

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

### Zur Kenntniß der Siccativ 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 Gelegenheit, 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 Siccativ 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 Siccativ 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 genötigt, 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 Siccativ 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“, berichtigten 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 Firnisspräparate gearbeitet hat, wird es für unmöglich halten, dass gelegentlich eine irrite 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 unausschlagbaren Ansicht ein himmelweiter Unterschied ist, würde ich es auch für unqualifizierbar 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 Leinölfirniss, wie Herr Dr. A. glauben machen will, ist an jener Stelle nicht die Rede. Es wäre aber auch ganz gleichgültig, 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 Firniss jemals unter den Händen gehabt hat, weiter ist der Begriff „Kochen“

in der Firnissfabrikation ein sehr vager<sup>1)</sup>) und endlich schliesst die Verwendung harzsaurer Metalloxyde ein Kochen auch in des Wortes engster Bedeutung ja absolut nicht aus — ob es nöthig, vortheilhaft, zweckmässig ist, das ist eine andere Frage. Die Möglichkeit, in der Kälte oder bei geringer Wärme verwendet werden zu können, ist ein Hauptvortheil dieser neueren Siccativ, er bedingt aber noch lange nicht, dass sie tatsächlich bei niedriger Temperatur unter allen Umständen verwendet werden. Jedenfalls bleibt nach der allgemeinen Anschauungsweise ein mit wenigen Procenten harzsaurer Metalloxyde bereiteter Firniß immer ein reiner, unverfälschter Firniß.

Über die sonstigen Ausführungen des Herrn Dr. A. viel Worte zu machen, dürfte unnöthig sein. Die der Sache Näherstehenden werden seine Veröffentlichungen kaum anders als mit Lächeln aufnehmen, und auch die Fernerstehenden werden Ernstes und Heiteres zu gleicher Zeit genügend darin finden.

Es liegt mir fern, für die Aufstellung von Untersuchungsmethoden für lösliche Siccativ Lorbeeren ernten zu wollen, denn die landläufige Untersuchung, wie ich sie in No. 17, Jahrgang 1896 angab, ergibt sich fast von selbst. Jedenfalls muss ich aber gegen eine Combinirung meiner Vorschläge mit den Untersuchungsverfahren des Herrn Dr. A. ernstlich protestiren. Wer, wie Herr Dr. Amsel, ein technisches Product, noch dazu ein harzsaurer Bleimangan, als rein annimmt und die in Folge dessen gefundene „kleine Differenz von 3,5 Proc.“ zwischen Theorie und Analyse als Analysenfehler ansieht (d. Z. 1896, 432), wer empfiehlt, eine Verbindung nicht durch Veraschen zu bestimmen, sondern in der Asche . . . . , wer es fertigbringt, Mangan als Manganoxydul (gleich  $Mn_2O_3$ !) zu wägen, wer die erstauenden Fachgenossen über Harzresinate, harzscheure und ölsaure Resinate(!) aufzuklären versteht, mag seine Methoden unter eigener Flagge segeln lassen; ich verzichte auf eine Mityverschaft. Es ist aber höchst bedauerlich, dass dergleichen Studien, geschmückt mit einer gewissen Glorie der Amtlichkeit (Untersuchungsamt des deutschen Malerbundes in Kiel), der Öffentlichkeit übergeben werden und geeignet sind, an vielen Stellen arges Unheil anzurichten.

Zu der letzten Abhandlung des Herrn Dr. A. möchte ich nur noch Folgendes sagen.

<sup>1)</sup> Der Eine „kocht“ bei  $140^\circ$ , der Andere „kocht“ bei  $220^\circ$  u. s. w.; den Siedepunkt des Leinöls kann man in der Fachliteratur mit  $130^\circ$  angegeben finden, dann wird natürlich auch von Erhitzen über den Siedepunkt gesprochen.

Wenn ein unter der Bezeichnung „fettsaures Mangan“ gehandeltes und scheinbar aus stearin-palmitinsaurem Mangan bestehendes Präparat, welches Dr. Amsel untersuchte, in Chloroform nicht löslich ist, so folgt „nach Weger“ noch lange nicht, dass dasselbe auch in Leinöl unlöslich und daher als unbrauchbar zu bezeichnen ist. Ich habe die auf der Verseifungszahl basirenden theoretischen Berechnungen, die praktisch zu erreichenden Grenzen, die analytischen Daten u. s. w. lediglich für Harz- und Leinölsäure, aber nirgends für „Fettsäure“ angeführt und ver wahre mich ausdrücklich, dass ohne weitere vergleichende Prüfung obige Lösungsmittel als von mir angegebene auf Blei- oder Mangansalze anderer Säuren angewandt werden, die jetzt oder vielleicht später einmal für die Firnissbereitung benutzt werden. Vor der Hand und vermutlich auch in Zukunft ist der Verbrauch von „fettsauren“, d. h. palmitin-stearinsauren Salzen in der Firnissfabrikation ein verhältnismässig sehr geringer, so dass man selten genug in die Lage kommen wird, ein neues, für die Analyse geeignetes Lösungsmittel zu suchen.

Ein einigermaassen erheblicher Wassergehalt ist, was Resinate anlangt, natürlich nur bei den präcipitirten zu finden. Wohl jedes lufttrockene, präcipitirte Blei- oder Manganresinat enthält etwas gebundenes Wasser, meist etwa 6 Proc.; 20 oder gar 33,3 Proc. habe ich noch nie beobachten können. Die Bestimmung an und für sich hat keinen besonderen Werth, sie kann höchstens von Nutzen sein, wenn es sich darum handelt, ein fein gepulvertes, geschmolzenes von einem präcipitirten Resinat zu unterscheiden, was man nicht in allen Fällen durch das Mikroskop mit Sicherheit nachweisen kann, da auch niedergeschlagene Resinate unter demselben durchscheinende Harzpartikelchen zeigen können. Niedergeschlagene leinölsaure Salze enthalten eventuell auch freies Wasser in Tropfen, von dem sie in der That schwer zu befreien sind. Dieser Umstand lässt sie weniger empfehlenswerth erscheinen, und wenn sie wirklich in den Handel kommen, so dürfte dies verhältnismässig selten sein.

Ich versage es mir, des Weiteren auf die Ausführungen des Herrn Dr. A., die Tabellen, den Unterschied zwischen „keine — kaum — ganz schwache — schwache Seifenbildung“ u. s. w. einzugehen, und will nur nochmals darauf hinweisen, dass die neuerdings von Herrn Dr. A. aufrechterhaltene Behauptung, „dass seine Bestimmung der gesammten Mineralstoffe einen Überschuss von nicht

gebundenem Harz oder Öl erkennen lässt“, vollkommen unrichtig ist. Nichts ist leichter, als sich von der Absurdität dieser Behauptung zu überzeugen. Man röhre z. B. 24 Proc. Mangancarbonat (mit einem Gehalte von etwa 41 Proc. Mn) in 150 bis 170° heisses Colophonium und lasse unter möglichst gutem Umrühren erkalten. Man erhält so ein Product, welches etwa 7,9 Proc. Gesammtmangan enthält und in Folge dessen nach Am sel'scher Deduction frei von ungebundenen Harzsäuren sein sollte, — in der That aber fast nur ungebundene Harzsäuren enthält. Freies Harz bez. Leinöl und ungebundene Mineralstoffe — Oxydform einbezogen — schliessen einander eben nicht aus.

So lange man nicht mit Sicherheit und auf einem einfachen Wege freie Harzsäure und Harzester bez. Leinöl neben harzsäuren bez. leinölsäuren Salzen maass- oder gewichtsanalytisch direct bestimmen kann,

lösliches Mangan (Mn) neben 0,10 Proc. unlöslichem Mn. Andere Metalle fehlten.

Aus den in Heft 17, Jahrg. 1896 d. Z. berechneten Durchschnittswerten ergibt sich ein Gehalt von etwa 41 Proc. harzsaurem Blei, plus 27 Proc. harzsaurem Manganoxyd, d. s. 68 Proc. harzsaure Salze. Das Product muss demnach rund 30 bis 35 Proc. freies Harz enthalten. Von künstlichen Harzestern kann in diesem Falle abgesehen werden.

Es mag nun eine Tabelle über einige nicht in grösserer Menge in Leinöl lösliche Manganverbindungen, welche Farbe, Metallgehalt, die zur Einwirkung auf Leinöl nötige Temperatur u. s. w. enthält, Platz finden. In der Litteratur habe ich nur eine einzige Notiz (Fischer's J. 1893, 1091, aus Techn. Mitth. Maler) über diesen Gegenstand finden können, und diese enthält manche Unklarheiten und Widersprüche.

	Moleculare gewicht	Theo- retischer Mangan- gehalt	Durchschnittl. Gehalt der Handels- waare <sup>2)</sup>	Farbe	Temperatur, bei welcher die Produkte einen gut trocknenden Firniss bilden.
					Dauer der Einwirkung 2 Stunden
1. Braunstein	MnO <sub>2</sub>	87	63,22 (30—) 55 (—60)	schwarz	etwa 250°
2. Manganoxydhydrat	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	176	62,50		170 bis 200°
3. Mangansuperoxydhydrat	MnO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O <sup>3)</sup>	105	52,38	35 bis 55	sicherer
4. Manganoxydulhydrat	MnO · H <sub>2</sub> O	89	61,80		200 bis 220°
5. Chlormangan	MnCl <sub>2</sub> 4aq.	198	27,78	etwa 27	etwa 250°
6. Schwefelsaures Mangan	MnSO <sub>4</sub> 1aq.	169	32,51	27 bis 31,5	über 250°
7. Salpetersaures Mangan	MnN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> 6aq.	287	19,16	19 bis 20	150 bis 170°
8. Chromsaures Mangan	MnO · MnCrO <sub>4</sub> 1aq.	260	42,30	38 bis 45	200°
9. Borsaures Mangan	?	?	(5—) 15 (—22)	weiss	
10. Kohleinsaures Mangan	MnCO <sub>3</sub> 1aq.	133	41,35	41 bis 42	etwa 280°
11. Oxalsaures Mangan	MnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2aq. <sup>4)</sup>	179	30,37	etwa 30	über 280°
12. Bernsteinsaures Mangan	MnC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> 4aq.	243	22,63	22,5	hell lachsfarbig
13. Citronensaures Mangan	Mn <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> 9aq.	705	23,40	22,0	etwa 270°
14. Weinsaures Mangan	MnC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> 2aq.	239	23,01	23,0	hell lachsfarbig
15. Benzoësaures Mangan	Mn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 4aq.	369	14,90	14,8	etwa 200°
16. Ameisensaures Mangan	Mn(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> 2aq.	181	30,38	29,7	hell violett
17. Essigsaures Mangan	Mn(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 4aq.	245	22,45	etwa 22	etwa 270°
					120°

wird man am einfachsten und mit vollkommen ausreichender Genauigkeit zum Ziele gelangen, wenn man die löslichen Mineralbestandtheile bestimmt und diesen Werth mit dem aus der durchschnittlichen Säurebez. Verseifungszahl berechneten vergleicht. Um nicht zu ermüden, sei aus Hunderten von Analysen nur ein einziges Beispiel herangezogen. Ein geschmolzenes harzsäures Bleimanganoxyd zeigte 9,90 Proc. lösliches Blei (Pb), kein unlösliches Pb und 1,43 Proc.

Meiner Tabelle sei noch Folgendes zugefügt: Die unter 2, 3 und 4 genannten Präparate des Handels sind nach keiner bestimmten Formel zusammengesetzt, sondern Gemische der verschiedenen Oxydhydrate mit sehr verschiedenem specificischen Gewichte, verschiedener Farbe, Feinheit und Wirkung. Der Analytiker hat in erster Linie auf Mangangehalt und Gehalt an disponiblem Sauerstoff zu achten. Einige Handelsprodukte zeigten folgende Werthe:

	Proc. Mn	Proc. disp. O	Proc. MnO <sub>2</sub>	Proc. Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Proc. MnO	Proc. Mangan- sauerstoff- verbindungen
Mangansuperoxydhydrat A	38,11	10,14	49,87	10,43	—	59,80
B	53,67	10,87	33,33	46,82	—	80,15
Manganoxydhydrat C	44,05	11,05	50,51	17,41	—	67,92
D	51,31	8,59	12,23	62,60	—	74,83
E	52,68	5,55	—	54,83	18,66	73,49
Manganoxydulhydrat F	51,70	5,32	—	52,54	19,52	72,06

<sup>2)</sup> bez. Gehalt, der bei der Darstellung der Präparate ohne Schwierigkeit erreicht werden kann.

<sup>3)</sup> und wasserärmer.

<sup>4)</sup> heiss gefällt.

Borsaures Mangan findet man mit den verschiedensten Mangangehalten; 22 Proc. Mn dürfte der höchste Gehalt sein, der für ein weisses Product erzielt werden kann. Der integrirende Bestandtheil des borsauren Mangans des Handels scheint in den meisten Fällen ein, wenn man so sagen darf, weniger saures Salz als Borax zu sein, beispielsweise  $2 \text{MnO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Soviel steht jedenfalls fest, dass die meisten Handelsproducte weder  $\text{MnB}_4\text{O}_7$  sind, noch  $\text{MnB}_4\text{O}_7$  enthalten.

Salpetersaures Mangan zersetzt sich im Leinöl bei  $120$  bis  $140^\circ$  unter Abscheidung eines Oxydes, welch letzteres, da es dem Öl im denkbar feinsten Zustand geboten wird, nur  $150$  bis  $170^\circ$  erfordert, um firnissbildend zu wirken.

Ganz allgemein ist zu sagen, dass ein Siccativ um so besser wirkt, je feiner es ist, und je inniger es mit dem Öl gemischt wird. Eine absolute Mischung kann auf leichte Weise nur mit den vollkommen „löslichen“ Präparaten erreicht werden. Demzufolge ist die Wirkung der letzteren für die Firnissbildung — nicht zu verwechseln mit der Bildung der festen, durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft hart werdenden Schicht, des Linoxins — die denkbar schnellste, denn für die Trockenkraft des Leinöls ist es in erster Linie erforderlich, dass Mangan oder Blei im Öl gelöst ist. Nicht gelöstes Siccativ ist wirkungslos.

Eine andauernde, äusserst innige Mischung des Siccativs mit Leinöl kann, abgesehen von den vollkommen löslichen, auch bei einigen anderen Präparaten in gewissem Grade die Erhöhung der Temperatur ersetzen. Folgende Versuche mögen dies erläutern. Rotes Leinöl wurde mit

Es scheint also besonders borsaures Mangan für diese Verwendungsart geeignet zu sein, während solche Salze, die, wie Mangansulfat, auch durch Wärme schwer zersetzt werden, und merkwürdiger Weise auch Manganoxydhydrat, nur eine ganz geringe Wirkung haben. Ich will es noch dahingestellt sein lassen, ob borsaures Mangan als solches auch in vollkommen säurefreiem Leinöl löslich ist, jedenfalls würde schon die im gewöhnlichen Leinöl vorhandene Säure genügen, einen Theil des borsauren Mangans zu zersetzen und soviel Mangan aufzunehmen, als nötig ist, um Leinöl zum Trocknen zu bringen. Nimmt man die Säurezahl des Leinöls zu  $2,5$  an, was in den meisten Fällen nicht zu hoch gegriffen sein dürfte, so ergibt sich hieraus die Fähigkeit,  $0,12$  Proc. Mn (in Oxydulform) aufzunehmen, und dies ist ausreichend, um einen schnell trocknenden Firniss zu bilden. Nicht leicht zu erklären ist das Verhalten von Manganoxydhydrat.

Aus Tabelle I ist schliesslich noch zu ersehen, dass die angeführten organischen Salze mit Ausnahme des Acetats für die Firnissfabrikation ungeeignet erscheinen, da sie keinerlei Vortheile bezüglich der Aufnahmetemperatur bieten, welche den selbstverständlich sehr hohen Preis compensiren könnten.

*[Schluss folgt.]*

### Elektrochemie.

Zur Darstellung von Cyan will H. Mehner (D.R.P. No. 91814) eine feuerflüssige Cyanidschmelze, z. B. eine Cyanbaryumschmelze, elektrolysiere vermittels einer Kathode aus Kohle und dieser, indem

		Trockenzeit in Stunden	Mangan im filtrirten Firniss
1 Proc. borsaures Mangan (20 Proc. Mn)	1 St. lang in der Reibschale angerieben	7 bis 15	
3 -	1 - - - -	5½ bis 12	
5 -	2 - - - -	5 bis 12	0,10 Proc.
5 -	1 - - - -	6 bis 24	0,05 -
5 -	3 - - - -	durch Luftstrom gemischt	5 bis 12
2½ Manganoxydhydrat	4 - - - -	20 bis 30	
10 schwefelsaures Mangan	4 - - - -	etwa 30	
10 Bleiglätte	2 - - - -	etwa 20	

Die Feststellung der Trockenzeit erfolgte in allen Fällen durch möglichst gleichmässiges, nicht allzu dünnes Aufstreichen einiger Tropfen Firniss auf vollkommen trockene Glastafeln, die vor Staub und directem Sonnenlicht geschützt waren und durch Betupfen mit den Fingerspitzen in Zeiträumen von  $1/4$  oder  $1/2$  Stunden geprüft wurden. Über den grossen Spielraum in den Trockenzeiten wird später die Rede sein.

er sie gleichzeitig zum Glühen bringt, Stickstoff zuführen. Infolge der elektrolysirenden Stromarbeit soll sich das Cyanbaryum zerlegen in Cyangas, welches sich an der Anode entwickelt, und in Baryum, welches gasförmig an der Kathode auftritt und gezwungen ist, seinen Weg an deren von Stickstoff umspülten Oberfläche zu nehmen. An der Kathode treffen darnach Baryum, glühender Kohlenstoff und Stickstoff zusammen, und es bildet