

Quantitative Reactionen zur Ausmittlung einiger Harze.

Von M. v. Schmidt und F. Erban.

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. techn. Hochschule zu Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. November 1886.)

Die Unterscheidung der Harze, wenn sie in natürlichem Zustande vorliegen, unterliegt keiner Schwierigkeit. Wiesner hat in seinem trefflichen Werke ¹ eine erschöpfende Charakteristik dieser Körpergruppe gegeben, welche es ermöglicht, die Provenienz irgend welcher Harze mit derselben Sicherheit zu ermitteln, welche die Bestimmung von Mineralien zulässt. Den ersten Anhaltspunkt liefern rein physikalische Eigenschaften: Farbe, Härte, Dichte, Schmelzpunkt etc., welche im Zusammenhang mit der mikroskopischen Structur und der Oberflächenbeschaffenheit in vielen Fällen zur Identificirung ausreichen. An chemischen Reactionen figuriren in der Literatur blos das Verhalten gegen einige Lösungsmittel, gegen Alkalien und concentrirte Schwefelsäure, allenfalls noch der beim Erwärmen und Verbrennen auftretende charakteristische Geruch der meisten Harze.

Die genannten Erkennungsmerkmale verlieren aber mehr oder weniger ihren Werth, sobald die Harze aus ihren Lösungen abgeschieden werden und sind völlig hinfällig, wenn ein Gemenge verschiedener Harze zur Untersuchung kommt.

Wir haben uns daher bemüht, Methoden ausfindig zu machen, welche eine sichere Unterscheidung auch in diesen Fällen noch gestatten und haben in erster Linie jene quantitativen Reactionen zu verwerthen gesucht, welche Köttstorfer ²

¹ „Die Rohstoffe des Pflanzenreiches“, ferner: „Die technisch verwendeten Harze und Gummiarten“.

² Zeitschrift f. analyt. Chemie, 18, 199.

und v. Hübl¹ zum Nachweis der Fette mit Erfolg eingeführt haben. Aus den erhaltenen Zahlenresultaten lassen sich sichere Schlüsse auf die Reinheit der Harze ziehen und bei Gemengen, sofern sie nicht allzu hoch zusammengesetzt sind, auch die Mischungsverhältnisse berechnen, ohne dass man genöthigt wäre, eine wirkliche Trennung durchzuführen.

Es wurden für alle hier abgehandelten Harze drei Constanten ausgemittelt:

1. Die Säurezahl, d. i. die Menge Ätzkali, in Milligrammen ausgedrückt, welche ein Gramm Harz in alkoholischer Lösung zur Absättigung braucht.

2. Die Köttstorfer'sche Zahl, d. i. die in Milligrammen ausgedrückte Menge Ätzkali, welche von einem Gramm Harz beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge gebunden wird.

3. Die Jodzahl, d. i. die in Procenten angegebene Menge Jod, welche das Harz aufzunehmen vermag.

Zur Ausmittlung dieser Zahlen sind erforderlichlich:

1. 95%iger fuselfreier Alkohol als Lösungsmittel.

2. Halbnormalsalzsäure und Halbnormal-Natronlauge. Den Titer beider Flüssigkeiten gibt man zweckmässig in Grammen Ätzkali an.

3. Halbnormal-Kalilauge in alkoholischer Lösung.

Man löst circa 25 Grm. Ätzkali für je einen Liter der zur bereitenden Lauge in möglichst wenig Wasser, verdünnt mit der entsprechenden Menge fuselfreien Alkohols, schüttelt durch und lässt das Gemisch 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit filtrirt man in die Vorrathsflasche, die man am besten mit einem Kautschukstöpsel verschliesst, durch dessen Bohrung eine 15^{cc} Pipette reicht. Das Rohrende verschliesst man durch einen mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauch.

Mit Hilfe dieser Pipette kann man die Lauge bequem herausheben und abmessen.

¹ Dingler's Polytechn. Journ., 253, 281.

Der Titer dieser Lösung ist etwas veränderlich, weshalb er vor jeder Versuchsreihe aufs Neue bestimmt werden muss.¹

4. Phenol-Phtaleïn. eine Lösung 0.5 bis 1 Grm. deselben in einem Liter Alkohol.

5. Jodlösung nach v. Hübl. Es werden einerseits 25 Grm. reines Jod, anderseits 30 Grm. Quecksilberchlorid in 500^{cc} fuselfreiem Alkohol gelöst, die letztere Lösung eventuell filtrirt und mit der Jodlösung vereinigt. Auch der Titer dieser Flüssigkeit ändert sich, namentlich anfangs, sehr beträchtlich und muss daher bei jedem neuen Versuch controlirt werden.

6. Natriumhyposulfitlösung, circa 24 Grm. im Liter enthaltend. Den Titer stellt man nach der Volhard'schen Methode auf eine vorrätthige Lösung von Kaliumbichromat. Eine genau gewogene Menge (5—6 Grm.) reines, durch Schmelzen getrocknetes Kaliumbichromat wird in genau einem Liter Wasser aufgelöst. Von dieser Lösung bringt man 25^{cc} in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, fügt etwa 20^{cc} einer 10%igen Jodkaliumlösung und 10^{cc} rauchende Salzsäure zu und titirt das freigewordene Jod unter Zusatz von Stärkekleister mit der zu stellenden Hyposulfitlösung. Die in einem Cubikcentimeter enthaltene Menge Bichromat gibt mit $\frac{762}{295 \cdot 2}$ multiplicirt, die ausgeschiedene

Jodmenge. Enthält beispielsweise 1^{cc} der Lösung a Grm. Kaliumbichromat und wurden m ^{cc} zum Versuch verwendet, so sind

$m \cdot a \cdot \frac{762}{295 \cdot 2}$ Grm. Jod in Reaction getreten; waren zum Titiren

n ^{cc} der Hyposulfitlösung erforderlich, so entspricht 1^{cc} davon

$\frac{m}{n} a \cdot \frac{762}{295 \cdot 2}$ Grm. Jod.

7. Jodkaliumlösung, 1 Theil Jodkalium auf 10 Theile Wasser.

8. Stärkelösung, u. z. frisch bereiteter 1%iger Kleister.

¹ Es ist von Wichtigkeit, den Titer der Lauge unter denselben Umständen zu ermitteln, bei welchen die Bestimmung der Köttstorfer'schen Zahl vorgenommen wird. Man bringt 25^{cc} der Lauge in ein Kölbchen, verdünnt mit 100^{cc} Alkohol, erhitzt zum Sieden und titirt die heisse Lösung unter Zusatz von Phenol-Phtaleïn mit Salzsäure auf farblos.

Ausmittlung von Harzen in festem Zustande.

I. Bestimmung der Säurezahl.

Man wägt circa 1 Grm. des feingepulverten Harzes auf einem Hornschiffchen ab, bringt es in einen weithalsigen Kolben und kocht es mit 95%igem Alkohol einige Zeit am Rückflusskühler. Findet eine vollständige Auflösung statt, so wird die heisse Lösung mit 5^{cc} Phenol-Phtaleïn versetzt und mit Natronlauge bis zur bleibenden Rothfärbung titirt. Da der Titer der Lauge auf Ätzkali gestellt ist, so gibt er, mit der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter multiplicirt, sofort die Menge des gebundenen Alkalis; wird diese in Permillen der angewandten Harzsubstanz ausgedrückt, so erhält man die gesuchte Säurezahl.

Viele Harze lösen sich nur zum Theile in Alkohol; ein Abfiltriren des ungelösten Antheiles ist aber in diesem Falle nicht von Nöthen, wir haben uns vielmehr überzeugt, dass es vollkommen gleichgültig ist, ob man das Filtrat oder die Lösung sammt dem Rückstand titirt. Selbst wenn dieser verseifbar ist, bedingt der geringe Alkaliüberschuss am Ende der Reaction keinen merkbaren Fehler.

Enthält ein Harz fremde Einschlüsse, so bedarf das ursprüngliche Gewicht einer Correctur. Bei den in Alkohol völlig löslichen Harzen filtrirt man die heisse Lösung durch ein tarirtes Filter, wäscht den Rückstand mit heissem Alkohol, trocknet ihn bei 100° und bringt sein Gewicht von dem der Probe in Abzug. Über das Verfahren, welches man einzuschlagen hat, wenn das verunreinigte Harz in Alkohol nur theilweise oder gar nicht löslich ist, sei vorläufig nur bemerkt, dass man in diesem Falle Terpentinöl als Lösungsmittel verwendet. Man filtrirt, wägt den Rückstand und behandelt das Filtrat nach der weiter unten zu besprechenden Methode der Untersuchung von Harzlösungen.

Schwierigkeiten ergeben sich bei der Ermittlung der Säurezahl nur dann, wenn die Lösung des Harzes dunkel gefärbt ist, wie bei Schellack und Storax; ganz unmöglich ist eine Titirung bei Drachenblut.

In der ersten Spalte der folgenden Tabelle sind die Säurezahlen der wichtigsten Harze verzeichnet. Da einige von diesen

behufs ihrer Verwendung in der Lackfabrikation einer theilweisen Destillation oder einem Schmelzprozess unterworfen werden, so haben wir auch diese Producte dargestellt und in den Bereich der Untersuchung gezogen, um so mehr, als diese Harze durch ihre geringe Löslichkeit in natürlichem Zustande die Bestimmung einer Säurezahl illusorisch machen. Zum Schmelzen benutzten wir einen geräumigen Porzellantiegel, der in einem grösseren Kupfertiegel auf Sand gestellt wurde. Das fein gepulverte Harz wurde darin unter Umrühren so lange erhitzt, bis es sich gleichmässig flüssig zeigte und hierauf rasch ausgegossen.

II. Bestimmung der Köttstorfer'schen Zahl.

Circa ein Gramm des zu untersuchenden Harzes wird in einem weithalsigen Kölbchen mit 25^{cc} alkoholischer Kalilauge 5 bis 15 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Man verdünnt hierauf mit 100^{cc} Alkohol, erhitzt neuerdings zum Sieden und titirt den Alkaliüberschuss mit Salzsäure zurück. Als Indicator verwendet man auch hier Phenol-Phtaleïn. Die verbrauchte Menge Ätzkali, auf Permille des Harzes umgerechnet, gibt die gesuchte Zahl.

Ist das Harz mit Sand, Holzstückchen u. dgl. verunreinigt, so löst man es zunächst in Alkohol, filtrirt und bringt die Menge des Rückstandes vom Gewicht der Substanz in Abzug. Das Filtrat wird wie früher verseift und titirt.

Die Lösungen der Harzseifen sind meist dunkler gefärbt als die alkoholische Lösung und daher schwieriger zu titiren. Bei Schellak werden die Zahlen bereits etwas unsicher, für Gummigut und Drachenblut sind sie überhaupt nicht bestimmbar.

In allen Fällen liegt die Köttstorfer'sche Zahl höher als die Säurezahl. Der Grund hiefür mag darin liegen, dass durch die kochende Lauge Säureanhydride zerlegt werden, welche unter den Umständen, bei welchen die Ausmittlung der Säurezahl erfolgt, auf die Natronlauge nicht reagiren.

III. Bestimmung der Jodzahl.

Zur Ermittlung der Jodzahl löst man 1 Grm. des Harzes durch Kochen mit 50^{cc} fusselfreien Alkohols, überleert in eine Schüttelflasche und spült mit Alkohol nach. In manchen Fällen

ist es zweckmässig, die Auflösung in der Flasche selbst vorzunehmen, da ein etwa verbleibender Rest leicht an die Kolbenwände anschnilzt und schwer davon zu trennen ist. Harze, welche sich in Alkohol nicht vollständig lösen, können sammt dem unlöslichen Antheil jodirt oder zuvor davon befreit werden. Man erhält im ersten Falle höhere Zahlen, u. z. ist die Differenz in manchen Fällen sehr bedeutend und charakteristisch.

Die auf was immer für eine Art gewonnene Lösung des Harzes lässt man vollständig erkalten und versetzt hierauf mit 25^{cc} der Jodlösung. Tritt bald Entfärbung ein, so fügt man neuerdings Jodlösung zu, bis das Gemisch nach längerem Stehen deutlich rothbraun gefärbt bleibt. Nach Verlauf von 24 Stunden wird der Jodüberschuss zurücktitrirt. Zunächst wird so viel Jodkaliumlösung zugefügt, dass beim Verdünnen mit Wasser sich weder Jod noch Quecksilberjodid ausscheidet; einen allzugrossen Überschuss vermeide man. Hat man mit der 5- bis 6-fachen Menge Wasser verdünnt und sich nur das Harz in Flocken abgeschieden, so versetzt man mit Stärkekleister und titrirt mit Natriumhyposulfit auf farblos. In der angegebenen Verdünnung wirkt der Alkohol nicht mehr störend auf die Jodamylumbildung ein. Die anfangs grüne oder schwärzliche Farbe der Lösung wird später violett und schlägt schliesslich durch einen blauen oder röthlichen Übergangston in farblos um. War zu viel Jodkalium zugegen, so tritt an Stelle der blauen Reaction eine entschieden rothe Färbung auf, deren Ubergang in farblos weniger scharf ist. Das meist oben auf schwimmende, gelb bis braun gefärbte Harz beeinträchtigt im Allgemeinen nicht die Schärfe des Farbenwechsels. Nur bei Drachenblut bleibt die Flüssigkeit ziegelroth, bei Gummigutt blassgrün.

Gleichzeitig mit der Titrirung der Probe ermittelt man den Gehalt der Jodlösung. Man erfährt hieraus die Menge Jod, welche zu Beginn der Operation in der zum Versuch verwendeten Quantität derselben vorhanden war. Die Differenz beider Bestimmungen liefert, in Procenten ausgedrückt, die Jodzahl.

Die folgende Tabelle enthält die Säurezahlen, Kötts torfer'schen- und Jodzahlen der wichtigsten technisch verwendeten Harze. Die Differenz der beiden erstgenannten Zahlen ist hier als „Ätherzahl“ verzeichnet, weil sich dieser Ausdruck bei den analogen Methoden zur Ausmittlung der Fette bereits eingebür-

gert hat. Auf Harze angewendet, hat diese Bezeichnung wenig Sinn und würde passender in „Anhydridzahl“ umgeändert.

Tabelle I. Säure-, Köttstorfer'sche-Äther- und Jodzahlen der natürlichen und einiger geschmolzenen Harze.

H a r z	Säure- zahl	Kött- storfer'sche Zahl	Äther- zahl	Jodzahl	
				mit Rückstd.	ohne Rückstd.
Colophonium (inländisch) }	146·5	168·2	22·7	—	116·8
	145·5	166·0	19·5		114·6
Sandarac }	141·4	174·4	35·7	—	66·8
	138·7	170·0	28·6		63·8
Benzoë }	136·3	164·7	30·6	—	57·4
	134·1	164·5	28·2		56·6
Storax }	130·6	205·6	77·1	64·7	58·6
	128·5	191·0	60·4		
Copal von Angola, weiss, geschmolzen }	93·6	118·8	25·4	44·9	41·6
	93·4	117·8	24·2		
Gummigutt }	81·2	Unbe- stimmbar	Unbe- stimmbar	70·9	70·0
	79·4				
Venetianischer Terpentin }	70·1	102·6	33·3	—	145·3
	69·3	96·4	26·3		141·9
Schellack { braun }	65·1	213·3	153·3	8·3	6·0
	60·0	211·6	146·5	—	0
Mastix }	64·5	93·8	30·2	64·4	53·2
	63·6	92·3	27·3	64·2	53·1
Dammar }	33·0	47·1	16·5	63·6	64·1
	30·6	46·5	13·5	63·5	60·5
Copal von Angola, roth, geschmolzen }	30·5	110·7	80·7	34·8	22·3
	30·0	109·8	79·3		
Elemi }	22·3	25·1	3·1	—	85·1
	22·0	24·0	1·7		80·9
Drachenblut }	Unbe- stimmbar	Unbe- stimmbar	Unbe- stimmbar	72·4	55·5
Copal von Angola, roth }					
Bernstein }	—	145·0	—	—	—
		144·6			
Copal von Angola, weiss }	—	132·2	—	—	—
		129·7			
Copal von Zanzibar . . }	—	92·4	—	—	—
		89·6			
Bernstein geschmolzen . }	0	38·2	—	4·8	3·3
Copal von Zanzibar, ge- schmolzen }	0	36·8	—	12·6	7·6
		34·6			
Asphalt }	0	8·1	—	22·2	3·5
		1·3			

Untersuchung von Harzlösungen.

In der Mehrzahl der Fälle kommen die Harze in Weingeist oder Terpentinöl gelöst zur Untersuchung. Bei gemischten Lacken combinirt man häufig beide Lösungsmittel.¹ In beiden Fällen ist die Abscheidung des Harzes die erste Aufgabe. Die Entfernung des Lösungsmittels durch blosses Eindampfen und nachheriges Trocknen des Rückstandes haben wir als eine sehr zeitraubende Operation erkannt, da das geschmolzene Harz die letzten Reste mit grosser Hartnäckigkeit zurückhält. Dagegen führt eine Destillation mit Wasserdampf ziemlich rasch und vollständig zum Ziele, selbst wenn man von der Anwendung gespannter Dämpfe absieht. Wir benützten dazu einen dünnwandigen Kupferkessel von etwa 5 Liter Inhalt, in dessen Deckel sich zwei Öffnungen für Korke befinden. Durch den einen führt ein entsprechend gebogenes Glasrohr in die Retorte, der zweite verschliesst die zum Nachfüllen von Wasser bestimmte Öffnung und wird gelüftet, um bei einer Unterbrechung der Destillation ein Zurücksaugen zu verhindern. Die Retorte fasst circa 500^{cc} und wird zu $\frac{1}{3}$ mit der Harzlösung beschickt. Das Dampfleitungsrohr tritt durch einen Kork (nicht Kautschuk, weil dieser von Terpentinöldämpfen stark angegriffen wird) in die Tubulatur der Retorte und endet in der Mitte des Bodens, also an der tiefsten Stelle. Ein Kühlapparat verbindet den nach aufwärts gerichteten Retortenhals mit der Vorlage.

Um eine allzureichliche Condensation von Wasserdampf zu verhüten, stellt man die Retorte auf ein Wasserbad, welches aber erst angehitzt werden darf, wenn die Destillation bereits im Gange ist. Unterlässt man diese Vorsicht, so sammelt sich das Harz als zähflüssige Masse am Boden der Retorte und erschwert den Durchgang des Dampfstromes. Ist dieser Fall eingetreten, so bleibt nichts übrig, als zu unterbrechen und etwas heisses Wasser nachzufüllen. Wenn hingegen die Operation so geleitet wird, dass von vorn herein genügend Condensationswasser zugegen ist, so scheidet sich das Harz meist feinflockig aus und wird in wirbelnder Bewegung erhalten.

¹ Von den unter Zusatz von Leinöl hergestellten sogenannten fetten Lacken haben wir vorläufig abgesehen.

Die Destillation muss solange fortgesetzt werden bis kein Lösungsmittel mehr übergeht und bis das Destillat nicht mehr sauer reagirt. Wir haben dies in der Weise controlirt, dass wir von Zeit zu Zeit 100^{cc} desselben mit Phenol-Phtaleïn und Zehntel-Normalnatronlange titrirten. Bewirkt der erste Tropfen eine bleibende Rothfärbung, so kann man die Destillation als beendet ansehen. Man entleert dann den Retorteninhalt in eine Porzellanschale, wobei es meist gelingt, dass zähflüssige Harz ziemlich vollständig zu gewinnen. Die etwa verbleibenden Reste lassen sich nach dem Erkalten mit einem starken Draht von den Wänden lösen. Das erkaltete Harz wird zunächst durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von der grössten Menge Wasser befreit, hierauf in den Trockenschrank gebracht und mindestens 12 Stunden lang bei 100° erhitzt. Harze, welche bei dieser Temperatur schmelzen, schäumen in Folge der Wasserabgabe, so dass man an dem ruhigen Fluss der Masse die völlige Trockenheit leicht erkennen kann. Schmilzt das Harz über 100°, so wird es fein gepulvert und das Trocknen unterliegt dann keiner Schwierigkeit.

Die auf solche Weise abgeschiedenen Harze können nach den zuvor erörterten Methoden weiter untersucht werden. Doch differiren die erhaltenen Zahlen nicht unerheblich mit jenen der natürlichen Harze, weshalb wir sie unter diesen Umständen neuerdings bestimmen mussten. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Es zeigt sich, dass fast bei allen Harzen die Säure- und die Köttsstorfer'sche Zahl sinkt, womit die saure Reaction des Destillates im Zusammenhang steht. (Die Erhöhung dieser Zahlen bei Elemi und Terpentin ist nur eine scheinbare, durch den Abgang des ätherischen Öles bedingte.) Dagegen erfahren die Jodzahlen bei manchen Harzen eine Steigerung. Merkwürdigerweise ändern sich in einigen Fällen auch die Löslichkeitsverhältnisse der Harze, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Tablelle II. Säure-, Kottstorfer'sche-, Äther- und Iodzahlen der Harze,
 nachdem sie durch Wasserdampf aus ihren Lösungen abgetrennt worden.

Harz	Säurezahl	Kottstorfer'sche Zahl	Ätherzahl	Iodzahl		Anmerkung
				mit Rückstand	ohne Rückstand	
Sandarae	139.7 137.9	167.8 167.3	29.9 27.6	—	90.1 79.7	Aus alkoholischer Lösung.
Colophonium, indisch	130.4 127.0	146.8 146.2	19.8 15.8	—	109.6 107.4	Aus der Lösung in Terpentinöl.
Opal von Angola, weiss, geschmolzen	81.8 81.4	106.1 105.2	24.7 23.4	58.2	56.9	Aus der Lösung in Terpentinöl.
Venetianischer Terpentin	81.0 80.4	110.3 105.8	29.9 24.8	—	103.6 100.3	Ohne weiteres Lösungsmittel.
Mastic	53.5 52.1	76.5 75.7	24.4 22.2	81.0 74.8	62.4 56.5	Aus der Lösung in Terpentinöl.
Schellack	35.7 32.6	209.1 205.9	176.5 170.2	8.5	7.9	Aus alkoholischer Lösung.
Opal von Angola, roth, geschmolzen	32.0 30.6	72.3 68.5	41.7 36.5	54.4	47.0	Aus der Lösung in Terpentinöl.
Elemi	29.6 28.5	43.3 39.6	14.8 10.0	—	40.9 40.4	Aus alkoholischer Lösung.
Dammar	27.7 27.5	40.5 35.6	13.0 7.9	66.1 62.9	57.4	Aus der Lösung in Terpentinöl.
Opal von Zanzibar, geschmolzen	20.3 16.7	65.6 60.2	43.9 39.9	32.8	51.3	Aus der Lösung in Terpentinöl.
Bernstein, geschmolzen	0	37.9 36.9	—	20.7	16.4	Aus der Lösung in Terpentinöl.
Asphalt	0	22.1 19.6	—	28.7	16.3	Aus der Lösung in Terpentinöl.

Tabelle IV. Löslichkeit der natürlichen und einiger geschmolzenen Harze.

Harz	Alkohol	Äther	Methylalkohol	Amylalkohol	Dezod.	Petroleumäther	Aceton	Eisessig	Chloroform	Schwefelkohlenstoff	Terpentintöl
Colophonium	löslich	löslich	löslich	löslich	löslich	fast ganz lös.	löslich	löslich	löslich	löslich	löslich
Venetian. Terp.	löslich	löslich	löslich	löslich	löslich	fast ganz lös.	löslich	löslich	löslich	theilw. lös.	löslich
Schellack	löslich	unlöslich	löslich	löslich	fast unlöslich	unlöslich	fast unlöslich	löslich	theilw. lös.	unlöslich	fast unlöslich
Sandarak	löslich	löslich	theilw. lös.	löslich	fast unlöslich	unlöslich	löslich	löslich	löslich	löslich	löslich
Elemi	theilw. lös.	löslich	theilw. lös.	fast ganz lös.	löslich	fast ganz lös.	löslich	löslich	löslich	theilweise	fast ganz lös.
Dammar	theilw. lös.	theilw. lös.	theilw. lös.	theilw. lös.	theilw. lös.	theilw. lös.	theilw. lös.	theilw. lös.	theilw. lös.	weng. löslich	theilw. lös.
Maстиx	unlöslich	unlöslich	unlöslich	theilw. lös.	theilw. lös.	unlöslich	unlöslich	löslich	löslich	unlöslich	unlöslich
Opale	unlöslich	theilw. lös.	unlöslich	weng. löslich	theilw. lös.	unlöslich	unlöslich	theilw. lös.	theilw. lös.	theilw. lös.	theilw. lös.
Benzoin	unlöslich	theilw. lös.	unlöslich	theilw. lös.	theilw. lös.	unlöslich	unlöslich	theilw. lös.	theilw. lös.	theilw. lös.	theilw. lös.
Bornstein	fast unlöslich	theilw. lös.	wenig löslich	unlöslich	fast ganz lös.	unlöslich	fast unlöslich	theilw. lös.	löslich	fast ganz lös.	fast ganz lös.
Asphalt	fast unlöslich	theilw. lös.	fast unlöslich	fast unlöslich	fast ganz lös.	fast unlöslich	fast unlöslich	fast unlöslich	fast unlöslich	fast ganz lös.	fast ganz lös.

Tabelle V. Löslichkeitsverhältnisse der mit Wasserdampf destillierten Harze.

Harz	Alkohol	Äther	Methylalkohol	Amylalkohol	Benzol	Petroleumäther	Aceton	Eisessig	Chloroform	Schwefelkohlenstoff	Terpentintöl
Colophonium	löslich	löslich	löslich	löslich	löslich	fast ganz lös.	löslich	löslich	löslich	löslich	löslich
Venetian. Terp.	löslich	löslich	löslich	löslich	löslich	fast ganz lös.	löslich	löslich	löslich	trüb. löslich	löslich
Schellack	löslich	fast unlöslich	wenig löslich	löslich	fast unlöslich	unlöslich	fast unlöslich	löslich	unlöslich	unlöslich	fast unlöslich
Sandarak	löslich	löslich	theilw. lös.	löslich	löslich	fast unlöslich	löslich	löslich	löslich	löslich	löslich
Elemi	theilw. lös.	trüb. löslich	theilw. lös.	theilw. lös.	löslich	fast ganz lös.	löslich	löslich	löslich	löslich	löslich
Dammar	theilw. lös.	löslich	theilw. lös.	theilw. lös.	löslich	fast ganz lös.	löslich	löslich	löslich	trüb. löslich	löslich
Maстиx	wenig löslich	theilw. lös.	fast unlöslich	löslich	löslich	fast unlöslich	unlöslich	theilw. lös.	löslich	fast ganz lös.	löslich
Opale	fast ganz lös.	löslich	theilw. lös.	löslich	löslich	fast unlöslich	weng. löslich	theilw. lös.	löslich	löslich	löslich
Bornstein	fast ganz lös.	löslich	unlöslich	unlöslich	löslich	fast unlöslich	unlöslich	fast ganz lös.	löslich	löslich	löslich
Asphalt	weng. löslich	theilw. lös.	unlöslich	unlöslich	löslich	weng. löslich	unlöslich	fast unlöslich	löslich	löslich	löslich

Amerkung: Colophonium, Dammar, Maстиx, die Opale, Bornstein und Asphalt werden in Terpentintöl gelöst, die Lösung, welche bei allen mit Ausnahme von Colophonium und Dammar keine ganz vollständige ist, filtrirt und das Filtrat mit Wasserdampf destillirt; die so erhaltenen Rückstände werden dann auf ihr Verhalten gegen die Lösungsmittel geprüft.
Schellack, Sandarak, Elemi wurden aus alkoholischer Lösung abgeschieden; dagegen wurde Venetianischer Terpentin ohne weiteres Lösungsmittel der Destillation unterworfen.

Untersuchung von Harzgemischen.

Die abgehandelten Zahlenreihen reichen vollkommen zur Erkennung und Gewichtsbestimmung aus, wenn es sich um ein Gemenge von zwei oder drei Harzen handelt. Bei complicirteren Gemischen muss eine theilweise Trennung vorausgehen. Wir haben deshalb das Verhalten der wichtigsten technisch verwendeten Harze gegen Lösungsmittel studirt, um so mehr, als die wenigen Angaben welche hierüber in der Fachliteratur zu finden sind, mitunter grobe Unrichtigkeiten enthalten. Die Unterschiede sind scharf genug, um darauf eine qualitative Analyse einfacher Harze zu gründen, welche nach folgendem Schema vorzunehmen wäre. (Siehe Tabelle III.)

Werden sämmtliche hier genannte Harze gleichzeitig vorausgesetzt, so wird die Unterscheidung unsicher; immerhin aber lässt sich durch einige rasch auszuführende Lösungsversuche die An- oder Abwesenheit der meisten Harze feststellen. Eine quantitative Trennung auf diesem Wege hat sich als undurchführbar erwiesen, wenigstens lieferten die einschlägigen Versuche sehr ungenaue, selbst für die Zwecke der Praxis nicht mehr verwertbare Resultate, was seinen Grund darin haben mag, dass die Harze selbst lösend aufeinander wirken.

Im Folgenden soll der systematische Gang zur Ausmittlung der wichtigsten Harze angedeutet werden:¹

Man behandelt eine Probe des Gemenges mit Chloroform. Schellack und Sandarac bleiben zurück und können durch Äther getrennt werden.

Das Filtrat, die übrigen Harze enthaltend, wird eingedampft und das Verhalten des Rückstandes gegen folgende Lösungsmittel versucht:

¹ Wir haben zwölf Harze in den Bereich der Untersuchung einbezogen: Colophonium, venetianischen Terpentin, Elämi, Schellack, Sandarac, Dammar, Mastix, Copal von Zanzibar, Copale von Angola (rothe und weisse Sorte), Berustein und Asphalt. Der letztere, obgleich seiner chemischen Natur nach, von den Harzen grundverschieden, musste aufgenommen werden, weil er einen häufig vorkommenden Bestandtheil vieler Lacke ausmacht.

1. Äthylalkohol.

- a) Er löst sich vollständig: Ausgeschlossen Dammar, Mastix, die Copale, Bernstein und Asphalt; möglich Colophonium, Terpentin, Elemi.
- b) Er löst sich nur zum Theile: Möglich alle hier genannten Harze.
- c) Er ist fast unlöslich: Ausgeschlossen Colophonium, Terpentin, Elemi, Dammar, Mastix, Copale von Angola; möglich Copal von Zanzibar, Bernstein und Asphalt.

2. Äther.

- a) Vollständig löslich: Ausgeschlossen Zanzibar-Copal, Bernstein, Asphalt; möglich Colophonium, Terpentin, Elemi, Dammar, Mastix, Copale von Angola.
- b) Theilweise löslich: Alle Harze können zugegen sein.

3. Methylalkohol.

- a) Ganz löslich: Ausgeschlossen Dammar, Mastix, die Copale, Bernstein, Asphalt.
- b) Theilweise löslich: Möglich alle Harze.
- c) Fast unlöslich: Ausgeschlossen Colophon, Terpentin, Elemi, Dammar, Mastix, weisser Copal von Angola; möglich rother Angola- und Zanzibar-Copal, Bernstein, Asphalt.

4. Amylalkohol.

- a) Ganz löslich: Ausgeschlossen Dammar, Bernstein, Asphalt; möglich Colophon, Terpentin, Elemi, Mastix, Copale.
- b) Theilweise löslich: Alle Harze möglich.

5. Petroleumäther.

- a) Ganz löslich: Ausgeschlossen Mastix, Copale, Bernstein, Asphalt; möglich Colophon, Terpentin, Elemi, Dammar.
- b) Theilweise löslich: Alle Harze möglich.
- c) Fast unlöslich: Ausgeschlossen Colophon, Terpentin, Elemi, Dammar, Mastix; möglich Copale, Bernstein, Asphalt.

6. Aceton.

- a) Ganz löslich: Ausgeschlossen Dammar, Mastix, Copale, Bernstein, Asphalt; möglich Colophon, Terpentin, Elemi.
- b) Theilweise löslich: Alle Harze möglich.
- c) Unlöslich: Ausgeschlossen Colophon, Terpentin, Elemi, Dammar, Mastix, Copale; möglich Bernstein, Asphalt.

7. Eisessig.

- a) Ganz löslich: Ausgeschlossen Dammar, Copal von Zanzibar, rother Angola-Copal, Bernstein, Asphalt; möglich Colophon, Terpentin, Elemi, Mastix, weisser Angola. (Die beiden letzten geben eine trübe Lösung.)
- b) Theilweise löslich: Alle Harze möglich.
- c) Fast unlöslich: Ausgeschlossen Colophon, Terpentin, Elemi, Dammar, Mastix, Copale, Asphalt; möglich nur Bernstein.

8. Schwefelkohlenstoff.

- a) Ganz löslich: Ausgeschlossen Mastix; möglich alle übrigen Harze.
- b) Theilweise löslich: Nichts ausgeschlossen und speciell Mastix vorhanden.

Diese acht Lösungsversuche bleiben nur dann resultatlos, wenn alle genannten Menstruen nur eine theilweise Lösung des Gemenges bewirken. Aber auch in diesem Falle lässt sich doch stets die An- oder Abwesenheit von Mastix constatiren. Man extrahirt dann eine grössere Menge des von Schellack und Sandarac befreiten Gemenges mit Petroleumäther und filtrirt.

A. Das Filtrat enthält Colophon, Terpentin, Elemi, Dammar und einen Theil des Mastix. Man destillirt das Lösungsmittel ab und untersucht das Verhalten des Rückstandes gegen Amylalkohol.

- a) Er löst sich vollständig: Ausgeschlossen Dammar; möglich Colophon, Terpentin, Elemi (Mastix).
- c) Er löst sich nur zum Theile: Dammar vorhanden, eventuell neben Colophon, Terpentin, Elemi (Mastix).

Eine weitere Trennung dieser vier Harze gelingt nicht; man kann aber für das Gemisch die Zahlen bestimmen und daraus die Menge der Bestandtheile berechnen.

B. Der Rückstand enthält die Copale, Bernstein, Asphalt und einen Theil des Mastix. Man versucht seine Löslichkeit:

In Äthylalkohol.

- a)* Fast ganz löslich: Nur weisser Copal von Angola (Mastix).
- b)* Theilweise löslich: Alle Copale, Bernstein, Asphalt.
- c)* Fast unlöslich: Zanzibar-Copal, Bernstein, Asphalt.

In Äther.

- a)* Ganz löslich: Nur die Copale von Angola (Mastix).
- b)* Theilweise löslich: Alle fünf Harze möglich.

In Methylalkohol.

- a)* Theilweise löslich: Weisser Copal von Angola, eventuell neben den vier übrigen.
- b)* Fast unlöslich: Rother Angola- und Zanzibar-Copal, Bernstein, Asphalt.

In Amylalkohol.

- a)* Ganz löslich: Copale.
- b)* Theilweise löslich: Alle fünf Harze möglich.

In Eisessig:

- a)* Fast vollständig löslich: Nur weisser Copal von Angola.
- b)* Theilweise löslich: Alle fünf Harze möglich.
- c)* Unlöslich: Bei Abwesenheit von Mastix nur Bernstein.

Mit Zuhilfenahme der Zahlen lässt sich auch hier die Trennung vollenden.

Die folgenden Beispiele sollen dazu dienen, die Brauchbarkeit unserer Methode für quantitative Zwecke nachzuweisen.

1. Es wurde ein Gemenge von

40·64% Sandarac und
59·36% Mastix

bereitet. Da die Säurezahl dieser Harze am meisten differirt, so eignet sie sich am besten zur Gewichtsbestimmung. Zwei Proben

des Gemisches ergaben die Zahlen 95·167 und 95·800, im Mittel 95·483.

Bezeichnet man den Procentgehalt von Sandarak mit x , so ergibt sich unter Benützung der Mittelwerthe der in Tabelle I verzeichneten Zahlen die Gleichung

$$140 \cdot 05 x + 64 \cdot 05 (100 - x) = 95 \cdot 483 \cdot 100.$$

Hieraus berechnet sich x mit 41·36%, somit das zweite vorhandene Harz mit 58·64%.

2. Zur Untersuchung gelangte ein Gemisch von
 57·25% Dammar (x) und
 42·75% geschmolzenen rothen Copals von Angola.

In diesem Falle weist die Verseifungszahl die grössten Unterschiede auf, weshalb sie in erster Linie verwerthet wurde. Wir erhielten bei zwei Bestimmungen die Zahlen 72·259 und 73·609, sonach als mittlere Köttstorfer'sche Zahl 72·934. Aus der Gleichung

$$46 \cdot 8 x + 110 \cdot 25 (100 - x) = 72 \cdot 934 \cdot 100$$

resultiren die Werthe 58·81% für Dammar und 41·19% für Copal.

3. Schellack orange 68·59%,
 Colophon inländisch (x) 31·41%.

Dieses Beispiel findet eine sehr einfache Lösung, wenn man berücksichtigt, dass Schellack die Jodzahl Null gibt. Wir fanden als Jodzahl des Gemenges 35·62 und 35·24, im Mittel 35·43. Es ist sonach

$$115 \cdot 7 x = 35 \cdot 43 \cdot 100,$$

woraus $x = 30 \cdot 62\%$ folgt. Der Gehalt an Schellack berechnet sich aus der Differenz mit 69·38%.

4. Um uns zu überzeugen, ob und in wie weit die Genauigkeit der Methode beeinflusst wird, wenn das Harzgemenge aus einer Lösung abgeschieden wird, haben wir einen Lack von folgender Zusammensetzung bereitet:

Colophon	38·01
Dammar	28·65
Mastix	33·34.

Die Harze wurden in Terpentinöl gelöst, das Lösungsmittel durch Wasserdampf entfernt und der bei 100° getrocknete Rückstand zur Ermittlung der drei Constanten verwendet. Säurezahl 76·23 und 73·29, im Mittel 74·76; Verseifungszahl 93·18 und 90·99, im Mittel 92·08; Jodzahl für das Gesamtharz 86·07 und 86·01, im Mittel 86·04.

Bei der Berechnung der Analyse wurden die Mittelwerthe der Tabelle II zu Grunde gelegt. Wird der Gehalt an

Colophon mit x ,
 Dammar „ y ,
 Mastix „ z

bezeichnet, so gelangt man zu den Gleichungen

$$\begin{aligned} 128\cdot7 x + 27\cdot6 y + 52\cdot8 z &= 74\cdot76 \cdot 100 \\ 146\cdot5 x + 38\cdot0 y + 76\cdot1 z &= 92\cdot08 \cdot 100 \\ 108\cdot5 x + 64\cdot5 y + 77\cdot9 z &= 86\cdot04 \cdot 100. \end{aligned}$$

Daraus findet man

$$\begin{aligned} x &= 38\cdot80 \\ y &= 30\cdot74 \\ z &= 30\cdot96 \\ \hline x + y + z &= 100\cdot50. \end{aligned}$$

Vergleicht man die gefundenen Zahlen mit dem früher angegebenen wirklichen Mischungsverhältniss, so ergibt sich ein Maximalfehler von 2·4%, welcher auf die Benützung der Mittelwerthe zurückzuführen ist. Da diese Versuchsfehler, wie aus den obigen Gleichungen ersichtlich ist, sich multipliciren, so wachsen sie mit jeder neu hinzutretenden Gleichung derart, dass bereits eine Combination von vier verschiedenen Harzen zu unsicheren, selbst für technische Zwecke nicht mehr verwerthbaren Resultaten führt.

5. Die quantitative Bestimmung von Harzen in Fetten und Seifen, welche bisher ziemlich umständlich mit Hilfe der Silber-salze durchgeführt werden musste, gestaltet sich nach unserer

Methode eben so einfach als verlässlich. Als Beleg hierfür diene die Analyse eines Gemenges, bereitet durch Zusammenschmelzen von 75 Theilen Bienenwachs und 25 Theilen Colophonium. Dasselbe gab die Säurezahl 52, die Verseifungszahl 118·5, somit die Ätherzahl 66·5. Stellt man diesen Zahlen jene gegenüber, welche dem reinen Bienenwachs entsprechen (20, 95, 75), so wird man sofort einen Zusatz Harz oder Talg vermuthen. Eine Glycerinbestimmung verschafft uns hierüber Gewissheit. Da dieselbe im vorliegenden Falle negativ ausfiel, so war die Anwesenheit von Talg ausgeschlossen; es konnte somit die Erhöhung der Säure- und Verseifungszahl nur durch die Gegenwart von Harz bedingt sein.

Unter dieser Voraussetzung lässt sich die Menge des vorhandenen Colophons ohne Weiteres berechnen. Es ist nämlich die in Procenten ausgedrückte Harzmenge

$$H = \frac{100(52-20)}{146-20} = \frac{3200}{126} = 25\cdot4\%.$$

Eine mit demselben Gemenge ausgeführte directe Bestimmung nach v. Hübl und Stadler¹ ergab einen Harzgehalt von 23·5⁰/₁₀.

Wie wir in letzter Stunde erfahren, hat Herr Dr. Kremel einige der hier abgehandelten Zahlen unabhängig von uns ermittelt und uns in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt. Wir führen sie um so bereitwilliger an, als sie mit den von uns unter gleichen Umständen bestimmten eine sehr befriedigende Übereinstimmung zeigen. Die oft bedeutenden Abweichungen erklären sich daraus, dass wir ausnahmslos in alkoholischer Lösung arbeiteten, während Kremel alle in Alkohol schwierig löslichen Harze zuvor in Äther oder Chloroform aufquellen liess.

¹ Siehe Benedikt: Analyse der Fette und Wachsorten, pag. 125.

Säure- und Verseifungszahlen nach Kremel.

H a r z	Säurezahl	Verseifungszahl	Ätherzahl
Colophonium (deutsches)	151·1		
Sandarac	144·2		
Benzoë-Siam.	141·1	196·5	55·4
Gummigutt	100·0	156·7	56·7
Schellack	65·5	115·7	50·2
Mastix	61·8		
"	70·9		
Dammar	31·0		
"	34·3		
Elemi	17·6	25·4	7·8
Copal afric.	147·3		
Bernstein	33·4	108·9	74·5
"	34·4	124·5	91·1
Copal?	132·0		
Copal von Zanzibar	85·3		
" " "	80·0		

Schliesslich sei uns gestattet, den Herren Prof. Wiesner und v. Höhnel für ihre werthtätige Unterstützung unseren wärmsten Dank auszusprechen.