

Chlornatrium für möglich gehalten wird. Ob auf diese Weise Wasserstoffionen in erheblicher Menge neben  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen existieren können, halte ich nicht für sicher. Andererseits könnte man freilich so am besten die von Koeppen beobachtete Erscheinung erklären, dass mit dem Austreiben der freien Kohlensäure eine erhebliche Änderung der Leitfähigkeit meist nicht verbunden zu sein scheint.

M. H. Sie sehen, ob Sie nun Koeppes Hypothese folgen, oder ob Sie meinen Erklärungsversuch acceptiren, es bleibt immer ein Rest zurück, der unserem Nachdenken Spielraum lässt, unserer experimentellen Thätigkeit Arbeit zuweist. So greift denn die Bedeutung der physikalisch-chemischen Mineralwasseruntersuchung weit über die Interessen des Analytikers und des Balneologen hinaus. Möchten Sie hierin die Motivirung finden, dass ich Ihnen heute einiges über dieses Thema vorgetragen habe!

### Die quantitative Bestimmung von Colophonium neben Fettsäuren.\*)

Von D. Holde.

Gelegentlich der Prüfung einer Schmierseife auf Gehalt an Colophonium wurde ein näheres Studium der bekannten Methoden zur quantitativen Harzbestimmung nothwendig. Über die hierzu erforderlichen Versuche, die in Gemeinschaft mit J. Marcusson vorgenommen wurden und zu einer verbesserten Methode der Harzbestimmung führten, ist inzwischen in den „Mittheilungen aus den Königlichen Technischen Versuchsanstalten“ 1902, Heft 1 ausführlich berichtet worden. Es zeigte sich, dass keine der bisherigen Methoden die erforderliche Genauigkeit besass; diejenige von Twitchell<sup>1)</sup> z. B., welche zur Zeit noch als brauchbarste gilt, ergab in der Schmierseife 9 Proc. statt wirklich vorhandener 5 Proc. Colophonium. Die Methode beruht auf der Veresterungsfähigkeit der Fettsäuren und der Nichtveresterung der Harzsäuren, des Hauptbestandtheils des Colophonums bei der Einwirkung alkoholischer Salzsäure. Nach der allerdings nur qualitativen Methode von Barfoed<sup>2)</sup>, die auf der Löslichkeit des harzsauren Kalks und der Schwerlöslichkeit der fettsauren Kalkseifen

\* Der Vortrag war für die Hauptversammlung bestimmt, konnte aber nicht gehalten werden.

<sup>1)</sup> Journ. of the Soc. of Chemic. Ind., 1892, S. 804.

<sup>2)</sup> Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten, 1897, S. 218.

in ammoniakalischem Alkohol beruht, wurde wegen der thatsächlich vorhandenen nicht unerheblichen Löslichkeit des fettsauren Kalks in ammoniakalischem Alkohol überhaupt kein Colophonium in der Probe gefunden, obwohl es zweifellos darin enthalten war und auf anderem Wege abgeschieden werden konnte.

Von der Anwendung der Gladding'schen Methode<sup>3)</sup>, beruhend auf der Löslichkeit des harzsauren Silbers und der Unlöslichkeit des fettsauren Silbers in Ätheralkohol, sowie von der Benutzung von Modificationen dieser Methode<sup>4)</sup> oder anderer bekannter dem gleichen Zwecke dienender Methoden<sup>5)</sup> wurde Abstand genommen, weil deren zu grosse Fehlerquellen (bei einzelnen Methoden bis zu 30 Proc. gehend) schon von anderen Chemikern zur Genüge hervorgehoben worden waren<sup>6)</sup>. Die neueren Erforscher dieses Gebietes, Lewkowitsch<sup>7)</sup> und Wilson<sup>8)</sup>, müssen, obschon sie die Methode von Twitchell als zuverlässigste anerkennen, doch schon mehrere Fehlerquellen derselben zugeben, welche Abweichungen bis zu mehreren Procenten gegenüber dem wirklich vorhandenen Harzgehalt bedingen können.

Nach der Twitchell'schen Methode werden die bei der Veresterung unverändert gebliebenen Harzsäuren entweder maassanalytisch oder nach Auslaugung mit Alkalien und Zersetzen der Harzseife mit Mineralsäure gewichtsanalytisch bestimmt.

Die Fehlerquellen dieser Methode bestehen nun

a) in theilweiser Nichtveresterung von Fettsäuren. Bei Veresterung von reiner Stearinsäure, Ölsäure, Fettsäuren aus Talg und Kokosfett fand schon Lewkowitsch bis zu 3,7 Proc. unveresterter Stoffe. Und aus den von uns ausgeführten Versuchen<sup>9)</sup> ergaben sich noch wesentlich grössere Fehler, besonders bei Veresterung von solchen Fetten und Fettsäuren, die reich an zähen Oxy säuren sind. Bei Untersuchung von petrolätherunlöslichen Oxysäuren von Thran, welche besonders schwer veresterungsfähig zu sein scheinen, wurden gelegentlich bis zu 18 Proc. nicht veresterter Säuren erhalten.

<sup>1)</sup> Ebendaselbst und Williams, Analyst, XV, S. 169.

<sup>2)</sup> Z. B. v. Hübl und Stadler's, Grittner und Szilasi's Modification (s. Lewkowitsch unten).

<sup>3)</sup> S. Benedikt, a. a. O.

<sup>4)</sup> Journ. of the Soc. of Chemic. Ind., 1893, S. 503; Lewkowitsch, Analysis of oils, fats and waxes, 1898, S. 240ff.

<sup>5)</sup> Ebendaselbst.

<sup>6)</sup> Chem. News, 63, 64, 1901, S. 204.

<sup>7)</sup> Siehe Tabelle 2 und 3.

b) Eine ferner Fehlerquelle bilden die unverseifbaren Stoffe des Colophoniums. Da in verschiedenen Colophoniumsorten wechselnde Mengen dieser Stoffe vorkommen (5—15 Proc.) und die Mengen der nicht veresterten Fettsäuren je nach Herkunft des Fettes sehr schwanken, so kann von einem etwaigen Ausgleich der beiden Fehlerquellen, wie dies von anderer Seite angedeutet wurde, nicht die Rede sein.

Man muss vielmehr, wie wir es gethan haben, die unverseifbaren Anteile bei Gegenwart geringer Harzmengen in der zu untersuchenden Substanz durch eine entsprechende mittlere Correctur (8 Proc. des vorhandenen Gesammtcolophonium) oder durch directe Abscheidung und Wägung bei grösseren Harzmengen berücksichtigen.

c) Die in der Kälte durch verdünnte Laugen nicht titrdbaren, vielmehr erst beim Kochen mit stärkeren Laugen verseifbaren Anteile des Colophoniums, welche die sogenannte „Ätherzahl“ 15,7 bis 36,1<sup>10)</sup> bedingen, scheinen in der Hauptsache (s. Versuche 5 und 6 in Tab. 1) durch die zum Auslaugen der Harzsäuren vorgeschriebene starke Lauge schon bei Zimmerwärme durch Absättigung der Carboxylgruppe gelöst und so aus der ätherischen Lösung der veresterten Fettsäure ausgezogen zu werden. Sie bedingen also keine Fehlerquelle, wenn man von geringen nicht durch die Lauge gelösten verseifbaren Anteilen absieht. Nach Fahrion<sup>11)</sup> soll der die Ätherzahl des Colophoniums bedingende Anteil in der Hauptsache aus Superoxyden der Sylvinsäure, zum geringen Theil aus einem Säureanhidrid bestehen.

d) Die Löslichkeit von Harzbestandtheilen in sauren, wässrigen Flüssigkeiten. Beim Auskochen der alkoholisch-salzsauren Lösung der nicht veresterten Harzsäuren und veresterten Fettsäuren mit Wasser gehen, wie unsere Versuche, entsprechend den Beobachtungen von Lewkowitsch bestätigten, in das saure Waschwasser Bestandtheile oder Abbauprodukte der Harzsäuren, die in Petroläther schwer löslich sind. Daher empfiehlt schon Lewkowitsch die Nachwaschung der sauren Schicht mittels Äthyläther.

Dem maassanalytischen Verfahren von Twitchell haften natürlich die meisten oben genannten Fehlerquellen in gleichem Maasse an. Ausserdem aber ist das der Bestimmung zu Grunde gelegte Molekulargewicht 346 der Colophoniumsäuren, wie L. gleichfalls betont,

<sup>10)</sup> Chemical Analysis of oils, fats and waxes, S. 235.

<sup>11)</sup> Diese Zeitschr. 1901, 1125 und 1202.

doch zu willkürlich gewählt. Von der Ausarbeitung dieses Verfahrens sahen wir von vornherein ab, weil bei der Mannigfaltigkeit und Veränderlichkeit der Fehlerquellen genaues gewichtsanalytisches Arbeiten unumgänglich erschien.

Es musste hierzu das gewichtsanalytische Verfahren von Twitchell so ausgebildet werden, dass die genannten Fehlerquellen beseitigt bez. auf ein Mindestmaass eingeschränkt oder thunlichst zahlenmässig berücksichtigt werden konnten.

Dieses Ziel erreichten wir schliesslich durch zweckmässige Combination der Methoden von Twitchell und Gladding, indem wir zunächst durch Veresterung der Fettsäuren nach Twitchell deren Hauptmenge beseitigten und die abgeschiedenen Harzsäuren vom grössten Theil der nicht veresterten Fettsäuren (s. Fehlerquelle a) nach Gladding (Behandeln der Silbersalze der Fett- und Harzsäuren mit Alkoholäther) befreiten<sup>12)</sup>. Der in den gereinigten Harzsäuren immer noch verbleibende geringe Rest von Fettsäure wurde gemäss den Versuchen Tab. 2 durch eine geringe, im Durchschnitt 0,4 Proc. betragende Correctur berücksichtigt. Bei diesen Versuchen wurde als neu festgestellt, dass die Silbersalze der von dem Verestierungsprocess herrührenden nicht veresterten Fettsäuren bedeutend höhere Löslichkeit in Alkoholäther zeigten als die Silbersalze der ursprünglichen Fettsäuren.

Die Fehlerquelle b, d. h. die unverseifbaren Stoffe des Colophoniums berücksichtigen wir, wie schon oben angedeutet, bei geringen Colophoniummengen durch Addiren von 8 Proc. zur gefundenen Colophoniummenge. Bei Gegenwart grösserer Colophoniummengen (über 20 Proc.) wurden die unverseifbaren Stoffe neben der veresterten Fettsäure nach bekannten Verfahren abgeschieden und gewogen. Hierbei wurde auf die von Fahrion festgestellte Fehlerquelle, die leichte Verdunstungsfähigkeit der unverseifbaren Anteile des Colophoniums bei stärkerer Erhitzung, Rücksicht genommen.

Als wir die von Twitchell empfohlene Veresterungsweise (Einleiten frisch entwickelter Salzsäure in die absolut-alkoholische Lösung der Harz- und Fettsäuren bis zur Sättigung bei einer + 10° C. nicht übersteigenden Temperatur) durch die Fischer-

<sup>12)</sup> Die so abgetrennten Fettsäuren zeigten auch nicht die Morawsky'sche Harzreaction mit Essigsäureanhidrid und Schwefelsäure (spec. Gew. 1,530), welche bei den gereinigten Harzsäuren sehr deutlich eintrat. Wir konnten im Verlauf dieser Untersuchungen mehrfach die vorzügliche Brauchbarkeit der Reaction zum Nachweis von Colophonium bestätigen.

sche Veresterung (fünfstündiges Kochen der Säure mit 3-proc. absolut-alkoholischer Salzsäure) ersetzen wollten<sup>13)</sup>), überzeugten wir uns, dass bei diesem Verfahren sich grosse Mengen scheinbar unverseifbarer Bestandtheile aus den Harzsäuren bilden. Daher musste

von der Benutzung der Fischer'schen Veresterung abgesehen werden. Die Ursache der Neubildung dieser Stoffe, insbesondere die Möglichkeit, ob sie nicht z. Th. aus schwer verseifbaren Äthylestern bestehen, soll noch geprüft werden.

Tabelle 1.

## Veresterungsversuche mit reinem amerikanischen Colophonium.

Etwa 5 g Colophonium wurden der Veresterung unterzogen, wobei verschiedene Veresterungsverfahren benutzt wurden.

Versuch No.	Versuchsausführung	a Unver- esterte in der Lauge gelöste Harzsäuren	b In den sauren Ver- esterungs- flüssigkeiten verbliebene Anteile <sup>14)</sup>	c Im Äther- extract be- stimmte Menge Un- verseiftes	Wieder- gefundene Gesamt- harzmenge Summe von a, b und c
		Proc.	Proc.	Proc.	
1	Probe nach Fischer durch 5-stünd. Kochen mit 50 ccm 3-proc. Salzsäure verestert, Alkohol bis auf 10 ccm abdestillirt, dann in 150 ccm Wasser gegossen, saure Lösung mehrfach mit Äthyläther ausgezogen, Atherlösung dreimal mit Twitchell'scher Lauge (5 g KOH, 5 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser) ausgeschüttelt. Alkalische Lösung mit verd. Salzsäure zerstetzt, ausgeäthert, ätherische Lösung abgedampft, Rückstand auf Wasserbad getrocknet.	70,9	0,8	nicht bestimmt	—
2	Desgl., jedoch letzter Abdampfrückstand im Trockenschrank bei 110—115° bis zum Klarfliessen (1—2 Stunden) erhitzt.	72,2	0,6	28,2 (Verseifungszahl 34,0)	101
3	Probe erst verseift, das mit Mineralsäure abgeschiedene Harz, wie oben, verestert, Alkohol nicht abdestillirt, sondern veresterte Lösung direct in 250 ccm Wasser gegossen, sonst wie bei 2.	68,8	0,5	29,3	98,6
4	Desgl. Probe nicht verseift, wie oben, veresterte alkoholische Lösung, grösstenteils abdestillirt, in 150 ccm Wasser gegossen. Ätherischer Auszug mit nur 1 proc. Natronlauge gewaschen.	60,3	0,58	34,4 Verseifungszahl 56,4; unverseifbar 26,4 Proc. auf Colophonium bezogen	95,3
5	Probe verseift, Harz abgeschieden, salzsaurer Waschwasser alkalisch gemacht, concentrirt, angesäuert, ausgeäthert. Vereinigte Ätherextracte vom Äther befreit, mit 50 ccm absol. Alkohol kalt durch Sättigen mit HCl verestert. Kolben in Eis, Temperatur nicht über 20° C. Nach Veresterung 1/2 Std. bei Zimmerwärme gestanden, dann etwa 1/2 Std. gekocht, hierauf mit Twitchell'scher Lauge behandelt. Alkalische Harzseifenlösung vor Zersetzung nicht mit Äther gewaschen. Harz bei 110—115° getrocknet.	85,5	0,8	9,4	95,7
6	Probe nicht verseift, sondern direct in 50 ccm absol. Alkohol durch Sättigen mit HCl in der Kälte verestert. Temperatur nicht über + 5° C. (Viehsalzmischung). Nach Veresterung in 250 ccm H <sub>2</sub> O gegossen, am Rückflussküller etwa 1/2 Std. gekocht, dann wie Versuch No. 5 verarbeitet, salzsaurer Auszug der Veresterungsflüssigkeit jedoch nicht direct eingedampft, sondern alkalisch gemacht, concentrirt, angesäuert, ausgeäthert. Ebenso wurden die Waschwässer behandelt, die nach dem Ansäuern der Harzseifenlösung gewonnen wurden.	86,1	1,2	9,5 hierzu Unverseif- bares 7,6 Proc., auf Kolo- phonium bezogen	96,8

<sup>13)</sup> Theils bestimmten uns hierzu Bequemlichkeitsrücksichten, theils die Erwägung, dass die verdünntere Fischer'sche Salzsäure vielleicht eine noch geringere Einwirkung auf die Bestandtheile des Colophoniums ausüben könnte als die concentrirte Säure von Twitchell.

<sup>14)</sup> Bei Versuch 1—5 direct durch Eindampfen bestimmt; bei Versuch 6 wurden durch Neutralisiren, Eindampfen, Ansäuern und Ausäthern 0,7 Proc. aus der sauren Veresterungsflüssigkeit, 0,5 Proc. aus der angesäuerten Harzseifenlösung nach Abscheidung der Hauptmenge der Harzsäuren gewonnen.

Tabelle 2.

Combinirte Twitchell-Gladding'sche Methode, angewandt auf harzfreie Fettsäuren.  
(Verarbeitung entsprechend der auf S. 651 gegebenen Vorschrift.)

Art und Menge der verwendeten Proben	a Nach Twitchell erhaltene nicht veresterte Säuren <sup>15)</sup>	b Aus den nicht ver- esterten Säuren a durch Behandeln nach Gladding erhaltene Säuren (auf ursprüng- liche Fettsäure bezogen)	Die nur nach Gladding unter Verwendung von etwa 0,5 g Ausgangsstoff ermittelte Löslichkeit der Silbersalze der nicht veresterten Säuren a in 100 ccm Alkohol-Äther (1:4) be- trägt, auf die aus dem Silbersalz abgeschiedene Säure bezogen	
			Proc.	mg
20,6 g Thransäuren	2,4	0,85		187,0
20,8 g Baumwollsaatöl- säuren	1,5	0,22		74,1
24 g technische Ölsäure	0,53	0,31		272,5
20 g Rübolsäuren	1,5	0,17		55,9

Tabelle 3.

Twitchell'sches Verfahren, angewandt auf Mischungen von Colophonium und Fettsäuren.  
Etwa 5 g der Mischung nach der S. 651 gegebenen Vorschrift verarbeitet.

Art der verwendeten Probe	Colophonium zugesetzt	a Nach Twitchell erhaltene nicht veresterte Säuren, scheinbarer Colophoniumgehalt	b Nicht ausgelaugte in Ätherlösung verbliebene unveresterte Substanzen	c Durch Behandeln der nicht veresterten Säuren nach Gladding erhaltenes Harz	Gesamtharzbefund nach b + c unter Abzug von 0,4 Proc. (Correctur für die beim Gladding'schen Proces mitgelösten Fettsäuren)		Fehler gegen- über wirklichen Harzgehalt
					Proc.	Proc.	
Thransäuren mit amerika- nischem Colophonium	5,3	8,5	0,6 gefunden	5,8		6,0	+ 0,7
Desgl.	16,5	19,9	2,0 gefunden	14,5		16,1	- 0,4
Desgl.	29,0	36,3	3,1 gefunden	26,0		28,7	- 0,3
Cottonöl- säuren mit amerika- nischem Colophonium	5,0	7,1	0,4 berechnet	5,1		5,1	+ 0,1
Desgl.	7,0	7,9	0,6 berechnet	7,07		7,27	+ 0,27
Thransäuren mit franzö- sischem Colophonium	29,21	36,1	2,9 gefunden	27,56		30,06	+ 0,85

Beim blossen Stehenlassen des in alkoholischer 3-proc. Salzsäure gelösten Gemisches von Harz- und Fettsäuren über Nacht ohne vorangehendes Kochen trat zwar in den bislang geprüften Fällen auch vollständige Veresterung der Fettsäuren ein, indessen ist noch festzustellen, ob das Colophonium in allen Fällen ebenso wenig wie bei der von Twitchell empfohlenen Veresterung ange-

<sup>15)</sup> Würden ohne die weitere Behandlung b als Colophonium bestimmt werden. Dass hier im Gegensatz zu den Versuchen in Tab. 3 (Rubrik a) verhältnismässig wenig Fettsäuren unverestert geblieben sind, ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass zur Veresterung der angewandten grösseren Fettsäuremengen (20—24 g gegen 5 g in Tab. 3) eine bedeutend längere Zeittdauer der Einwirkung der Salzsäure nötig wurde.

griffen wird. Daher ist zunächst an der letzteren festgehalten worden.

Die in die sauren Waschwässer gehenden Bestandtheile des Colophonums (Fehlerquelle d) liessen sich, wie unsere Versuche zeigten (s. Tab. 1), nicht völlig durch wiederholtes Auswaschen der Waschwässer mit Äther entfernen, besser gelang dies nach Eindampfen der alkalisch gemachten Waschwässer und darauffolgender Zersetzung mit Salzsäure.

<sup>16)</sup> Würden ohne vorangehende Behandlung der Fettsäuren nach Twitchell als Colophonium mitgewogen werden. Durch Anbringung einer mittleren Correctur für die sehr schwankende Löslichkeit der Fettsäuren würden die grossen Fehler nur teilweise behoben werden.

Wie aus den Tabellen ersichtlich, sind die Versuche an einem amerikanischen Colophonium, Fettsäuren aus verschiedenen Fetten und künstlich bereiteten Mischungen von Fettsäuren mit dem amerikanischen und einem französischen Colophonium angestellt worden. Das amerikanische Colophonium enthielt 8 Proc. unverseifbare Anteile und 0,3 Proc. mechanische Verunreinigungen.

Aus den mit amerikanischem Colophonium angestellten Versuchen in Tab. 1 ergab sich die zweckmäßigste Versuchsausführung, die bei der Veresterung u. s. w. zu befolgen ist, damit die grösste Menge an Harzsäuren wiedergewonnen wird. Bei diesen Versuchen sind statt der angewandten 100 Proc. Colophonium mehrfach etwas geringere Beträge (etwa 96—98 Proc.) wiedergefunden. Dies ist vielleicht auf das länger (1—2 Stunden) dauernde Erhitzen der abgeschiedenen Harzsäuren auf 110—115° bis zum Klarfließen und die hierbei sich ergebenden geringen Verdampfungsverluste, sowie auf ähnliche Verluste bei Bestimmung der unverseifbaren Anteile<sup>17)</sup>, endlich auf die 0,3 Proc. betragenden bei dem Verfahren ausgeschiedenen mechanischen Verunreinigungen des Colophoniums zurückzuführen. Bei Untersuchung der Gemische von Harzsäuren und Fettsäuren (diese Gemische bilden ja den Hauptgegenstand unserer Versuche) war zur Gewinnung klarflüssiger Säuren wegen der leichtflüssigeren Beschaffenheit der Fettsäuren nur  $\frac{1}{4}$ -stündiges Erhitzen auf 110—115° nötig, und in der That stimmten bei allen Beleganalysen (Tab. 3) die gefundenen Colophoniumsmengen mit den zugesetzten meistens bis auf wenige Zehntel Prozent überein.

Auch die blinden nach unserem Verfahren angestellten Versuche mit colophoniumfreien Fettsäuren (Tab. 2 Reihe b) zeigen, dass unsere combinirte Methode nur mit geringen Fehlern behaftet ist.

Ich gebe nun weiter unten die von uns befolgte Vorschrift für die Bestimmung des Colophoniums, halte es aber bei der Mannigfaltigkeit und Veränderlichkeit der Stoffe, die hier in Frage kommen, für sehr erwünscht, wenn anderweitige Nachprüfungen der Methode vorgenommen werden. Eine sorgfältige Beachtung aller mitgetheilten Handgriffe und Fehlerquellen wird dabei unumgänglich sein.

<sup>17)</sup> Fahrion, diese Zeitschr. 1901, S. 1204.

### Vorschrift

#### für quantitative Bestimmung von Colophonium.

##### a) In Fetten und Seifen bei Abwesenheit von unverseifbaren Stoffen. Verseifen der Probe und Abscheidung der Säuren.

Etwa 5 g<sup>18)</sup> der Probe (Gewicht a) werden mit 50 ccm alkoholischem Kali  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die alkalische Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure zersetzt<sup>19)</sup>). Die abgeschiedenen Fettsäuren werden durch Äther ausgezogen, die saure Lösung neutralisiert man, dampft auf etwa 25 ccm ein, säuert mit verdünnter Salzsäure an und äthert erschöpfend aus. Aus den gesammten ätherischen Auszügen wird das Lösungsmittel abdestilliert.

#### Veresterung.

Die zurückgebliebenen Fettsäuren löst man in 50 ccm absol. Alkohol und verestert sie durch Einleiten eines mässig starken Stromes von trockenem Salzsäuregas bei einer + 10° C. nicht übersteigenden Temperatur bis zur Sättigung (Kühlung durch Eiswasser!). Nach beendeter (1—2 Stunden dauernder) Veresterung lässt man das Kölbchen noch  $\frac{1}{2}$  Stunde bei Zimmerwärme stehen, spült den Inhalt mit der fünfachen Menge Wasser in einen grossen Erlenmeyerkolben und kocht etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde am Rückflusskühler.

#### Entfernung der Salzsäure.

Die erkaltete Flüssigkeit schüttelt man in Scheidetrichter erst mit 100 ccm, dann noch einige Male mit je 50 ccm Äthyläther<sup>20)</sup> aus, bis keine färbenden Bestandtheile mehr ausgezogen werden, dampft die wässrige Flüssigkeit nach vorherigem Neutralisieren mit Alkali auf etwa 50 ccm ein, säuert an und schüttelt mehrfach mit je 25 ccm Äther bis zum Farbloswerden der Ätherschicht aus, um die leichter löslichen Bestandtheile des Colophoniums noch zu gewinnen.

#### Auslaugen der Harzsäuren.

Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit etwa 50 ccm Kalilauge (10 g Kali, 10 g Alkohol, 100 ccm Wasser) ausgeschüttelt. Die zwischen Äther und Kalilauge auf-

<sup>18)</sup> Bei Seifen wiegt man dem Wassergehalt entsprechend so viel ab, dass etwa 5 g Fettsäuren einschl. Harz erhalten werden.

<sup>19)</sup> Bei Seifen, welche kein Neutralfett in erheblicher Menge enthalten, kann man die abgewogene Menge Seife unmittelbar ohne vorangehendes Kochen mit alkoholischem Kali durch Salzsäure zersetzen.

<sup>20)</sup> Im Äther sich abscheidende dunkle Oxyäuren löst man nach dem Ablassen des Äthers in wenig Alkohol und fügt die entstandene Lösung der Aetherlösung zu.

tretende braune, in Wasser lösliche Zwischenschicht lässt man mit der Kalilauge ab. Sie enthält einen erheblichen Theil der Harzseifen, die in der Lauge schwer löslich sind. Alsdann wird die Ätherschicht zunächst mit Wasser gut gewaschen<sup>21)</sup>), weil in diesem die Harzseifen gut löslich sind, hierauf noch zweimal mit je 10 ccm Kalilauge und schliesslich wieder mit Wasser ausgeschüttelt, bis letzteres farblos bleibt. Die vereinigten wässrig-alkalischen Auszüge werden mit 50 ccm Äther behufs Entfernung mechanisch anhaftender Esterantheile geschüttelt. Die abgehobene Ätherschicht schüttelt man nochmals mit 5 ccm Kalilauge durch und vereinigt letztere mit der Hauptmenge der alkalischen Auszüge.

#### Zersetzung der Harzseifen.

Die vereinigten alkalischen Auszüge säuert man an und schüttelt bis zur Erschöpfung mit je 50 ccm Äther aus. Die saure Lösung wird neutralisiert, möglichst weit eingedampft, angesäuert und wieder mit Äther ausgezogen. Die gesammten Ätherauszüge werden vereinigt, mit 20 ccm Wasser gewaschen und dann vom Lösungsmittel durch Abdestilliren befreit. Die so erhaltenen noch durch nicht veresterte Fettsäuren verunreinigten Harzsäuren werden nach Abdampfen der Ätherreste in tarirter Glasschale auf dem Wasserbad (nöthigenfalls unter Zugabe von wenig absol. Alkohol zur Entfernung von Wasser) gewogen<sup>22)</sup>.

#### Entfernung der Fettsäuren durch Behandeln nach Gladding.

Zur weiteren Verarbeitung werden etwa 0,4 bis 0,6 g der so erhaltenen Säuren (Gewicht b) in einem mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen 100 ccm fassenden Messcylinder in 20 ccm 95-proc. Alkohol gelöst. Hat man weniger Säuren erhalten, so werden die nachfolgend angegebenen Mengenverhältnisse der Alkohol-Äthermischung dementsprechend geändert. Bei grösseren Mengen der Säuren löst man das gesammte erhaltene Product in so viel 95-proc. Alkohol, dass 20 ccm der Lösung, die dann zur weiteren Untersuchung mittels Pipette entnommen werden, etwa 0,5 g Säure enthalten.

Die wie eben beschrieben hergestellte Lösung wird in einem 100 ccm fassenden

<sup>21)</sup> Diese Waschung muss in einigen Fällen, z. B. bei Gegenwart von Thransäuren und viel Colophonium, ziemlich häufig wiederholt werden, bis das Wasser farblos ist.

<sup>22)</sup> Das Überkriechen der ätherischen Harzlösung lässt sich am besten durch Einstellen der gewogenen Glasschale in eine zweite cylindrische Schale vermeiden.

Messcylinder mit einem Tropfen Phenolphthaleinlösung (bei sehr dunklen Lösungen nimmt man zwei bis drei Tropfen Alkaliblau 6b) und so viel Tropfen einer conc. wässerigen Natronlauge (1 Th. NaOH, 2 Th. H<sub>2</sub>O) unter lebhaftem Bewegen der Flüssigkeit versetzt, dass die Flüssigkeit eben alkalisch reagirt. Den lose verschlossenen Cylinder erwärmt man kurze Zeit im Wasserbade. Hierauf lässt man abkühlen, bringt mit Äther auf 100 ccm, schüttelt durch, fügt 1 g gepulvertes und getrocknetes Silbernitrat hinzu und schüttelt 15—20 Minuten behufs Überführung der Säuren in die Silbersalze. Hat sich der aus fettsaurem Silberoxyd bestehende Niederschlag gut abgesetzt (nöthigenfalls über Nacht stehen lassen!), so zieht man mit einer Pipette etwa 70 ccm der Flüssigkeit in einen zweiten 100 ccm-Cylinder ab, nöthigenfalls unter Zuhilfenahme eines Faltenfilters. Diesen Theil schüttelt man mit 20 ccm verdünnter Salzsäure (1 Th. conc. Salzsäure, 2 Th. Wasser) gut durch, hebt die Ätherschicht ab und schüttelt die wässrige Flüssigkeit noch zweimal mit je 20 ccm Äther aus.

Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit etwa 20 ccm Wasser zur Entfernung der Salzsäure durchgeschüttelt, vom Wasser getrennt, in ein Kölbchen filtrirt und von der Hauptmenge des Äthers durch Destillation befreit. Der Rückstand, etwa 10 ccm, wird in ein gewogenes Schälchen gespült und eingedampft, endlich durch kurzes Erhitzen auf 110 bis 115° C. (bis eben zur Klarflüssigkeit) von Feuchtigkeit und anhaftendem Lösungsmittel befreit.

Das Gewicht c des Rückstandes rechnet man auf die gesammte zum Gladding'schen Process verwendete Säuremenge b um, d. h. es sind bei Verwendung von 70 ccm Alkohol-Ätherlösung für vorstehende Versuche in 100 ccm

$$d = \frac{c}{70} \cdot 100 \text{ g Harzsäuren}$$

vorhanden gewesen. Der so gefundene Werth d ergiebt den Gehalt an Harzsäuren in den nach Twitchell erhaltenen Säuremengen, sowie in der ursprünglich angewandten Probenmenge entweder unmittelbar oder durch einfache Umrechnung.

Aus d ergiebt sich die Procentmenge e an Harzsäuren in der ursprünglich angewandten Substanz, wie folgt:

$$e = \frac{d \cdot 100}{a}$$

Von der erhaltenen Menge Harzsäure e, die immer noch geringe Mengen Fettsäure enthält, ist als mittlere Correctur 0,4 Proc. in Abzug zu bringen.

### Unverseifbare Anteile des Colophoniums.

Der unverseifbare Anteil des Colophoniums<sup>23)</sup> wird, wenn die wie vorstehend ermittelte Harzmenge unter 20 Proc. beträgt, durch die Correctur + 8 Proc., auf die gefundenen Harzmengen bezogen, berücksichtigt.

Sind also nach Vorstehendem e — 0,4 Proc. Harzsäuren gefunden, so berechnet sich der mittlere Harzgehalt f nach folgender Gleichung:

$$f = \frac{100(e - 0,4)}{92}$$

Um auch bei Gegenwart von über 20 Proc. Harzsäure die unverseifbaren Stoffe direct zu bestimmen, wird die nach S. 654 erhaltene ätherische Lösung der Ester nach vollständiger Beseitigung der Harzsäuren mit 25 ccm normaler alkoholischer Kalilauge verseift. Die Seifenlösung wird mit 150 ccm Wasser versetzt und mit je 150 ccm Äther zweimal ausgezogen. Die Hauptmenge des Äthers wird abdestillirt, der Rest bei Zimmerwärme (bei höherer Temperatur gehen flüchtige Stoffe fort) abgedunstet. Der hinterbleibende ölige Rückstand enthält nur noch geringe Mengen saurer Seife. Diese wird durch Behandeln mit wenig alkoholischem Kali, langsames Verdampfen des Alkohols und Aufnehmen mit Petroläther entfernt. Das Gewicht des so gereinigten unverseifbaren Rückstandes wird auf 100 Th. der angewandten Substanzmenge berechnet und zu der gefundenen Menge der Harzsäuren e — 0,4 hinzugezählt.

### b) Harzbestimmung in Fetten und Seifen bei Gegenwart von unverseifbaren Ölen.

Die Menge der abzuwägenden Probe wird derart bemessen, dass das Gewicht der später abzuscheidenden Fettsäuren etwa 5 g beträgt. Die Probe wird unter Zusatz von thiophenfreiem Benzol verseift. Aus der Seifenlösung werden die unverseifbaren Stoffe in bekannter Weise nach Spitz und Hönig ausgezogen<sup>24)</sup>. Die verbleibende Lösung von Harz- und Fettseifen wird entsprechend der unter a gegebenen Vorschrift weiter verarbeitet. Genaue gewichtsanalytische Bestimmung der unverseifbaren Harzbestandtheile neben den unverseifbaren Ölen ist in diesem Falle nicht immer möglich, es ist daher der mittlere Werth von 8 Proc. zu der gefundenen Menge der Harzsäuren hinzuzuzählen.

<sup>23)</sup> Wir fanden 8 Proc., Henriques gleichfalls 8 Proc. und Fahrion 6 Proc. unverseifbare Anteile in einem amerikanischen Colophonium, sonst werden 5—15 Proc. unverseifbare Anteile in der Literatur angegeben.

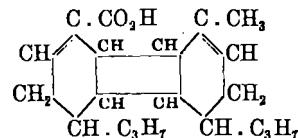
<sup>24)</sup> Holde, Untersuchung der Schmiermittel u. s. w., 1897, Verl. v. Jul. Springer.

### c) Harzbestimmung in Ceresin und Paraffin.

Das Harz wird der Probe durch erschöpfendes Auskochen mit 70-proc. Alkohol entzogen, die vereinigten Auszüge werden nach völligem Erkalten filtrirt. Aus der klaren Lösung wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand wird bei 110—115° C. bis eben zur Klarflüssigkeit getrocknet und gewogen. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Fettsäuren wird der mit 70-proc. Alkohol erhaltene Auszug nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels nach der unter a gegebenen Vorschrift weiter verarbeitet.

### Die Ursachen der Nichtveresterung der Harzsäuren.

Fahrion hat anlässlich seiner wertvollen Untersuchung über die Zusammensetzung des amerikanischen Colophoniums<sup>25)</sup> kürzlich auch die Ursache der Nichtveresterung der Sylvinsäure gestreift. Er erblickt diese Ursache entsprechend der Bischoff- und Nastvogel-schen Formel der Säure:



in der Bindung der Carboxylgruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom, voraussetzend, dass nach der Menschutkin'schen Regel<sup>26)</sup> die Geschwindigkeit der Esterbildung abnimmt, je nachdem die Carboxylgruppe an ein primäres, secundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist. Die Menschutkin'sche Regel bezieht sich aber nur auf Gemische von Alkohol und Säure, sie ist nicht maassgebend bei Gegenwart wasserentziehender die Veresterung befördernder Mittel, wie es im vorliegenden Falle die Salzsäure ist. Wir möchten unter entsprechendem Vorbehalt die Ursache der Nichtveresterung der Harzsäuren eher auf sterische Hinderung entsprechend der Victor Meyer'schen Veresterungsregel<sup>27)</sup> zurückführen. Es müssten also die beiden zur Carboxylgruppe orthoständigen Kohlenstoffatome, mindestens aber eines der beiden substituiert sein. Mit dieser Auffassung steht im Einklang, dass man aus den Harzsäuren durch Behandeln ihrer Silbersalze mit Jodoalkyl in bequemer Weise zu den Estern gelangen kann. Insofern entspricht das Verhalten der Harzsäuren ganz den Beobachtungen Victor Meyer's bei diorthosubstituirten

<sup>25)</sup> S. oben.

<sup>26)</sup> "Liebig's Annalen der Chemie", 195, S. 334.

<sup>27)</sup> "Lehrbuch der organischen Chemie" von Meyer-Jacobson, Bd. 2, S. 542.

Säuren. Eine bestimmte Constitutionsformel für die Sylvinsäure aufzustellen, müssen wir uns aber noch versagen, bis weitere Anhaltspunkte gesammelt sind, besonders auch mit Rücksicht darauf, dass die Gültigkeit der

Victor Meyer'schen Esterregel bisher noch nicht für theilweise hydrirte aromatische Verbindungen, wie sie in Harzsäuren vorliegen sollen, erwiesen ist.

[Weitere Vorträge folgen.]

### Nachtrag zu dem Referat über die Versammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Von Dr. Danneel.

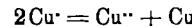
Zwei Bemerkungen meines Referates im Heft 22 sind nicht nur von den Autoren, sondern auch von anderer Seite anders aufgefasst worden, als sie von mir gemeint waren. Wie es leicht geschieht, so bin ich auch in diesem Falle erst nach den Zuschriften, die ich erhalten habe, selber zu der Überzeugung gelangt, dass die Ausdrucksweise, die im Interesse der Kürze von mir gewählt war, das Urtheil der Leser über die Vorträge in einem Sinne beeinflussen kann, den ich nicht beabsichtigt habe. Wenngleich ich mich mit den Herren Autoren bereits brieflich und friedlich auseinandergesetzt habe, so glaube ich doch im Interesse der Leser zu handeln, wenn ich die betr. Bemerkungen kurz interpretire.

Bei der Besprechung des Vortrages von Haber über Aluminiumdarstellung habe ich der Thatsache Ausdruck gegeben, dass die von Haber benutzte Methode bereits seit 1898 in Aachen als Laboratoriumsaufgabe gehandhabt wird. (Ob die Methoden sich vollkommen decken, darüber herrscht Meinungsverschiedenheit, und soll dies später, wie ich mit Herrn Prof. Haber verabredet habe, erörtert werden.) Dass aber die Beobachtungen Haber's den meisten Zuhörern, ausser mir vielleicht allen, unbekannt waren, geht daraus hervor, dass Haber von dem Vorstand der Gesellschaft zur Demonstration seiner Versuche aufgefordert worden ist, auch aus den Meinungsäusserungen anderer Referenten, z. B. Askenasy, Österr. Zeitschr. f. Elektrot. 20, 79 und Ley, Chemikerzeitung 26, 478. Übrigens beabsichtigte ich mit jener Bemerkung auch nicht die Ansicht auszusprechen, Haber habe alte Geschichten aufgewärmt, denn die Erfahrungen des Aachener Instituts über die Aluminiumdarstellung sind bisher nicht in der Litteratur veröffentlicht worden, sondern es ist nur der dort benutzte Ofen beschrieben und seiner Brauchbarkeit für die Aluminiumdarstellung Erwähnung geschehen. Ich beabsichtigte nur, Haber's eigenen Ausspruch zu bestätigen, dass die Aluminiumgewinnung im Kleinen eine der einfachsten Sachen ist, die es giebt, und gleichzeitig darauf hinzuweisen, dass dieselbe in Aachen im Practicum regelmässig ausgeführt wird, was nicht bekannt zu sein schien. Dass Haber der Erste war, der eine gründliche und, wie wir von ihm gewohnt sind, sachlich einwandsfreie Bearbeitung der Aluminiumgewinnung in der Litteratur veröffentlicht hat, ist ebenso zweifellos, wie dass dasselbe Verfahren mit fast denselben Erfahrungen in einem kleineren Kreise, dem der

Aachener Practicanten, schon seit 1898 jedes Semester mindestens einmal vorgetragen ist.

In der Besprechung des Vortrages von Förster ist der Satz: „In Wirklichkeit ist aber zu berücksichtigen, dass Förster nicht bei gleichen Stromdichten electrolysiert hat etc.“ so aufgefasst worden, als wenn Förster den fundamentalen Unterschied zwischen Platinelektroden, glatten und platinirten, nicht erkannt und berücksichtigt habe. Das ist nicht gemeint und auch nicht der Fall. Förster hat Versuche gemacht, um die Frage zu entscheiden, ob die grössere Oberfläche allein Veranlassung der höheren Spannung sei, und kommt zu dem Resultat, dass sie dies nicht sei. Ich glaube nun, dass allerdings die kleinere Oberfläche des glatten Platins die Ursache ist, aber aus einem anderen Grunde als der ist, den Förster im Auge hatte. Das wollte ich in obigen Worten in Kürze zum Ausdruck bringen, ohne meine Auffassung eingehender zu expliciren, da das nicht in den Rahmen des Referates passte.

Schliesslich sei noch auf eine Bemerkung hingewiesen, die ebenfalls falsch aufgefasst werden könnte, nämlich, dass aus einer cupri- und cuprosalzhaltigen Lösung das Kupfer mit dem Äquivalent des Cupro, also 2,37 g Cu pro Ampèrestunde, ausfällt. Das ist z. B. der Fall, wenn Cupro- und Cuprisalz in annähernd gleichen Mengen, oder wenn Cupro im Überschuss vorhanden ist, nicht aber, wenn sich das Gleichgewicht der Reaction



eingestellt hat, was stets von selber geschieht, wenn Cuproionen im Überschuss vorhanden sind. Beim Gleichgewicht fallen beide im Verhältniss ihrer Concentrationen gleichzeitig aus. Ich hatte bei der Bemerkung Verhältnisse im Auge, wie sie sich (wahrscheinlich) beim Höpfner'schen Process einstellen, wo thatsächlich das Kupfer mit dem Äquivalent des Cupro durch Elektrolyse gewonnen werden soll. Es sollen durch Laugerei Lösungen reich an Cuprosalz gewonnen werden, aus denen dann allerdings gemäss dem Befund von Bodländer und von Abel (letzterer hat übrigens die Frage offen gelassen, ob die Cuproionen ein- oder zweiwertig sind, d. h.  $\text{Cu}^{\cdot\cdot}$ , oder  $\text{Cu}^{\cdot\cdot\cdot}$ ) ausschliesslich Cupro ausfallen müsste.

### Ueber Aluminiumdarstellung.

In Heft 22 dieser Zeitschrift hat Herr Dr. Danneel in seinem Bericht über die Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft eine Bemerkung über die Aluminiumdarstellung gemacht, die mich zu einigen Worten veranlasst.