

Kochung ausgesetzt und es muss schliesslich an der Abflussstelle eine vollkommen ausgekochte Lauge ankommen, welche später in den Absorptionsapparaten begierig Kohlensäure aufnimmt.

An die auf der Zeichnung dargestellte Anlage, welche zur Reindarstellung der  $\text{CO}_2$  dient, schliesst sich ein Gaskühler an, in welchem die  $\text{CO}_2$  von dem Wasserdampf befreit wird, und an diesen ein Gasometer bekannter Construction.

Der weitere Process der Verflüssigung der Kohlensäure durch Compression kann wohl hier als bekannt vorausgesetzt werden und dürfte auch als physikalischer Vorgang bez. rein maschinentechnische Aufgabe wenig interessiren.

Zum Schluss sei noch kurz die Darstellung der  $\text{CO}_2$  aus Kalkstein bez. Magnesit erwähnt. Ausser dem Eingangs erwähnten Verfahren der Kohlensäureentwicklung durch Behandeln mit Salzsäure oder Schwefelsäure, welches aber für den Grossbetrieb wenig in Frage kommt, war bis vor einigen Jahren in Deutschland in mehreren Fabriken noch das sogenannte Retortenverfahren (Calciniren in eisernen Retorten), namentlich zum Calciniren von Magnesit unter Gewinnung reiner  $\text{CO}_2$ , gebräuchlich. Bei den sinkenden Kohlensäurepreisen wurde dieses Verfahren jedoch wegen des starken Retortenverschleisses und des hohen Brennstoffverbrauchs in Deutschland wieder verlassen. Ich bin jedoch der Ansicht, dass dieses Verfahren, wenn es rationell durchgeführt wird, namentlich die Öfen richtig construirt sind und die Abhitze der Öfen gehörig ausgenutzt wird, wohl lebensfähig ist.

Die Reindarstellung der  $\text{CO}_2$  aus den Gichtgasen der Kalk- bez. Magnesit-Brennöfen, welche bei richtiger Construction ca. 30 Proc.  $\text{CO}_2$  enthalten, geschieht im Übrigen in grossem Maassstabe nach dem oben beschriebenen Ozouff'schen Verfahren in gleicher Weise wie aus Koksfeurgasen.

## Das Colophonium im Lichte der neueren Chemie.

Von Dr. W. Fahrion.

Unter dem Titel: Die Werthbestimmung der Harze im Lichte der neueren Chemie und des Arzneibuches IV erschien in Heft 43 d. Z. ein Artikel von Dr. Karl Dieterich-Helfenberg, in welchem u. a. auch gesagt wird, die seinerzeit<sup>1)</sup> in d. Z.

<sup>1)</sup> Vgl. d. Z. 1898, S. 270, 316, 383, 434, 527, 784, 915, 1105, 1167; 1899, S. 27, 86, 100, 171, 172, 277, 373, 426.

stattgehabte Discussion über das Colophonium habe „sozusagen um des Kaisers Bart“ stattgefunden<sup>2)</sup>. Diesen merkwürdigen Satz möchte ich doch nicht unwidersprochen lassen, denn er ist lediglich eine Bemäntelung des von D. schon früher angetretenen und in obigem Artikel fortgesetzten Rückzugs. Zum Beweis hierfür möge mir ein kurzer Rückblick gestattet sein, welcher zeigt, wie D. innerhalb zwei Jahren seine Ansichten über das Colophonium — nur von diesem einen Harz ist hier die Rede, wie ich ausdrücklich bemerken will — geändert hat. Bei diesem Rückblick muss auch wiederholt einer Arbeit von Henriques<sup>3)</sup> gedacht werden, zu welcher die „Colophonium-Discussion“ den Anstoss gegeben hat.

### 1. Zusammensetzung des Colophoniums.

Bei einer Übersicht über die betreffende Litteratur schrieb D.<sup>4)</sup> wörtlich:

Nach Flückiger enthält das Colophonium wohl Abiëtinsäure, aber nicht als solche.

Nach E. Schmidt besteht das Colophonium fast vollständig aus einem amorphen Körper, der vielleicht als das Anhydrid der Abiëtinsäure aufzufassen ist.

Maly nimmt an, dass das Colophonium zum grössten Theil aus Säureanhydrid besteht.

Dass das Colophonium durch Wasseraufnahme in Abiëtinsäure übergeht, wird von Dietrich<sup>5)</sup> bestritten.

Benedikt-Ulzer nehmen an, dass das Colophonium aus einer oder mehreren Säuren neben Anhydrid besteht. Derselben Ansicht ist Perenond.

Trotzdem also, wie D. selbst<sup>6)</sup> anführte, „die Ansichten und Befunde einzelner Autoren über die Bestandtheile des Colophoniums vielfach auseinander gehen“, stand es für ihn fest<sup>7)</sup>, dass das Colophonium „aus dem Anhydrid der Abiëtinsäure, aus geringen Spuren von Protocatechusäure und aus einem kleinen Antheil indifferenter Stoffe“ bestehe.

Als ich<sup>8)</sup> unter Bezugnahme auf Benedikt-Ulzer<sup>9)</sup> es wagte, in die obige Angabe einen bescheidenen Zweifel zu setzen,

<sup>2)</sup> D. Z. 1900, S. 1081.

<sup>3)</sup> Chem. Rev. 1899, S. 106 ff.

<sup>4)</sup> D. Z. 1898, S. 916.

<sup>5)</sup> Nicht Dieterich.

<sup>6)</sup> D. Z. 1898, S. 916.

<sup>7)</sup> Dasselbst S. 317.

<sup>8)</sup> Dasselbst S. 384.

<sup>9)</sup> Benedikt-Ulzer, S. 212.

wurde mir bedeutet<sup>10)</sup>, dass dieselbe garnicht von D. herrühre, sondern von „Pharmakognosten und Chemikern, deren Autorität über jeden Zweifel erhaben“ sei. Als später auch Schick<sup>11)</sup> die D.sche Angabe bezweifelte, klang die Abfertigung schon weniger schroff und anstatt Abiätinsäure hiess es jetzt<sup>12)</sup> nur mehr unter Berufung auf „namhafte Gelehrte“: „Abiätinsäureanhydrid oder amorphe Abiätinsäure, wie auch angenommen wird.“ Nachdem alsdann Henriques<sup>13)</sup> nachwies, dass das Colophonium überhaupt keine Anhydride enthält, sieht sich D.<sup>14)</sup> heute genöthigt, zu schreiben: Das Abiätinsäureanhydrid ist, wie neuere Arbeiten gezeigt haben, nicht der Hauptbestandtheil des Colophoniums.

## 2. Löslichkeit in Petroläther.

Im Widerspruch mit der Behauptung D.'s<sup>15)</sup>, das Colophonium sei „in Petroläther fast vollständig löslich“, hatte ich<sup>16)</sup> in einem Colophonium 20,1 Proc. in Petroläther unlöslichen Rückstand gefunden. D.<sup>17)</sup> rieth, meine Mittheilung „mit grosser Vorsicht aufzunehmen“, gab aber nunmehr zu, dass das Colophonium bis zu 7 Proc. Petrolätherunlösliches enthalten könne. Später<sup>18)</sup> aber musste er nothgedrungen einräumen, dass meine Mittheilung „ihre Bestätigung gefunden habe“, indem normales Colophonium bis zu 50 Proc. Petrolätherunlösliches enthalten könne. Schon damals<sup>19)</sup> gab ich D. den Rath, die Vorsicht, die er Anderen empfehle, auch selbst zu beobachten und seither hat sich gezeigt, dass noch verschiedene andere Angaben D.'s „mit grosser Vorsicht aufzunehmen“ waren.

Nach Schick<sup>20)</sup> variirt die Löslichkeit des Colophoniums in Petroläther mit der Menge des letzteren. Ferner constatirte Schick<sup>20)</sup>, dass durch längeres Erhitzen eines Colophoniums auf 320° der Gehalt desselben an Petrolätherunlöslichem von 3,6 auf 0,5 Proc. sank. Henriques<sup>21)</sup> endlich gelang es, das Colophonium durch Petroläther zu spalten in petrolätherlösliche normale Säuren mit fast gar keiner und in

petrolätherunlösliche Säuren mit hoher Ätherzahl.

## 3. Säurezahl, Verseifungszahl, Ätherzahl, Esterzahl.

Unter Verseifung verstand man ursprünglich<sup>22)</sup> nur die Spaltung der Fettsäure-Ester durch überschüssiges Alkali, wobei sich bekanntlich Glycerin und fettsaure Alkalien (Seifen) bilden. Als man später lernte, die Spaltung der Fette auch durch concentrirte Schwefelsäure, durch überhitzten Wasserdampf etc. zu bewirken, nannte man auch diese Prozesse, bei denen zunächst gar keine Seifen entstehen, Verseifung. Mit ungleich mehr Recht konnte man natürlich den obigen Ausdruck auch für die Überführung von freien Säuren bez. Anhydriden in Seifen unter Anwendung von überschüssigem Alkali benutzen. Er ist aus der Technik herübergenommen und wenn ein Seifensieder freie Fettsäuren, z. B. Olein, versiedet, so wird er in der Regel auch hier einen Alkaliüberschuss anwenden und wird mit Recht auch hier von einer Verseifung sprechen. Bei einer reinen Säure sind eben Säure- und Verseifungszahl gleich.

Dieser erweiterte und ganz natürliche Standpunkt wurde denn auch allgemein angenommen. Ich brauche in dieser Beziehung nur auf Benedikt zu verweisen. Trotzdem er (s. o.) angiebt, dass das Colophonium zum grösseren Theil aus freier Säure, zum geringeren Theil aus Säureanhydrid bestehe, benutzt er doch in seinem, auch von D.<sup>23)</sup> als vortrefflich anerkannten Werke<sup>24)</sup>, für das Colophonium ebenfalls die Ausdrücke „Verseifungszahl“ und „Ätherzahl“. Allerdings wurden Benedikt's Ansichten über das Colophonium von D.<sup>25)</sup> als „überholt“ bezeichnet. D. ging dabei von der irrthümlichen Annahme aus, dass Jeder, der seine in den Helfenberger Annalen niedergelegten Vorschläge gelesen habe, dieselben auch sofort acceptire. Diese Vorschläge gingen dahin, beim Colophonium, weil es esterfrei sei — was übrigens endgültig erst durch Henriques<sup>26)</sup> bewiesen wurde — nicht nur die Esterzahl, sondern auch die Verseifungszahl zu verwerfen und nur eine Säurezahl gelten zu lassen. Diese Säurezahl soll allerdings nicht direct, sondern durch „Rücktitration“ bestimmt werden<sup>27)</sup>, d. h. man soll das Colophonium mit überschüssiger alkoholischer

<sup>10)</sup> D. Z. 1898, S. 434.

<sup>11)</sup> D. Z. 1899, S. 28.

<sup>12)</sup> Dasselbst S. 101.

<sup>13)</sup> Chem. Rev. 1899, S. 109.

<sup>14)</sup> D. Z. 1900, S. 1081.

<sup>15)</sup> D. Z. 1898, S. 317.

<sup>16)</sup> Dasselbst S. 784.

<sup>17)</sup> Dasselbst S. 915.

<sup>18)</sup> Dasselbst S. 1106.

<sup>19)</sup> D. Z. 1898, S. 1167.

<sup>20)</sup> D. Z. 1899, S. 27.

<sup>21)</sup> Chem. Rev. 1899, S. 111.

<sup>22)</sup> Vgl. Benedikt-Ulzer, S. 53.

<sup>23)</sup> D. Z. 1898, S. 434.

<sup>24)</sup> Benedikt-Ulzer, S. 212.

<sup>25)</sup> D. Z. 1898, S. 435.

<sup>26)</sup> Chem. Rev. 1899, S. 106 ff.

<sup>27)</sup> D. Z. 1898, S. 918.

$\frac{1}{2}$  N.-Kalilauge 2 Stunden, jedenfalls aber bis zur völligen Lösung, stehen lassen, um alsdann den Kaliüberschuss mit  $\frac{1}{2}$  N.-Schwefelsäure zurückzutitrieren.

In seinem letzten Artikel spricht D. allerdings nur noch von seinem „Kampf gegen die Esterzahlen“<sup>28)</sup>. In einem früheren Artikel dagegen hob er ausdrücklich hervor<sup>29)</sup>, dass er „die Verseifungszahlen des Colophoniums aus der Litteratur streichen und verhindern wolle, dass neuerdings solche Verseifungszahlen in die Litteratur übergehen“.

Dass ein esterfreier Körper logischerweise auch keine Esterzahl haben kann, ist ja ohne Weiteres zuzugeben. Da nun aber die Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl des Colophoniums einmal da ist, so konnte es sich lediglich um die Ersetzung von „Esterzahl“ durch ein anderes Wort handeln. Benedikt<sup>30)</sup> hatte früher einmal „Anhydridzahl“ vorgeschlagen und D. erklärte sogar später<sup>31)</sup>, dass er gegen diesen Ausdruck nichts einzuwenden habe, weil er mit den Bestandtheilen des Colophoniums nicht collidire. In seinem Werke<sup>32)</sup> schrieb indessen Benedikt: Ätherzahl und diese Bezeichnung hält auch Henriques<sup>33)</sup> für die richtige, weil dieselbe z. B. für Stearolacton<sup>34)</sup>, das auch kein Ester ist, schon längere Zeit im Gebrauch sei und weil die betreffende Zahl ihre Entstehung jedenfalls der Spaltung von Verbindungen mit ätherartig gebundenem Sauerstoff verdanke. Angesichts dieser thatsächlichen Verhältnisse muss man doch sagen, dass der grosse Aufwand an Pathos, mit welchem D. seinen „Kampf“ führte, nicht gerechtfertigt war.

In dem von mir veröffentlichten Artikel nun, welcher den ersten Anlass zu der Colophoniumdebatte gab, war von einer Esterzahl überhaupt keine Rede. Er handelte nicht von Harzen, sondern von Fetten, und nur ganz beiläufig<sup>35)</sup> wurden von einem Colophonium die Verseifungszahl und der Gehalt an Unverseifbarem bestimmt. Als erschwerender Umstand kam allerdings hinzu eine „völlige Negirung der einschlägigen Litteratur“<sup>36)</sup>, d. h. der Helfenberger Annalen, denn kein Mensch ausser D. hatte ja etwas gegen die obigen Ausdrücke zu erinnern.

Ich wurde denn auch ordentlich abgekanzelt<sup>37)</sup> und zwar, weil D. verhindern wollte, dass „gewisse irrthümliche Angaben ohne Widerspruch in die Litteratur übergehen“<sup>38)</sup>. Nun bin ich in der Lage, meine damaligen Angaben auch heute noch aufrecht zu erhalten, während D. seinerseits zweifellos die Colophoniumlitteratur durch verschiedene „irrthümliche Angaben“ bereichert hat.

Vergeblich wies ich darauf hin<sup>39)</sup>, dass die D.'sche „rücktitrirte Säurezahl“ eigentlich auch eine Verseifungszahl sei, es erfolgte die gereizte Erwiderung<sup>40)</sup>, die Rücktitration habe mit einer Verseifung gar nichts zu thun, es handle sich dabei nur um eine „Bindung der Harzsäure unter gleichzeitiger Benutzung der Lauge als Lösungsmittel“.

Schick<sup>41)</sup> wies durch eine Reihe von Versuchen nach, dass die nach D. bestimmte Säurezahl, wie ja vorauszusehen war, zwischen der direct titrirten Säurezahl und der Verseifungszahl liege und wies daher die D.'sche Vorschrift als „willkürlich“ zurück.

Heupel<sup>42)</sup> zeigte an verschiedenen Beispielen, dass der Vorschlag D.'s, für das Colophonium nur eine Säurezahl gelten zu lassen, für die Praxis unannehmbar sei, dass vielmehr auch hier zwischen Säure- und Verseifungszahl unterschieden werden müsse.

Was D. zu seiner Specialvorschrift — von einer Methode kann man kaum sprechen, D. hat nur eine ältere Vorschrift abgeändert — veranlasste, war in erster Linie<sup>43)</sup> der Umstand, dass ihm dieselbe Werthe lieferte, welche mit dem für das Abiätinsäureanhydrid berechneten am besten übereinstimmten. Nachdem D. nunmehr zugiebt, dass das Abiätinsäureanhydrid nicht der Hauptbestandtheil des Colophoniums ist und dass die nach seiner Vorschrift erhaltenen Zahlen sich „wissenschaftlich nicht aufrecht erhalten lassen“<sup>44)</sup>, muss er consequenterweise auch den obigen Einwand Schick's als berechtigt anerkennen. Durch Stehenlassen des Colophoniums mit überschüssiger Lauge bestimmt man nicht eine Säure-, sondern eine Verseifungszahl, und dass schon nach zweistündigem Stehen die Verseifung eine vollständige ist, wäre erst noch zu beweisen. Zwar wurde die D.'sche Vorschrift in das D.A.B. aufgenommen, und der betreffende Referent erntet dafür von Seiten D.'s viel Lob. Für die Mehrzahl der Chemiker dürfte aber die An-

<sup>28)</sup> D. Z. 1900, S. 1081.

<sup>29)</sup> D. Z. 1898, S. 435.

<sup>30)</sup> Realencyklopädie Bd. V.

<sup>31)</sup> Chem. Rev. 1899, S. 106.

<sup>32)</sup> Benedikt-Ulzer, S. 212.

<sup>33)</sup> Chem. Rev. 1899, S. 111.

<sup>34)</sup> Benedikt-Ulzer, S. 180.

<sup>35)</sup> D. Z. 1898, S. 270.

<sup>36)</sup> Dasselbst S. 318.

<sup>37)</sup> D. Z. 1898, S. 316 ff.

<sup>38)</sup> D. Z. 1898, S. 318.

<sup>39)</sup> Dasselbst S. 384.

<sup>40)</sup> Dasselbst S. 435.

<sup>41)</sup> D. Z. 1899, S. 28.

<sup>42)</sup> D. Z. 1899, S. 171.

<sup>43)</sup> Vergl. d. Z. 1899, S. 102; 1900, S. 1081.

<sup>44)</sup> D. Z. 1900, S. 1081.

sicht Henriques' maasgebender sein, welcher am Schluss seiner wiederholt citirten Arbeit die Gründe für eine Beibehaltung der in der Fettanalyse üblichen Constanten auch für das Colophonium klar und übersichtlich zusammenstellt<sup>45)</sup>).

4. Zur Erklärung der Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl (bez. zwischen direct titrirter und rücktitrirter Säurezahl) des Colophoniums hatte D. früher<sup>46)</sup> im Colophonium Säuren angenommen, welche so schwach sind, dass sie bei der Titration mit Alkali letzteres nicht sofort, sondern erst allmählich binden. Henriques<sup>47)</sup> wies zunächst nach, dass sich D. hierbei ganz mit Unrecht auf Tschirch berufen, also falsch citirt hatte, und führte dann die obige Theorie vollständig ad absurdum. Er zeigte, dass die Säuren des Colophoniums sogar verhältnissmässig stark sind und dass ihre Salze nicht, wie D. behauptet hatte<sup>48)</sup>, durch Wasser zersetzt werden. Nicht durch theoretische Speculation, sondern auf Grund experimentellen Materials kam Henriques zu dem Resultat, dass das Colophonium neben normalen Säuren solche vom Charakter der Lactonsäuren enthält und dass letztere die Ätherzahl bedingen.

Von dieser unter den heutigen Umständen zweifellos plausibelsten Erklärung nahm aber D. in seiner letzten Auslassung gar keine Notiz, sondern stellte seinerseits eine neue Hypothese auf<sup>49)</sup>, mit welcher er aber kaum mehr Glück haben dürfte. Nach dieser Hypothese soll von den verschiedenen Säuren des Colophoniums eine eher an das Kali gebunden werden als die andere und dann soll die letztere auf die gebildeten Salze der ersteren rückzersetzend wirken. Erst wenn die Lauge längere Zeit zur Einwirkung hat, bilden sich die neutralen Salze beider Säuren nebeneinander. Dagegen sprechen meines Erachtens folgende Gründe:

a) Wenn eine Säure A das Alkali eher bindet als eine zweite Säure B, so ist A die stärkere und ihre Überlegenheit zeigt sich gerade darin, dass ihre Salze durch die Säure B nicht zersetzt werden, sondern umgekehrt.

b) Sollte trotzdem eine Rückzersetzung durch B eintreten, so könnte dies doch nur der Fall sein, so lange B nicht selbst neutralisiert ist. Alsdann würde aber durch die Rückzersetzung eine Menge A frei, welche der ausser Action gesetzten Menge B äquivalent wäre und daher genau ebensoviel

Alkali absorbiren würde, denn dass ein saures Alkalisalz existirt, welches, wenn ihm Alkali geboten wird, nicht in das neutrale übergeht, muss doch bezweifelt werden.

5. Endlich hat D. noch in einem weiteren Punkte seine Ansicht vollständig geändert. Weil seine — im Princip gewiss anerkennenswerthen — Bestrebungen, die reine Chemie für die Harzanalyse nutzbar zu machen, bis jetzt nur geringen Erfolg hatten, verfällt er in das andere Extrem und meint, die erstere werde noch Jahrzehnte lang ohne Einfluss auf die letztere bleiben, beide sollen ihren Weg neben einander gehen, da sie ganz verschiedene Ziele verfolgen<sup>50)</sup> u. s. w. Man kann diese Entmuthigung begreiflich finden und ich halte es sogar nicht für ausgeschlossen, dass dieser Einfluss in dem von D. erhofften Sinne überhaupt niemals eintreten wird. Nehmen wir als Beispiel den Rindstalg, so kennen wir schon längst seine einzelnen Bestandtheile, aber es wird im Allgemeinen Niemand einfallen, bei der Analyse des Talgs Glycerin, Stearin-, Palmitin- und Ölsäure einzeln abcheiden und bestimmen zu wollen. Einerseits wären diese Bestimmungen schwierig, zum Theil sogar unmöglich, andererseits genügen zur Beurtheilung des Talgs in der Regel Schmelzpunkt, Verseifungs-, Säure-, Jodzahl etc. Deshalb ist aber die theoretische Erkenntniss nicht ohne Einfluss auf die Analyse, denn erst mit ihrer Hülfe kann sich der Chemiker aus obigen Constanten ein richtiges Bild von der Zusammensetzung des Talgs machen.

In jedem Falle bleibt die Erforschung der Colophoniumsäuren ein erstrebenswerthes Ziel. Vielleicht — und damit komme ich zum Schluss — könnte uns eine Methode diesem Ziele einen Schritt näher bringen, welche in der Fettchemie — zuerst von Saytzeff — mit viel Erfolg angewendet wurde, nämlich die Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung, wobei bekanntlich die ungesättigten Fettsäuren für jede doppelte Bindung zwei Hydroxylgruppen addiren. Meines Wissens wurde diese Methode auf das Colophonium noch nicht angewandt. Ich habe daher zunächst den in Petroläther löslichen und vom Unverseifbaren befreiten Antheil eines Colophoniums in alkalischer Lösung mit demselben Gewicht Permanganat (in wässriger Lösung) behandelt und gefunden, dass er dabei nahezu quantitativ in einen in Petroläther unlöslichen Körper übergeht. Ich behalte mir vor, über diesen Körper zu gelegener Zeit weiteres zu berichten.

<sup>45)</sup> Chem. Rev. 1899, S. 111.

<sup>46)</sup> D. Z. 1899, S. 100.

<sup>47)</sup> Chem. Rev. 1899, S. 109.

<sup>48)</sup> D. Z. 1898, S. 317.

<sup>49)</sup> D. Z. 1900, S. 1081.

<sup>50)</sup> D. Z. 1900, S. 1081f.