

Kieselsäure besitzen und kaum je besitzen werden, da eben eigentlich alle Kieselsäure als „verbindungs-fähig“ hinzustellen ist, indem diese Eigenschaft ganz genau ebenso von dem Zustande der mechanischen Zerkleinerung wie von den physikalisch-chemischen Unterschieden in der Krystallisation u. dgl. abhängt.

Von ähnlicher Bedeutung wie die Korngrösse ist auch die Temperatur bei Anwendung der Lösungsmittel. Beim Kochen löst sich durchgängig in derselben Zeit etwa dreimal soviel Substanz als bei Digestion auf dem Wasserbade. Das feinste Quarzpulver lässt sich beim Kochen ganz vollständig in Ätzkalken auflösen (Vers. 28, 29).

Auffällig könnte es erscheinen, dass die Lösungen von Natriumhydrat und Carbonat etwas mehr Quarz auflösen als gleichstarke Lösungen der Kaliumverbindungen. Dies muss jedenfalls davon herrühren, dass bei gleicher Procentigkeit erheblich mehr Moleküle der Natriumverbindungen vorhanden sind.

Um die gegenüber den früheren Angaben so auffällig erscheinende Löslichkeit von fein vertheiltem Quarz in Alkalicarbonaten mit Sicherheit zu erweisen, wurden noch einige Versuche mit einem anderen, vom Gotthard stammenden Bergkrystall angestellt. Beim Pulvern, Beuteln und Schlämen desselben ergab sich wieder etwa 1 Th. staubfeines und 2 Th. gröberes Pulver. Vom ersteren löste sich

(Vers. 30) bei Digestion mit 5 proc. Ätznatronlauge 6,04 Proc.,

(Vers. 31) bei Digestion mit 5 proc. Natriumcarbonatlösung 3,84 Proc.,

d. h. fast identische Ergebnisse wie bei den entsprechenden Versuchen No. 11 und 12.

Weitere Versuche werden bei den Versuchen zur Trennung von Quarz und „verbindungs-fähiger“ Kieselsäure in gemischtkörnigen Substanzen angeführt werden. Aber schon das bisher Gegebene genügt als endgiltiger Beweis für die ganz erhebliche Löslichkeit von Quarz in alkalischen Laugen, und die Unbrauchbarkeit solcher analytischer Methoden, welche das Gegentheil zur Voraussetzung haben, namentlich auch für die totale Unrichtigkeit der unbegreiflichen Behauptung von Michaëlis (Chemzg. 1895, 1422): „Eine 10 proc. Lauge (10 Proc.  $\text{Na}_2\text{O}$ ) greift bei stundenlangem Sieden Quarz absolut nicht an.“

[Schluss folgt.]

## Über kalte Verseifung. IV.

Von

Dr. Rob. Henriques.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium für Handel und Industrie.)

[Schluss von S. 369.]

Der zweite hauptsächlichste Differenzpunkt unserer Anschauungen bezieht sich auf den Verlauf der Verseifung in der Wollfettklasse. Meine ausführlich dargelegten Erfahrungen hatten mich hier zu Ergebnissen geführt, die ich in folgenden Worten glaubte zusammenfassen zu können: „Die Wollfette erleiden durch Behandeln mit alkoholischem Alkali, sei es in der Kälte oder in der Wärme, unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck ausser der Esterspaltung noch weitere, tiefergreifende Veränderungen, und zwar um so grössere, je energischer die Behandlung erfolgt“. Diese secundären Reactionen glaubte ich dadurch zu Stande gekommen, dass „die ungesättigten Alkohole durch Alkali allmählich, wahrscheinlich im Sinne einer Spaltung, angegriffen werden“. Ich schloss das daraus, dass das „Unverseifbare“, das nach vollendeter Verseifung wiederholt isolirt wurde, stets eine neue Verseifungszahl ergab, wenn es mit frischen Mengen Alkali in Reaction trat. Meine Darlegungen haben Herbig, nach dessen Ansicht die Ester der Wollfette nur durch Behandeln mit starkem Alkali im Rohr vollständig gespalten werden, nicht überzeugt, und er fragt<sup>7)</sup>: „wie finden die Zersetzungen statt, an welchen Körpern ist die zersetzende Wirkung des alkoholischen Kalis als möglich denkbar? In keiner der citirten Arbeiten ist auch nur annähernd genügendes experimentelles Material vorzufinden, welches zu einer Entscheidung über wirklich eintretende Spaltungen u. s. w. heranzuziehen wäre.“ Diesen Vorwürfen ist eine gewisse Berechtigung nicht abzusprechen, kann man doch gegenüber meinen vorher erwähnten Versuchen noch immer den allerdings sehr gezwungenen Einwand erheben, dass dem „Unverseifbaren“ auch nach wiederholter Verseifung stets noch solche Ester beigemischt wären, die bei neuer, wenn auch nicht energischerer Verseifung doch partiell weiter gespalten würden. Endgültig und einwandsfrei konnte der Beweis für meine Ansichten hiernach nur geführt werden, wenn die Einwirkung von Alkali auf die einzelnen, rein hergestellten ungesättigten Alkohole des Wollfetts untersucht würde. Unglücklicherweise ist von diesen Körpern aber bisher nur das Cholesterin isolirt worden, auf das,

<sup>7)</sup> Dingl. 302, 21.

wie ich bereits nachgewiesen habe, alkoholisches Alkali in der Kälte oder bei Siedetemperatur ohne Einfluss ist; auf diesem Weg bleibt es daher vorläufig ausgeschlossen, eine Entscheidung zu treffen, ohne in die von anderer Seite unternommene Arbeit der Isolirung der einzelnen Wollfett-Alkohole einzugreifen. Dagegen erschien es von Werth, andere reine ungesättigte Alkohole und neutrale Körper — die Anwesenheit solcher in den Wollfetten ist ja keineswegs ausgeschlossen — auf ihr Verhalten gegen Alkali näher zu prüfen. Dies ist nun geschehen, und es hat sich, wie ich gleich erwähnen will, gezeigt, dass sie alle von Alkali mehr oder weniger leicht und vollkommen angegriffen werden und dass dabei stets neben anderen Körpern kleine Mengen Säure entstehen. Sie alle ergeben also bei der „Verseifung“ eine „Verseifungszahl“, und nunmehr erscheint es wohl nicht mehr anfechtbar, wenn ich ein Gleiches aus meinen früheren Versuchen auch für die analogen Substanzen der Wollfette annehme; ein directer Beweis dafür, dass bei der Verseifung von Lanolin Oxydationsproducte von Alkoholen sich bilden, findet sich übrigens im Folgenden ebenfalls vor. Vor Allem wurden zwei ungesättigte Alkohole mit offenen Ketten, das Geraniol und Linalool geprüft, die ich in grösseren Präparaten von chemischer Reinheit der Güte der Firma Schimmel & Co. verdanke. Für das letztere hatte bereits früher diese Firma<sup>8)</sup> gefunden, dass der reine Alkohol beim 2stündigen Behandeln mit alkoholischer 10proc. Kalilauge im Rohr bei 100° — dem von Helbing empfohlenen Verfahren, das später Herbig etwas modificirt auf das Wollfett übertrug — einen scheinbaren Estergehalt von 1,16 bis 1,86 Proc. ergab (entspr. den Verseifungszahlen 4,2 bis 6,8). Beim „Verseifen“ in der Kälte unter den bei den Fetten innegehaltenen Verhältnissen fand ich folgende „Verseifungszahlen“:

	Nach 24stünd. Stehen	Nach 7täg. Stehen
Geraniol	2,8	3,92
Linalool	4,2	3,9

Um die Berechtigung dieser Zahlen völlig zu beweisen, wurde die alkalische Lauge mit Äther erschöpft, dann angesäuert, die freien Säuren mit Äther ausgeschüttelt, die Lösung mit Wasser gewaschen und der Äther abdestillirt. Es blieben kleine Mengen gelber öligter Substanzen zurück, die beim abermaligen Titriren mit Alkali entsprechende Säurezahlen ergaben. Die Bildung wasser-

unlöslicher Säuren beim Behandeln der reinen Alkohole mit Alkali schon in der Kälte ist somit sicher erwiesen.

Von ungesättigten aromatischen Alkoholen wird besonders Zimmtalkohol von Alkali stark angegriffen. Hier fand ich beim 48stündigen Stehen mit n-Alkali die „Verseifungszahlen“ 9,35 und 12,04 und beim nochmaligen Behandeln des wiedergewonnenen Alkohols auf gleiche Weise: 3,36, während beim 1½stündigen Kochen mit der Lauge am Rückflusskühler 14,44 gefunden wurde. Auch in diesen Fällen wurde die gebildete Säure isolirt.

Von neutralen ungesättigten Substanzen wurden Safrol, Anethol und Eugenol ähnlich geprüft. Bei letzterem Körper war die Titration der starken Rothfärbung halber nicht ausführbar, die anderen beiden ergaben folgende Verseifungszahlen:

	1 St. warm	2½ St. kalt verseift
Safrol	9,7 bis 4,8	5,52
Anethol	6,05	4,48 bis 5,68

Um einen näheren Einblick in den Verlauf der Reactionen zu erhalten, habe ich nun eine grössere Arbeit in Gemeinschaft mit Dr. Paul Wolff begonnen, die noch nicht zu Ende geführt werden konnte, und aus der ich hier nur die wichtigsten Ergebnisse, die mit Zimmtalkohol und Anethol erhalten wurden, kurz zusammenstellen will; die ausführlichere Veröffentlichung soll an anderer Stelle erfolgen.

Behandelt man Zimmtalkohol mit n-Alkali, so wird derselbe schon nach 24stündigem Stehen total verändert. Beim Destilliren der von den gebildeten Säuren befreiten Substanz tritt bald eine sichtbare Zersetzung ein; ein Theil destillirt bis 360° über, ohne dass das Thermometer irgend eine Constanz im Siedepunkt andeutete, und es hinterbleibt im Siedekolben eine recht beträchtliche Menge dick-öligter Substanzen. Das Destillat riecht stark bittermandelölartig, und in der That bildet sich beim Schütteln desselben mit Bisulfit eine schwer lösliche Verbindung, aus der sich nach der Zerlegung mit Schwefelsäure Benzaldehyd isoliren liess, der am Schmelzpunkt und der Analyse seines bei 152° schmelzenden Hydrazons, der durch Oxydation entstehenden, ebenfalls analysirten Benzoësäure und seinen übrigen charakteristischen Eigenschaften leicht erkannt wurde. Aber auch nach der Entfernung des Benzaldehyds zeigt das Destillat keine Constanz im Siedepunkt; Zimmtalkohol war in ihm nicht mehr oder doch nur in ganz geringer Menge enthalten. Es wurde dann die Reaction gemässigt und Zimmtalkohol 24 Stunden in der Kälte mit n/4-

<sup>8)</sup> Bericht von Schimmel & Co., October 1895, 15.

Alkali im Überschuss stehen gelassen. Auch jetzt bildeten sich kleine Mengen Säure, die isolirt und untersucht wurden. Es konnte mit Sicherheit unter denselben aber nur Benzoësäure nachgewiesen werden, der grössere Theil war gelb, harzig und wasserunlöslich. Die von den Säuren befreite, wiedergewonnene Substanz gab jetzt schon direct bei längerem Stehen mit Bisulfitlauge nicht ganz unbedeutende Mengen schwerlöslicher Bisulfitverbindungen, unter denen wiederum diejenige des Benzaldehyds überwog. Dieser Aldehyd scheint also von dünner, alkoholischer Natronlauge nicht quantitativ in Säure und Alkohol zersetzt zu werden. Neben Benzaldehyd ist aber noch ein zweiter aldehyd- oder ketonartiger Körper zugegen, der in wechselnden, stets aber geringen Mengen sich zu bilden scheint. Er wurde nur einmal in etwas grösserer Menge gewonnen und lieferte bei der Analyse der Formel  $C_9H_{10}O_2$  entsprechende Werthe, während die Analyse des daraus entstehenden, bei  $120^\circ$  schmelzenden Hydrazons ziemlich scharf auf die Formel  $C_{15}H_{12}N_2$  stimmende Zahlen ergab. Vielleicht liegt hier das Keton  $C_6H_5-CO-CH_2-CH_2OH$  vor. Die mit Bisulfit geschüttelte Substanz wurde noch wiederholt mit Alkali derselben Concentration behandelt und ergab so immer wieder neue Mengen Benzaldehyd. Nach mehrfacher Alkalibehandlung und schliesslicher Wegnahme der Aldehyde wurde sie dann destillirt. Es war noch ziemlich viel Zimmtalkohol unangegriffen, dann aber trat wieder Zersetzung unter Bildung neuer Mengen Benzaldehyds und Hinterlassung hochsiedender Antheile ein. Offenbar ist also bei der Alkalibehandlung Oxydation unter Spaltung an der doppelten Bindung und weiterer Condensation zu hochmolecularen, schwierig zu fassenden Producten eingetreten.

Ähnlich waren die Resultate, die mit Anethol erhalten wurden. Auch hier ergab sich nach 24stündigem Stehen mit  $n/4$ -Alkali, und etwas reichlicher beim Kochen der schwieriger angreifbaren Substanz mit  $n/2$ -Alkali am Kühler neben der Bildung von Säuren diejenigen eines Aldehyds, der wieder mit Bisulfit isolirt und als Anisaldehyd erkannt wurde. Er wurde in Substanz und in Form des bei  $120^\circ$  schmelzenden Hydrazons analysirt, und ebenso wurde die durch Oxydation aus ihm entstehende Anissäure als solche sicher charakterisirt. Dieselbe Säure konnte aber auch unter den sauren Reactionsproducten isolirt werden. Beim Destilliren des vom Aldehyd befreiten Products entstand wieder auf's Neue Anisaldehyd in nicht unbedeutender Menge, ohne

dass hier eine Zersetzung sich äusserlich kundgab. Das in weiten Grenzen siedende Destillat wird noch näher untersucht.

Auch das Studium der Einwirkungsproducte von Alkali auf Geraniol und Linalool ist zur Zeit nicht abgeschlossen. Aldehyd- oder ketonartige Producte scheinen sich hier nur in ganz geringen Spuren zu bilden. Dagegen sieden die zurückgewonnenen Producte weit niedriger als die Ausgangssubstanzen, so dass auch hier eine an der Stelle der doppelten Bindungen eingetretene Spaltung der Alkohole sehr wahrscheinlich ist.

Schliesslich wurde auch Lanolin in der Kälte mit Alkali verseift und der unverseifte Theil mit Bisulfit geprüft. In der That bildeten sich auch hier Bisulfitverbindungen in kleiner Menge — das ursprüngliche Lanolin ergab solche nicht —, die isolirt und zersetzt wurden. Aus ihnen konnten feste, krystallisirbare Verbindungen abgeschieden werden, deren Menge allerdings einstweilen zu gering ist, um zu näherer Untersuchung einzuladen. Immerhin wurde aber vollkommen sicher nachgewiesen, dass sich auch aus dem Lanolin derartige aldehydartige Körper bilden, so dass der Eingriff des Alkali in die vorhandenen ungesättigten Verbindungen offenbar ganz ähnlich verläuft, wie dies oben für Anethol und Zimmtalkohol nachgewiesen werden konnte.

Damit ist die Art, wie Alkali auf solche Fette oder Wachsorten einwirkt, die ungesättigte, leicht angreifbare Alkohole enthalten, wenn auch noch nicht in allen Phasen erkannt, so doch im Wesentlichen klargelegt, und meine Beobachtungen sind soweit bewiesen, als das zur Zeit möglich ist. Sobald die im Gang befindlichen Arbeiten von Darmstaedter und Lifschütz die einzelnen Alkohole der Wollfette bekannt gegeben haben, wird auch deren Verhalten gegen Alkali geprüft und jedenfalls als dem der oben besprochenen Substanzen analog erkannt werden können. Wenn Herbig neuerdings<sup>9)</sup> behauptet, ich sei von meiner früheren Ansicht, von einer tiefergehenden Zersetzung bei der Verseifung der Wollfette, zurückgekommen, weil — ich constatirt hatte, dass Cholesterin und ein zweiter gesättigter Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur und beim Sieden von alkoholischer Lauge unter Atmosphärendruck nicht angegriffen wird, so glaube ich, ihn durch das Vorstehende vom Gegentheil überzeugt zu haben. Im Übrigen aber möchte ich auf eine Fortführung der Polemik verzichten, so lange nicht an exact ausgeführten chemischen

<sup>9)</sup> Dingl. 303, 189.

Versuchen eines meiner Resultate wirklich widerlegt oder durch neue einwandsfreiere Experimente die Behauptungen meines Gegners bewiesen sind.

### Zur Kenntniss der Siccative und Firnisse.

Aus dem Laboratorium der chemischen Fabrik  
Dr. F. Wilhelmi mitgetheilt.

Von

Dr. Max Weger.

Die meisten Fabriken haben aus leicht einzusehenden Gründen nicht die Gepflogenheit, Neuerungen bez. Erfahrungen, die sie — sei es auf synthetischem, sei es auch nur auf analytischem Gebiete — machen, ohne besonderen Anlass der Öffentlichkeit zu übergeben. War es im vorigen Jahre eine bestimmte Ursache, die mich veranlasste, in Heft 17 d. Z. einige Zeilen zur Kenntniss der Siccative zu schreiben, so sind es wiederum zwei Abhandlungen in No. 10 und No. 11 d. Z., die eine von Herrn Dr. Amsel (Untersuchungsamt des Deutschen Malerbundes), die andere von Herrn Dr. Lippert, die es mir geboten erscheinen lassen, einige weitere Bemerkungen über diesen Gegenstand zu veröffentlichen.

In erster Linie möchte ich Herrn Dr. Amsel mit Rücksicht auf die etwas eigenartige Äusserung: „dass seine Arbeit es war, die mir dann Veranlassung gegeben habe, mich ebenfalls mit diesen (d. h. löslichen) Siccativen zu beschäftigen“, nochmals versichern, dass ich schon eine ganze Reihe von Jahren Gelegenheit hatte, mich mit diesen und einer grossen Menge anderer Siccative zu beschäftigen, bevor Herr Dr. A. das Bedürfniss fühlte, seine Ansichten in jener Abhandlung zu deponiren. Es ist in Fachkreisen bekannt, dass wir bereits seit 1886 leinölsaures Mangan in den Handel bringen, ich sprach von vor Jahresfrist begonnenen Versuchen und habe die aus den Analysen und Versuchen unseres Laboratoriums angegebenen Gehalte der harzsauren und leinölsauren Metalloxyde als den Durchschnitt der letzten acht Jahre bezeichnet. Da dies dennoch nicht verständlich genug gewesen zu sein scheint, sehe ich mich genöthigt, nochmals zu erklären, dass die Veröffentlichung des Herrn Dr. Amsel mir nicht Veranlassung gab, mich mit Siccativen zu beschäftigen, sondern Front zu machen gegen die vollkommene Verkennung des Wesens der löslichen Siccative und die falsche Auffassung über Zusammensetzung,

Werth und Untersuchung derselben, die Herr Dr. A. den Interessenten zu octroyiren im Begriff stand.

In zweiter Linie interessirte mich die Ankündigung des Herrn Dr. A.: „einige Punkte, welche thatsächliche Unrichtigkeiten enthalten oder wenigstens solche, in denen ich von Weger falsch verstanden worden bin“, berichtigen zu wollen. Es liegt mir nichts ferner, als mich für unfehlbar zu halten, und keiner, der auf dem noch sehr im Argen liegenden Gebiete der Firnisse und Firnispräparate gearbeitet hat, wird es für unmöglich halten, dass gelegentlich eine irrige Anschauung unterlaufen kann. Ich erstaunte also zunächst nicht sonderlich über die Ankündigung des Herrn Dr. A., wohl aber sehr, als derselben keine Ausführung folgte. In Folge dessen gelangte ich schliesslich zu der Annahme, dass sich die „thatsächlichen Unrichtigkeiten“ auf die eigene Arbeit des Herrn Dr. Amsel beziehen sollten, wie sich denn auch obiger Passus ebenso gut oder vielmehr — logisch — einzig und allein deuten lässt. Ganz abgesehen davon, dass zwischen thatsächlichen Unrichtigkeiten und Missverständnissen nach meiner unmaassgeblichen Ansicht ein himmelweiter Unterschied ist, würde ich es auch für unqualifizirbar halten, den Vorwurf der ersteren zu machen, wenn man nicht einmal die letzteren nachweisen kann.

Das Missverständniss, welches Herr Dr. A. construiren möchte, liegt in Folgendem. Im Heft 3 d. Z. 1895 S. 76 Z. 20 von unten schrieb Herr Dr. A., dass Firnisse, welche harzsaure Metalloxyde enthielten, von ihm beanstandet wurden. Später sah sich Herr Dr. A. gezwungen, seine Ansicht zu ändern. Wenn nun auch i. J. 1895 die erste Anschauungsweise für den Chefchemiker eines Untersuchungsamtes für Malerbedarfsartikel von keiner allzu grossen Vertrautheit mit den schon seit Jahren von der Praxis anerkannten Verfahren zeugt, so ist sie immerhin verzeihlich; noch verzeihlicher ist die Änderung dieser Ansicht. Es ist aber unverzeihlich, wenn man Thatsachen ableugnen will und seinen Irrthum durch ein erdichtetes Missverständniss von Seiten Anderer decken will. Von garantirt reinem, doppelt gekochtem Leinölfirnis, wie Herr Dr. A. glauben machen will, ist an jener Stelle nicht die Rede. Es wäre aber auch ganz gleichgiltig, denn zwischen „garantirt rein“ und „rein“ sehe ich keinen Unterschied, ferner vermuthe ich, dass Herr Dr. A. ebenso wenig wie ein anderer einen factisch „doppelt“ gekochten Firnis jemals unter den Händen gehabt hat, weiter ist der Begriff „Kochen“