

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-

zahl im Colophonium beizubehalten, was auch von anderer Seite zum Ausdruck gekommen ist (vgl. Chem. Rev. 1898 No. 12), wo es in einem Referat über die D.'sche Abhandlung „Zur Beurtheilung des Colophoniums“ (Z. angew. 1898 No. 40) unter anderem heisst: „Es liegt kein plausibler Grund vor, von der Bestimmung der Esterzahl abzugehen.“

D. wird mir freilich wieder den Vorwurf machen, dass ich mich schwer vom Althergebrachten trenne und einen conservativen Standpunkt einnehme. Letzteres kann man allerdings von D. nicht behaupten, wenn man seinen Standpunkt in Heft 40 mit dem in Heft 48 d. Zft. 1898 vergleicht.

Die Schwankungen innerhalb der Jodzahlen von Colophonium sind, wie auch D. bestätigt, sehr gross. D. erklärt deshalb die Jodzahlbestimmung für hinfällig. Zur Werthbestimmung des Colophoniums ist sie natürlich der grossen Schwankungen wegen nicht in Betracht zu ziehen, hingegen ist vielleicht gerade die Jodzahl geeignet, Anhaltspunkte zur Aufklärung der Zusammensetzung des Colophoniums zu geben. Vorläufig möchte ich deshalb der Jodzahl ihre Bedeutung nicht vollkommen absprechen.

Ferner hält D. die chemische Untersuchung des Colophoniums für unerlässlich, da zumal in dem pulvrigen Antheil des Productes absichtliche Verfälschungen und Beschwerungsmittel vorhanden seien. Es wäre ja ganz interessant, zu wissen, worin eigentlich die absichtlichen Verfälschungen des Colophoniums bestehen.

Inwieweit die D.'schen Forderungen und Ansichten Berechtigung haben, wird sich jeder, der sich je mit der Untersuchung von Colophonium befasst hat, sein Urtheil bilden.

Leipzig, im Februar 1899.

Neue Laboratoriumsapparate.

1. Apparat zur volumetrischen Bestimmung von Wasserstoff, Methan und Stickstoff in Gasgemischen durch fractionirte Verbrennung mit Kupferoxyd nach Ed. Jäger.

Als Sauerstoffträger wird bei dieser Methode pulverförmiges Kupferoxyd benutzt; man gewinnt dabei den Vortheil, dass das Gas, ohne es mit Luft mischen zu müssen, zur Verbrennung gebracht werden kann, wodurch die Analysenresultate bedeutend genauer werden (Fig. 44).

Der zur Analyse erforderliche Apparat

besteht aus der Bunte'schen, von Jäger modificirten Gasbürette, an welche das aus Jenaer schwerschmelzbarem Glase hergestellte Verbrennungsröhrchen angeschlossen ist. — In Fig. 45 in $\frac{1}{2}$ natürlicher Grösse abgebildet. — Das Ende r^1 , welches an die Bürette angeschlossen ist, endet in ein Capillarrohr, während bei r^2 das Röhrchen eine grössere lichte Weite besitzt, um das Kupferoxydpulver einbringen zu können.

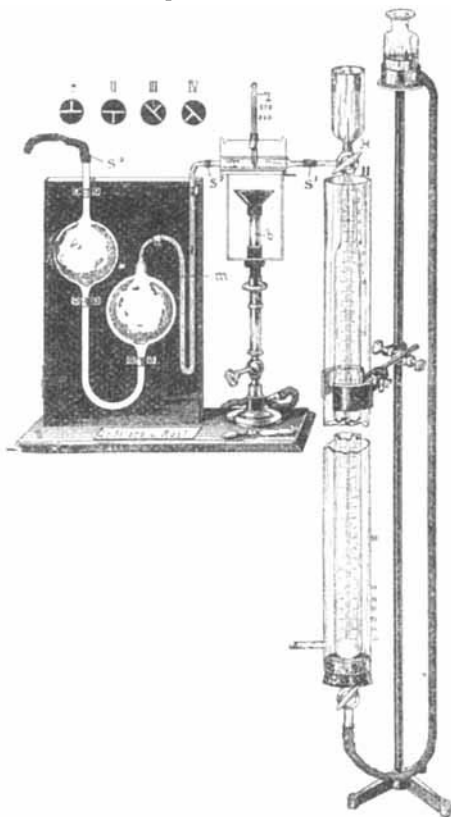


Fig. 44.



Fig. 45.

Das mit pulverisirtem Kupferoxyd gefüllte Röhrchen ruht in einem kleinen, auf dem Brenner *b* sitzenden Ofen. Durch das Dach des Ofens ist ein kleines, bis 270° getheiltes Thermometer gesteckt, dessen Quecksilberkugel seitlich dicht an dem Verbrennungsröhrchen liegt.

Beim Anschliessen erhält der Dreiweghahn die Stellung *I*, im Röhrchen herrscht der Atmosphärendruck, und die Lauge in der Capillare der Hempel'schen Pipette steht bei *m*. Die beiden Schlauchverbindungen s^1 und s^2 erhalten behufs vollständiger Dichtung Kupferdrahtligaturen (am besten