

$$\frac{1000}{1,2} = \frac{880}{x}; \quad x = 1,056 \text{ g.}$$

Das wahre Gewicht des fraglichen Körpers, dessen Volumen ein Liter betrug, ist demnach in diesem Falle um 1,056 g grösser als bei Vernachlässigung der Reduction durch directe Wägung gefunden war.

Es bedarf wohl keiner besonderen Erörterung, dass derartige Fehler für exacte Untersuchungen unzulässig sind, und da jetzt mit dem beschriebenen Instrumente ein einfacher und genauer Apparat gegeben ist, um in wenigen Augenblicken die Correction für das Luftgewicht zu berücksichtigen, so kann man nur die allgemeine Anwendung der Reduction auf den luftleeren Raum empfehlen. Die Mühe wird noch dadurch verringert, dass die Schwankungen des Luftgewichtes während eines Tages gewöhnlich gering sind, und kann man ausserdem durch einfach anzulegende Tabellen die in Betracht kommenden Werthe für die Gewichte leicht vorher berechnen und ablesen.

Zur Kenntniss der Siccative.

Aus dem Laboratorium der chemischen Fabrik
Dr. F. Wilhelmi, mitgetheilt
von
Dr. Max Weger.

Vor ungefähr 8 bis 10 Jahren kamen die sogenannten „löslichen Siccative“ in den Handel, d. s. Mangan- und Bleiseifen der Harzsäuren, der Leinölsäure und wohl auch der Öl- und Stearinsäure, die sich von den bei der Firnissfabrikation früher angewandten Trockenmitteln — Bleiglätte, Mennige, Braунstein, Manganoxydhydrat, borsaurem Mangan u. s. w. — dadurch unterscheiden, dass sie sich schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur mit Leichtigkeit sowohl im Leinöl als auch im Terpentinöl vollkommen lösen. Um Firniss zu erzeugen, kann man sie dem Leinöl entweder bei etwa 120° direct incorporiren oder in Terpentinöl lösen und dem Leinöl ohne jedes Erwärmen in Gestalt von „flüssigem Siccativ“ beimengen. Etwas Genaueres über die Verwendungsart dieser Trockenstoffe soll am Schlusse gesagt werden.

Welchen Weg man auch einschlägt, man erspart auf jeden Fall Heizmaterial, Zeit und Arbeit und operirt bequemer und gefahrloser als früher. Übersteigen oder Entzündung ist kaum mehr möglich, Firnissatz wird bei gut dargestellten löslichen Trockenpräparaten gar nicht oder nur wenig gebildet, und schliesslich kann in Folge der

niedrigeren Temperatur auch ein hellerer Firniss erzielt werden.

Trotz dieser vielen Vortheile, die dem Firnissfabrikanten geboten wurden, war vorauszusehen, dass die früher angewandten Trockenstoffe nicht mit einem Schlage aus dem Handel verschwinden würden; die Verdrängung geschah allmählich, ist aber seit etwa 2 Jahren ziemlich vollständig geworden, so dass heute die grösseren Firnissfabriken des Inlandes wie des Auslandes mit wenigen Ausnahmen ausschliesslich lösliche Siccative verwenden. Natürlich gibt es zumal unter den kleineren Fabriken auch heute noch solche, die am Ererbt festhalten. Die Gründe für ein zögerndes Herangehen an Neuerungen auf diesem Gebiete sind leicht zu erkennen: Man hat im Allgemeinen noch recht unsichere und differirende Anschauungen über die Theorie der Firnissbildung, insbesondere aber haben die Siedemeister, in deren Händen die Fabrikation ruht, meist ganz ungenügende chemische Kenntnisse, so dass ihnen ein Urtheil über die Rohmaterialien oft vollkommen abgeht, infolge dessen halten sie um so hartnäckiger an den alten, oft theuer bezahlten Rezepten und Methoden fest. Ferner glaubt man in manchen Fällen sich doch nicht ganz überzeugt, dass die neue Darstellungsweise billiger ist. Schliesslich fürchtet man — und hiermit gelangen wir zu einem sehr wesentlichen Punkte —, dass der neue Firniss doch nicht so gut sein könnte wie der nach alter Vorschrift gekochte.

War nämlich leicht einzusehen, dass die Firnissbereitung bei Verwendung von löslichen Siccativen sich bequemer, schneller, gefahrloser und schliesslich auch billiger gestaltete, so kam jedoch in erster Linie für den Consumenten, dann aber natürlich auch für den Fabrikanten die Beantwortung der Frage in Betracht: Ist der mit löslichen Trockenstoffen dargestellte Firniss ebenso gut als der mit den alten Präparaten bereitete?

Dass die früher gehalte Anschauung, man könne ohne Kochen keinen Firniss darstellen, also das Leinöl nicht in kurzer Zeit zum Trocknen bringen, sich nicht halten liess, war bald klar erwiesen. Das starke Erhitzen und das Erhitzen überhaupt ist bei Verwendung löslicher Firnisspräparate für die Trockenkraft absolut belanglos und hat höchstens auf die anderen vom Firniss verlangten Eigenschaften, z. B. Consistenz, Geruch, und möglicherweise auch auf die Widerstandsfähigkeit insofern Einfluss, als die ganz auf kaltem Wege mittels flüssigen Terpentinöl-Siccativs hergestellten Firnisse in einigen dieser Eigenschaften etwas zurück-

stehen können. Keineswegs aber stehen die mit löslichen Trockenstoffen bei niedrigen Temperaturen, also 120 bis 140°, dargestellten Firnisse hinter den mit Glätte, Manganoxyhydrat, Boraten u.s.w. bei hohen Temperaturen bereiteten zurück; sie übertreffen letztere sogar in einigen Punkten, z. B. durch hellere Farbe und geringeren Satz bez. durch gänzliches Fehlen desselben.

Wenn auch in keinem Zweige der Technik der Fabrikant mit so viel Vorurtheilen zu rechnen, so viel ungerechtfertigte Klagen und unerfüllbare Wünsche anzuhören hat, als der für Firniss- und Lacksiedereien arbeitende Siccativfabrikant, so sind mir doch weder von Seiten der Firnisskochereien noch deren Abnehmer bisher Klagen zu Ohren gekommen, deren Ursachen auf die Anwendung von löslichen Trockenpräparaten zurückzuführen gewesen wären. Wie eben gesagt: Klagen und Wünsche werden in Menge laut, es sind aber genau dieselben, die man von Abnehmern der alten Trockenstoffe zu hören hat.

Die hauptsächlichsten Ansprüche, die von Seiten des Firnissfabrikanten an ein Siccativ gestellt werden, sind gewöhnlich die folgenden:

1. das Leinöl soll durch das Siccativ nicht oder nicht wesentlich dunkler gefärbt werden,
2. das Siccativ soll weder Trübung noch Satz im Öl erzeugen,
3. das mit Siccativ versetzte Leinöl soll recht schnell trocknen, zum allermindesten in 12 Stunden, meist in 8 Stunden oder noch weniger.

Selbstverständlich tauchen von Zeit zu Zeit im Handel als „hochinteressant und sensationell“ Präparate auf, die diese Eigenschaften und noch mehr haben sollen; in der That ist es aber bis jetzt noch Niemandem gelungen, mehr als zweien obiger Ansprüche zu gleicher Zeit gerecht zu werden, weder mit den neuen, noch viel weniger mit den alten Siccativen.

Ich möchte bei Besprechung der Eigenschaften der Siccative eine Beschwerde nicht unerwähnt lassen, die mir betreffs eines harzsauren Blei-Mangans zuging, und die ich nicht von vornherein als unberechtigt abweisen konnte, von der jedoch ebenso wenig feststand, dass sie bei Verwendung gewöhnlicher Blei- und Manganoxyde nicht auch entstehen könnte. Eine der bedeutendsten deutschen Firnissfabriken klagte nämlich plötzlich, dass der mit harzsaurem Blei-Mangan dargestellte Firniss zwar anfänglich gut trockne, aber mit der Zeit an Trockenkraft verlöre.

Um Klarheit zu schaffen, in welchem Maasse diese Beschwerde berechtigt war, ob sie dem löslichen Siccativ im Allgemeinen, dem Harz, dem Mangan oder dem Blei zuzuschreiben sei, oder ob etwa Öl, Temperatur und Dauer des Erhitzens eine Schuld trügen, wurden im Herbste vorigen Jahres eine grosse Reihe von Versuchen (über 100) angestellt. Zur Verwendung kamen rohe und gebleichte Leinöle verschiedener Provenienz, niedergeschlagenes und geschmolzenes harzsaures Mangan, harzsaures Blei, verschiedene Gemische dieser beiden, die leinölsauren Salze, ferner borsaures, essigsaures, salpetersaures Mangan, Manganoxyhydrat, schliesslich Bleiglätte, Braunstein und Gemische dieser beiden. Die Mengen der Siccative, Höhe und Dauer des Erhitzens wurden bei jedem Versuche verändert und auch der Einfluss von Luft und Licht auf die fertigen Firnisse beobachtet. Die Aufstriche zur Prüfung der Trockenzeit erfolgten anfangs von Tag zu Tag, später in grösseren Zwischenräumen.

Diese Versuche sind noch nicht ganz abgeschlossen. Es sei nur erwähnt, dass bei gebührender Berücksichtigung der Belichtungsart, ferner der Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnisse der Luft, die von ausserordentlichem Einflusse auf die Trocken-dauer der Firnisse sind, und deren Wechsel sehr leicht zu irrgen Anschauungen führen kann, auch in Bezug auf die oben angeführte Klage etwas Unvortheilhaftes bei Verwendung der löslichen Siccative im Allgemeinen nicht gefunden wurde. Das Nachlassen der Trockenkraft, welches in der That zuweilen beobachtet wurde, — nie aber habe ich ein Wiederklebrigwerden des hart aufgetrockneten Firnissem bemerkt — kommt speciell dem Blei zu, keinesfalls dem Harze, da beispielsweise leinölsaures Blei-mangan den Übelstand auch zeigte, harzsaures Mangan dagegen nicht. Ferner wurde nochmals auf's Deutlichste bewiesen, dass bei gleichem Metallgehalt ein erhitzter Firniss durchaus nicht schneller trocknete als ein in der Kälte erzeugter.

Ich behalte mir vor, sobald ein vollständiger Abschluss erreicht ist, ausführlicher über diese Verhältnisse zu berichten.

Es bestand ursprünglich nicht die Absicht, die Resultate genannter Untersuchung der Öffentlichkeit zu übergeben, und ich würde auch die folgenden Zeilen nicht geschrieben haben, wenn nicht in No. 14 dieser Zeitschrift die Frage der löslichen Siccative, speciell der harzsauren Metalloxyde, von Neuem berührt worden wäre, nachdem sie schon früher einige Male gestreift wurde.

Gelegentlich einer Zusammenstellung von

Untersuchungsmethoden des Leinöls und der Leinölfirnisse in No. 3 Jahrgang 1895 dieser Zeitschrift schrieb H. Amsel, dass Firnisse, die Harz, Harzöl oder harzsaure Metalloxyde enthielten, als reine Leinölfirnisse (von ihm!) beanstandet werden mussten, gerieth durch das Hereinziehen der harzsauren Metalloxyde jedoch auf ernstliche Widersprüche von F. Filsinger (Z. f. a. Ch. 1895 No. 6) und von E. Andés (Chemzg. 1895, 1097). Weitere Kreise äusserten sich nicht zur Sache. Später schien Herrn Amsel sein Vorgehen doch wohl selbst unhaltbar, und er beschränkte (in einer Broschüre: „Über Leinöl und Leinölfirniss“) diesen Passus allerdings auf Harz und Harzöl, wogegen Niemand etwas einzubinden haben dürfte, spricht aber wiederholt sein Misstrauen gegen Firnisse, die mit harzsauren Metalloxyden gekocht sind, aus, — leinölsaure Verbindungen werden nirgends erwähnt — und glaubt insbesondere, dass mit Hilfe dieser Verbindungen dem unreellen Wettbewerbe Thür und Thor geöffnet sei. Neuerdings sieht sich, wie es scheint, Herr Amsel jedoch durch die Thatsachen gezwungen, an die erfolgreiche Verwendung der harzsauren Verbindungen zu glauben und hat sich die Aufgabe gestellt, Untersuchungsmethoden und Normen für die Zusammensetzung dieser Siccative aufzustellen. Da nun bisher weder über harzsaure noch über leinölsaure Salze irgendwelche Angaben in die Litteratur gedrungen sind, so ist ein solches Vorhaben mit Freude zu begrüssen, zumal in der That viele, wenn auch nicht verfälschte, so doch minderwertige Producte in den Handel kommen, und es sowohl im Interesse des Firnissfabrikanten als auch jedes reellen Siccativfabrikanten liegt, wenn über den Werth bez. die Werthlosigkeit dieser Producte in weitere Kreise Aufklärung gebracht wird.

Herr Amsel ist aber, was die Beurtheilung der löslichen Siccative betrifft, nicht ganz auf dem richtigen Wege und im Begriff, unzweckmässige Normen aufzustellen, da er den in Betracht kommenden Kernpunkt vollkommen übersieht und ausserdem viel zu sehr den theoretischen Standpunkt betont. Letzteres ist ihm schliesslich nicht sehr übel zu nehmen, da er Analytiker ist und als solcher natürlich weder von der Art und den Schwierigkeiten der technischen Darstellung noch von den Anforderungen, die man an das Product zu stellen berechtigt ist, genaue Kenntniss haben kann.

Unter diesen Umständen kann ich es mir nicht versagen, den Abhandlungen Amsel's einiges hinzuzufügen.

Zunächst ist es ein starker Irrthum, wenn behauptet wird, dass die harzsauren Metalloxyde in „allerneuester Zeit berufen zu sein scheinen, eine Rolle zu spielen“, und vermutet wird, „dass die Industrie sich ehestens dieser Methoden bemächtigen wird“. Die Industrie hat sich bereits seit 8 bis 10 Jahren dieser Methoden bemächtigt, und zwar werden die löslichen Harz- und Leinölsiccative schon seit vielen Jahren wagenladungsweise dargestellt und im Inland und Ausland verwendet.

Dass der Verfasser jenes Artikels über die genaue Darstellung der betreffenden Präparate keine Auskunft von Fabriken erhielt, ist ebenso begreiflich, wie die von ihm angedeutete Darstellungsmethode im Allgemeinen richtig gemuthmasst ist.

Was nun die theoretischen Berechnungen und Formeln des Herrn Amsel betrifft, so meine ich, dass man dieselben besser bei Seite lässt. Es ist überhaupt unverständlich, wie man unter Inanspruchnahme dreier Spalten Formeln für harzsaures Mangan und -Blei aufstellen und den Metallgehalt bis auf die 2. Decimale berechnen kann, nachdem man gezeigt, dass die Unterschiede der Harzsäuren schon in der Verseifungszahl allein 10 Proc. ausmachen, und die von verschiedenen Autoren angegebenen Formeln für das Bleisalz beispielsweise eine Schwankung von 23,6 bis 26,5 Proc. im Metallgehalt zeigen. Ich will gern zugeben, dass Maly ein Stück Colophonium einmal untersucht hat, welches so und so viel Prozent Abietinsäureanhydrid und so und so viel Prozent Sylvin- bez. Pinin- und Pimarsäure enthalten hat, — Säuren, über deren Identität und Formeln aber noch recht viele Zweifel herrschen —, aber ich behaupte, dass es unwahrscheinlich ist, unter hundert Fässern Colophonium auch nur eins wieder zu finden, welches der von Maly bez. Amsel angegebenen Zusammensetzung genau entspricht. Ich habe vielfach Harze desselben Ursprungs, derselben Raffinerie, derselben Type und derselben Sendung untersucht und noch nie zwei gefunden, die genau übereinstimmten, wohl aber habe ich sehr grosse Abweichungen der einzelnen Fässer von einander gefunden, ja sogar in ein und demselben Fasse, je nachdem die Probe vom Boden oder von der Oberfläche herrührte. Diese Differenzen sind sowohl durch das wechselnde Mengenverhältniss der einzelnen Säuren und den Grad der Anhydridbildung als auch durch den variirenden Gehalt an Wasser und ätherischem Öl, welche nie fehlen, bedingt.

Ähnlich, wenn auch nicht so unregel-

mässig, liegen die Verhältnisse beim Leinöl. Ich würde mich hüten, eine Formel für leinölsaures Mangan oder Blei aufzustellen, wenn man auch nachgewiesen hat, dass in einem Leinöle so und so viel Procent Linolen-, Isolinolen-, Linol- und Ölsäure vorhanden waren, und wenn auch die Verseifungszahlen nur um 1 bis 2 Proc. differiren.

Wenn man durchaus etwas Theoretisches zu Grunde legen und den wahrscheinlichen Mangan- bez. Bleigehalt dieser Producte im Voraus festsetzen will, so kann es zweckmässigerweise nur der Mittelwerth der Verseifungs- bez. Säurezahlen sein, der aber, wenn er auch aus vielen Analysen genommen ist, wenigstens für Harz immer etwas Unsicheres und Unmaassgebliches sein wird. Ich würde denselben für die gewöhnlichen Colophoniumsorten bei 170, für Leinöl zu etwa 190 und für Leinölsäure (d. i. das Gemisch der Säuren aus Leinöl) zu etwa 198 annehmen.

Beim Zugrundelegen dieser Zahlen würden sich 100 Th. Harz mit etwa 8,3 Th. Mangan in Oxydulform oder etwa 5,5 Th. Mangan in Oxydform oder mit etwa 31,4 Th. Blei verbinden, und der Durchschnittsgehalt der Producte berechnet sich:

bei harzsaurem Manganoxydul auf etwa 7,7 Proc. Mn,	
" " Manganoxyd " " 5,3 " Mn,	
" " Blei " " 24,0 " Pb.	

In gleicher Weise erhält man:

für leinölsaures Manganoxydul etwa 8,9 Proc. Mn,	
" " Manganoxyd " " 6,1 " Mn,	
" " Blei " " 26,9 " Pb.	

In beiden Fällen ist angenommen, dass alle in Esterbindung eventuell vorhandenen Alkohole nicht mehr im Product vorhanden sind.

Ist nun der Metallgehalt dieser Verbindungen schon wegen der schwankenden Beschaffenheit der Rohmaterialien unsicher, so treten durch die Darstellungsweise weitere Complicationen ein, die den Werth einer theoretischen Betrachtung dieser ausschliesslich technischen Producte noch vollends zweifelhaft erscheinen lassen.

Bei den geschmolzenen Siccativen geht die Vereinigung der Säure mit dem Metalloxyd bez. die Verseifung des Esters mit dem letzteren meistens nicht in der Weise glatt von Statten, wie etwa die Neutralisation von Natronlauge mit Salzsäure. Die Reaction kann bei einer gewissen Grenze aufhören, ausserdem treten in Folge der hohen Temperatur Zersetzung und bei Verwendung von Manganpräparaten eventuell Oxydationen ein, schliesslich weiss man zuweilen nicht, ob das Mangan als Oxyd oder als Oxydul oder als beides vorhanden ist.

Bei den niedergeschlagenen Siccativen fallen diese Übelstände ja hinweg. Dafür tritt hier (und unter Umständen auch bei den geschmolzenen) die Möglichkeit der Bildung basischer Salze auf. Die Theorie hilft also in unserem Falle nicht weit.

Trotz alledem muss man im Handel eine gewisse Norm für den Gehalt und die Eigenschaften der Trockenpräparate haben, und in Ermangelung einer genauen theoretischen Feststellung bleibt nichts weiter übrig, als den Idealgehalt empirisch zu ermitteln.

Welches sind nun die Anforderungen, die an ein lösliches Siccativ zu stellen sind? Hauptsächlich die, dass es in der That löslich, und zwar vollkommen löslich ist, dass das Metall in chemischer Bindung mit der organischen Säure und nicht theilweise als Oxyd u. s. w. nur suspendirt ist. Das ist der Kernpunkt, den Herr Amsel vollkommen übersieht. Den Gesamtgehalt an Mineralstoffen als Maassstab des Werthes zu nehmen, hat gar keinen Sinn, denn bei zweckentsprechender Verwendung der löslichen Siccative sind alle nur suspendirten Mineralbestandtheile, wie sie die meisten im Handel befindlichen Producte enthalten, z. B. PbO , Mn_2O_3 , MnO_2 , $MnCO_3$, CaO , $CaCO_3$ u. s. w. nicht nur vollkommen werthlos, da sie bei der niedrigen Temperatur, bei welcher der Firniß bereitet wird, nicht zur Wirkung kommen, sondern als Bodensatz und Trübung direct schädlich sind. Es kommt also lediglich auf den Gehalt der chemisch an Harz- bez. Leinölsäure gebundenen, bei mässiger Temperatur (höchstens 120°) in Leinöl löslichen Mineralstoffe an.

Für die Analyse bedient man sich des möglichst wasserfreien Äthers und bei Trockenpräparaten, die harzsaures Blei enthalten, des Chloroforms. (Terpentinöl löst zwar harzsaures Blei, scheidet es aber bald wieder ab.) Die Löslichkeit der Siccative in Äther bez. Chloroform geht der in Leinöl vollkommen parallel, mit dem einzigen Unterschiede, dass sie sich schon in der Kälte vollzieht; was daher in kaltem Äther bez. Chloroform unlöslich ist, wird auch von mässig warmem Leinöl nicht gelöst, ist also werthlos und schädlich.

Dass es von den Mineralstoffen nur Blei- und Manganverbindungen sind, denen die Fähigkeit, Trockenkraft zu übertragen, zukommt, dass alle anderen Metalle, als Zn, Cu, Ca, Ba, Fe nicht trocknend wirken, ist allgemein bekannt. Zink-, Kalk- und Barytharze finden in der Lackfabrikation als Copaltersatz Anwendung. Sie mögen wohl auch zuweilen aus Unkenntniss oder in Folge schwindelhafter Reclame zur Erzeugung „hel-

len Firnisses“ verwendet werden; ist aber neben Kalk oder Baryt kein Blei oder Mangan vorhanden, so ist das Präparat für die Firnissfabrikation ganz wertlos. Der in einzelnen Siccativen neben harzsaurem Blei und -Mangan sich befindende harzsaure Kalk ist theils als Verunreinigung zu betrachten, theils ist er absichtlich beigefügt, hat aber für die Trockenkraft natürlich keinen Werth. Kupferseifen wirken ebenfalls nicht trocknend, werden aber den Firnissen zuweilen zugesetzt, um diese für Schiffsanstriche und Rostschutzfirnisse geeigneter zu machen.

Ist es also einerseits zwecklos und schädlich, wenn das Siccativ ungebundene Mineralstoffe enthält, so ist es andererseits nicht zweckentsprechend, wenn viel ungebundene Säure bez. Öl vorhanden ist, da naturgemäß der Gehalt des Präparates an wirklichem Siccativ hierdurch heruntergedrückt werden muss.

Also: Je höher bei Abwesenheit von unlöslichem Blei bez. Mangan der Gehalt an löslichem, desto besser ist das Siccativ, desto weniger braucht dem Leinöl zugesetzt zu werden, um Firniß zu erzeugen.

Zur empirischen Feststellung des Normalgehaltes der Siccative möchte ich auf Grund meiner reichen Erfahrung auf diesem Gebiete sowohl in präparativer als speciell in analytischer Richtung mit Folgendem einen Beitrag liefern.

Da lösliche Bleisiccative allein keine ausgedehnte praktische Verwendung finden, so sind es nur 4 Verbindungen, die einer näheren Besprechung bedürfen: harzsaures Mangan, harzsaures Blei-Mangan, leinölsaures Mangan und leinölsaures Blei-Mangan.

Vielfache eigene, im Kleinen und im Grossen angestellte Versuche und Hunderte von Analysen der Producte der verschiedensten Fabriken, die im Laufe der letzten acht Jahre ausgeführt wurden, haben ergeben, dass für geschmolzenes harzsaures Mangan(oxyd) der Gehalt an löslichem Mangan selten über 3,2 Proc. Mn, für niedergeschlagenes harzsaures Mangan(oxydul) selten über 6 Proc., ausnahmsweise 7 Proc. Mn beträgt. Gute Producte von geschmolzenem leinölsaurem Mangan haben 9 bis 9,5 Proc. lösliches Mn, doch habe ich auch Producte mit nahezu 11 Proc. löslichem Mangan unter den Händen gehabt. Die Höhe dieser Zahl zeigt deutlich, dass bei der Darstellung des Präparates entweder eine tiefergehende Spaltung der Säuren des Leinöls oder die Bildung basischer Salze vor sich geht. Ich gedenke, über diesen Fall speciell, sowie über die Löslichkeit der gefällten basischen Salze

später einmal näher zu berichten. Niedergeschlagenes leinölsaures Mangan gelangt nicht in den Handel. Was nun das am meisten angewandte Product, nämlich geschmolzenes harzsaures Blei-Mangan anlangt, so findet man unter allen möglichen Phantasienamen fast ebensoviel verschiedene zusammengesetzte Producte im Handel, als es Fabriken gibt. Das vortheilhafteste Verhältniss von Blei zu Mangan scheint 5:1 zu sein. Die Präparate der renommirtesten Fabriken sind in diesem Punkte wie auch sonst ziemlich übereinstimmend; sie zeigen 8 bis 9 Proc. lösliches Blei und 1,5 bis 2 Proc. lösliches Mangan. Leinölsaures Blei-Mangan, ein nicht sehr häufig angewandtes Product, kommt in sehr verschiedener Zusammensetzung in den Handel.

Findet man ausnahmsweise höhere Gehalte an löslichem Blei oder Mangan als die hier angegebenen, so ist stets auch sehr viel unlösliche Metallverbindung ausserdem vorhanden, welche überhaupt nur in wenigen Producten ganz fehlt.

Es geschieht also stets auf Kosten der Klarlöslichkeit, wenn man den Gehalt der Siccative an löslichem Trockenstoff auch nur wenig über die hier angegebenen Zahlen erhöhen will, und damit ist dem Firnissfabrikanten nicht viel gedient.

Trotzdem kommen solche, mit unlöslichem Trockenstoff, wie Braunstein, Mangancarbonat u. s. w. überladene Producte ziemlich viel in den Handel, mehr als solche, die übermäßig viel freies Harz bez. Leinöl enthalten. Unlösliche Oxyde und freies Harz bez. Leinöl schliessen einander (bei den geschmolzenen Präparaten) jedoch nicht aus. Die meisten im Handel befindlichen Producte enthalten beide.

Herrn H. Amsel, der überall „die grössten Verfälschungen mit Harz“ vermutet, sei übrigens zur Beruhigung mitgetheilt, dass mit Harz „verfälschte“ Harzsiccative wohl kaum vorkommen. Es finden sich, wie schon gesagt, gewiss minderwerthige Producte, die mehr freies Harz bez. Leinöl enthalten als nötig; als absichtlich verfälscht würde ich sie aber kaum zu bezeichnen wagen, da die Grenze sehr schwer zu ziehen ist. Ein grosser Gewinn würde bei der Verfälschung von Harzsiccativen durch die Fabriken selbst auch gar nicht herausspringen, da der En-gros-Verkaufspreis derselben nur ungefähr den zehnten Theil des von Amsel angeführten Detailpreises erreicht, und die Selbstkosten natürlich noch niedriger sind, während Amsel's Harzpreis sich nicht stärker als auf die Hälfte reducirt. Da nun auch ein Zwischenhandel mit diesen Producten

kaum besteht, so ist die Gefahr einer Verfälschung überhaupt sehr gering. Anders liegt die Sache bei Leinölsiccativeen. Hier dürfte es schon am Platze sein, auf Verfälschung mit Harz zu prüfen, die bei dem höheren Preise dieser Verbindungen eher rentabel sein würde. Aber auch ein solcher Fall ist mir in meiner umfangreichen Praxis noch nicht vorgekommen.

Die Bemerkung Amsel's, „durch die Verwendung von harzsauren Metalloxyden werde manchem unreellen Wettbewerb Thür und Thor geöffnet“, finde ich unverständlich. Wer Firniss verfälschen will — der Verschnitt kommt jetzt leider sehr häufig vor — wird dies thun, mag der Firniss mit harzsauren oder leinölsauren Salzen oder mit Bleiglätte oder sonstwie gekocht sein. Es wird aber auch keinem Menschen einfallen, den Firniss mit Harzsiccativeen zu verfälschen, denn diese sind stets dunkler und dazu theurer als das für solche Zwecke gebräuchliche Harz, Harzöl oder Mineralöl.

Was schliesslich die Befürchtung anlangt, dass das in Form eines minderwerthigen Siccativs in den Firniss gelangte freie Harz einen ungünstigen Einfluss auf denselben ausübe, so vermag ich derselben keine allzugrosse Bedeutung beizumessen. Denn nimmt man den extremen Fall an, dass ein Trockenpräparat infolge schlechter Zubereitung 50 Proc. freies Harz enthielte, so gelangen, da man dem Leinöle nur ein bis höchstens drei Procent Siccativ zufügt, in den Firniss einhalb bis anderthalb Procent freies Harz, deren Einfluss schwer nachzuweisen sein dürfte.

Bezüglich der Verwendung der löslichen Trockenstoffe sei kurz angegeben, dass man von

geschmolzenem harzsauren Mangan 2 bis 3 Proc.
- - - Blei-Mangan 2 - 3
- - - leinölsauren Mangan 1
niedergeschlagenem harzsaur. Mangan 1 - $1\frac{1}{2}$

zur Erzeugung eines guten Firnisses nöthig hat, vorausgesetzt, dass die Abweichungen von dem oben angegebenen Gehalt an löslichem Metall keine grossen sind.

Man bringt die Siccative entweder direct in das auf etwa 120° bis höchstens 150° erhitzte Leinöl oder verfährt bei den geschmolzenen Präparaten zweckmässigerweise so, dass man zunächst 1 Th. Siccativ in 2 Th. Leinöl bei etwa 120° auflöst und diesen Extract dann in die Gesammtmenge des zu verarbeitenden Leinöls einführt. Über das Erhitzen des letzteren ist schon weiter oben gesprochen worden; dasselbe kann vor oder nach dem Zufügen des Trockenpräparates stattfinden und zwar 2 bis 5 Stunden.

Meist lässt man zu gleicher Zeit die Luft energisch einwirken. Genauere Angaben würden hier zu weit führen.

Will man einen hellen Firniss, so verwendet man harzsaures Blei-Mangan, will man einen solchen, der keine Abscheidungen gibt, so nimmt man geschmolzenes harzsaures Mangan.

Zur Bereitung von Firniss mittels flüssigen Terpentinölsiccative, also vollständig auf kaltem Wege, benutzt man geschmolzenes, harzsaures Mangan, leinölsaures Mangan und leinölsaures Blei-Mangan, die man im Verhältniss 1:2 oder 2:3 im Terpentinöl löst.

Zur analytischen Bestimmung der löslichen Trockenpräparate sei schliesslich bemerkt, dass man am besten die organische Substanz durch Einäscheren zerstört. Eine Wägung des Glührückstandes ist zwecklos, da die Harzprodukte oft durch Sand verunreinigt sind und das eventuell vorhandene Blei z. Th. als solches, z. Th. als Oxyd zurückbleibt. Über die Trennung von Blei und Mangan ist nichts Wesentliches zu sagen, letzteres wird volumetrisch mit Kaliumpermanganat bestimmt. Sind neben Blei und Mangan beträchtlichere Mengen Kalk vorhanden, so wird nach Entfernung des Bleis die Summe von Mn + Ca als Carbonate in neutraler Lösung maassanalytisch bestimmt, Mangan titriert und Kalk aus der Differenz gefunden.

Hat man den Gesammtgehalt an Blei und Mangan bestimmt, so findet man durch Lösen in Äther bez. Chloroform, Abfiltriren, Auswaschen, Veraschen des Filters u. s. w. das unlösliche Blei und Mangan. Das lösliche Mangan bestimmt man aus der Differenz und zur Controle direct durch Abpipettiren eines aliquoten Theiles der ätherischen Lösung, Verdunsten des Äthers, Veraschen u. s. w. Für lösliches Blei ist nur die Bestimmung aus der Differenz angängig, da das Chloroform aus der Harzlösung nicht vollkommen abgedunstet werden kann, sondern erst bei Glühhitze ganz weggeht, hierbei sich aber der grösste Theil des Bleis als Chlorblei mit verflüchtigt.

Elektrochemie.

Elektrochemischer Zersetzungssapparat von H. Carmichael (D.R.P. No. 87 676) besteht aus einem oberen Theil *U* (Fig. 166 und 167) und einem unteren Theil *L*, in denen beiden die zu zersetzende Salz-