

mung eines Bestandteils, bei der mehrerer ist sie zurzeit noch etwas unsicher. Ich konnte sie bei meinem Versuch deshalb anwenden, weil ich die Konzentration der drei Bestandteile ungefähr kannte. Trifft das nicht zu, dann liegen die Verhältnisse etwas verwickelter. Es soll dies erörtert werden für den Fall der gleichzeitigen Bestimmung von Jod und Chlor einerseits, von Jod und Brom andererseits mit $\frac{n}{10}$ AgNO₃.

Bei der Titration von $\frac{n}{10}$ Jodid und $\frac{n}{100}$ Jodid mit $\frac{n}{10}$ AgNO₃ erhalte ich etwa die Kurven A und B, bei der von n Chlorid und $\frac{n}{10}$ Chlorid die Kurven C und D.

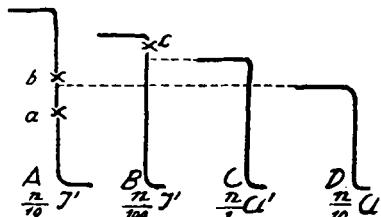


Fig. 5.

ϵ_u wäre für die Bestimmung des Jodes in $\frac{n}{10}$ J' = a, in $\frac{n}{10}$ J'
+ $\frac{n}{10}$ Cl' = b, in $\frac{n}{100}$ J' + $\frac{n}{10}$ Cl' = c.

Strengegenommen müßten wir also je nach dem Konzentrationsverhältnis jedesmal für die Ermittlung von Jod ein anderes Umschlagspotential benutzen, und dazu wäre die Kenntnis dieses Verhältnisses vonnöten, was meist nicht der Fall sein wird.

Man kann nun aber annehmen oder es so einrichten, daß keiner der Bestandteile eine Konzentration über normal besitzt.

Dann benutzt man für die gleichzeitige Bestimmung von Jod und Chlor als ϵ_u für beendete Jodfällung das Potential Ag/AgCl, n KCl.

Da das Löslichkeitsprodukt des Chlorsilbers = 10^{-10} ist, so ist bei solchem Potential, wo C_{Cl'} = 1 ist C_{Ag} = 10^{-10} .

Da ferner das Löslichkeitsprodukt des Jodsilbers = 10^{-16} ist, so ist wenn die Jodidlösung mit Silbernitrat bis zu diesem Potential titriert, ist, wo C_{Ag} = 10^{-10} ist, C_{J'} = 10^{-6} . Zwar ist strenggenommen die Titration erst zu Ende, wenn C_{J'} = 10^{-8} ist, aber für die praktisch erwünschte Genauigkeit hat das nichts zu bedeuten. Denn wenn das Jod bis auf 0,000001 Mol im Liter oder 0,0000001 Mol in dem meist verwendeten Volumen von 100 ccm entfernt ist (d. i. 0,000127 g), so kann man ohne weiteres von einer quantitativen Fällung reden. Wie diese Rechnung zeigt, kann man gut auch das Jod allein mit diesem Umschlagspotential titrieren.

Ungünstiger liegen die Dinge bei der gleichzeitigen Gegenwart von Brom. Nimmt man hier entsprechend für die Bestimmung von Jod ϵ_u = Ag, AgBr, n KBr, so berechnet sich in gleicher Weise, daß in 100 ccm 0,00001 Mol, d. i. 0,00127 g Jod, nicht bestimmt bleiben. Dies führt, wenn an sich die vorhandene Menge Jod gering ist, schon zu erheblichen prozentischen Fehlern.

Man kann jedenfalls in dieser Weise, wenn die Löslichkeitsprodukte bekannt sind, bei Fällungsreaktionen berechnen, bis zu welchen Grade der Genauigkeit die einzelnen Komponenten bei Vorliegen verschiedener Konzentrationsverhältnisse bestimmbar sind.

Um die einfache Methode der Gegenschaltung der Umschlagspotentiale auf die Bestimmung mehrerer Komponenten in einer Operation anwenden zu können, wird es nötig sein, die wie eben definierten Umschlagspotentiale genau zu bestimmen.

Solange dieses nicht der Fall ist, wird man gut tun, sich der zuerst geschilderten Methode der Verfolgung des Potentials mit sukzessivem Zusatz der Titerflüssigkeit zu bedienen. Zwar ist sie umständlicher und zeitraubender, führt aber doch immer noch wesentlich schneller zum Ziel als irgendeine andere Methode.

Die elektrometrische Maßanalyse kann man heute schon mit großem Vorteil und mit einem vielfach andere Methoden übertreffenden Grade an Genauigkeit auf eine große Zahl von Stoffen anwenden.

Fast die gesamte Jodometrie und die Oxydimetrie mit Permanaganat lässt sich elektrometrisch betreiben.

Es gelingt leicht die Bestimmung von Silber, Quecksilber, Zink, Cadmium, Blei, Kobalt und Nickel, ferner die der Halogene Jod, Brom und Chlor, des Cyans und Rhodans.

Von gleichzeitigen Bestimmungen mehrerer Bestandteile in einer Operation seien die folgenden genannt:

Blei und Zink,
Zink " Cadmium,
Silber " Zink,
Silber " Blei,
Jod " Brom,
Jod " Chlor,

Cyan neben Jod und Chlor oder Brom,
Sulfocyan neben Jod oder Chlor,
Eisen und Vanadium.

Der analytische Chemiker wird sich in Zukunft mehr als bisher mit den Methoden der elektrometrischen Maßanalyse vertraut machen müssen; denn durch sie ist ihm ein sehr willkommenes Hilfsmittel an die Hand gegeben.

[A. 180.]

Die Veredelung der Naphthensäure.

Von Dr. FRANZ ZERNIK, Berlin-Wilmersdorf.

Vorgelesen auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Leipzig.

(Eingeg. 22.9. 1922.)

Im Roherdöl sind als lästige Verunreinigungen sauerstoffhaltige Bestandteile von Säurecharakter enthalten, die durch Auslaugen entfernt werden müssen. Man bezeichnet sie schlechthin als „Naphthensäuren“ und versteht unter diesem Namen sowohl die in Roherdöl primär vorhandenen sogenannten „Petrolsäuren“, wie die bei der Raffination des Rohöles mit Schwefelsäure durch Oxydation sekundär entstandenen „Kerosinsäuren“. Strenggenommen kommt der Name „Naphthensäuren“ aber nur den im Roherdöl enthaltenen gesättigten Säuren der Formel C_nH_{2n-1}COOH zu. Die Naphthensäuren des Handels sind dunkle, ölige Flüssigkeiten von eigenartigem, außerordentlich widrigem, durchdringendem und lange anhaftendem Geruche. Sie beginnen bei etwa 130° zu destillieren und gehen bis etwa 380° unzersetzt über. Darüber hinaus tritt Zersetzung ein. Im Vakuum sind sie unzersetzt destillierbar. Die Destillate stellen ein gelbes Öl dar. Die Säurezahl der Naphthensäuren liegt durchschnittlich bei etwa 230°, ihre Verseifungszahl etwa 20–40° höher. Es muß indes bemerkt werden, daß die Naphthensäuren des Handels niemals rein sind, sondern stets meist nicht unerhebliche Mengen neutraler Öle gelöst enthalten, die natürlich die Säure- oder Verseifungszahl herabdrücken. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach sind die Naphthensäuren als Carbonsäuren von Naphthenen anzusehen, also von gesättigten, ringförmigen Polymethylenen. Der mit dem Carboxyl verbundene Komplex enthält in gewissen Naphthensäuren den Pentamethylenring, in anderen den Hexamethylenring. Wenn man auch analytisch eine ganze Reihe chemisch wohl charakterisierter Säuren aus dem Säuregemisch, wie es in den natürlichen Naphthensäuren vorliegt, isolieren könnte, so ist doch die Ermittlung der Konstitution dieser großmolekularen Substanzen durch die große Anzahl der möglichen Isomeren sehr erschwert. Insbesondere gilt das auch von den neben den Naphthensäuren im Rohöl vorhandenen polymeren Polynaphthensäuren.

Entsprechend ihrem Säurecharakter bilden die Naphthensäuren mit Basen Salze. Die Alkalosalze sind leicht in Wasser löslich, und zwar hat das Natriumsalz der technischen Naphthensäure ebenso wie das Kaliumsalz Schmierseifenkonsistenz. Die Ähnlichkeit mit Schmierseife ist aber nicht nur eine äußerliche, sondern die wässrige Lösung der naphthensauren Alkalien besitzt auch ein sehr starkes Wasch- und Schaumvermögen. Das rohe naphthensaure Natrium wird deshalb in Rußland von weiteren Schichten der Bevölkerung, die sich an dem durchdringenden widerlichen Geruch nicht stoßen, zu Waschzwecken verwendet. Wenn dieser Geruch nicht im Wege stände, würde die Verwendung der Naphthensäureseifen in der Seifentechnik eine weitaus ausgedehntere sein. So aber findet die Naphthensäureseife nur beschränkte Anwendung als Zusatz zu geringwertigen Seifen. Die Salze der Naphthensäure mit den Erd- und Schwermetallen sind in Wasser praktisch unlöslich. Sie haben bisher nur wenig Verwendung gefunden. Die Säure selbst dient in beschränktem Maße zur Herstellung von Putz- und Schmiermitteln, konsistenten Fetten, Bohrölen u. dgl.

Verschiedentlich hat man schon versucht, den widerlichen Geruch der Naphthensäure zu beseitigen, ist indes im günstigsten Falle immer nur zu einer mehr oder minder starken Verdeckung des Geruches gelangt. Bringt man nämlich ein nach den bisher bekannten Desodorierungsverfahren gewonnenes, geruchlos erscheinendes Präparat auf die Haut, so tritt in jedem Falle über kurz oder lang der charakteristisch widerliche, lange anhaftende Geruch der Naphthensäure wieder auf. In neuerer Zeit erst ist es gelungen, eine von ihrem Geruch wirklich völlig befreite Naphthensäureseife herzustellen. Durch Destillation läßt sich nämlich die Rohsäure in eine niedrigsiedende stark riechende und eine hochsiedende praktisch geruchlose Fraktion trennen. Befreit man die aus der letzteren gewonnene Alkaliseife von den noch anhaften, an sich nur noch schwach riechenden unverseifbaren Anteilen, so erhält man eine absolut geruchlose Naphthensäureseife, die weder auf damit gewaschenen Geweben noch auf der Haut irgendwelchen Geruch hinterläßt. Diese völlig desodorierte Naphthensäureseife ist nach einem Gutachten von Dr. Franz Goldschmidt ein für die reguläre Verwendung in der Seifenindustrie durchaus brauchbares Produkt, namentlich bei der für die Textilindustrie wichtigen Kaltwäsche, da sie hier, soweit die emulgierende Wirkung gegen Kohlenwasserstoffe in Betracht kommt, zwischen Kokosfett und Harz steht.

Weiter konnte nunmehr auch an eine medizinische Verwendung der Naphthensäure gedacht werden. Veranlassung dazu gab eine zufällige Beobachtung. Es war nämlich bemerkt worden, daß, wenn Naphthensäure oder ihre wasserlöslichen Salze auf die Haut gelangt waren, jener widerliche, lange anhaftende Geruch sich durch Abwaschen der betreffenden Stelle mit 70%igem Alkohol leicht

entfernen ließ, und zwar auch noch, wenn die Einwirkung der betreffenden Stoffe bereits vor Stunden stattgefunden hatte. Es wurde daraus geschlossen, daß Naphthensäure und ihre löslichen Salze in der Haut offenbar lange festgehalten wurden, und dies legte nun wiederum nahe, die Naphthensäure auf etwaige antiparasitäre Wirkungen in der Dermatologie prüfen zu lassen.

Naphthensäure besitzt nämlich wertvolle antiseptische Eigenschaften. Nach Kupzis soll sie die Giftigkeit von Masut, Schmierölen und anderen Erdölprodukten für Fische, Krebse und andere Lebewesen bedingen. Nach Spalding soll eine 1%ige Emulsion von Naphthensäure ebenso stark wirken wie eine 3%ige Phenollösung. Piorkowski fand neuerdings, daß 100%iges naphthensaures Natrium in 1%iger Lösung Staphylokokken nach etwa 20 Minuten abtötete, in 2%iger Lösung nach 10 Minuten.

Bei der pharmakologischen Prüfung durch Prof. Flury wurden die gereinigte Naphthensäure und ihre wasserlöslichen Salze als wenig giftige, schwer resorbierbare Substanzen gefunden, gegen deren medizinische Verwendung keinerlei Bedenken bestanden.

Die nunmehr durch Prof. P. G. Unna¹⁾ und seine Mitarbeiter und weiterhin durch Prof. Max Joseph¹⁾ vorgenommene Prüfung der Präparate auf ihre Verwendbarkeit in der Dermatologie ergab, daß sie in 10–20%igen Verdünnungen ein wertvolles Mittel insbesondere gegen Kräfte darstellen. Auch gegen andere Parasiten der Haut erwies sich die Säure als wirksam. Über andere als aussichtsreich befundene therapeutische Anwendungsmöglichkeiten möchte ich mich zurzeit noch nicht äußern.

Theoretisch war eine noch stärkere Wirkung als von der freien Säure und ihren wasserlöslichen Salzen von ihren Estern zu erwarten, da Ester im allgemeinen eine größere Affinität zur Hornschicht der Haut besitzen. Die aus der Literatur bekannten Ester der Naphthensäure müßten freilich für medizinische Verwertung völlig ausgeschaltet werden, da sie, namentlich in Verdünnung, einen geradezu ekelhaften, penetranten Geruch besitzen. Es gelang aber, andere, bisher unbekannte Ester der Naphthensäure darzustellen, die entweder völlig geruchlos sind oder nur einen ganz schwachen, angenehm aromatischen Geruch besitzen. Solche Ester sind der Benzylester und der β -Oxyäthylester der Naphthensäure. Hinsichtlich ihrer therapeutischen Wirksamkeit entsprachen sie, wie W. Joseph¹⁾ feststellte, durchaus den auf sie gesetzten Hoffnungen.

Nachdem es endlich noch gelungen war, Schwefel in gelöster Form derartigen Estern einzuhören, konnten auch schwere, mischinfizierte Fälle von Kräfte, bei denen sonst noch Schwefelbehandlung nötig gewesen war, primär prompt zur Heilung gebracht werden¹⁾.

Es ist ganz gleichgültig, ob man zur Darstellung derartiger Ester von der geruchlosen oder von der stark riechenden Fraktion der Rohsäure ausgeht, oder ob man diese selbst verwendet; die resultierenden Ester sind in jedem Falle frei von jeglichem üblen Geruch.

Bei der obenerwähnten Abtrennung eines praktisch geruchlosen Anteils aus der rohen Naphthensäure wurden gleichzeitig nicht unerhebliche Mengen einer stark und penetrant riechenden Fraktion erhalten. Diese läßt sich für alle die Zwecke verwenden, für die bisher rohe Naphthensäure benutzt wurde. Es ist indes gelungen, diese Anwendungsmöglichkeiten der Naphthensäure noch nach wesentlichen Richtungen hin zu erweitern.

Die, wie erwähnt, an sich nicht unbedeutende antiseptische Kraft der Naphthensäure wurde zur Herstellung von Desinfektionsmitteln vom Typ des Lysols und des Kreolins herangezogen, derart, daß die Fett- oder Harzsäureseifen in den betreffenden Präparaten durch Alkalinaphthenat ersetzt wurden.

Das Naphthensäurelysol unterscheidet sich äußerlich wie in der Wirkung kaum vom Fettsäurelysol.

Zur Herstellung von Naphthensäurekreolin zeigt sich ein anderes, bisher ebenfalls wenig ausgenütztes Abfallprodukt als sehr geeignet. Aus den Braunkohlenterolen müssen bekanntlich die störenden sauerstoffhaltigen Anteile — im wesentlichen Kresole und Xylenole — durch Auslaugen entfernt werden. Durch einfache Neutralisation dieser Braunkohlenteerkreosotlaugen mit Naphthensäure erhält man eine dunkle, ölige Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser eine hellbraune Emulsion liefert. Neutralisation von Braunkohlenkreosotlauge mit Fett- oder Harzsäuren führt im Gegensatz dazu nur zu dicken, zähflüssigen Gemischen. Ein ausführliches Gutachten von Marckwald und Franck bezeichnet dieses Naphthensäurekreolin als gutes technisches Desinfektionsmittel; Versuchen von Piorkowski zufolge kommt es einem Kreolin-Friedensware an Wirksamkeit zumindest gleich.

Die desinfektorische Kraft der genannten Präparate läßt sich noch verstärken, wenn man an Stelle gewöhnlicher Naphthensäure ein chloriertes Produkt verwendet.

Natürlich kann man anstatt der durch Destillation gereinigten Naphthensäure für diese Desinfektionsmittel auch rohe Säure verwenden.

Dagegen muß man von einer rektifizierten oder möglichst hellen Naphthensäure ausgehen, um zu einem weiteren, bisher unbekannten Veredelungsprodukt zu gelangen. Es sind dies bis zur Farblosigkeit helle Kunstarze bzw. Lacke.

Diese Kunstarze charakterisieren sich als in Wasser unlösliche Kombinationen von Naphthenaten. In der Literatur findet sich gerade

über Naphthenate sehr viel Unrichtiges und Widersprechendes. Beispielsweise wird dem Magnesiumnaphthenat Vaselineinkonsistenz zugeschrieben; tatsächlich ist es eine sehr spröde Substanz. Freilich ist es schon in kaltem Wasser zu über 0,6% löslich. Durch Zusatz einer verhältnismäßig geringen Menge von Zinknaphthenat gelingt es aber, diese Wasserlöslichkeit auf 0,006% zu verringern, also auf einen nicht mehr ins Gewicht fallenden Wert. Das resultierende Produkt erinnert äußerlich an Kolophonium, wird aber im Gegensatz zu diesem von Alkali nicht gelöst. Oberhalb etwa 150° schmilzt es zu einer zähflüssigen Masse. In Spiritus löst es sich zu etwa 10%, in Benzol, Solventnaphtha, Tetratin, Amylacetat und allen sonstigen in Betracht kommenden Mitteln mit größter Leichtigkeit. Das ist eines der möglichen Naphthensäurekunstarze. Durch geeignete Kombination der spröden Erdalkali-Naphthenate, des elastischen naphthensauren Aluminiums, des klebrig zähen Zinknaphthenates usw. kann man nämlich die resultierenden Kunstarze hinsichtlich Elastizität, Härte und Löslichkeit ganz nach Belieben abstimmen. Sie kommen als Hartarze, als Ersatz z. B. von Sandarak, in gewissem Grade auch von Schellack, in Betracht.

Ihre Lösungen ergeben ausgezeichnete Lacke, vornehmlich Metalllacke.

Durch Zusammenschmelzen dieser Kunstarze mit Ceresin oder ähnlichen Stoffen gelangt man zu Kunstwachsen, deren Härte und Elastizität nach dem gewünschten Zweck abzustimmen man ebenfalls durchaus in der Hand hat.

Die den eben mitgeteilten Ausführungen zugrunde liegenden Verfahren wurden im Wissenschaftlichen Laboratorium der Erdöl- und Kohle-Verwertung A.-G., Berlin (Evag), ausgearbeitet und sind weitgehend geschützt. Die Anwendungsmöglichkeiten der Naphthensäure sind durch diese Veredelungsprozesse wesentlich erweitert worden. Völlig neu ist die medizinische Auswertung; neu ist auch die Verwendung zu Desinfektionsmitteln in der geschilderten Form; bis zur Farblosigkeit helle Kunstarze aus Naphthenaten und daraus hergestellte Lacke und Kunstwachse waren ebenfalls bisher gänzlich unbekannt.

Wer die Patentliteratur aufmerksam verfolgt, wird wissen, daß neuerdings gerade über Naphthensäure auffallend viel gearbeitet worden ist. Mag hierzu zunächst auch die Not der Kriegszeit und der damalige Hunger nach Ersatzstoffen den unmittelbaren Anstoß gegeben haben, jedenfalls ist das Interesse für Naphthensäure, dieses bisher wenig beachtete lästige Abfallprodukt, jetzt in weiteren Kreisen entschieden erwacht. Und wenn erst Baku, ihr Hauptproduktionsort, dem Handel wieder ganz geöffnet sein wird — nach Ansicht unterrichteter Kreise ist dies in absehbarer Zeit zu erwarten —, so steht der Naphthensäure allem Anschein nach eine nicht unbedeutende Zukunft bevor.

[A. 233.]

Untersuchungen verschiedener Firnisse und Anstrichfarben.

Von Dr. HANS WOLFF, Berlin.

(Eingeg. 8./8. 1922.)

Zu dem so betitelten Aufsatz der Herren Prof. Dr. Maass und Dr. Junk¹⁾ soll an dieser Stelle nur mit wenigen Worten einiges gesagt sein; eine ausführlichere Behandlung sollen sie in der „Farbenzeitung“ finden. Die schlechten Erfahrungen, welche die Verfasser mit Leinölfirnis als Rostschutzmittel gemacht haben, stehen in diametralem Gegensatz zu denen der Industrie und den meinen. Bei Versuchen, die ich von 1906–1914 angestellt habe, und die nicht die Prüfung bestimmter Rostschutzmittel zum Ziel hatten, sondern bestimmt waren, Erfahrung über das äußerst schwierige Kapitel der Anstrichprüfung zu gewinnen, habe ich mit reinen Leinölfirnis-anstrichen nur vereinzelt unter 8–4 Monaten, teilweise bis nahe zwei Jahre fast absoluten Rostschutz feststellen können. Was die Aufnahmefähigkeit eines Leinölfilms für Wasser betrifft, so hat wohl kein wirklich Kundiger eine solche gelegnet. Dennoch ist diese Frage nicht „endgültig“ gelöst. Es gibt da noch viel zu untersuchen (Quellungsrückgang bei wiederholtem Befeuchten und Eintrocknen, wie es der praktischen Beanspruchung mehr entsprechen würde – die bei Gelen, wie die Leinölfilme solche darstellen, ja nicht selten sind, verschiedene Struktur auf verschiedenem Untergrund usw.). So weit die Resultate der Verfasser stichhaltig sind, können sie sich nur auf den einen verwendeten Leinölfilm beziehen, dessen Trocknungszeit von drei Tagen sicher nicht ganz normal ist. Gute Firnisse hatten bei über 500 Prüfungen nach dem Ritzverfahren, die ich angestellt habe, nach spätestens zwei Tagen völlige Erhärtung gezeigt. Man kann überhaupt nicht von „Leinölfirnis“ schlechthin reden, da es zahlreiche Varianten gibt (Art, Menge des Trockenstoffes, Höhe und Dauer des Erhitzen usw.). Dies alles hat zur Folge, daß die an sich sehr interessanten Untersuchungen doch nicht geeignet sind, allzufrüh ein so absprechendes Wort über „den Leinölfirnis“ zuzulassen, der ja als Rostschutz nur als Vehikel für Farben in Betracht kommt, wo er sicher ganz andere Eigenschaften aufweist als für sich. Da nach meinen Anfragen bei vier der bedeutendsten Fir-

¹⁾ Dermatolog. Wochenschrift, Nr. 35 [1922].

¹⁾ Ang. Chem. 35, 360 [1922].