

hohen Gehalt an Natriumcarbonat besitzt, ausführen.

Nehmen wir an, die bereitete Lösung der Schwefelsäure stelle eine Lösung von 40 g rauchender Schwefelsäure (Oleum) zum Liter dar.

Der Gehalt an freiem Anhydrid würde sich nach der Titration in der Kälte zu

32,38 Proc.  $\text{SO}_3$ ,

unter Benutzung der heissen Stellung zu

32,71 Proc.  $\text{SO}_3$

ergeben. Die Übereinstimmung ist demnach eine genügende.

Es könnte nun der Einwand erhoben werden, dass die erzielte Übereinstimmung deshalb nur eine so gute ist, weil die Stellung von Lauge und Säure ungefähr mit derselben Anzahl cc ausgeführt worden ist, als zur Titration der verdünnten Schwefelsäure erforderlich waren. Meines Erachtens ist dieser Weg zwar der einzig richtige.

Aus der folgenden Versuchsreihe (heisse Stellung) ergibt sich aber evident, dass das Verhältniss zwischen Lauge und Säure auch hier ein constantes und unabhängig von der Menge der Lauge und Säure ist.

							Gesamter Verbrauch an Lauge	Verhältniss zwischen Lauge und Säure =
10,00 cc Lauge m.	12,00 cc Norm.-Schwefelsäure übersättigt; z.	Zurücktitriren verw.	1,85 cc Lauge				11,85 cc	1:1,0127
20,20 - - -	22,20 - - -	- - -	1,80 - - -	- - -	- - -	- - -	22,00 -	1:1,0091
30,10 - - -	32,10 - - -	- - -	1,70 - - -	- - -	- - -	- - -	31,80 -	1:1,0094
40,00 - - -	42,00 - - -	- - -	1,60 - - -	- - -	- - -	- - -	41,60 -	1:1,0096
50,00 - - -	52,00 - - -	- - -	1,50 - - -	- - -	- - -	- - -	51,50 -	1:1,0097

Mit den vorstehenden Betrachtungen glaube ich den Beweis geliefert zu haben, dass man eine Lauge, die einen relativ hohen Gehalt an Carbonat besitzt, bei Benutzung von Phenolphthaleïn als Indicator auch als Normallauge anwenden kann. Mit derselben kann man, ohne jeden Nachtheil für die Genauigkeit der Analysen, auch directe Titration von Säuren bei gewöhnlicher Temperatur ausführen.

### Zur Untersuchung von Leinöl und Leinölfirnissen.

Von

Hugo Amsel.

Auf die kleine Abhandlung von Dr. Filsinger in Heft No. 6 d. Z. auf meine in Heft No. 3 d. Z. erschienene Arbeit über die Untersuchung von Leinöl und Leinölfirnissen erlaube ich mir in Kürze zu bemerken, dass ich der Polarisationsmethode nach Filsinger auch heute noch nicht

einer allgemeinen Einführung das Wort reden kann, weil dieselbe einmal nur in dem grossen Halbschatten-Apparate von Schmidt & Haensch mit Erfolg vorgenommen werden kann, dagegen mit anderen Polarisationsapparaten, wie sie mir aus meiner verschiedenen früheren Thätigkeit an Staats- und Privatanstalten bekannt sind, Resultate sich nicht erzielen lassen, andererseits aber auch, weil durch Polarisierung nur ein Nachweis von Harzöl, nicht aber auch ein solcher von Mineralöl gelingen kann.

Wenn nun Filsinger bei diesen Untersuchungen neben der Ablenkung auch noch die Verseifungszahl bestimmt, so überlasse ich es Jedem, der sich mit diesen Untersuchungen des Öfteren zu beschäftigen hat, selbst zu beurtheilen, was er für einfacher hält, die alkoholische Seifenlösung vor der Titration mit Wasser zu verdünnen und die dadurch hervorgerufene Erscheinung zu beobachten, oder aber eine neue Menge Öl zu wägen, zu lösen, zu filtriren und schliesslich zu polarisiren.

Dass die Polarisationsmethode wenig Freunde gefunden hat, geht auch schon

daraus hervor, dass dieselbe, wie Filsinger selbst in seiner Arbeit „Zur Untersuchung des Leinöls“ (Chemzg. 1894, 53, 1005) angibt, bereits von A. Aignan (C. r. 110, 1273) empfohlen worden ist, ohne eigentlich allgemeine Bekanntheit gemacht zu haben. Mir ist die Originalarbeit allerdings auch heute noch nicht bekannt, dagegen findet die Polarisationsmethode zum Zweck des Nachweises von Mineralöl in Harzöl in Koenig's Handbuch „Die Untersuchung landwirthschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe“ 1891, S. 424, sowie in der Real-Encyclopädie der gesamten Pharmacie 1888, Bd. V, S. 146 Erwähnung, nur mit dem kleinen Unterschiede, dass dort als Lösungsmittel Petroleumäther, von Filsinger dagegen in seiner Arbeit über denselben Gegenstand ein Gemenge von Alkohol und Chloroform in Vorschlag gebracht wird. Ein nennenswerther Unterschied besteht demnach eigentlich bei beiden nicht, es muss natürlich ein Lösungsmittel angewendet werden, das optisch inactiv ist. Aus Gründen der Sparsamkeit würde ich sogar noch dem alten d. b. dem Petroleumäther den Vorzug geben,

falls nicht, wie ich allerdings vermuthen möchte, Filsinger besondere Gründe für sein Chloroform-Alkoholgemenge anzugeben hat.

Was nun die Rentabilität der Zusätze von Rüböl und Mineralöl zu Leinöl anbelangt, so sei bemerkt, dass ich in meiner Eigenschaft als Leiter des Untersuchungsamtes des Deutschen Malerbundes mich mit dieser Frage nicht zu beschäftigen habe; meine Aufgabe ist es, in den Hunderten von Proben Leinöl und Leinölfirnis, die mir jährlich zur Untersuchung zugehen, festzustellen, ob dieselben rein und dadurch für besagte Zwecke brauchbar sind oder nicht. Da mir nun in der Praxis Fälle vorgekommen sind, in denen die Untersuchung neben Leinöl bez. Leinölfirnis auch Rüböl bez. Mineralöl constatiren konnte, so habe ich Veranlassung genommen, wie ich dieses auch in meiner Arbeit (S. 76 d. Z.) ganz besonders hervorgehoben habe, diese Resultate neben anderen in mehreren Tabellen geordnet folgen zu lassen, um zu zeigen, dass mit der Bestimmung der Köttstorfer'schen Verseifungszahl unter Berücksichtigung der von mir angegebenen Erweiterung und der Trockenfähigkeit bereits genügend genaue Resultate zur Abgabe eines Gutachtens erzielt werden können. Wenn mir also eine Probe unter der Bezeichnung „garantirt reiner Leinölfirnis“ übergeben wird und die vorgenommene Untersuchung das Vorhandensein von 5 bis 50 Proc. Rüböl bez. Mineralöl ergibt, so kann ich, nur weil Rüböl theurer als Leinöl ist, dem Einsender nicht meine Glückwünsche hierzu aussprechen, sondern muss die untersuchte Probe als mit Rüböl bez. Mineralöl versetzt oder verfälscht, und daher als Leinölfirnis unbrauchbar, beanstanden.

Dass eine Verfälschung des Leinöls mit Mineralöl trotz Filsinger's Zweifel doch schliesslich noch rentabel sein muss, geht auch aus einer mir nach Abschluss dieser kleinen Abhandlung bekannt gewordenen Mittheilung aus der Maler-Zeitung No. 13 vom 30. März d. J. hervor, wo die Stralsunder Ölfabrik von T. W. Becker & Sohn in einer Erwiderung u. A. Nachstehendes erklärt:

1. schlagen und verarbeiten wir unser Leinöl selbst und nur in Folge dessen gegen den Mineralölverschnitt des rohen Leinöls geschützt, wie er vielfach in England geübt wird, so dass das von dort in grossen Mengen importirte Leinöl bereits vermischt nach Deutschland gelangt, um später u. s. w.

Wer meine Arbeit aufmerksam durchgelesen hat, wird auch die von mir daselbst

angeführten Rüböl haltigen Präparate weder mit der Polarisation noch mit der Verseifungszahl in Verbindung bringen, sondern herausfinden, da sowohl die Verseifungszahl von Leinöl (189) und Rüböl (179) als auch die Ablenkung derselben als nahezu (Leinöl —  $0,2^{\circ}$ , Rüböl —  $0,3^{\circ}$ ) gleich anzusehen ist, dass in diesem Falle die von mir erwähnte Bestimmung der Trockenfähigkeit den Ausschlag gibt.

Was nun noch die Frage anbelangt, warum ich einen Unterschied zwischen Leinölfirnissen, die durch Kochen von Leinöl mit Metalloxyden, und solchen, die aus Leinöl mit harzölsauren Metalloxyden erhalten sind, gemacht wissen möchte, so bemerke ich, dass nach meinen Erfahrungen, die auf einem recht vielseitigen Verkehr mit Malern aus allen Theilen Deutschlands beruhen, es eben noch lange nicht festgestellt ist, ob der sogenannte Harzseifenfirnis allen Anforderungen entspricht; mir sind gerade bisher recht viele Klagen zu Ohren gekommen, dass ein ursprünglich guter Firnisstrich nach kurzer Zeit wieder klebrig geworden ist, und die Untersuchung dieser Präparate hat dann ergeben, dass dieselben nicht Harzöl, sondern nur einige Procente harzölsaurer Metalloxyde enthielten.

Aus diesem Grunde sehe ich es für einen immerhin schon grossen Fortschritt an, wenn mit Hilfe meiner Beobachtung die Möglichkeit erreicht ist, den doppelt gekochten reinen Leinölfirnis von solchem mit harzölsauren Metalloxyden dargestellten zu unterscheiden. Dass ich letztere vorläufig nicht als gefälscht bezeichne, ist selbstverständlich und bisher von mir auch nicht ausgesprochen. Hier muss die praktische Erfahrung einst entscheiden.

Der Hauptübelstand ist auch der, dass seit einiger Zeit sehr billige Leinölfirnisse zum gleichen Preise wie Leinöl selbst in den Handel gebracht werden, die den Erwartungen nach Firnis ganz und gar nicht entsprechen und die auf sogenanntem kalten Wege durch einfaches Vermischen von Leinöl mit einigen Procenten geschmolzenen harzölsauren Bleis und Mangans dargestellt werden, wodurch auch der billige Preis erklärlich ist. Gegen diese, die sich, wie wohl möglich, nicht bewähren sollen, richtet sich das Misstrauen der Consumenten, und daher dürfte es zunächst Aufgabe sein, hierüber recht viel Material zu sammeln und dann zu entscheiden.

Wenn Filsinger in seiner erwähnten Abhandlung (S. 159 d. Z.) sagt, dass der Harzseifenfirnis den Anforderungen der Praxis genügt, „was allseitig ausge-

sprochen wird“, so glaube ich, dass derselbe in seiner Behauptung zu weit gegangen ist; meine bisherigen Erfahrungen würden mich wenigstens zur Zeit abhalten, diese Erklärung allgemein anerkennen zu können.

Im Übrigen hoffe ich, dass alle diese Fragen auf der im September d. J. in Zürich stattfindenden Internationalen Konferenz zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsmethoden u. s. w., wenn auch noch nicht vollständig geregelt, so doch einen weiteren Schritt vorwärts ermöglichen lassen werden.

Dort hoffe ich auch auf die Polarisierung nochmals zurückzukommen.

Kiel, Untersuchungsamt des Deutschen Malerbundes.

### Elektrochemie.

Die rotirende Elektrode von H. A. House und R. Symon (D.R.P. No. 79 905) dient zum Feinen von Metallen, besonders Silber, durch Elektrolyse und hat den Zweck, aus dem unreinen Metall das Silber in reinem Zustande abzuscheiden und dabei auch die anderen Metalle in billigerer und zweckmässiger Weise, als dies bisher möglich war, zu gewinnen. Die Vorrichtung besteht aus einem Bottich mit drehbarer Welle, auf welcher eine oder mehrere Kathoden, sowie eine oder mehrere Anoden des unreinen, zu feinernden Metalles angebracht sind. Die Kathoden, auf denen das Metall niedergeschlagen wird, erhalten die Form von Scheibensegmenten oder Scheiben, die durch einen isolierenden Träger gehalten werden und abwechselnd mit dem Stromkreise verbunden werden, während sie sich in der Lösung befinden, und während sie sich ausserhalb der Lösung bewegen, aus dem Stromkreise ausgeschaltet werden. Auch die aus dem unreinen Metalle bestehenden Anoden werden durch geeignete Träger gehalten und können in der Form ringförmiger Scheiben oder in Segmenten gegossen werden, welche an diesem Träger befestigt sind und eine ähnliche Ein- und Ausschaltung zulassen.

Unter jedem Elektrodenträger ist ein poröser Behälter, z. B. ein Gewebesack vorgesehen, welcher zur Aufnahme der Verunreinigungen oder Metalltheilchen dient, die von den Elektroden abfallen; unter allen Trägern ist ein noch grösserer Sack oder Behälter angebracht. Es sind Einrichtungen vorgesehen, um die Elektroden und die Säcke und den Behälter unter denselben erforderlichenfalls zu heben. Oberhalb der Lösung

sind Bürsten angebracht, welche über die Anoden streichen, um alle Gasblasen oder Unreinigkeiten von denselben zu entfernen, ebenso sind Abstreicher vorgesehen, welche von den Kathoden die abgelagerte Metallschicht abnehmen und in einen geeigneten Behälter fördern.

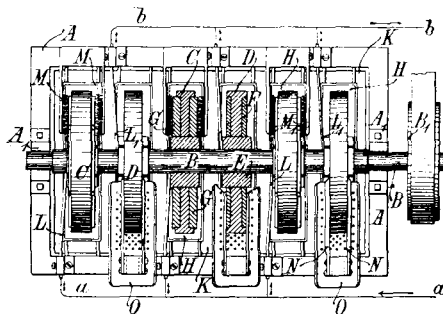


Fig. 115.

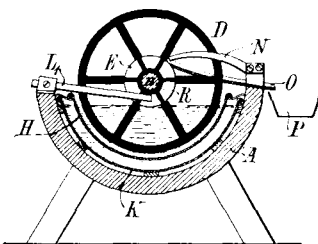


Fig. 116.

In einem Bottich *A* (Fig. 115 und 116) ist in Lagern *A'* eine mit Riemscheibe *B'* versehene Welle *B* gelagert. Die Lager sind zweckmässig offen oder doch so eingerichtet, dass die Welle *B* schnell von dem Behälter *A* abgenommen werden kann. Auf der Welle *B* sind ein oder mehrere Paar Elektrodenträger vorgesehen, die zweckmässig aus Scheibenkörpern oder runden Rahmen *CD* aus isolirendem Stoff mit Naben *E* aus Metall bestehen, die von der Welle wiederum isolirt und in drei oder mehr isolirte Segmente getheilt sind. Die Elektroden erhalten die Form von Scheibenabschnitten und werden in Aussparungen an der Seite der Träger eingelegt oder in anderer zweckmässiger Weise in Berührung mit den Nabensegmenten befestigt.

Die Kathoden *F* sind zweckmässig Platten aus Kupfer mit versilberten Flächen, während die Anoden *G* aus dem unreinen, zu feinernden Metall durch Giessen in geeigneten Formen hergestellt werden. Unter jedem Elektrodenträger hängt ein Sack aus Canevas oder ein anderer poröser Behälter, und unter diesen Säcken ist ein grosser Sack oder Behälter *K* desselben Stoffes vorgesehen. An den Kanten des Bottichs sind Arme *L L'* aus leitendem Stoff angebracht, welche in Contactplatten