

sorptionsmittels. Nach mehrfachen Versuchen habe ich denselben so abgeändert, wie Fig. 93 in $\frac{1}{5}$ nat. Gr. zeigt.

Das durch eine Experimentirgasuhr gemessene Leuchtgas verbrennt bei *g* aus einem kleinen Bunsenbrenner in der Erweiterung des Vorstosses *A*. Derselbe ist bei *n* durch einen Asbestring mit dem Kühler

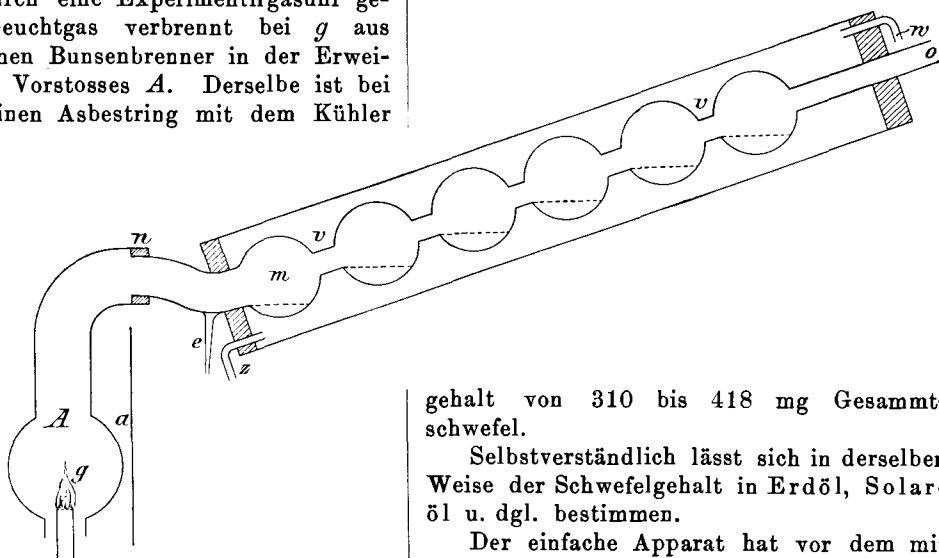


Fig. 93.

verbunden, um ein bequemes Auswechseln bei etwaigem Bruch zu ermöglichen, oder damit verschmolzen. Der bei der Verbrennung entstehende Wasserdampf verflüssigt sich in den kugelförmigen Erweiterungen *m* des Rohres *v*, löst die gebildete Schwefelsäure und Schwefligsäure und fließt durch das angeschmolzene enge Röhrchen *e* in eine Flasche, welche durch eine Asbestplatte *a* vor der strahlenden Wärme der Flamme geschützt wird. Das Kühlwasser tritt in bekannter Weise bei *z* ein und fließt aus dem mit Schlauch verbundenen Rohr *w* wieder ab. Ist keine Wasserleitung vorhanden, so genügt es, etwa stündlich kaltes Wasser nachzugießen. Der Gasstrom wird so geregelt (etwa 25 bis 30 *l* stündlich), dass eine bei *o* genommene Gasprobe noch 4 bis 6 Proc. freien Sauerstoff enthält. Ist dieses einmal festgestellt, so ist eine weitere Aufsicht nicht erforderlich. Die kleine Vorrichtung wird durch einen beliebigen Retortenhalter oder dgl. getragen.

Bei guter Kühlung erhält man durch Verbrennen von 50 *l* Gas etwa 50 cc einer wässerigen Lösung von Schwefelsäure und Schwefligsäure, welche direct oder nach Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd mit $\frac{1}{10}$ Normalalkali bestimmt werden. Will man ganz sicher gehen, so lässt man bei Beginn des Versuchs 20 cc $\frac{1}{10}$ Alkali bei *o* einfließen, oxydirt schliesslich mit Wasserstoffsuperoxyd und titrirt das überschüssige Alkali zurück oder bestimmt die Schwefelsäure gewichtsanalytisch.

Im Laufe des Winters wiederholt ausgeführte Versuche mit je 50 bis 100 *l* Göttinger Leuchtgas ergaben einen Schwefel-

gehalt von 310 bis 418 mg Gesamtschwefel.

Selbstverständlich lässt sich in derselben Weise der Schwefelgehalt in Erdöl, Solaröl u. dgl. bestimmen.

Der einfache Apparat hat vor dem mit Sauggebläse arbeitenden den Vorzug, dass ein solches nicht erforderlich ist, besonders aber, dass die Verbrennung des Gases (Erdöls u. dgl.) viel gleichmässiger und sicherer ist. Jedes Nachlassen der Saugkraft des Gebläses stellt die Genauigkeit der Bestimmung in Frage, da die Verbrennung dadurch leicht unvollständig wird.

Über feste und flüssige Siccative.

Von

H. Amsel.

Bereits vor einiger Zeit hatte ich in dieser Zeitschrift (1896, 14) eine kleine Abhandlung über harzsaure Metalloxyde gebracht, in welcher ich diese, für die Firnisdarstellung wichtigen Hilfsmittel bezüglich ihrer Darstellung, Zusammensetzung und Untersuchung einer eingehenden Besprechung unterzogen hatte. Jene Arbeit hat dann Dr. Weger (d. Z. 1896, 17) Veranlassung gegeben, sich ebenfalls mit diesen Siccativen und gleichzeitig mit meinen Ausführungen zu beschäftigen, und so erfreulich es mir nun auch ist, dass meine damalige Abhandlung Anregung gegeben hat, auch andererseits gemachte Beobachtungen und Erfahrungen zu veröffentlichen, so muss ich doch einige Punkte, welche thatsächliche Unrichtigkeiten enthalten oder wenigstens solche, in denen ich von Weger falsch verstanden bin und welche denselben zu ganz falschen Schlüssen geführt haben, richtig stellen.

Zunächst macht Dr. Weger auf Seite 533 die Mittheilung, nach der ich in einer früheren Arbeit über Untersuchungsmethoden des Leinöls u. s. w. (d. Z. 1895, 3) behauptet hätte, dass ich Firnisse, die mit Hülfe von harzsauren Metalloxyden hergestellt seien, als reine Leinölfirnisse beanstandet wissen möchte, bis ich schliesslich sowohl von Filsinger (d. Z. 1895, 6) als auch Andés-Wien (Chemzg. 1895, 1197) auf die Unhaltbarkeit meiner Annahme aufmerksam gemacht, in einer späteren Broschüre¹⁾ die Beanstandung wegen harzsaurer Metalloxyde fallen gelassen habe.

Hiervon ist mir nun nichts bekannt; wohl habe ich in der bereits erwähnten Abhandlung über Untersuchung von Leinöl u. s. w. angegeben, dass es mit Hülfe meiner Wasserreaction möglich ist, den gekochten Leinölfirnis, d. h. Firnis, durch Kochen von Leinöl mit Metalloxyden hergestellt, von dem ungekochten, d. h. Firnis, durch Erhitzen bez. Auflösen von harzsauren Metalloxyden mit bez. in Leinöl erhalten, zu unterscheiden; auch war ich wohl der Ansicht, „einen garantirt reinen, doppelt gekochten Leinölfirnis“ beanstanden zu können, wenn derselbe sich als ein mit harzsauren Metalloxyden dargestellter, d. h. also als ein nicht gekochter erkennen liess.

Da ich glaubte, die Beobachtung gemacht zu haben, allerdings in noch nicht abgeschlossener Form, dass diese ungekochten Firnisse doch nicht in Härte und Haltbarkeit vielleicht so gut seien, wie die gekochten, so hatte ich gleichzeitig empfohlen, über die Güte der ungekochten Firnisse erst noch mehr Erfahrung zu sammeln, ehe man sie den anderen als ebenbürtig hinstellen möchte.

Hierauf hat dann allerdings schon Filsinger (d. Z. 1895, 6) geantwortet und ist von mir in derselben Zeitschrift, Heft 9 berichtigt worden.

Bei dieser Gelegenheit will ich auch noch bemerken, dass der Name „Harzseifenfirnis“ nicht von mir zuerst gebraucht worden ist, sondern dass schon Filsinger diese Bezeichnung für aus Leinöl mit harzsauren Metalloxyden hergestellte Firnisse in seiner kurzen Abhandlung, Heft 6, 1895 d. Z. gewählt hat, welche dann allerdings später von mir beibehalten ist; hiermit soll nicht gesagt sein, dass dieser Ausdruck von Filsinger stammt, es wäre ja auch möglich, dass dieser Name schon früher vorkommt.

Andés-Wien findet diese Bezeichnung nicht richtig und schreibt darüber u. A.:

¹⁾ Amsel, Untersuchung von Leinöl und Leinölfirnis, Zürich 1895.

„Die Praxis kennt keinen Harzseifenfirnis und im gewöhnlichen Leben versteht man unter Harzseife auch etwas anderes, als ein zum Trockenmachen von Leinöl geeignetes Präparat. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass hier ein mit harzsaurem Blei oder harzsaurem Mangan bereiteter Leinölfirnis gemeint ist, aber dieses sollte auch deutlich zum Ausdruck gebracht und nicht eine Bezeichnung gewählt werden, die einerseits unrichtig und andererseits unverständlich ist. Man kann doch einen Leinölfirnis, der mit 1½ bis 2 Proc. einer harzsauren Verbindung hergestellt ist, bei dem also der Hauptbestandtheil immer Leinöl ist, nicht als einen Harzseifenfirnis bezeichnen.“

Aus diesem Grunde möchte ich die Bezeichnung „Harzseifenfirnis“ fallen lassen und lieber „ungekochten Firnis“ für den durch Erhitzen von Leinöl mit „harzsauren Metalloxyden“ bereiteten, und „gekochten Firnis“ für den durch Kochen von Leinöl mit Metalloxyden hergestellten, vorschlagen.

Wenn ich mich bisher über solche Firnisse, die aus Leinöl mit leinölsauren Metalloxyden erhalten sind, nicht geäussert, und namentlich auch die letzteren nicht in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen habe, so hat dieses einfach darin seinen Grund, dass mir leinölsaure Präparate bisher nicht vorgelegen haben; die inzwischen erhaltenen Präparate sollen weiter unten besprochen werden.

Einen wesentlichen Anstoss in meiner oben erwähnten Abhandlung hat Dr. Weger darin gefunden, dass ich überall die grössten Verfälschungen mit Harz vermuthete, während W. behauptet, dass mit Harz „verfälschte“ Harzsiccative wohl kaum vorkommen! Dieses vermag ich nun nicht einzusehen, denn wenn auch Dr. Weger gleich hinterher zugiebt, dass gewiss minderwerthige Präparate vorkommen, so muss der Analytiker zunächst darauf Bedacht nehmen, das ungebundene Harz von dem gebundenen zu unterscheiden, zumal der Preisunterschied ein grosser und, wie ich aus Weger's Abhandlung ersehe, die Industrie schon seit 8 bis 10 Jahren die löslichen Harz- und Leinölsiccative wagenladungsweise darstellt.

Dass solche harzhaltigen Trockenstoffe event. auch nur infolge schlechter Darstellungsmethoden in den Handel gebracht werden, kann ja zugegeben werden; allein wer soll dieses entscheiden?

Der grosse Firnisfabrikant, der seine Trockenstoffe direct aus der Fabrik centnerweise bezieht, ist vor Betrug ziemlich sicher, allein der Maler, der sich dieses Material vom Zwischenhändler kiloweise besorgt, ist

unbedingt sehr leicht grössten Benachtheiligungen ausgesetzt.

Weger führt sehr viele, von seinem Standpunkte aus betrachtet, wohl richtige Gründe für seine Behauptungen an; auch mir erscheint es für einen Firniss, der nur $1\frac{1}{2}$ bis höchstens 2 Proc. harzsaure Metalloxyde enthält, ganz unbedenklich, ob letztere nun etwa 90 oder 80 Proc. gebundene Harzsäuren und noch 10 bez. 20 Proc. freies Harz erkennen lassen. Ein derartiger Firniss würde dann im höchsten Falle 0,4 Proc. freies Harz enthalten, und ob diese geringe Menge im Stande wäre, die Trockenfähigkeit bez. die Härte des Anstriches zu beeinträchtigen, möchte ich eher verneinen, als auch nur in Frage stellen.

Wenn aber dem untersuchenden Chemiker eine Probe unter der Bezeichnung „harzsaures Mangan“ mit dem Wunsche übersandt wird, zu untersuchen, ob dasselbe ein reines Manganresinat, d. h. frei von ungebundenem Harz sei, so will der Einsender eine bestimmte Antwort erhalten und nicht eine längere Abhandlung, in der das Unschädliche eines event. in dem Manganresinat enthaltenen, etwa 20 Proc. betragenden Gehaltes an ungebundenem Colophonium in einer etwa wie vorhin ange deuteten Weise niedergelegt ist.

Aus dieser directen Veranlassung hatte ich mich, gewissermaassen gezwungen, nach einheitlichen Untersuchungsmethoden umgesehen, und da die Litteratur hierüber noch keine näheren Aufzeichnungen finden liess, selbst einige Angaben gemacht, die den Collegen Anregung geben sollten, die von ihnen gesammelten und bisher noch nicht veröffentlichten Erfahrungen bekannt zu geben. In dieser Hinsicht hat mir denn auch die Arbeit Weger's manches Interessante geboten; und wenn ich erst heute auf seine Ausführungen zurückkomme, so bitte ich dieses einmal durch Überhäufung mit anderen Arbeiten zu entschuldigen, andererseits auf den Umstand zurückzuführen, dass mir gerade im Verfolg meiner Abhandlung immer neue Mengen fester Siccative von grösseren Fabriken zugegangen sind, die ich gerne bei einer erneuten Kundgebung über diesen Gegenstand mit in den Kreis meiner Betrachtungen ziehen wollte. So wurde auch kurz nach Neujahr dieser Abschluss nochmals verteilt, als ich wiederum von sehr geschätzter Seite harzsaure Präparate erhielt, deren Untersuchungsergebnisse ebenfalls diese Studie vervollständigen sollten.

Dass übrigens meine Annahme richtig, nach der Colophonium zur Darstellung der harzsauren Metalloxyde genommen wird, ist mir von mehreren Seiten mit dem Hinzu-

fügen bestätigt worden, dass bestes amerikanisches Colophonium angewendet wird, und da durch blosses Zusammenschmelzen des Harzes mit den Metalloxyden nie oder wenigstens nicht immer eine vollständige Verbindung derselben entsteht, in der gar kein freies Harz mehr vorhanden ist, so bedient man sich bei der Herstellung der harzsauren Metalloxyde der Verseifungsmethode, wobei nach vollendeter Verseifung die gewünschte Verbindung mit der Lösung des betreffenden Metallsalzes gefällt wird. Bei dieser Methode hat man es vollständig in der Hand, fast chemisch reine Trockensstoffe zu erhalten.

Ähnlich habe ich mich auch in meiner vorigen Abhandlung über die Darstellung der harzsauren Metalloxyde ausgesprochen.

Dass ich bei der immerhin noch geringen Erfahrung betreffs der Untersuchung der Siccative bisher keine Verfälschungen mit Harz ausgesprochen, sondern nur vermuthet habe, erkennt ja auch Weger an; auffallend muss es aber auch dem Analytiker, also dem der Praxis etwas Fernerstehenden sein, wenn er ein harzsaures Blei mit 28 Proc. Bleioxyd und ein anderes mit nur 11 Proc. erhält; es müsste doch selbst bei Annahme des niedrigsten Grenzwertes ein nur 11 Proc. Bleioxyd enthaltendes Harzsiccativ mindestens 50 Proc. ungebundenes Harz enthalten; soll dieses etwa unbedeutend sein?

Ich habe geglaubt, dass man mit Bestimmung der Metalloxyde vielleicht vorläufig auskommen könnte und finde zur Ergänzung nun von Weger noch Angabe über Löslichkeit in Chloroform u. s. w. Es gelingt also nach seiner Untersuchung leicht, festzustellen, ob ungebundene Mineralstoffe enthalten sind, während meine Bestimmung der gesammten Mineralstoffe einen Überschuss von nicht gebundenem Harz oder Öl erkennen lässt.

Unter Combinirung von Weger's Vorschlägen zur Untersuchung dieser Körper und der von mir bereits früher angegebenen Methoden habe ich nun an einer grösseren Reihe trockener Siccative nachstehende Bestimmungen ausgeführt

1. Das in Chloroform lösliche.
2. Das in Alkohol lösliche.
3. Die gebundenen und nicht gebundenen Mineralstoffe.
4. Die Säurezahl.
5. Die Verseifungszahl.
6. Die Ammoniakreaktion.
7. Die Feuchtigkeit

und zwar habe ich hierbei nachstehendes Verfahren eingeschlagen:

Bei der Ausführung von No. 1 und 2 ist nichts Besonderes zu erwähnen; selbst-

verständlich wird die Löslichkeit mit der Menge der Lösungsmittel und der jeweils angewendeten Menge der Substanz wechseln, aus welchem Grunde ich bei der Löslichkeit in Alkohol nicht nur die Angaben in Procenten, sondern auch die von 100 Th. Lösungsmittel in der Kälte aufgenommene Menge des Resinats angegeben habe. Im Allgemeinen sind etwa 1 bis 2 g Substanz und für je 1 g etwa 20 cc Lösungsmittel in Anwendung gebracht worden.

Die Mineralstoffe werden, wie auch von Weger angegeben, in der Weise bestimmt, dass einmal die Gesamtmenge derselben, zum anderen der in Chloroform unlösliche Theil ermittelt wird, um so die gebundenen von den nichtgebundenen zu trennen.

Es empfiehlt sich auch nicht, dieselben durch Veraschen zu bestimmen, sondern in der Asche die einzelnen Bestandtheile nach vorausgegangener qualitativer Analyse nach den bekannten analytischen Methoden vorzunehmen. Bei reinen, d. h. Blei, Kalk, u. s. w. freien Manganresinaten, kann die directe Veraschung auch gewogen werden und unter Umrechnung des gewogenen Manganoxyduls (Mn_2O_3) in Mangan (2 Mn) als Resultat der gesamten Mineralstoffe dienen.

Die Bestimmung der Säurezahl habe ich in alkoholischer Flüssigkeit, — Lösung kann man wohl nicht sagen, da nur ein Theil der Siccative wirklich gelöst ist — als auch in Chloroformlösung vorgenommen; letztere fällt natürlich höher aus und gibt eigentlich nicht mehr die Säurezahl an, sondern die Ausfällung von an Harzsäure bez. Ölsäure gebundenem Blei und Mangan oder die an Blei bez. Mangan gebundenen Harz- bez. Ölsäuren.

[Schluss folgt.]

Zur Untersuchung von Leinöl.

Von

Dr. Walther Lippert.

Bei der Beurtheilung eines Leinöls bezüglich seiner Brauchbarkeit für die Öllackfabrikation ist ausser auf sein Trockenvermögen auch darauf zu achten, dass es bei starkem Erhitzen keine Flocken absetzt. Ein als Lackleinöl bezeichnetes Leinöl muss bei der Erhitzung bis nahe auf 300° vollständig klar bleiben, wobei der gelbe Farbton zum Theil zerstört wird, während das sogenannte rohe Leinöl zwar ebenfalls seinen gelben Farbton verliert, aber eine manchmal sogar sehr bedeutende Flockenbildung aufweist.

Nimmt man ferner nach Amsel (d. Z. 1895, 73) die Verseifung vor, so muss das Lackleinöl stets eine klare Wasserreaction ergeben, während das rohe Leinöl in manchen Fällen eine schwache Opalisation eintreten lässt. Man hat daher dies bei der Verseifung zu berücksichtigen und das Öl eventuell von den Flocken durch Filtration in der Hitze zu trennen.

Amsel glaubt nun, „dass man sich bei der Untersuchung von Leinöl und Leinölfirnissen bez. ihrer Reinheit oder ihrer Verfälschung mit der Bestimmung der Trockenfähigkeit und der Verseifungszahl unter ausdrücklicher Beachtung des von ihm angegebenen Verhaltens beim Wasserzusatz begnügen kann“. Für das Erkennen von Harzöl und Mineralöl ist diese Behauptung zutreffend, nicht immer aber genügt die Methode beim Nachweis von Harz. Ich habe oft Colophoniumsorten in Untersuchung gehabt, welche eine klare Seifenlösung ergaben und Leinöle bei Gegenwart, und zwar mit überwiegenden Mengen von Harz verseift und trotzdem bei Zusatz von Wasser klare Seifenlösungen erhalten, welche klar blieben oder erst nach geraumer Zeit opalisirten. Reine, klare Seifenlösungen trüben sich ebenfalls bei längerem Stehen, indem sie einen feinen Bodensatz absetzen. Ich halte es für unbedingt nothwendig, Leinöl und Leinölfirnisse, selbst wenn sie eine klare Wasserreaction ergeben, noch nach einem der gewöhnlichen Verfahren auf Harz zu prüfen, wozu z. B. die Bestimmung des Alkohollöslichen, wie Amsel es gethan hat, gezogen werden kann. — Amsel hat seine Leinöle mit Mineralölen und Harzölen geprüft und daraus direct auch auf das Harz geschlossen. Manche Colophoniumsorten, welche opalisirende Seifenlösung ergaben, zeigten nach nochmaligem Schmelzen, wie es in der Lackfabrikation üblich ist, nur noch eine geringe Opalisation.

Bezüglich der Trockenfähigkeit sagt Amsel (Broschüre „Über Leinöl und Leinölfirnis“): „Reines Leinöl ohne Siccativzusatz muss, auf Glas aufgestrichen, in höchstens 3 Tagen vollständig hart werden, mit 5 proc. Siccativzusatz sowie Leinölfirnis in derselben Weise behandelt, in 24 Stunden.“

Abgesehen davon, dass es schon seit langer Zeit bekannt ist, dass das Trocken des Leinöls durch Licht und Temperaturverhältnisse beeinflusst wird, ist das Trockenvermögen vollständig von der Art der Siccative¹⁾, bez. von dem Gehalt der Metallmengen

¹⁾ Über Siccative siehe: Amsel, d. Z. 1896, 429 und Weger, d. Z. 1896, 531.