

Fluorwasserstoff entsprechenden, d. i. 0,1 proc. Auflösung von Magnesiumfluorid tritt bei Zusatz von  $1\frac{1}{2}$  Proc. Pepton und etwas Phosphat mit Magnesiumsalz keine Fäulnis ein; auch nicht bei 0,04 Proc. Fluormagnesium<sup>6)</sup>.

Die stärkere antiseptische Beschaffenheit der Fluoride des Magnesiums der Schwermetalle u. s. w. hängt vielleicht mit der leichteren Spaltbarkeit dieser Verbindungen zusammen. Es entsteht hier leichter die so giftige freie Fluorwasserstoffsäure.

[Schluss folgt.]

## Über feste und flüssige Siccative.

Von

H. Amsel.

[Schluss von S. 306.]

Bei einiger Vorsicht gelingt es, mit Hülfe der Säurezahl in alkoholischer Flüssigkeit ein Oleat von einem Harzresinat zu unterscheiden, was vielleicht bei flüssigen Siccativen von einiger Bedeutung wäre.

Die Verseifungszahl wird in einer am besten neu abgewogenen Menge in bekannter Weise ermittelt, event. kann natürlich auch die zur Säurezahlbestimmung benutzte Menge Verwendung finden.

Was nun die Ammoniakreaction anbelangt, welche uns einen überschüssigen Harzgehalt in harzsauren Metallverbindungen nachweisen soll, den ich theils durch niedrigere Metalloxyde, theils durch höhere Säure- und Verseifungszahl glaubte ermitteln zu können, so war mir empfohlen worden, das Resinat in der Kälte mit 10 proc. Ammoniak zu schütteln und zu filtriren. Das Filtrat muss gut durchgehen und darf beim Zusatz von Wasser oder Säure nur eine Trübung, aber keine Fällung ergeben. Ist Harz zugesetzt, so wird sich das Harz mit Ammoniak verseifen und nur schwierig eine Filtration möglich sein; in dem Filtrat lässt sich die Ammoniakharzseife leicht nachweisen.

Leider habe ich hiermit gar keine Resultate erzielen können, da bei meinen Versuchen unter Anwendung von 10,  $7\frac{1}{2}$ , 5 und schliesslich auch  $2\frac{1}{2}$  proc. Ammoniak immer Filtrate erzielt wurden, die auf Zusatz von Salzsäure eine starke Fällung ergaben, während ich doch glaube annehmen zu können, dass die meisten Präparate rein,

d. h. nahezu frei von überschüssigem Harz sind.

Da reines Colophonium auch noch beim Schütteln mit 1 proc. wässrigem Ammoniak in der Kälte angegriffen wird, habe ich diesen Versuch auch noch auf sämtliche Präparate ausgedehnt, welcher etwas befriedigendere Resultate lieferte, ohne hiermit jedoch einen sicheren Anhalt zur Nachweisung von freiem Harz im gebundenen zu geben.

Einzelne Präparate gaben denn auch auf diese Weise, wie aus nachfolgender Tabelle ersichtlich ist, keine, andere aber doch geringe bis grössere Mengen Ammoniakseife; doch kann dieses auch in der Verschiedenartigkeit des Colophoniums begründet sein.

Schliesslich habe ich es noch für nöthig befunden, den Wassergehalt zu ermitteln; denn wie ich selbst beobachtet habe, und wie mir dieses auch seitens einer Firma, die diese Präparate schon seit vielen Jahren herstellt, bestätigt worden ist, soll die Entwässerung der Oleate sehr schwer zu bewerkstelligen sein, ohne eine Zersetzung dieser leicht zerstörbaren Präparate herbeizuführen. Ich habe gefunden, dass auch in harzsauren Präparaten ein Trockenverlust bis zu 33 Proc. ermittelt werden konnte; die Bestimmung ist vorsichtig bei 90 bis  $95^{\circ}$  auszuführen.

Bezüglich der in nachstehender Tabelle untersuchten Proben bemerke ich noch, dass je 1 bis 5, 6 und 7, 8 bis 11 immer von verschiedenen Firmen stammen und auch direct von diesen erhalten waren.

Aus nebenstehender Tabelle ist ersichtlich, dass man aus der Bestimmung des Chloroform-Löslichen, der Gesamtmineralstoffe und der in Chloroform unlöslichen Mineralstoffe, der Säure- und Verseifungszahl genügend Anhaltspunkte gewinnt, um sich ein klares Bild über die untersuchte Probe zu entwerfen. Nicht ganz uninteressant ist auch noch die Bestimmung des Alkohol- und Aceton-Löslichen, vielleicht wenigstens in solchen Proben, in denen die Ermittlung der oben angeführten Werthe schon auf einen Theil ungebundenen Harzes schliessen lässt.

So möchte ich denn von vorstehend untersuchten Proben nur No. 1, 6 und 7 als vollständig rein d. h. als solche, die kaum noch ungebundenes Harz enthalten, bezeichnen, während No. 11 in überwiegender Mehrzahl aus freiem Harz und nur im kleineren Theile aus harzsauren Metalloxyden besteht. Ob hier eine absichtliche Fälschung vorliegt, will ich nicht behaupten; jedenfalls ist dieses Präparat im Vergleich zu den anderen minderwerthig und kann sich die Untersu-

<sup>6)</sup> Diese Lösungen, wie auch die des Aluminiumfluorides, wurden hergestellt durch Versetzen einer bestimmt procentigen Flusssäure mit überschüssigem Hydroxyd und darauf folgende Verdünnung, sowie Filtration.

Tabelle I.  
Harz- und ölsaure Metalloxyde.

Lfd. No.	Bezeichnung	Löslichkeit in			Mineralstoffe				Säurezahl aus		Versäufungszahl	Reaction mit Ammoniak in			Wasser
		Chloroform	Alkohol	Aceton	Gesammtenge der Metalle, nicht Oxyde	In Chloroform unlösliche	Einzeln- Bestandtheile	Alkohol	Chloroform	10 proc.		7 1/2, 5, 2 1/2 proc.	1 proc.		
										Proc.		Proc.	Proc.	Proc.	
1	Manganoleat 1 (gefällt. Leinöl- saures Mangan- oxydul)	vollständig	40,8 d. h. 100 Alk. 2,9	—	7,6	0	Mangan 6,03 Calcium 1,6	43	131	175	Bilden sämmtlich schon in der Kälte beim Schütteln Ammoniakseifen.  desgl.	keine Seifenbildung	6,7		
2	Manganextract	f. vollst.	50 d. h. 100 Alk. 2,83	—	5,6	0	Mn 3,9 Ca 1,7	97	108	160		Ganz schwache Seifenbildung	4,9		
3	Manganblei- präparat	f. vollst.	40,5 d. h. 100 Alk. 5,43	54	12,2	0	Pb 10,2 Mn 1,3 Ca 0,9	65	97	147		Schwache Seifenbildung	6		
4	Manganpräparat in Stücken	f. vollst.	48,6 d. h. 100 Alk. 3,88	—	14,3	0	Pb 12,8 Mn 0,9 Ca 0,5 Mg in Spuren	65	97	146		Ganz schwache Seifenbildung	0		
5	Manganoleat F.	f. vollst.	35,4 d. h. 100 Alk. 3,33	34	5,4	0	Mn 3,6 Ca 1,8	16	80	168		Schwache Seifenbildung	3,7		
6	Harzsaures Mangan	vollständig	53 d. h. 100 Alk. 5 g	23	5,36	0	Mn 5,36	68	101	121		Schwache Seifenbildung	33,3		
7	Harzsaures Blei	vollständig	36,5 d. h. 100 Alk. 3 g	28,6	18,6	0	Pb 18,6	22	21	116	Kaum Seifenbildung	20,4			
8	Harzsaures Mangan	f. vollst.	—	—	5,8	0	Mn 5,4 Ca 0,4	106	119	140	Ganz schwache Seifenbildung	1,4			
9	Harzsaures Blei	vollständig	—	—	17,4	0	Pb 17,4	74	94	139	Ganz schwache Seifenbildung	2,3			
10	Fettsaures Mangan	etwa 15 Proc. <sup>1)</sup>	—	11,5	7,35	7,35	Mn 7,35	15	50	159	Ganz schwache Seifenbildung	1,2			
11	Firnisspräparat	vollständig	78,5 d. h. 100 Alk. 6,85	70,6	7,5	0	Pb 5,6 Mn 1,9 Ca ) Mg) in Spuren	132	147	147	Starke Seifenbildung	0,2			

Bilden sämmtlich schon in der Kälte beim Schütteln Ammoniakseifen.

desgl.

chung damit begnügen, dieses festgestellt zu haben. No. 10 zeigt uns, dass einige fett-saure Metalloxyde garnicht in Chloroform löslich sind, da die darin zu 15 Proc. aufgenommenen Theile keine Mineralstoffe enthalten; es ist dies scheinbar ein stearin-palmitinsaures Mangan. Dasselbe würde, da in Chloroform nicht und mithin nach Weger auch in Leinöl nicht löslich, als unbrauchbar zu bezeichnen sein; auf den hiermit dargestellten Firniss komme ich in einer späteren Abhandlung noch zurück.

Die übrigen Trockenstoffe können, wenn auch nicht als ganz reine, so doch als nahe-

zu reine harz- bez. ölsaure Metalloxyde angesehen werden.

Bei No. 7, harzsaurem Blei, das ich, wie bereits oben angegeben, als rein bezeichnet habe, ist die niedrige Säurezahl sowohl in alkoholischer, als auch in Chloroform-Lösung auffallend, so dass man eher geneigt wäre, diese Verbindung für ein ölsaures Metall-oxyd zu halten.

Da bei den vorstehend untersuchten Proben namentlich No. 7, harzsaures Blei den Verdacht begründete, dass hier nicht eine harzsaure, sondern eine ölsaure Verbindung vorliege und andererseits No. 1, Manganoleat infolge der ungewöhnlich hohen Säurezahl leicht als ein auch harzsaures Metalloxyd

<sup>1)</sup> Enthält keine Mineralstoffe.

enthaltendes Präparat beurtheilt werden könnte, schien es mir interessant, eine directe Bestimmung der Harzsäure neben den Fettsäuren vorzunehmen. Hierzu sollte mir die von John Laudin (Chemzg. 1897, 4. 25) angegebene Methode dienen, welche im Wesentlichen als eine Modification des Twitchell-Willson'schen Verfahrens (Chem. N. 1891, 64, 204) anzusehen ist, das auf der Zersetzung der Fettsäuren durch trockenes Chlorwasserstoffgas in einer Lösung des Gemisches in absolutem Alkohol beruht.

Die Ausführung geschieht nach Laudin in folgender Weise:

2 bis 3 g des Harzfettsäuregemisches werden in einem Glaskölbchen in 25 bis 30 cc absolutem Alkohol gelöst und trockenes Chlorwasserstoffgas wird in die Lösung geleitet. Die Fettsäuren werden dann in Äthylester umgewandelt, die Harzsäuren aber bleiben unverändert. Wenn das Gas nicht mehr absorbiert wird und die Äthylester sich abgeschieden haben (was etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden dauert), wird das Kölbchen  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen gelassen. Hiernach wird mit 100 bis 125 cc heissem Wasser versetzt und im Scheidetrichter mit 50 bis 75 cc Petroleumäther behandelt. Das Harz wird hierbei von dem Petroleumäther gelöst und die Lösung mit Wasser gewaschen, wonach man mit 0,5 g Ätzkali in 5 cc Alkohol und 50 cc Wasser schüttelt, bis das Harz verseift ist. Die erhaltene Seifenlösung wird abgeschieden und mit Salzsäure versetzt, wobei sich die Harzsäuren abscheiden und nachher auf tarirtem Filter gewogen werden.

So einfach sich diese Art der Bestimmung auch anhört, so schwierig ist die Ausführung. Schon die Zersetzung der harzsauren bez. ölsauren Resinate geht nicht nach Wunsch von statten; ich habe noch gefunden, dass die Manganpräparate am besten mit mässig verdünnter Schwefelsäure, die bleihaltigen dagegen mit Salzsäure zersetzt werden. Hierbei unterscheiden sich die Harzsäuren von den Oleaten schon dadurch, dass erstere vollständig hart, letztere dagegen ölig bez. schmierig bleiben.

Die bisher erhaltenen Resultate mit einer Anzahl Proben haben mich noch nicht befriedigt; ich muss daher, um diese Abhandlung nicht immer wieder zurückzustellen, für dieses Mal auf nähere Angaben verzichten und werde vielleicht später eine kurze Notiz hierüber bringen, um dann auch noch Erfahrungen bezüglich P. Cronette's Verfahren (Chemzg. Rep. 1896, 192) zur Trennung der Harz- und Fettsäuren zu sammeln.

Bezüglich der Anwendung und des Wer-

thes dieser trockenen Siccative für die Firnisfabrikation beabsichtige ich, in kürzester Zeit Näheres zu berichten und alsdann sowohl die Art ihrer Darstellung, als auch die Eigenschaften derselben im Vergleich zu gekochten oder ozonisirten Leinölfirnissen eingehend zu besprechen.

Mit den vorstehend beschriebenen festen Siccativen erhielt ich auch ein flüssiges Präparat s. No. 12 der folgenden Tabelle, das aus Manganextract hergestellt sein soll; ich habe nun versucht, auch aus den anderen, trockenen Proben flüssige Siccative herzustellen, hauptsächlich um zu erfahren, ob es durch einfache Untersuchung möglich ist, festzustellen, ob der wirkende Bestandtheil in denselben aus harzsauren oder ölsauren Metalloxyden besteht. Thatsächlich gelingt dieses schon durch Bestimmen der Säurezahl und wenn auch aus nachfolgender Tabelle ersichtlich ist, dass ein Manganoleat — von dem wir allerdings nicht wissen, ob es völlig harzfrei ist — eine etwas höhere Verseifungszahl zeigt, als sonst im Allgemeinen die Oleate, so lässt sich doch schon während des Titirens bei einiger Übung leicht die Natur des Präparates erkennen; denn während bei Oleaten die phenolphthaleinhaltende Flüssigkeit sofort roth wird, welche Färbung dann allerdings beim Schütteln immer wieder verschwindet, kann man bei harzsauren Metalloxyden diese Beobachtung nicht wahrnehmen. Auch hier verschwindet wohl die Rothfärbung, welche aber erst viel später eintritt, noch einige Male beim Schütteln, erfordert aber, erst einmal aufgetreten, lange nicht mehr so viel Kalilauge, als wie bei den Oleaten.

Was nun die Darstellung dieser flüssigen Siccative anbelangt, so habe ich dieselbe in der Weise vorgenommen, dass wir etwa 40 Th. trockenes Siccativ mit etwa 60 Th. Terpentinöl auf dem Wasserbade am Rückflusskühler einige Stunden erwärmten und dann nach dem Erkalten die Lösung von dem event. ungelöst Gebliebenen abgegossen wurde; dieselben stellen also eine bei Wasserbadtemperatur erhaltene, concentrirte Auflösung von harz- bez. ölsauren Metalloxyden in Terpentinöl dar.

Die hier vorgenommene Untersuchung der flüssigen Siccative erstreckte sich auf die Bestimmung

1. des Lösungsmittels (Terpentinöl),
2. der Mineralstoffe,
3. der Säurezahl und bez.
4. der Harz- und Fettsäuren nach Laudin.

Die Ermittlung des Terpentinölgehaltes erfolgte durch Trocken einer gewogenen Menge in einem flachen Porzellanschälchen bei 150°

der ermittelte Gewichtsverlust gibt den Gehalt an Terpentinöl an.

Die Mineralstoffe werden in einer besonderen Menge, die zunächst verascht wird, in derselben Weise, wie vorhin angegeben, bestimmt; dieselben sind in der Tabelle als Oxyde in Ansatz gebracht.

Die Säurezahl wird in dem mit Alkohol versetzten, flüssigen Siccativ durch Titration mit alkoholischer Kalilauge vorgenommen; während harzsaure Metalloxyde enthaltende Präparate eine hohe Säurezahl geben und bei Anwendung von etwa 2 g flüssigem Siccativ mehrere cc  $\frac{1}{2}$  n. alkoholischer Kalilauge bis zur bleibenden Rothfärbung, die zuletzt noch einige Male verschwindet, bedürfen, rufen die leinölsauren Metalloxyde schon nach dem 2. bis 3. Tropfen Kalilauge eine Rothfärbung hervor, welche dann allerdings nach einiger Zeit wieder verschwindet, indem die Kalilauge das leinölsäure Blei bez. Mangan nicht sofort zu versetzen im Stande ist, während in den harzsauren Metalloxyden wenigstens der an Abietinsäure gebundene Antheil der Metalloxyde rasch sofort zerlegt wird.

Die in 4 angeführte Bestimmung der Harzsäuren nach Laudin habe ich vorläufig aus den schon oben angeführten Gründen selbst noch nicht ausgeführt; im Allgemeinen dürfte dieselbe auch ziemlich überflüssig und nur die praktische Prüfung allein von Werth sein. Besitzt das zu untersuchende Siccativ die Eigenschaft, einem reinen, abgelagerten Leinöl zu 5 bis 10 Proc. zugesetzt, eine schnelle und gute Trockenkraft zu verleihen, so wird man dasselbe als gut empfehlen können, gleichgültig, ob dasselbe aus leinölsauren oder harzsauren Metalloxyden besteht.

Auffallend ist in den nachstehenden Präparaten bei No. 6, 9, 10 und 11 der hohe Terpentinölgehalt, doch konnten concentrirtere Lösungen nicht erhalten werden; sehr schwer löslich ist namentlich No. 10 und wenn auch von heissem Terpentinöl etwa 20 Proc. aufgenommen wurden, so schied sich beim Erkalten doch wieder ein sehr grosser Theil des Resinates aus. No. 13 enthält in seinem grösseren Theile Harzkalk und nur wenig harzsaures Blei; dasselbe ist praktisch daher kaum brauchbar, da das damit versetzte Leinöl, wenn auch schnell antrocknet, so noch lange klebt und auch nach 3 Tagen noch nicht völlig hart ist.

Wie schon vorhin erwähnt, sollen auch diese Siccative praktisch geprüft und deren Resultate in einer späteren Abhandlung veröffentlicht werden; aus dieser grösseren Ver-

\*) s. Tabelle 1.

Tabelle II.  
Flüssige Siccative.

No.	Bezeichnung	Terpentinöl	Metalloxyde	Säurezahl in Nichtflüchtigen
1	Siccativ aus Trockenpräparat No. 1	61,1	4	45
2	desgl. aus No. 2	59,6	3	86
3	desgl. aus No. 3	66,1	5,8	83
4	desgl. aus No. 4	58	6,4	61
5	desgl. aus No. 5	65,3	2,9	27
6	desgl. aus No. 6	70	3,5	53
7	desgl. aus No. 7	65	7,6	26
8	desgl. aus No. 8	60,2	4,4	100
9	desgl. aus No. 9	71	5,6	93
10	desgl. aus No. 10	90	1,12	2
11	desgl. aus No. 11	69	2,9	115
12	Fertiges Siccativ aus Manganextract	59,7	3,02	50
13	Helles Siccativ	58,8	2	100
			davon 1,2 Ca O	

suchsreihe wird sich dann wohl die Feststellung ermöglichen lassen, ob harzsaure und leinölsäure Metalloxyde bezüglich ihrer Verwendung zur Firnissbereitung gleichwerthig sind, oder ob das eine oder andere sich, sei es durch schnelleres, sei es durch härteres oder dauernd hartbleibendes Trocknen mehr empfiehlt, oder ob gar doch der alten Methode des Kochens mit Metalloxyden der Vorzug zu geben sei\*).

Mit lebhafter Dankbarkeit gedenke ich am Schlusse dieser Arbeit der trefflichen Hülfe, welche mir Herr J. Bassewicz aus Pinsk bei der Ausführung derselben geleistet hat.

Kiel, Untersuchungsamt des Deutsch. Malerbundes.

## Beiträge zur Beurtheilung des gegenwärtigen Zustandes der chemischen Grossindustrie in Russland.

Von

H. H. Niefenführ.

Der in No. 9 dieser Zeitschrift aus den Berichten der Warschauer Abtheilung der K. Russ. techn. Gesellschaft mitgetheilte Aufsatz von P. P. Fedotijew gibt eine vorzügliche

\*) Die inzwischen zum Abschluss gelangten Versuche haben ergeben, dass bei richtiger Darstellung und Anwendung reiner Materialien die mit Hülfe von harzsauren Metalloxyden dargestellten Firnisse den gekochten sogar noch vorgezogen werden können.