

diese Weise konnten aus den Kartoffeln des Jahrgangs 1897

0,02 g in 1 k

aus denjenigen des Jahrgangs 1898

0,026 g in 1 k

des Alkaloids, welches nur eine sehr geringe Färbung erkennen liess, gewonnen werden.

Um die Identität des Körpers festzustellen, kam Selenschwefelsäure zur Verwendung, welche beim gelinden Erwärmen eine schön himbeerrothe Färbung erzeugte. Von den übrigen bekannten Reagentien bewährte sich besonders die Phosphormolybdänsäure durch ihre gelbe Fällung.

Als ein durchaus zuverlässiges Reagens zum Nachweis ausserordentlich geringer Mengen Solanin hat sich nach meiner Beobachtung die Lösung der Tellursäure in mässig verdünnter Schwefelsäure erwiesen. Dieselbe erzeugt mit dem Alkaloid auf dem Wasserbad gelinde erwärmt eine intensiv himbeerrothe Färbung, welche zwei bis drei Stunden bestehen bleibt.

Mit bekannteren Alkaloiden wie Atropin, Morphin, Chinin u. s. w. tritt diese Reaction nicht ein.

Stuttgart, im December 1898.

## Zur Beurtheilung des Colophoniums.

Von

Dr. Karl Dieterich-Helfenberg,

Director der Chemischen Fabrik Helfenberg A.-G. vorm.  
E. Dieterich.

In No. 2 d. Z. bringt R. Schick eine Abhandlung über Colophonium, die zum Theil mit meinen in dieser Zft. No. 40 und 48 (1898) zum Ausdruck gebrachten Ansichten in Widerspruch steht.

In der Sache selbst habe ich folgende Punkte Schick's zu widerlegen:

- I. Nach Schick ist das Colophon esterhaltig.
- II. Nach Schick erhält man durch länger ausgedehnte Verseifung Zahlen, die noch über meinen Säurezahlen liegen.
- III. Nach Schick ist der Jodzahl nicht jede Bedeutung abzusprechen.
- IV. Nach Schick ist die Farbe des Colophons, speciell die Helle, nicht für den Werth desselben in jedem Fall maassgebend.

ad I. Schick hat gefunden, dass man durch directe Titration Zahlen erhält, die weit unter denen liegen, die man durch darauf folgende Verseifung erhält. Die Differenz beider ist, wie üblich, die Esterzahl. Schick schliesst hieraus, dass Colophon esterhaltig sein müsse und die von mir als „unmög-

lich“ bezeichneten Zahlen „möglich“ seien. Der Befund also, dass man nach der Säurezahl durch weiteren Zusatz von Alkali und Stehenlassen (kalt) oder Erhitzen eine weitere Bindung erhält, ist ein stricter Beweis für die Anwesenheit von Estern! Nun, ich muss gestehen, dass mir diese Art zum sicheren Nachweis von Estern in Harzkörpern neu ist. Wie hinfällig dieser Schluss ist, dürften die Untersuchungen, z. B. von Dammar (Glimmann und Tschirch) und Sandarak, (Balzer und Tschirch) Copal u. a. m. zeigen. Tschirch hat in diesen Harzen Säuren — sog. Harzsäuren — gefunden, die so schwache Säuren sind, dass sie sich mit Alkali bei der Titration nicht sofort, sondern erst allmählich binden. Chemisch ist dies in Rücksicht auf die schwache Acidität dieser Harzsäuren wohl denkbar. Meine analytischen Versuche bei Dammar (Studien über die Säurezahlen der Harze, Helfenberger Annalen 1896) Copal, H. A. 97 haben nun gezeigt, dass man bei directer Titration der Dammarlösung oder einer Copal-lösung niedrigere Zahlen erhält, als bei der Rücktitration, oder wenn man nachträglich Alkali zusetzt und stehen lässt. Die Bindung der Dammarolsäure geht wohl schon deshalb langsamer vor sich, weil ausserdem viel indifferente Stoffe (Resene) vorhanden sind. Auf Grund dieser Befunde bei Dammar, Copal u. a. m. die den obigen Befunden Schick's bei Colophon entsprechen, wäre man also berechtigt, auch bei Dammar, Copal u. s. w. auf Anwesenheit von Estern zu schliessen, wenn man der Theorie Schick's folgte. Zu welchen Irrthümern diese Theorie führt, zeigen die Befunde von Glimmann und Tschirch, welche im Dammar keine Ester nachgewiesen haben. Ebenso liegen die Verhältnisse beim Sandarak, Copal, Colophonium u. a. m. Ich habe vor Jahren selbst grosse Mengen Colophonium auf alkoholische — acetylirbare und benzoylirbare — Bestandtheile, die als Spaltlinge des Esters neben der Harzsäure bei der Verseifung resultiren müssten, untersucht, ohne irgend welche Resultate zu erhalten. Diese Methode ist wohl die einzig richtige, um das Vorhandensein von Estern nachzuweisen. Auch ist über harz-, alkohol- und esterartige Bestandtheile des Colophons in der mir zu Gebote stehenden Litteratur — und ich denke, dieselbe ist in Bezug auf Harzkörper nicht zu lückenhaft — nichts zu finden. Aus dem Befund, dass die direct titrirte Säurezahl und die Verseifungszahl Unterschiede zeigen, hat man einfach — ich wiederhole es nochmals — „unmögliche“ Ester- und Verseifungszahlen

construirt und im Colophon esterartige Körper angenommen. Kocht man — dies diene als weiterer Gegenbeweis — Colophonium oder Dammar oder Sandarak stundenlang mit Alkali, oder unter Einleitung von Wasserdämpfen (vergl. hierzu die Studien über Perubalsam und Ammonium, Galbanum, H. A. 1896), so kann man die Verseifungszahlen auf 200, ja bis über 400 erhöhen. Dass diese „Verseifungszahlen“ „Zersetzungszahlen“ darstellen und dass man schliesslich aus jedem esterfreien Körper durch längere Einwirkung „unmögliche Verseifungszahlen“ erhalten und construiren kann, glaube ich damit genug bewiesen zu haben. Ein Beweis für das Vorhandensein von Estern ist diese Erfahrung aber in keinem Fall. Ebenso existiren in der Litteratur Säurezahlen, die sich auf Harze ohne freie Säure (z. B. Drachenblut) beziehen. Wenn die Harzchemie uns hierin durch genauere Kenntniss der Bestandtheile Verbesserungen der analytischen Methoden an die Hand gibt und Irrthümer aufschliesst, so ist es ein gewiss gerechtfertigtes Bestreben, diese Irrthümer resp. unmöglichen Zahlen zu beseitigen.

Wenn ich weiterhin behaupte, dass im Allgemeinen das Colophon aus dem Anhydrid der Abietinsäure oder — wie auch angenommen wird — aus amorpher Abietinsäure bestehe, so ist dies, wie Schick annimmt, nicht meine Ansicht, sondern die Ansicht namhafter Gelehrter, die die Annahme dieser Ansicht in ihren Lehrbüchern wörtlich vertreten. Ich kann mir wohl denken, dass neben dem Anhydrid und amorpher Abietinsäure noch etwas Hydrat vorhanden ist — abhängig vielleicht vom Grade der Erhitzung — auch kann ich mir denken, dass durch die weitere Einwirkung des Kalis nach Bestimmung der Säurezahl Polymerisationen und andere noch nicht näher erforschte Vorgänge stattfinden, die eine Zunahme der gebundenen Kalimenge bewirken, eine Verseifung im eigentlichen Sinn, eine Spaltung in Harz-Säure und -Alkohol ist aber keinesfalls anzunehmen, ebensowenig ist die Feststellung von Säurezahlen „durch directe Titration“ und diejenige von „Verseifungs- und Esterzahlen“ zu rechtfertigen. Den Beweis für das Vorhandensein von Estern ist die Wissenschaft, vor allem aber Schick, bei Colophon bisher noch schuldig geblieben.

Mit dem Moment, wo auf wissenschaftlich einwandfreiem Weg im Colophonium wirklich Ester bez. deren Spaltlinge, Harzsäuren und Harzalkohole, nachgewiesen sein werden, werde ich der erste sein, der die Ester- und Verseifungszahlen als „mögliche“ und richtige Zahlen bezeichnet. Vorläufig

habe ich aber — trotz der Ausführungen Schick's — hierzu keinen Grund, sondern muss nach dem heutigen Stand der Harzchemie die Ester-, Äther- und Verseifungszahlen als „unmöglich“ bezeichnen. Die Werthe, welche für die Verseifungszahlen erhalten worden sind, entsprechen den Zahlen, welche meine Rücktitrationsmethode ergibt und sind als wirkliche „Säurezahlen“ zu bezeichnen. Die unvollkommenen bisherigen, durch directe Titration erhaltenen Säurezahlen, ebenso wie die Esterzahlen sind fallen zu lassen.

ad II. Schick hat gefunden, dass man durch Zusatz von Alkali und längeres Stehenlassen, als ich vorschreibe (2 Stunden), Zahlen erhält, die über meinen durch Rücktitration erhaltenen Zahlen liegen. Gleichzeitig bemerkt Schick, dass mir diese Erfahrung gänzlich entgangen sei und im Widerspruch mit der von mir vertretenen Zusammensetzung des Colophons stehe.

Hätte Schick die Litteratur — vor Allem die von mir stammende, was ich wohl bei einer Discussion mit mir voraussetzen durfte — studirt, so würde er in den Helfenberger Annalen 1896 — direct titirt — folgende Zahlen gefunden haben:

| No. | Spec. Gewicht<br>bei 15° | Säurezahl |
|-----|--------------------------|-----------|
| 1   | 1,079                    | 170,80    |
| 2   | 1,080                    | —         |
| 3   | 1,084                    | —         |
| 4   | 1,077                    | 158,95    |
| 5   | 1,077                    | 159,53    |
| 6   | 1,078                    | 169,95    |
| 7   | 1,077                    | 155,85    |
| 8   | 1,078                    | 165,21    |
| 9   | 1,078                    | 162,34    |
| 10  | 1,078                    | 167,18    |
| 11  | 1,078                    | 161,17    |
| 12  | 1,078                    | 170,03    |
| 13  | 1,077                    | 168,22    |
| 14  | 1,079                    | 161,41    |
| 15  | 1,076                    | 164,50    |
| 16  | 1,071                    | 162,45    |
| 17  | 1,077                    | 162,86    |
| 18  | 1,077                    | 164,21    |
| 19  | 1,078                    | 162,45    |

und in den Helfenberger Annalen 1897 — zurücktitirt — folgende Zahlen:

| No.         | Spec. Gewicht<br>bei 15° | Säurezahl |
|-------------|--------------------------|-----------|
| a) citrinum |                          |           |
| 1           | 1,0756                   | 169,40    |
| 2           | 1,0751                   | 170,30    |
| 3           | 1,0732                   | 174,53    |
| 4           | 1,0797                   | 175,47    |
| 5           | 1,0730                   | 168,00    |
| 6           | 1,0710                   | 168,00    |
| 7           | 1,0729                   | 168,00    |
| 8           | 1,0736                   | 169,40    |

| No.       | Spec. Gewicht<br>bei 15° | Säurezahl         |
|-----------|--------------------------|-------------------|
| b) rubrum |                          |                   |
| 1         | 1,0781                   | 170,33            |
| 2         | 1,0749                   | 169,87            |
| 3         | 1,0765                   | 171,27            |
| 4         | 1,0788                   | 171,27            |
| 5         | 1,0798                   | 178,73            |
| 6         | 1,0797                   | 179,20            |
| 7         | 1,0774                   | 183,40            |
| 8         | 1,0772                   | 183,40            |
| 9         | 1,0786                   | 177,80 bis 179,20 |
| 10        | 1,0832                   | 168,00 - 169,40   |
| 11        | 1,0743                   | 168,00            |
| 12        | 1,0755                   | 168,00            |
| 13        | 1,0783                   | 172,20            |
| 14        | 1,0792                   | 172,20            |
| 15        | 1,0776                   | 172,20            |
| 16        | 1,0769                   | 173,60            |

Vergleichen wir die Zahlen Schick's in seiner Tabelle III hierzu, so ersehen wir, dass

1. meine Säurezahlen durch Rücktitration schon nach 2 Stunden denen von Schick — nach 20 Stunden — entsprechen;

2. dass die direct titrirten Säurezahlen unter den durch Rücktitration erhaltenen liegen;

3. dass die durch Rücktitration erhaltenen Säurezahlen keineswegs dem Vorhandensein von Abietinsäureanhydrid widersprechen, denn die auf Anhydrid berechnete Säurezahl beträgt 171;

4. dass die direct bestimmte Säurezahl mit der theoretisch berechneten weniger gut stimmt, als wie die durch Zurücktitration erhaltene.

Endlich darf zu Gunsten der durch Rücktitration erhaltenen Säurezahl noch erwähnt werden, dass das vorherige Lösen des Colophons gänzlich wegfällt.

ad III. möchte ich über die Bedeutung der Jodzahl bei den Harzen auf die Chemzg. 1898 No. 72 und weiterhin auf die Helfenberger Annalen 1896 und 97 und auf mein Referat auf dem internationalen Congress für angewandte Chemie in Wien (Österr. Chemzg. 1898) verweisen. Ebenso vergl. Jodzahlen der Harze und ihre grossen Schwankungen: E. Dieterich, Dezzennium der Helfenberger Annalen S. 27—40.

ad IV. Schick kommt zu dem Schluss, dass bei Colophon auch noch andere Punkte maassgebend seien, wie die helle Farbe, und dass für gewisse Zwecke die helle Farbe keine Rolle spiele.

In No. 48 d. Z. habe ich wörtlich gesagt: „Endlich möchte ich noch bemerken, dass für die einzelnen Zweige der Technik noch specielle Momente der Beurtheilung maassgebend sind, die in einer einheitlichen

Methode nicht Platz finden können. Wird doch z. B. für gewisse Zwecke ein dunkles Colophon werthvoller sein, wie beispielsweise für pharmaceutische Zwecke, wo ein möglichst helles Colophon den Vorzug verdient.“

Bei der geringen Beachtung, die Schick in seiner Arbeit der Harzlitteratur, speciell der hier einschlägigen, geschenkt hat, darf es nicht wundern, wenn er hier zum „Nachdenker“ geworden ist.

Fasse ich diese meine Ausführungen zusammen, so ergibt sich hieraus, dass

1. das Colophon nach dem heutigen Stand der Wissenschaft als esterfrei angenommen werden muss, also Verseifungs- und Esterzahlen unmöglich sind.

2. Dass die bisherige — unvollkommene — Säurezahl plus Esterzahl bez. die Summe beider, die Verseifungszahl, meiner durch Rücktitration erhaltenen Säurezahl, entspricht und die so erhaltene Säurezahl der theoretisch berechneten am nächsten kommt, und dass somit nur eine solche Säurezahl richtige Werthe gibt.

3. Dass der Jodzahl keine Bedeutung beizumessen ist.

Weiterhin muss ich gegen die Ansicht Schick's energisch protestiren, wenn dieser meint, dass die chemische Untersuchung des Colophons überflüssig sei.

Es sind hier bei Untersuchung ganzer Fässer, speciell der pulverigen Theile anorganische, absichtliche Verfälschungen und Beschwerungsmittel nachgewiesen worden, die sich nicht durch eine äusserliche Prüfung, sondern nur durch die chemische, (Aschegehalt und Säurezahl) zu erkennen gaben. Die chemische Untersuchung des Colophons ist hiernach unerlässlich.

Wenn endlich Schick meint, dass man die aus der Fett- und Ölanalyse übertragenen Untersuchungsmethoden besser — und so ohne Weiteres — auf die Harze anwenden kann, so befindet er sich damit sehr im Irrthum. Ich kann Schick hierüber nur das Studium der sämtlichen neueren Arbeiten über die Harzanalyse anempfehlen, Arbeiten, die Schick auch zusammengefasst und näher beleuchtet in einer demnächst von mir herausgegebenen „Analyse der Harze“ finden wird.

Die Analyse der Harzkörper, als inconstante, wechselnde und veränderliche Gemische noch sehr unsicherer Körper ist überhaupt nicht mit den verhältnissmässig wohl charakterisirten Fetten und Ölen in Vergleich zu bringen.

Nachdem ich so — ich denke völlig sachlich — die unhaltbaren Ansichten von

Schick widerlegt habe, muss ich noch einige Worte über die „persönlichen“ Spitzen der Schick'schen Arbeiten hinzufügen, und zwar deshalb, weil mir hiernach Schick der Sache selbst nicht vorurtheilsfrei gegenüber zu stehen scheint, sondern einen absichtlich conservativen Standpunkt, der sich schwer vom Althergebrachten trennt, zu vertreten scheint.

Schick macht mir den Vorwurf, dass ich mich im Interesse der Sache in meiner Abhandlung zu kurz gefasst, die Sache also, wenn ich ihn recht verstehe, zu oberflächlich behandelt habe. Ich kann hierin Schick, soweit es die Angabe der Litteratur betrifft, nur recht geben; ich setze eben voraus, dass in einem Angriff auf meine Publicationen über die Harze, resp. im speciellen Colophon, wenigstens die nöthigste Litteratur beim Gegner bekannt sein würde. Für denjenigen, der den Grundgedanken und die Ziele der hiesigen, seit Jahren systematisch betriebenen Studien über die Analyse der Harze kennt, ist die Möglichkeit und der Gedanke wohl ausgeschlossen, dass ich eine Methode „willkürlich“ und ohne das „nöthige Eingehen auf die Sache selbst“ der Beachtung anempfehle. Die Kritik meiner Methode muss selbstredend Jedem zugebilligt werden, dieselbe ist sogar im Interesse der Sache nur zu wünschen; ob es aber „wissenschaftlich“ ist, jahrelange Erfahrungen und ein vorhandenes Beweismaterial einfach in obigem Sinn des Herrn Schick abzuthun, darf man wohl der gerechten Beurtheilung des Lesers überlassen.

### Elektrochemie.

Versilberung von Aluminium erfolgt nach O. P. Nauhardt (D.R.P. No. 100 786) auf elektrolytischem Wege in einem kalten Bade, welches Silbernitrat und Cyankalium in ungefähr gleichen Mengen, sowie ein Alkaliphosphat, insbesondere Ammoniumphosphat, enthält.

Elektrische Destillation. Nach Siemens & Halske (D.R.P. No. 100 921) hat man bisher elektrische Destilliröfen gebaut, indem man den eine Elektrode bildenden Tiegel mit einem abgedichteten Gehäuse umgab und die im Lichtbogen sich bildenden Dämpfe durch eine im Gehäuse angebrachte Öffnung und ein anschliessendes Rohr in eine Vorlage führt. Diese Anordnung hat den Nachtheil, dass die Stelle, an welcher die obere, stangenförmige Elektrode in das Gehäuse eingeführt wird, als Stopfbüchse

ausgebildet werden muss, und dass kein Nachschub des zu behandelnden Materials stattfinden kann, ohne das Ofengehäuse zu öffnen, und dass ferner in manchen Fällen, z. B. bei der Zinkdestillation, die ausserhalb des Ofens stehende Vorlage durch eine besondere Vorrichtung angewärmt werden muss.

Diese Übelstände werden vermieden, wenn als obere Elektrode ein Kohlenrohr, als untere Elektrode ein Tiegel genommen und die Schicht des um das Kohlenrohr angehäuften zu behandelnden Materials so hoch gewählt wird, dass Gase die Materialschicht nicht durchdringen können und die Materialschicht selbst als Dichtung dient. Die Dichtung des Gehäuses fällt alsdann fort, das Material kann ohne Unterbrechung des Betriebes erneuert werden, und die im Lichtbogen gebildeten Dämpfe steigen in dem Kohlenrohr in die Höhe.

Um nun die destillirten oder sublimirten Körper aufzufangen, legt man die Vorlage in den oberen Theil des Kohlenrohres selbst und hüllt das letztere in solcher Weise in Material ein, dass in der Vorlage gerade dasjenige Temperaturintervall herrscht, welches zur Condensirung des im Lichtbogen gebildeten Dampfes sich eignet. Nach den Gesetzen der Wärmeleitung nimmt nämlich die Temperatur in der Materialschicht vom Boden des Tiegels bis zur Oberfläche des Materials in gleichmässigem Abfall ab, und es herrscht an der Oberfläche, wenn auch die Materialschicht ganz verschiedene Höhen hat, stets dieselbe Temperatur. Hat man also durch einige Versuche die Temperaturen ermittelt, welche man für den Tiegelboden und die Oberfläche der Materialschicht annehmen hat, so ist es leicht, für eine bestimmte Länge des Kohlenrohres die Länge der Vorlage und die Höhe der Materialschicht anzugeben, bei welchen die Vorlage ein bestimmtes Temperaturintervall, wie es sich für die Condensirung eines bestimmten Körpers eignet, erhält. Ist z. B. als Temperatur des Tiegelbodens  $1800^{\circ}$ , als diejenige der Materialoberfläche  $100^{\circ}$  in Rechnung zu stellen, und soll die Vorlage die Temperaturen von  $900$  bis  $500^{\circ}$  wie für Zinkdestillation aufnehmen, so muss, wie aus Fig. 26 ersichtlich ist, wenn  $2L$  die Länge des Rohres ist,  $L$  als Länge der Vorlage gewählt werden und die Materialschicht die Vorlage um  $\frac{1}{2}L$  überdecken.

Die Höhe der Materialschicht kann ferner auch, wenn das Rohr durch Abbrand der Kohle sich verkürzt, so verändert werden, dass sich stets der ganze Dampf in der Vorlage und kein Theil desselben in dem