Petroläther Unlöslichen halte ich für weniger wichtig, da man doch noch nicht genügend über die Natur des in Petroläther unlöslichen Anthells aufgeklärt ist und man nicht weiss, in welcher Weise sich Petroläther-Lösliches und Petroläther-Unlösliches bei Verwendung des Colophons in den einzelnen Zweigen der Technik unterscheiden. Die Refraction gibt weniger Anhaltspunkte zur Charakterisirung eines bestimmten Colophoniums als zum Nachweis desselben in Gemischen mit Ölen.

Leipzig-Reudnitz, im December 1898.

### Zellstoff-Seide.

Von

H. Wyss-Naef.

Wer auf der Pariser Weltausstellung 1889 die grosse Maschinenhalle besuchte, fand am westlichen Ende derselben die Ausstellung der neuartigen künstlichen Seidenraupen. Dieselben erzeugten in der Masse gefärbte gelbe, rothe und blaue Seide. Wie von Chardonnet dem Verf. erzählte, gab ihm ein Besuch in der J. B. Weibel & Cp. gehö-

rigen Zellstofffabrik in Novillars (Doubs, Frankreich) den ersten Anstoss zu seiner Erfindung. Er beschäftigte sich damals in seinem Laboratorium mit Sprengstoffen, Schiessbaumwolle und dergl. Die Löslichkeit der Schiessbaumwolle in Äther-Alkohol kennend, gab ihm der Anblick des aus den Kochern kommenden, wie Seide glänzenden Zellstoffes den Gedanken, eine Lösung desselben in spinnbaren Faden zu verwandeln. Es gelang ihm dies bald, indem er Nitrozellstoff herstellte, denselben trocknete, durch Lösen in einer Mischung von Alkohol und Äther in Collodium verwandelte und dasselbe unter grossem Druck durch sehr feine, unter Wasser stehende Glasdüsen presste. Alkohol und Äther lösten sich im Wasser sofort auf, und Nitrozellstoff blieb als fester, dem Coconfaden gleicher Faden übrig, deren sofort etwa ein Dutzend zu einem Seidenfaden zusammengezwirnt wurden. Dem Collodium konnte eine beliebige Farbe beigemischt werden. Der benutzte Tannenzellstoff musste vor der Nitrirung von Harz und Incrusten befreit werden, was seine Schwierigkeiten hatte.

Soweit war de Chardonnet's Erfindung i. J. 1889 gediehen. Man erwartete von dieser Erfindung eine grosse Umwälzung in der Seidenindustrie. Speculation und Capital bemächtigten sich derselben und suchten sie möglichst rasch industriell zu verwerthen. Viele gewerbliche Chemiker haben die Erfahrung gemacht, dass manches Verfahren im Kleinen sehr gut gelingt, im Grossen ausgeführt aber kein so günstiges Ergebniss liefert. Auch bei Herstellung von Seide aus Zellstoff zeigten sich unvorhergesehene Schwierigkeiten, und zwar nicht nur technischer, sondern auch finanzieller und kaufmännischer Art. Darunter war der seit 1892 erfolgte fortwährende Niedergang des Preises der natürlichen Seide nicht der kleinste. Nachstehende Tafel zeigt die Preisschwankungen. Diese Tabelle wurde von Trincano, Verwaltungsrath und Leiter der Besançonner Gesellschaft, zusammengestellt. In derselben geben die senkrechten Linien die Jahre von 1871 bis 1897 an, die darauf verzeichneten Abstände den mittleren Jahrespreis eines Kilos natürlicher Seide verschiedener Art in Frank.

Die Preise sind verzeichnet für 1. französische Organzine (gezwirnte Seide), 2. italienische Grège (Rohseide), 3. chinesische Rohseide. Man sieht, dass letztere stets fast um die Hälfte billiger war als Organzine, und dass die europäischen Seiden mit ihren Preisschwankungen Schritt halten mussten. Organzine z. B., die i. J. 1876 noch 110,