

Zur Kenntniss harzsaurer Metalloxyde.

Von

H. Amsel.

Während man sich vor noch nicht langer Zeit zur Darstellung von Leinölfirnis aus Leinöl ganz allgemein der Oxyde von Blei und Mangan, wie Bleiglätte, Mennige, Manganoxydul, Manganoxydulhydrat, Manganoxyd, Manganoxydhydrat, Mangansuperoxyd bediente, denen sich bald die Mangansalze, Kaliumpermanganat und ganz besonders Manganborat anschlossen, scheinen in allerneuester Zeit die harzsauren Metalloxyde berufen zu sein, eine ganz besonders wichtige Rolle bei Darstellung dieser Präparate zu spielen. Sagt doch Andés-Wien in einem Privatschreiben an den Verf. dieses, dass die Industrie diese harzsauren Präparate für die Firnisssdarstellung nicht mehr entbehren könne.

Wenn es nun thatsächlich gelingt, mit Hülfe eines harzsauren Mangans oder auch, wie es z. B. von der Firma Schroeder und Stadelmann in Oberlahnstein a. Rh. benannt wird, harzsauren Manganextracts, sich einen guten, allen Anforderungen der Praxis genügenden Firnis einfach so darzustellen, dass — wie es dem Circular genannter Firma entnommen wird — man gutes Leinöl nach und nach auf ungefähr 140° erhitzt und alsdann nach und nach 1 Proc. vom Gewicht des Öles von jenem Manganextract zusetzt und schliesslich so lange ohne weitere Temperaturerhöhung unter Umrühren behandelt, bis jegliche Bläschenbildung aufgehört hat und der entstandene Firnis vollkommen klar erscheint, so liegt es ja auf der Hand, dass die Industrie sich ehestens dieser Methoden bemächtigen wird; aber auch in dem kleinen Consumenten selbst wird wieder, wie in früheren Jahren, das Verlangen wachgerufen werden, sich seinen Bedarf an Firnis selbst darzustellen, da nach dieser neuen Darstellungsmethode die Gefahr des Überkochens dadurch, dass unter Anwendung von harzsaurem Manganextract nicht eine so hohe Temperatur, wie früher, verlangt wird, fast ganz beseitigt ist. Es ist hiermit eine ebenso einfache, wie schnelle Darstellung ermöglicht.

Unter diesen Umständen darf es gewiss nicht Wunder nehmen, wenn das Interesse und das Verlangen nach näherer Kenntniss für ein derartiges Präparat namentlich auch bei denen im Wachsen begriffen ist, denen gleichzeitig die Controle bezüglich der Reinheit dieser Präparate, wie sie nur durch chemische Untersuchung festzustellen ist, obliegt; denn das braucht kaum erwähnt zu

werden, dass ein derartig allgemein gebrauchter Artikel auch kaum nach seinem Bekanntwerden schon den grössten Verfälschungen unterliegen wird.

Irgend welche Literaturangaben über Zusammensetzung und Reactionen dieser sogenannten Trockenstoffe habe ich nicht vorfinden können, sind auch wahrscheinlich noch nicht vorhanden. Ich habe nun eine ganze Anzahl Proben harzsaurer Mangan- und Bleioxyde untersucht, die mir theils direct zur Untersuchung übergeben waren, theils aber auch von grösseren Firnisfabriken, leider aber von keinen Selbstdarstellern, zu diesem Zwecke zur Verfügung gestellt waren; die Resultate dieser Untersuchungen beabsichtige ich dann weiter unten tabellarisch zusammenzustellen und die eingeschlagenen Wege der Untersuchungen selbst eingehend zu besprechen.

Bezüglich der Darstellung dieser Präparate konnten nähere Angaben ebenfalls nicht ermittelt werden; ich bin auch leider auf eine directe Anfrage bei einer Fabrik ohne jede Auskunft geblieben. Man darf wohl annehmen, dass dieselbe keine besonderen Schwierigkeiten bietet, indem eigentlich nur zwei Wege einzuschlagen sind und zwar, indem man entweder das Harz mit den Oxyden von Blei bez. Mangan in geeigneter Weise zusammenschmilzt oder, indem man das Harz mit Kalilauge verseift und aus der wässrigen Seifenlösung mittels einer Blei- oder Mangansalzlösung die harzsaure Verbindung ausfällt.

Das zur Verwendung kommende Harz ist zweifelsohne Colophonium, schon der Billigkeit wegen.

Unter Colophonium versteht man ein aus dem Terpentin oder Fichtenharz gewonnenes Product, indem man dasselbe durch Erhitzen vom Wasser und Terpentinöl befreit und dann solange in geschmolzenem Zustande erhält, bis es vollständig klar geworden ist. Nach Wiesner beruht das Klarwerden auf der Überführung der im Terpentin enthaltenen krystallisirten Abietinsäure in ihr amorphes Anhydrid. Je vollständiger die krystallisirte Substanz zerstört wird, desto durchsichtiger und geschätzter wird nach Benedikt¹⁾ das Colophonium. Die besten Sorten sind ganz krystallfrei, in den minderwerthigeren sollen sich noch unter dem Mikroskope bogenförmige Krystalle nachweisen lassen.

Je nach der Dauer und der Stärke des Erhitzens bei der Darstellung und der Ab-

¹⁾ Benedikt; Realencykl. der Ges. Pharm. 1887, 225.

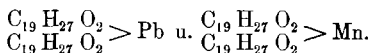
sylvinsäures u. s. w. Mangan, d. h. procentisch

80,3 Proc. abiëtinsäures Mangan und
19,7 - sylvinpimarsäures Mangan.

Hiernach müssen wir dem harzsauren Mangan nachstehende Werthe zuerkennen:

Mn	7,74
C	72,87
H	8,60
O	10,78
	99,99

Nach neueren Angaben⁷⁾ soll der Abiëtinsäure die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ zukommen; demnach würden dann dem Blei- und Mangansalze, da nach dieser Angabe die Abiëtinsäure als eine einbasische Säure anzusehen wäre, nachstehende Formeln zukommen.



Diesen Formeln entsprächen dann folgende Werthe:

1. $Pb C_{38}H_{54}O_4$.		
Pb	207	26,5
C_{38}	456	58,38
H_{54}	54	6,92
O_4	64	8,19
	781	99,99
2. $Mn C_{38}H_{54}O_4$.		
Mn	55	8,74
C_{38}	456	72,49
H_{54}	54	8,58
O_4	64	10,18
	629	99,99

Da aber jedoch diese Frage mir noch nicht definitiv entschieden zu sein scheint und auch andererseits die Gewichtsverhältnisse der einzelnen Bestandtheile nach beiden Formeln nur sehr wenig von einander abweichen, so habe ich vor der Hand auch noch die alte Formel für Abiëtinsäure beibehalten.

Bei der chemischen Untersuchung dieser Körper werden wir also in erster Linie die Mineralstoffe, d. h. die Metalle, in zweiter Linie die damit vereinigten Säuren im Ganzen zu ermitteln haben. Ich glaube nun, dass man diese Bestimmung einfach in der Weise ausführen lassen kann, dass die Metalloxyde direct ermittelt, die Harzsäuren aber aus der Differenz berechnet werden.

Erstere kann auf zweifache Weise geschehen, indem man einmal eine gewogene Menge im Porzellantiegel direct verascht oder andererseits, indem man eine gewogene Menge (etwa 1 g) mit rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure behandelt, wodurch die Harzmassen zerstört werden; in der erhaltenen schwefelsauren Lösung

werden dann die Metalle auf bekannte Weise gewichtsanalytisch bestimmt. Bei reinen Bleipräparaten kann man zur Zerstörung sich auch allein der rauchenden Salpetersäure bedienen und das in Lösung gegangene Blei titrimetrisch mit Kaliumbichromat in essig-saurer Lösung ermitteln.

Meine Befürchtung, bei directer Veraschung Verluste durch event. Verflüchtigung der bei der Verbrennung reducirten Metalle zu erleiden, ist, wie die aus dem Vergleich bei den verschiedenen Versuchen erhaltenen Zahlen ergeben haben, glücklicher Weise nicht zugetroffen, so dass die einfachere Art der directen Veraschung wohl als Norm für die Untersuchung dieser Präparate aufgestellt werden kann.

Wie oben bereits auseinandergesetzt, wollen wir das harzsaure Blei als aus 77,1 Proc. abiëtinsaurem Blei und 22,9 Proc. sylvin- pimar- u. s. w. saurem Blei bestehend ansehen; diesen Formeln entspricht ein Gesamt-Bleigehalt von 24,06 Proc., während das reine Manganpräparat unter denselben Bedingungen 7,74 Proc. Mangan verlangt.

In den mir durch das liberale Entgegenkommen einiger grösseren Firnissfabriken zur Verfügung gestellten Sorten wurden nun durch directes Veraschen im Porzellantiegel nachstehende Werthe ermittelt:

	Mineralstoffe	Organische Stoffe
1. Manganextract	8,9 Proc.	91,1 Proc.
2. Harzsaures Mangan, geschmolzen	4,19	95,81
3. Harzsaures Mangan, niedergeschlagen	10,91	89,09
4. Harzsaures Blei-Mangan I	10,4	89,6
5. - - II	12,09	87,91
6. Harzsaures Blei, geschm.	20,76	79,24
7. - -		
niedergeschlagen	25,3	74,7
8. Harzsaures Blei I	28,47	71,53
9. - - II	11,7	88,3
10. - - III	29,39	70,61

Bei der durch Aufschliessen mitrauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure vorgenommenen Bestimmung resultirten folgende Zahlen:

	Gewichts-analytisch	Titrimetrisch
1. Manganextract	8,5 Proc.	
2. Harzsaures Mangan, geschmolzen	4,02	
3. Harzsaures Mangan, niedergeschlagen	10,3	
4. Harzsaures Blei-Mangan I	Pb: 8,1 Mn: 2,3	Pb: 8,3 Proc.
5. Harzsaures Blei-Mangan II	Pb: 7,0 Mn: 5,23	Pb: 6,9
6. Harzs. Blei, geschm.	20,4	20,7
7. - -		
niedergeschlagen	25,7	25,9
8. Harzs. Blei I	28,1	28,3
9. - - II	11,1	11,4
10. - - III	28,2	28,3

⁷⁾ Mon. Chem. 1893, 186.

Es ist hieraus, wie schon oben angeführt, ersichtlich, dass beide Arten von Bestimmungen ziemlich dieselben Zahlen liefern; die kleinen Unterschiede finden ihre genügende Erklärung darin, dass bei den Versuchen die Reduction nicht so quantitativ von Statten geht, als man annimmt und berechnet, dass vielmehr die durch Glühen erhaltenen Mineralstoffe als ein Gemenge von Metall mit geringen Mengen Metalloxyd anzusehen sind.

Von einer Elementaranalyse habe ich schliesslich Abstand genommen, da dieselbe für die Technik keinen Anspruch auf Werth erheben kann.

Ein Blick auf die in vorstehender Tabelle angeführten Zahlen der Mineralstoffe zeigt nun im Vergleich zu den theoretisch berechneten Mengen der Metalloxyde, dass in dem Handel thatsächlich, sei es auf Grund schlechter Darstellungsmethoden, sei es, was wahrscheinlicher, in fälschlicher Absicht, Präparate vorkommen, welche den durch die Bezeichnung angedeuteten Verhältnissen nicht entsprechen.

Während wir z. B. in No. 8 in einem mit harzsaurem Blei bezeichneten Präparate 28,1 Proc. Blei finden, ergibt ein gleich benanntes Product in No. 9 nur 11,1 Proc. Blei, d. h. also im ersten Falle finden wir mit der von uns aufgestellten Formel 4,5 Proc. zu viel, im letzteren dagegen 11,3 Proc. Blei zu wenig, oder mit anderen Worten im Präparate No. 9 haben wir auf Grund theoretischer Berechnung nur etwa 50 Proc. harzsaures Blei und 50 Proc. unangegriffenes Harz.

Dass dieser nun gerade ganz besonders in die Augen fallende Unterschied von sehr wesentlicher Bedeutung ist, erhellt zum mindesten auch aus dem Preisunterschiede, der z. B. im Detailverkauf — Colophonium 1 k 24 bis 30 Pfg., harzsaure Metalloxyde 1 k schon 240 bis 300 Pfg. — ca. 270 Pfg. p. Kilo beträgt, ganz abgesehen natürlich davon, dass dementsprechend auch die Firnisbildung eine Hand in Hand gehende Wirkung äussern wird und der Verbrauch von dem schlechteren Präparat ein bedeutenderer sein muss, um einen gleich guten Firniss zu erhalten; auch darf wohl sicher angenommen werden, dass die mit harzhaltigen, harzsauren Metalloxyden hergestellten Firnisse überhaupt Einbusse erleiden, indem sich das freie Harz durch seine klebenden Eigenschaften wird bemerkbar machen und man nie einen hart trocknenden, sondern stets etwas klebenden Firniss wird erhalten können.

Auch No. 2 und 4 sind auf Grund der erhaltenen Procente an Metallen nicht rein, während No. 1, 5 und 7 als reine harzsaure Metalloxyde anzusehen sind.

Bei No. 4 hatten wir 8,1 Proc. Blei und

2,3 Proc. Mangan oder nach obiger Berechnung 33,6 Proc. harzsaures Blei und 30 Proc. harzsaures Mangan, so dass noch 36,4 Proc. als nicht mit Metallen verbundenes Harz anzusehen sind; bei No. 5 dagegen, wo wir 7 Proc. Blei und 5,23 Proc. Mangan erhalten hatten, kommen nach derselben Rechnung auf 29 Proc. harzsaures Blei nur 67,5 Proc. harzsaures Mangan, so dass an 100 nur noch 3,5 Proc. fehlen. Man darf daher No. 5 als rein und die kleinen Differenzen als Analysenfehler ansehen.

Bezüglich der No. 1, 2 und 7 brauche ich weiter nichts hinzuzufügen.

Nachdem auf diese Weise bereits festgestellt war, dass neben reinen harzsauren Metalloxyden auch solche mit mehr oder weniger hohem Harzgehalt in den Handel kommen, schien es mir interessant, Versuche anzustellen, um vielleicht auch auf einfachere Weise zur richtigen Beurtheilung derartiger Präparate zu gelangen. Zu diesem Behufe schien mir die hohe Säure- und Verseifungszahl des Colophoniums die erwünschten Anhaltspunkte liefern zu sollen.

Da reiner Alkohol nur sehr wenig harzsaure Metalloxyde aufnehmen kann, so benutzte ich als Lösungsmittel ein Gemenge gleicher Theile Alkohol-Äther; die Bestimmung der Säurezahl nach Hehner wurde dann in der Weise ausgeführt, dass etwa 2 g harzsaures Metalloxyd in 25 cc Alkohol-Äther kalt gelöst und unter Hinzugabe eines cc 3 proc. Phenolphthaleinlösung mit $\frac{1}{2}$ normaler alkoholischer Kalilauge titirt wurden. Es resultirten hierbei folgende Zahlen:

	Säurezahl
1. Manganextract	116
2. Harzsaures Mangan, geschmolzen . .	75
3. - - - - - niedergeschlagen . .	118
4. - - - - - Blei-Mangan I	75
5. - - - - - II	46
6. - - - - - Blei, geschmolzen	47
7. - - - - - niedergeschlagen . .	37
8. - - - - - I	45
9. - - - - - II	103
10. - - - - - III	40

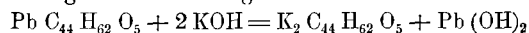
Die hier erhaltenen Resultate lassen leider keinen praktisch sicheren Schluss zu, indem die harzsauren Präparate durch Alkali zersetzt werden. — Mit Sicherheit könnte wohl angenommen werden, dass Probe No. 9 ausser harzsaurem Blei auch reines Harz enthält, da alle übrigen Bleipräparate eine Säurezahl unter 50, dieses aber bei dem geringen Gehalt an Metalloxyden eine über 100 liegende Säurezahl aufweist.

Zur Bestimmung der Köttstorfer'schen Verseifungszahl wurden — es empfiehlt sich nicht, die zur Bestimmung der Säurezahl gewogene Menge weiter zu verarbeiten — wiederum etwa 2 g harzsaures Metalloxyd

abgewogen, mit 10 cc Alkohol und 25 cc $\frac{1}{2}$ normaler alkoholischer Kalilauge versetzt, dann in der bekannten Weise $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem kochenden Wasserbade behufs Verseifung erwärmt und alsdann die nicht angegriffene Kalilauge nach Hinzufügung eines cc Phenolphthaleinlösung mit $\frac{1}{2}$ normaler Salzsäure zurücktitrirt. Hierbei wurden nachstehende Werthe ermittelt:

	Verseifungszahl
1. Manganextract	195
2. Harzsaures Mangan geschmolzen . . .	171
3. - - niedergeschlagen	185
4. - Blei-Mangan I.	151
5. - - II	134
6. - Blei, geschmolzen	130
7. - - niedergeschlagen	128
8. - I	126
9. - II	165
10. - III	128

Hieraus erhellt, dass die Bestimmung der Verseifungszahl für die Beurtheilung von keinem Werthe mehr ist, da durch das Kochen mit alkoholischer Kalilauge in erheblich stärkerem Maasse, als bei Titrirung der Säurezahl eine Zersetzung gemäss nachstehender Gleichung von Statten geht:



und zwar je nach der Menge der angewandten Substanz und der Dauer der Verseifung ist die Umsetzung eine grössere oder geringere. Ausserdem darf nicht unberücksichtigt bleiben, dass die Verseifungszahl reiner harzsaurer Metalloxyde um so viel niedriger ausfallen muss, als dieselben Metalloxyde enthalten.

Probe 9 allein gibt auch hier auffallende Resultate, doch würden dieselben zu einer Beanstandung nicht Anlass geben können, wenn nicht schon die Mineralstoffe auf das Vorhandensein von Harz neben harzsaurem Blei hingewiesen hätten.

Die Anwendung reinen Alkohols als Lösungsmittel erwies sich ebenfalls als ungeeignet, da ein Theil der harzsauren Salze doch ziemlich leicht löslich ist, und die erhaltenen Zahlen ebenso ungenau wurden. Der alkoholische Auszug, filtrirt, eingedampft und verascht, lieferte reichlich Blei bez. Mangan.

Die einzigen sicheren Anhaltspunkte für die Beurtheilung dieser Präparate bilden also vorläufig die Mineralstoffe, und zwar möchte ich bei dieser Bestimmung sowohl die directe Veraschung, als auch die nach Zerstörung der Harzsubstanz vorgenommene quantitative Bestimmung der Metalloxyde als gleichwerthig hinstellen. Bei gemischten Präparaten, die also neben Blei auch Mangan enthalten, dürfte doch sogar die letztere Methode vorzuziehen sein.

Ausserdem scheint es mir richtig, die

Bestimmung der Säurezahl und Verseifungszahl nicht ganz aufzugeben; von grösster Wichtigkeit wäre es, ein Lösungsmittel zu finden, in welchem das Harz leicht, die harzsauren Metalloxyde dagegen garnicht löslich wären, dann dürften uns Säure- und Verseifungszahl allein genügen.

So lange es aber nicht gelingt, einfachere und vielleicht bessere Wege für die Untersuchung und Beurtheilung zu finden, wird man sich mit vorstehenden Angaben begnügen müssen. Ich beabsichtige, diese Versuche noch fortzusetzen und glaube heute schon mittheilen zu können, dass wir event. in kaltem Petroleumäther ein geeignetes Lösungsmittel besitzen, welches Colophonium leicht, Colophoniumverbindungen mit Metalloxyden nur sehr schwer auflöst; da diese Versuche jedoch noch nicht abgeschlossen sind, so werde ich später darüber berichten.

Kiel, Untersuchungsamt des Deutschen Maler-Bundes.

Spiritusglühlicht im Vergleich mit andern Beleuchtungsarten.

Von

Ferd. Fischer.

Die günstigen Erfolge, welche das in letzter Zeit wesentlich vervollkommnete Gasglühlicht erzielte, veranlassten vielfache Versuche, ähnliche Ergebnisse auch unter Verwendung flüssiger Brennstoffe zu erreichen. Mit Erdöl scheint dieses noch nicht gelungen zu sein, da es jedenfalls schwierig ist, die Erdölflamme zu entleuchten. Dagegen ist das Spiritusglühlicht sehr beachtenswerth. Nach den im Laboratorium des Vereins der Spiritusfabrikanten von M. Hayduck (Z. Spirit. 1896, 80 u. 128) mit verschiedenen Lampen ausgeführten Versuchen betrug der stündliche Verbrauch an Spiritus:

Lampe	Lichtstärke Kerzen	Spiritusverbr.	Spiritus f. 100 Kerzen
Martini & Pledath	31	111 cc (85 Proc.)	360
Neue Gasglühlicht- gesellschaft	34	127 (85 -)	374
Deutsche Gasglüh- lichtgesellschaft	36	117 (85 -)	325
	43	117 (85 -)	272
	42	112 (85 -)	266
Helios	53	103 (96 -)	194
J. Schuchardt	41	105 (94 -)	256
	38	97 (90 -)	255

Verf. hatte im vorigen Winter Gelegenheit, Versuche mit einer Lampe der Neuen Gasglühlichtgesellschaft zu machen. Der Spiritus wird durch Dochte gehoben und dann durch eine Heizflamme verdunstet; über der Flamme hängt ein gewöhnlicher Glüh-