

Über die Werthbemessung von Harzen.

Von
Dr. A. Heupel.

Die in Heft 2 d. Z. erschienene Abhandlung von R. Schick über Colophonium und die Entgegnung K. Dieterich's in Heft 5 veranlassen mich zu folgenden Mittheilungen.

Die von mir während einer 10jährigen Praxis in der Lack- und Firnissfabrikation fast täglich vorgenommenen Bestimmungen der Säure- und Verseifungszahlen von Colophonium, Elemi, Damar, Sandarac und diversen Copalen bestätigen voll und ganz Schick's Wahrnehmung, dass die durch directe Titration gefundenen Werthe für Säurezahlen ganz erheblich von den durch kalte oder warme Verseifung mit überschüssiger KOH-Lauge und Rücktitration erhaltenen Zahlen abweichen. Ich habe als Mittelwerthe von mehr als tausend Bestimmungen die Säurezahl des Colophoniums zu 160, die Verseifungszahl zu 170 gefunden und unterscheide auch bei den anderen angeführten Harzen streng zwischen Säurezahl und Verseifungszahl, zumal bei den meisten derselben die beiden Zahlen weit höhere Differenzen als beim Colophonium aufweisen. Es kann mir als Praktiker allerdings gleichgiltig sein, ob die Körper, welche diese Differenzen hervorrufen, esterartige oder andere sind; ich kann also weder die Schick'sche Annahme hierüber beweisen, noch die Dieterich's widerlegen. Das eine aber kann ich bestimmt sagen, dass der von Dieterich (und bez. auch von Andern) gemachte Vorschlag, für die angeführten Harze nur eine Säurezahl gelten zu lassen, für die Praxis unannehmbar ist. Wenn es sich z. B. darum handelt, in einer Harzlösung, welche zum Überziehen von Messing oder Kupfer bestimmt ist, die freie Harzsäure scharf zu neutralisiren (auf kaltem Wege), so darf nur die durch directe Titration ermittelte Säurezahl in Rechnung gezogen werden. Jedes Überschreiten dieser Zahl hat unweigerlich zur Folge, dass die Kupfer- oder Messinggegenstände, welche mit dem fraglichen Firniss überzogen werden, anstatt grün durch freie Säure, blau werden. Dagegen ist bei der Herstellung von Ester- oder Schwer-

metallverbindungen des Colophoniums oder eines der andern Harze die Bestimmung der Verseifungszahl und Einsetzung dieser in die Rechnung unumgänglich, wenn man nicht Gefahr laufen will, zu wenig Metalloxyd oder Alkohol anzuwenden und am Schluss eine unerwartete Menge ungebundener Harzsäure zu erhalten. Ich will nicht unterlassen zu bemerken, dass Copale, nach Dieterich's Methode zur Bestimmung von Constanten mit KOH-Lauge behandelt, kaum oder gar nicht angegriffen werden. Bei diesen ist vielmehr zur Ermittlung der Verseifungszahl eine anhaltende Verseifung unter Druck nöthig.

Des Weiteren bin ich mit Schick der Ansicht, dass für die Werthbemessung des Colophoniums die chemische Untersuchung bez. die Bestimmung von Constanten werthlos ist; habe ich doch unter vielen tausend Colophoniumfässern noch keine zwei gefunden, welche gleiche Constanten ergeben hätten. Ein von Dieterich beobachteter Gehalt eines Colophoniums an werthlosen anorganischen Bestandtheilen lässt sich ebenso leicht mit dem blossen Auge feststellen. Das amerikanische Colophonium ist übrigens so billig, dass eine absichtliche Vermengung desselben mit Strassenstaub nicht die darauf verwendete Zeit bezahlt machte, und im französischen Harz habe ich eine Beschwerde mit Minderwerthigem noch nie wahrgenommen. Noch unzweckmässiger als beim Colophonium ist bei den übrigen der von mir angeführten Harze (für welche Dieterich ebenfalls Constanten einführen will) die Werthbemessung auf Grund der chemischen Untersuchung. Wer den Handel mit diesen Harzen, ihr selbst bei gleicher Herkunft stets wechselndes Verhalten auch nur einigermaassen kennt, der kann sich angesichts der Dieterich'schen Vorschläge eines Lächelns kaum erwehren. Was soll denn die chemische Analyse nützen in Fällen, wo die Beurtheilung des fraglichen Productes nach dem Aussehen für den Kenner die sicherste ist? Ich glaube doch, dass unsere Wissenschaft höhere und wichtigere Aufgaben zu erfüllen hat.

Sollte ich in meinen vorstehenden Ausführungen irgend welche Äusserung des Herrn Dieterich in den Helfenberger Annalen

nicht berücksichtigt haben, so bemerke ich hierzu, dass ich diese letzteren als „einschlägige Litteratur“ nicht anerkenne.

Leipzig, Februar 1899.

Zur Kenntniss des Colophoniums.

Von

R. Schick.

Einige Punkte der neuesten Abhandlung von K. Dieterich in No. 5 d. Zeitschr. möchte ich im Folgenden näher beleuchten.

D. fordert nochmals auf, die unmöglichen Verseifungs- und Esterzahlen fallen zu lassen, da nach dem heutigen Stand der Harzchemie auch Colophonium als frei von esterartigen Verbindungen zu betrachten sei. Die Esterfreiheit, die für Dammar, Copal und Sandarak von grossen Gelehrten nachgewiesen sei, müsse auch auf das diesen Körpern sehr nahestehende Colophonium übertragen werden.

Wäre die Sache so unzweifelhaft klar, wie D. sie hinstellt, so würden wohl Fachgelehrte wie Benedikt, Ulzer, Lewkowitsch, v. Schmidt, Erban, Fahrion, die sich um die Analyse der Fett- und Harzkörper in hohem Maasse verdient gemacht haben, nicht die Esterzahlen von Colophonium in ihre Werke und Abhandlungen aufgenommen haben. Doch würden wohl sämtliche genannte Autoritäten trotzdem von der unmöglichen Verseifungszahl abgehen, sobald D. — und dies wird wohl in der von ihm angekündigten „Analyse der Harze“ der Fall sein — die Esterfreiheit im Colophonium endgültig bewiesen und gezeigt haben wird, welche Körper es sind, auf die der Weiterverbrauch an alkoholischer KOH nach der directen Titration zurückzuführen sei. Als Säurezahl wird man aber auch dann wohl nicht die nach zwei Stunden, sondern die durch 12 stündiges Stehenlassen oder Erwärmen mit alkoholischer KOH erhaltene Zahl bezeichnen, denn die Bindung von KOH ist beim Colophonium nach 2 Stunden noch nicht beendet, wie ich in Tabelle II, S. 28 d. Zeitschr. bewiesen habe. Eine nach 2 Stunden erhaltene Zahl kann weder als Säure- noch als Verseifungszahl gelten, da dieselbe, wie aus No. 2 d. Zft. ersichtlich, grösser als die durch directe Titration und kleiner als die nach 12 Stunden in der Kälte erhaltene Zahl ist. Die Festsetzung einer 2 stündigen Einwirkungsdauer halte ich nach wie vor für willkürlich.

Die scharfe Endreaction sowohl als auch

die Beständigkeit des Umschlages bei der directen Titration sprechen doch entschieden für die Berechtigung dieser Bestimmungsmethode der Säurezahl. Wären noch ungebundene Harzsäuren — und wenn sie auch nur schwache Acidität besitzen — vorhanden, so hätte der Umschlag doch wohl nicht diese Beständigkeit.

D. will unter anderem aus dem Grunde von der directen Titration abgehen, weil dieselbe zu niedrige Zahlen gibt, die mit der auf Abietinsäureanhydrid berechneten Säurezahl = 171 nicht stimmen. Sollten die Differenzen innerhalb seiner in den beiden Tabellen in Heft 5 angegebenen Zahlen (155,85 bis 170,80 und 168,00 bis 183,50) D. nicht schon überzeugen, wie wenig haltbar diese seine Ansicht ist? Wie Perrenoud gezeigt hat (Chemzg. 1885), ist aber Colophonium nicht lediglich Abietinsäureanhydrid. Herr Direktor D. scheint die Zusammensetzung des Colophoniums immer nur dann als constant (Abietinsäureanhydrid neben wenig Hydrat) anzunehmen, wenn er für die Berechtigung seiner sogen. Säurezahl eintritt. In derselben Abhandlung sagt er nämlich an anderer Stelle, die Harzkörper — also auch Colophonium — seien als inconstante, wechselnde und veränderliche Gemische noch sehr unsicherer Körper zu betrachten. Für diesen offenbaren Widerspruch habe ich mich vergeblich bemüht, eine Erklärung zu finden.

Ferner verwahrt sich D. dagegen, KOH-Bindung oberhalb 2 Stunden nicht beobachtet zu haben und führt zum Gegenbeweis 2 Tabellen an, die — wie wohl jedermann erwartet — Zahlen bringen mussten, die nach 2 Stunden und einer längeren Einwirkungsdauer erhalten worden sind. Man ist deshalb erstaunt, Werthe vorzufinden, die durch directe Titration und Rücktitration erhalten wurden und die sonderbarer Weise nicht einmal auf dieselben Substanzen bezogen sind, wiewohl der Leser Vergleiche zwischen den beiden Tabellen anstellen soll. Hier muss wohl von Seiten D. ein Versehen vorliegen.

Thatsächlich liegt die Verseifungszahl höher und die Säurezahl niedriger als die sog. D.'sche Säurezahl, wie ich in Tabelle I und III in No. 2 d. Zft. bewiesen habe. Man wird also in der Praxis stets Fehler begehen, wollte man die D.'sche Zahl bei der Herstellung harzsaurer Metalloxyde als Maassstab für die zur Bindung des Harzes nöthige Alkalimenge einsetzen.

Ich möchte meine Ausführungen dahin zusammenfassen, die althergebrachte Bestimmung der Säure- und Verseifungs-