oder Diglyzerid, am besten beide Zwischenprodukte fassen und sie eingehender untersuchen, als dies bisher mit Abbauprodukten von Fetten geschehen ist.

Die ersten, noch nicht planmässigen Beobachtungen machte ich schon vor längerer Zeit bei der Alkoholyse von Rizinusöl und Mandelöl. Diese Oele eignen sich ganz gut für Fettspaltungsversuche, die bloss analytisch kontrolliert werden, weil sie ja praktisch als einheitliche Verbindungen, Tririzinolein bzw. Triolein anzusehen sind. Für die späteren systematischen Versuche, bei denen die präparative Aufarbeitung das Wesentliche war, konnte aber von vorneherein nur ein festes Triglyzerid in Betracht kommen. Da war nun Tristearin das gegebene Untersuchungsmaterial, denn dieses Triglyzerid lässt sich durch Hydrogenisierung einiger Oele, die fast ausschliesslich aus Glyzeriden von Säuren mit 18 Kohlenstoffatomen bestehen, in beliebigen Mengen beschaffen. Es wurden also Mandelöl und Sesamöl mit Normann'schem Nickelkatalysator erschöpfend hydrogenisiert. Die Härtingsprodukte zeigten Jodzahlen um 1 und Säurezahlen von 2—3, enthielten demnach noch ein wenig Oleodistearin und freie Säure. Durch Waschen mit Petroläther und mehrmaliges Auskochen mit Alkohol liess sich die ungesättigte Substanz und die freie Säure leicht entfernen. Das gereinigte Produkt war vollständig gesättigt und neutral, nach der Verseifungszahl reines Tristearin. Die Alkoholysen wurden mit absolutem Aethylalkohol ausgeführt, als Katalysator diente Schwefelsäure. (Der sonst angewendete Chlorwasserstoff zeigt gewisse Nachteile, über die in einer späteren Mitteilung berichtet werden soll.) Die Reaktionsbedingungen mussten selbstverständlich von den bei quantitativen Alkoholysen üblichen abweichen. Einige Reihen von Parallelversuchen zur Bestimmung

der geeigneten Reaktionsdauer und der Mengenverhältnisse von Tristearin, Alkohol und Schwefelsäure, ergaben das günstigste Resultat bei dreistündigem Erhitzen von 100 Teilen Tristearin mit 150 Teilen 1%iger alkoholischer Schwefelsäure. Es wurde demnach in folgender Weise verfahren:

Je 5 g Tristearin wurden in einem 3 Liter fassenden Rundkolben auf dem kochenden Wasserbade geschmolzen, eine Lösung von 7,5 g konzentrierter Schwefelsäure in 750 g absolutem Alkohol zugesetzt und der Kolben durch einen mit Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr versehenen Kork verschlossen. Die Reaktion ging 3 Stunden lang, zumeist unter intensiver Durchmischung des Kolbeninhalts durch einen kräftigen Strom trockenen Kohlendioxyds vonstatten. Nach etwa 2½ Stunden war der letzte Rest von Tristearin gelöst, worauf natürlich der Gasstrom abgestellt werden konnte. Nach Ablauf der gewollten Reaktionszeit erfolgte vorsichtiges Neutralisieren der Schwefelsäure, Abdestillieren der Hauptmenge des unverbrauchten Alkohols und Umschmelzen des Rückstands auf Wasser, bis die letzten Spuren Alkohol, Glycerin und Sulfat aus dem Rohprodukt entfernt waren. Im Ganzen wurden auf diese Weise 3000 g Tristearin „alkoholysiert“ (präziser und weniger zweideutig ausgedrückt „äthanolysiert“).

Die analytische Kontrolle der Rohprodukte beschränkte sich auf Bestimmung der Verseifungszahlen und — anstelle der Acetylzahlen — die zuverlässigere Bestimmung der Hydroxylzahlen. Das Rohprodukt des am besten verlaufenen Versuches ergab:

1,2786 g Substanz verbraucht. z. Verseif. 230,08 mg KOH;
2,7492 „ „ „ nach der Acetylierung nach
Normann zur Verseifung 615,63 mg KOH,
Verseifungszahl: 180,6
Hydroxylzahl: 43,3.

(Schluss folgt)

Fragmente zur Chemie und Physik der Harze.

Von Dr. Hans Wolff, Berlin.

II. Trennung von Harzen mittels Boraxlösung.

(Schluss.)

Hier gab die Wiederholung der Versuche nicht ganz so erhebliche Abweichung wie bei den zuerst geschilderten, immerhin aber noch so grosse, dass man die Folgerung daraus ziehen muss, dass die Verwendung 5%-iger Boraxlösung ganz und gar ungeeignet für eine Trennung der Kopale von anderen Harzen ist.

Man kann aus den Versuchen den Schluss ziehen, dass bei Behandlung von Kopal mit heisser 5%iger Boraxlösung Kolloidsysteme entstehen, deren Beständigkeit von noch unbekannten Faktoren abhängt. Auch die mit 3%iger Boraxlösung entstehenden Lösungen waren kolloidal. Nicht nur der blosser Augenschein (Tyndall'sches Phänomen) erwies dies,

sondern auch die Filtrationsergebnisse: Beim Filtrieren durch Papierfilter wurden nämlich ganz bedeutende Mengen der gelösten Anteile des Kopals durch Adsorption zurückgehalten. Konzentrierte Lösungen filtrierten daher zum Teil von vorneherein, zum Teil nach kurzer Zeit nicht mehr, da das adsorbierte Harz die Poren verstopfte. Bei verdünnten Lösungen nahm die Konzentration sehr rasch ab und sank bei einigen Proben zum Schluss fast auf 0. Die Filtrationen derartiger Lösungen werden daher — wie oben bereits bemerkt — am besten mit Stofffilter ausgeführt.

Zur Trennung des Kopals von anderen Harzen käme daher nur 3%ige Boraxlösung in Frage. Aber auch diese nur, wenn die Löslichkeit von Kopal in einigermassen

engen Grenzen läge. Dies ist aber, wie folgende Tabelle zeigt, nicht der Fall. In der Tabelle sind gleichzeitig die Säure-, Verseifungs- und Jodzahlen der betr. Harze aufgenommen als Beispiele für das ausserordentliche Schwanken auch dieser Kennzahlen und als Beweis dafür, dass ein Zusammenhang zwischen diesen Zahlen und der Boraxlöslichkeit nicht zu bestehen scheint. Die Löslichkeit wurde durch Eintragen von 1,5 g Harz (oder eines Vielfachen) in 50 cc 3%iger Boraxlösung (oder der entsprechenden Menge) ermittelt. Dieses Verhältnis sichert, wie durch zahlreiche Stichproben (neben den oben angeführten Beispielen) ermittelt wurde, das Maximum der Löslichkeit.

Tabelle VI. Manilla-Kopale.

	Nr.	Säurezahl	Verseif.-Zahl	Aetherzahl	Jodzahl	In 3%iger Boraxlösung löslich	
						heiss	abgekühlt
weich	1	135	243	108	102	32,2	32,0
	2	135	227	92	106	21,5	21,5
	3	139	202	63	111	14,8	12,2
	4	142	228	86	89	8,9	8,9
	5	142	199	57	87	35,6	30,0
	6	147	205	58	111	19,4	19,0*)
	7	151	211	60	76	21,5	17,3
	8	158	231	73	61	26,4	26,4*)
mässig hart	9	129	163	39	91	26,5	26,4
	10	132	175	43	87	33,5	29,8
	11	154	216	62	70	21,4	21,4
	12	161	238	77	78	16,8	8,9
hart	13	124	212	92	64	31,2	31,2*)
	14	129	207	78	60	21,2	20,0
	15	131	201	70	81	18,5	18,5*)

*) gelatiniert bei längerem Stehen.

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass eine Trennung des Kopals von anderen Harzen mittels Boraxlösung nicht möglich ist, dass aber Kopale eine grosse Tendenz zur Löslichkeit durchweg besitzen. Daraufhin wurden Versuche angestellt, durch eine, möglichst die übrigen Eigenschaften schonende, Behandlung die Boraxlöslichkeit von Kopalen zu erhöhen.

Bei diesen Versuchen ergab sich, dass — von einigen Ausnahmen abgesehen — eine längere Behandlung der Kopale mit Wasserdampf oder Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Gefäss auf höhere Temperaturen die Löslichkeit nicht unbedeutend erhöht. Einige Beispiele mögen folgen.

Tabelle VII.

Nr.	Boraxlöslichkeit				10 Stunden mit Wasser bei 130°	
	ursprünglich		10 Stunden Wasserdampf		heiss	abgekühlt
	heiss	abgekühlt	heiss	abgekühlt		
1	32,2	32,0	42,2	42,2	41,5	41,0
9	26,5	26,4	47,7	47,2	70,0	68,5
14	21,2	20,0	28,9	28,2	31,8	30,3

Die Erhöhung der Boraxlöslichkeit durch Behandeln mit Wasserdampf oder Wasser mit höheren Temperaturen ist aber zu unregelmässig, als dass sie zu analytischen Zwecken verwertet werden könnte.

Weiterhin wurden Versuche angestellt über die Möglichkeit, durch Eingiessen alkoholischer Lösungen in Boraxlösungen kolloidale Lösungen zu erhalten. In der Tat gelingt es bisweilen, sowohl Kopale, wie auch Sandarak (der sonst ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie Kolophonium aufweist) vollständig in 3%iger Boraxlösung zu lösen, ohne dass etwas ausfällt oder die Lösung erstarrt. Andererseits konnte bei geeigneten Verhältnissen von Boraxlösung, Alkohol und Kopal die Löslichkeit des Kopsals auf ein Minimum reduziert werden. So wurden unter gewissen, sogleich zu beschreibenden Verhältnissen Resultate erzielt, die — wenn auch nicht als sichere Reaktionen — so doch mit anderen zusammen als brauchbare Unterscheidungsmerkmale der drei Harze: Kolophonium, Sandarak und Kopale gelten können.

Beim Eingiessen von 10 cc 12%iger Lösung der Harze in 15 cc kochende 3%ige Boraxlösung scheiden sich nämlich die genannten Harze fast völlig aus. Am sichersten dann, wenn man die zum Sieden erhitzte Boraxlösung von der Flamme nimmt und dann die alkoholische Lösung langsam einfließen lässt. Die (durch Stofffilter) filtrierte Lösung wird nunmehr mit etwa dem gleichen Volum Aether geschüttelt. Nach einigem Stehen ist beim Kolophonium die wässerig-alkoholische Lösung fast klar und bleibt es auch, wenn sie nach Trennung vom Aether angesäuert wird. Bei Sandarak und Kopal bleiben die Lösungen auch beim Ausäthern trübe. Wird die trübe Lösung angesäuert, so ändert sich beim Kopal die Intensität der Trübung nicht oder nur unmerklich, während beim Sandarak die Trübung merklich zunimmt oder sogar geringe Harzfällungen eintreten. Beim Ausäthern der sauren Lösung wird beim Sandarak die Lösung fast oder vollständig klar und in den Aether gehen merkbare Mengen Harz über, die ihn gelb färben. Auch beim Kopal wird nach Ausäthern der wässrigen Lösung diese fast klar, dagegen bleibt der Aether infolge der geringen aufgenommenen Harzmengen farblos.

Diese Löslichkeitsverhältnisse zeigten die Harze nur in diesen oder ähnlichen Verhältnissen von Alkohol, Boraxlösung und Harz, während bei anderen Verhältnissen völlig andere Erscheinungen eintreten können. So

konnte z. B. beim Eingiessen von 15 cc 10%iger alkoholischer Sandaraklösung in 50 cc 3%iger Boraxlösung öfter eine klare Lösung erhalten werden, die auch beim Verdampfen des Alkohols sich nur milchig trübte, ohne wahrnehmbare Ausscheidungen zu zeigen.

Im allgemeinen zeigte sich bei allen Harzen die Tendenz, dann kolloidale Lösungen zu bilden, wenn die Konzentration der alkoholischen Lösung an Harz nicht über 10% lag und das Verhältnis der alkoholischen Lösung zur Boraxlösung zwischen 1:10 und 3:10 betrug. Da man nun in einem Gemisch vorher niemals weiss, wie gross der Anteil des einen oder anderen Harzes ist, ist es natürlich auch unmöglich, von vornherein diejenige Konzentration und diejenigen Lösungsmittel-Verhältnisse zu wählen, die die völlige kolloidale Lösung des einen Harzes und die möglichst vollständige Fällung des anderen gewährleisten. Dazu kommt noch die Schwierigkeit, dass die kolloidalen Lösungen, namentlich der Kopale recht unbeständig sind und teils nach längerer Zeit, teils unmittelbar nach dem Erkalten gelatinieren.

Allein von den hier besprochenen Harzen war beim Kolophonium der Ausfall der Versuche ziemlich unabhängig von Konzentration und Lösungsmittel-Verhältnis. Trotzdem also nach diesen Versuchen die Verwendung von Boraxlösung als Trennungsmittel ziemlich aussichtslos erscheinen musste, wurden dennoch weitere Versuche mit Mischungen je zweier Harze angestellt. Und zwar in dem Gedanken, dass eine Aenderung der Löslichkeitsverhältnisse dadurch eintreten könnte, dass bei Gemischen der eine Komponente als Fällungs- oder Schutzkolloid fungieren könnte.

Diese Versuche, obwohl nicht zahlreich, zeigten dann, wie verwickelt und schwierig die Verhältnisse bei Gemischen liegen und dass es grundverkehrt ist, aus dem Verhalten der einzelnen Harze gegen Boraxlösung auf das Verhalten der Mischungen zu schliessen.¹⁾

Die Anordnung dieser Versuche war folgende: Einmal wurden die Harze möglichst fein gepulvert und gut gemischt. Dann wurden die Harze auch in alkoholischen Lösungen gemischt und die Lösungen verdampft. (Bei niederen Temperaturen im Kohlensäurestrom). An den einzelnen Harzen

¹⁾ Ich möchte nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, dass auch bei anderen Lösungsmitteln ähnliche Verhältnisse obwalten und dass Schemen zur Analyse wie etwa von Schmidt und Erban, Rebs u. a. m. gerade an diesem Punkte krankten.

wurde festgestellt, dass merkliche Veränderungen dabei nicht eintreten. Endlich wurden die Harze auch zusammen geschmolzen bei Temperaturen, die den Schmelzpunkt des höher schmelzenden Anteiles um etwa 3–5° überschritten. Von diesen Mischungen wurde dann ein Teil in fein gepulvertem Zustande in Boraxlösungen gegeben und ein anderer Teil in Alkohol gelöst und mit heissen Boraxlösungen vermischt. Die vom Abgeschiedenen filtrierten Boraxlösungen wurden dann durch Abdampfen vom Alkohol befreit (nach Zugabe von Wasser) und ohne Rücksicht auf etwa vorhandene Ausscheidungen ausgeäthert. Alle Boraxlösungen, die auf diese Weise behandelt waren, waren vollkommen klar. Die einzelnen Resultate sind in folgenden Tabellen niedergelegt.

Dabei bedeuten die Buchstaben

- a) Mischung feinen Harzpulvers
- b) „ durch Abdampfen alkoh. Lösungen
- c) „ „ Zusammenschmelzen
- A = Eintragen von Harzpulver in Boraxlösung
- B = 10%ige alkohol. Lösung in das dreifache Volumen siedender Boraxlösung eingetragen
- C = Die durch Ausäthern der vom Alkohol befreiten Boraxlösung erhaltene Menge Harz!

Die Zahlen bedeuten Prozente der nicht boraxlöslichen Anteile, bezogen auf das ursprüngliche Harzgemisch.

Tabelle VIII.

		Kolophonium und Schellack.			
		10%	25%	50%	75% Kolophonium
A	a	0	18,6	31,9	60,6
	b	0	15,4	27,8	52,8
	c	0	16,6	27,5	54,7
B	a	0	15,9	28,5	54,6
	b	0	14,6	20,4	51,3
	c	0	13,7	21,6	51,9
C	a	1,5	5,7	9,5	8,9
	b	1,3	3,9	4,6	11,0
	c	1,6	1,8	2,1	4,7

Bei einer zweiten Probe mit einem anderen Kolophonium wurden Zahlen erhalten, die von denen der Tabelle um etwa $\pm 2\%$ abwichen.

Ohne diese Resultate verallgemeinern zu wollen, kann man — wenigstens für diese beiden Fälle — folgendes als Versuchs-Resultat entnehmen:

10% Kolophonium enthaltender Schellack wird von 3%iger Boraxlösung vollständig gelöst¹⁾.

Bei einer Mischung von 25% Kolophonium und 75 Schellack wird eine von 10% nicht allzusehr abweichende Menge Kolophonium gelöst. Beim Ausäthern gehen noch einige Prozente in den Aether, doch kann ein immerhin nicht unbeträchtlicher Teil des Kolophoniums der wässerigen Boraxlösung nicht entzogen werden.

Bei den Mischungen, die 50 und 75% Kolophonium enthalten, erhöht sich die Menge des Löslichen auf etwa 20–30%. Eine Erklärung hierfür habe ich nicht. Da es sich um typische kolloidale Lösungen handelt, sollte man annehmen, dass mit relativer Verminderung des augenscheinlich als Schutzkolloid wirkenden Schellacks eher eine Abnahme als eine Zunahme der Löslichkeit des Kolophoniums eintreten würde. Vielleicht kann man sich diese Verhältnisse so erklären, dass bei niedrigen Kolophoniumgehalten die Borax-Schellacklösung als Lösungsmittel für das Kolophonium dient, während mit steigendem Kolophoniumgehalt zunächst eine Salzbildung zwischen der Harzsäure und dem Alkali eintritt und das Salz dann die Rolle des Schellacks als Schutzkolloid übernimmt. Diese Erklärung ist zwar nur eine Vermutung, doch findet sie in dem einzigen daraufhin angestellten Versuche eine Stütze. Bei Zufügen von 5% Borsäure (auf den Borax berechnet, bezw. 0,25% auf die Lösung) blieben die Löslichkeitsverhältnisse der Mischungen mit 10 und 25% Kolophonium nahezu unverändert, während die Löslichkeit der Mischungen mit 50 und 75% um mehrere Prozente herabgedrückt wurde (ca. 3 bis 7%).

Endlich lässt sich aus der Tabelle noch entnehmen, dass bei Verwendung feinen Pulvers der beiden Harze in Mischungen mehr ungelöst bleibt, als bei der so innigen Mischung durch gemeinsames Auflösen (Reihe b) oder Zusammenschmelzen (Reihe c). Letztere beiden Mischungsarten zeigen nur geringe Unterschiede, immerhin aber eine deutliche Tendenz zur Löslichkeitszunahme beim Zusammenschmelzen.

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse bei den mit 2 Kopalen und Schellack angestellten Versuchen. Hier wurden die Versuche eingeschränkt auf Mischung feinen Pulvers (Reihe a) und Mischung durch Zusammen-

¹⁾ Dies wurde an einer grösseren Anzahl von Mischungen nachgeprüft und dürfte wohl allgemeine Gültigkeit haben.

giessen alkoholischer Lösungen (Reihe b). Im übrigen wurde wie bei den Mischungen mit Kolophonium verfahren. Die Zahlen in nachfolgender Tabelle bedeuten wie vorher Prozente der nicht in der Boraxlösung gelösten Mischung (Abscheidung bei A und B. Ausgeäthertes bei C).

Tabelle IX.
Schellack und Kopal*).

Kopal Nr.	A		B		C	
	2	6	2	6	2	6
10°/o a	0	0	0	0	2,1	3,5
b	0	0	0	0	2,0	3,0
25°/o a	0	6,4	0	4,2	8,4	7,6
b	0	6,9	0	4,9	8,1	7,2
50°/o a	0	8,4	0	7,8	11,0	17,4
b	0	8,0	0	7,9	10,0	16,6
75°/o a	80,4	40,0	80,8	45,5	3,2	30,4
b	81,5	44,9	78,6	41,3	1,8	31,8

*) Es wurden die verhältnismässig ähnlichen Kopale 2 und 6 (siehe Tabelle VI) verwendet.

Zunächst sehen wir zwischen den beiden zu den Versuchen verwendeten Kopalen erhebliche Unterschiede: Nr. 2 wird sowohl in Pulverform, als auch beim Eingiessen alkoholischer Lösungen völlig gelöst bis zu einem Prozentsatz von 50°/o Kopal. No. 6 dagegen weist eine allmählich steigende Unlöslichkeit auf, die allerdings auch zwischen 50 und 75°/o einen ziemlich grossen Sprung macht. Nr. 2 dagegen bleibt bis zu einem Prozentsatz von 50°/o Kopal völlig löslich, um plötzlich einen Unlöslichkeitswert über den Prozentsatz an Kopal hinaus anzunehmen. Dass es sich hier nicht um eine Abscheidung von Kopal allein handeln kann, erhellt eo ipso. Man wird wohl annehmen dürfen, dass der Kopal hier — oder Teile von ihm — als Fällungskolloide wirkend Schellack mitreissen. Ich komme weiter unten hierauf nochmals zurück.

Weiter fällt auf, dass die ausätherbare Menge bei Kopal Nr. 2 ziemlich schwankend und anscheinend unabhängig von dem Prozentsatz der Mischung an Kopal ist, während bei Kopal No. 6 bei 10–50°/o Gehalt annähernd $\frac{1}{3}$ des Kopals ausgeäthert wurde¹⁾.

Bei einem Prozentgehalt von 75°/o Kopal lässt sich durch Ausäthern und Filtrieren der ausgeschiedenen Menge bei Nr. 6 fast eine dem Kopal entsprechende Menge der Mischung gewinnen. Ob es sich aber wirklich um eine Abscheidung des Kopals handelte oder

¹⁾ Die Aetherlöslichkeit des Kopals für sich betrug 69,4°/o.

auch hier, wie bei No. 2 Gemische von Kopalanteilen mit Schellack abgeschieden wurden, konnte nicht mehr ermittelt werden, da die Versuche vorzeitig abgebrochen werden mussten.

Bei Nr. 2 wurden zur Ermittlung der Zusammensetzung der beim Eintragen der Mischung in Boraxlösung ungelöst gebliebenen beziehungsweise ausfallenden Harze einige Konstanten und Löslichkeiten ermittelt:

Tabelle X.

	Kopal	Schellack	Mischung	
	ursprünglich	ursprünglich	a)	b)
löslich in Aether .	77,9°/o	13,4	75,4	74,6
„ in Petroläther	11,7	0,8	10,9	9,9
Säurezahl	135	63,5	131,5	129,5
Verseifungszahl .	227	214,5	216,0	216,0
Aetherzahl	92	151,0	84,5	86,0
Jodzahl	106	18,9	96,5	96,5

Wenn auch aus den Zahlen die Zusammensetzung der ungelöst gebliebenen Harze nicht mit Sicherheit zu errechnen ist, so lässt sich doch daraus folgern, dass nicht etwa der Kopal ganz ausgeschieden wurde und ausserdem noch etwa 5°/o an Schellack (s. Tab. X) wäre dies der Fall, so würden aus Säurezahl, Aetherzahl und Jodzahl sich wenigstens annähernd die gleichen Prozentsätze an Schellack errechnen lassen. Dem ist aber nicht so; vielmehr würde sich aus der Säurezahl ein Gehalt an Schellack von ca. 5°/o, aus der Jodzahl ein solcher von ca. 10°/o errechnen. Dass aber in Wirklichkeit die Verhältnisse viel komplizierter sind und die Ausscheidung nicht allen Kopal und ausserdem Schellack enthält, geht aus der Aetherzahl hervor, die niedriger als die des Kopals ist. Es müssen also vornehmlich Ester in Lösung gegangen sein und zwar solche aus dem Kopal stammende.

Da dieser Versuch also darauf hindeutet, dass Boraxlösung nicht etwa einen bestimmten Teil der als „Kopal“ bezeichneten Droge, d. h. eines Gemisches chemischer Individuen im ursprünglichen Mischungsverhältnis löst, sondern aus diesem Gemisch selectiv bestimmte Verbindungen, vornehmlich Ester, so wurden auch einige Versuche mit Kopal allein angestellt und die Esterzahlen der in Boraxlösung gelösten Anteile bestimmt. Die Resultate sind in folgender Tabelle aufgeführt. Die Nummern der Kopale sind identisch mit jenen der Tabelle

Tabelle XI

	Nr. 1	2	5	10	14
Esterzahl ursprünglich	108	92	57	43	78
„ d. boraxlöslichen Teiles	111	114	88	76	79

In der Tat ergibt sich also aus diesen Bestimmungen eine Selektion zu Gunsten der Ester, zum mindesten aber eine Tendenz dazu. Auch bei den mit Wasserdampf und mit Wasser bei höheren Temperaturen behandelten Kopalen zeigt sich die Tendenz zur selectiven Lösungsfähigkeit für die Ester. Nr. 1 und 14 zeigten folgende Werte:

Tabelle XII.

	Nr. 1	14
a) Esterzahl ursprünglich	108	78
b) „ mit Wasserdampf behandelt	109	76
c) „ „ Wasser	106	76
Boraxlöslicher Teil von a)	111	79
„ „ „ b)	121	87
„ „ „ c)	125	94

Man darf wohl aus diesen Resultaten schliessen, dass die Behandlung mit Wasserdampf lediglich eine Aenderung des physikalischen Zustandes herbeiführt (mit Ausnahme der Entfernung ganz geringer Mengen mit Dampf übergehender oder in Wasser löslicher Stoffe). Und weiter, dass es sich bei den Boraxlösungen des Kopals um eine kolloidale Lösung handelt, bei der die Ester bzw. ein Teil von ihnen die Rolle von Schutzkolloiden übernehmen. Hierin besteht eine immerhin beachtenswerte Analogie zum Schellack, diesem eminent boraxlöslichen Harze, das sich vor allen andern durch seine überaus hohe Esterzahl auszeichnet. Allerdings bestehen ja zwischen den esterifizierbaren Säuren des Schellacks und den nur wenig esterifizierbaren der Kopale solche Unterschiede, dass diese qualitative Verschiedenheit vielleicht von grösserem Einfluss ist als der Gehalt an Estern an sich.

Die oben geschilderten Versuche der Löslichkeit von Schellack-Kopal-Gemischen waren mit (von mir selbst hergestellten) klarlöslichen Schellacken angestellt.

Bei der Verwendung wachshaltiger, also trüblöslicher Schellacke wurden zum Teil ähnliche, zum Teil so stark abweichende Zahlen erhalten, auch bei Wiederholung so von den ersten Versuchen verschiedene Werte erzielt, dass die Aufführung im einzelnen hier überflüssig erscheint. Offenbar wirkt das Wachs als Fällungskolloid, das je nach der Art des Zugabens mehr oder weniger lyophober Anteile der Lösung koaguliert oder adsorbiert.

Wenn auch diese Versuche bei weitem nicht ausreichen, auch nur ein halbwegs vollständiges Bild von den Relationen bei einem System Borax-Wasser-Harz (oder gar mehrere Harze) zu geben, so wird man doch aus ihnen entnehmen können, wie überaus kompliziert diese Relationen sind und wie vorsichtig man Resultate von Löslichkeitsversuchen mit Boraxlösung verwenden muss. Eine Trennung von Harzen wird man mit Boraxlösung wohl niemals erzielen können, eine Anreicherung an einem Bestandteil im wesentlichen von Kolophoniumgemischen erwarten dürfen und bei Kopalgemischen, wenn der Prozentsatz an Kopal ein hoher ist.

Um auf die eingangs aufgestellte Einteilung zurückzukommen, stellen die hier untersuchten Harze folgende Typen dar: Kolophonium¹⁾ fällt, wenn man von den geringen boraxlöslichen Anteilen absieht, unter die Rubrik 2a, d. h. das Harz für sich wird nicht (bzw. sehr geringfügig) gelöst, in Mischung mit Schellack teilweise und zwar abhängig (nicht etwa proportional) der Menge desselben. Kopal würde unter 4b fallen, d. h. für sich allein wird er teilweise gelöst und die Löslichkeit ändert sich bei Gegenwart von Schellack.

Schellack endlich (zu 5b zu rechnen) löst sich vollständig, meist, jedoch nicht immer auch in Gegenwart anderer Harze.

¹⁾ Da Kolophonium innerhalb gewisser Grenzen auch vollständig gelöst wird, nähert es sich der Rubrik 3 der Einteilung.

BERICHTE.

A. Theorie.

J. Prescher. Unterscheidung tierischer und pflanzlicher Fette und Öle nach den neueren Forschungsergebnissen. (Z. Unters. 32, 553). Es werden besonders die neueren Methoden zur Abscheidung der Sterine durch Digitonin, sowie eine Anzahl von Farbenreaktionen besprochen.

Wroth und Reid. Die Verteilung der niedermolekularen Alkohole zwischen Wasser und Baumwollsaamenöl (J. Amer. Chem. Soc. 38, 2916). Das Verteilungsverhältnis von Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol beim Schütteln mit Wasser und Baumwollsaamenöl unter stets gleichen Verhältnissen bei 25° wurde ermittelt zu 103,6 bzw. 28,8 bzw. 6,41 bzw. 1,70 bzw. 0,47:1. Es nimmt also