

wasseranziehend wirkt. Eine Säure vom spec. G. 1,6 bis 1,7 entspricht dieser Bedingung. Zugleich entzieht solche (oder verdünntere) Schwefelsäure dem Gase auch einen etwaigen Gehalt an Ammoniak, wozu man natürlich auch andere Säuren benutzen könnte.

Durch Anwendung mehrerer abwechselnd geschalteter Gefässe kann man in bekannter Weise die Reagentien, also den Chlorkalk und die Schwefelsäure, vollständig ausnutzen, und den ersteren in ein Gemenge von schwefelsaurem und phosphorsaurem Kalk umwandeln, dessen weitere Verwendung allerdings bei seiner geringen Menge zur Zeit kaum lohnend erscheint.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Zur Analyse der Leinöle und Leinölfirnisse.

Von

Dr. Walther Lippert.

Auf Grund „jahrelanger Beobachtungen“ und „Bestätigung durch hunderte von Versuchen“ hat Herr Dr. Amsel (d. Z. 1895, 73) bekanntlich eine Untersuchungsmethode begründet, durch die es in sehr einfacher Weise möglich sein soll, sowohl über die Brauchbarkeit und Herstellungsweise eines Firnisses ein Urtheil abzugeben, als auch in Leinölen und ihren Firnissen einen Gehalt selbst

dabei nach ihm zu beobachtende Wasserreaction. An der Hand einer Reihe von Versuchen hat er diese Methode dann in einer Broschüre (Über Leinöl und Leinölfirnis. Verlag E. Speidel, Zürich) näher erläutert und diese Methode, welche im „Untersuchungsamte des deutschen Malerbundes“ in Kiel zur Einführung gelangt ist, als „Normal-Prüfungsmethode“ zur allgemeinen Annahme einer „Internationalen Conferenz zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsmethoden“ empfohlen. Nach Amsel „genügt“ es, die Verseifungszahl, die Amsel'sche Wasserreaction, die Trockenfähigkeit und bez. das Alkohollösliche zu bestimmen, um die Reinheit eines Leinöls bez. Firnisses festzustellen. Die Wasserreaction, der Amsel grosse Bedeutung zumisst, ist es nun, welche hier besprochen werden soll.

Bereits vor Kurzem habe ich nachgewiesen (No. 10 d. Z.), dass mittels der genannten Reaction selbst grobe Verfälschungen mit Colophonium in Leinölen mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden können, und in einer in der Chemiker-Ztg. No. 77 kürzlich erschienene Abhandlung „Über Amsel's ungekochte Leinölfirnisse“ auf die Unzuverlässigkeit und zu Missverständnissen führenden Amsel'schen Methode hingewiesen. Eine Reihe von Versuchen, welche ich dann zur weiteren Prüfung unternommen habe, möge nun an der Hand von 2 Tabellen erläutert werden.

Tabelle I.

Verschiedene Firnisse		Wasserreaction	
		Im ersten Augenblick	Nach späterer Zeit
1	Firnis mit 0,3 Proc. PbO	klar	Nach 20 bis 30 Minuten noch klar
2	- - 1,1 - -	-	
3	- - 2,6 - -	-	
4	- - 6,4 - -	-	
5	- - 0,1 - Pb-Resinat	-	Nach 30 Minuten ebenso
6	- - 0,5 - -	-	
7	- - 1,9 - -	-	
8	- - 4,6 - -	-	
9	- - 0,5 - Mn-Resinat	-	klar schwach opalisirend mehr opalisirend trübe
10	- - 1,6 - -	-	
11	- - 3,5 - -	-	
12	- - 5,2 - -	-	
13	- - 0,1 - Mn-Resinat alkoh. präcip.	klar	klar schwach opalisirend mehr opalisirend trübe
14	- - 0,5 - -	-	
15	- - 1,5 - -	-	
16	- - 3,9 - -	-	
17	- - 1 - Braunstein	opalisirend	Nach Verlauf von etwa 10 Minuten
18	No. 17 mit 5 Proc. Harzöl	-	
19	- 17 - 10 - Harzöl	-	

von nur wenigen Procenten von Harzöl, Mineralöl und harzsauren Metalloxyden nachzuweisen. Den Hauptwerth legt Amsel auf die Bestimmung der Verseifungszahl und die

In Tabelle I bin ich von einem reinen Leinöl mit klarer Wasserreaction ausgegangen und habe aus ihm durch geeignetes Kochen mit mannigfachen Trockenstoffen verschiedene

Firnisse hergestellt. Nachdem die letzteren durch längeres Stehen geklärt, wurden 1 bis 2 g in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen mit 25 cc der bei der Bestimmung der Verseifungszahl üblichen alkoholischen Alkalilösung (Benedikt: Analyse d. Fette S. 101) etwa 30 Minuten lang auf lebhaft siedendem Wasserbade verseift, hierzu dann etwa 50 cc destillirten Wassers gegeben und die auf diese Weise erhaltene Seifenlösung im ersten Augenblick und nach Verlauf von wenigen Minuten bez. Stunden beobachtet. No. 1 bis 4 Tab. I sind als Glättefirnisse mit verschiedenen Mengen Bleigehalt zu betrachten und gaben, wie zu erwarten war, klare Wasserreaction, die noch nach längerer Zeit klar blieb.

In No. 5 bis 8 liegen Bleifirnisse vor mit verschiedenem Gehalt von Bleiresinat. Zur Herstellung dieser Firnisse wurde gefälltes technisches Bleiresinat verwandt. Nach Amsel müsste nun je nach dem Vorwalten des Resinats grössere oder geringere Opalisation der Seifenlösung eintreten. So sagt er z. B.: „Selbst ein Gehalt von 3 Proc. harzsauren Metalloxyden hat sich auf diese Weise noch nachweisen lassen.“ Die Lösungen fielen jedoch, wie aus der Tabelle ersichtlich, sämmtlich klar aus und verhielten sich auch nach 30 Minuten so. Das infolge der Verseifung ausgeschiedene Bleihydrat wird durch den Alkaliüberschuss in Lösung gehalten, und das entstandene Alkaliresinat ist mit klarer Farbe in Wasser löslich. Von einer Opalisation kann also demnach nicht die Rede sein.

Zur Herstellung der in No. 9 bis 12 angeführten Firnisse war gefälltes Manganresinat in Betracht gezogen. Im ersten Augenblick blieben die Firnisse mit geringem Gehalt an Mn-Resinat No. 9 und 10 klar, während 11 und 12 opalisirten. Nach Verlauf von einigen

Minuten trat dann weitere Trübung ein, und zwar trat die Trübung um so stärker hervor, je grösser der Gehalt an Mn-Resinat vorwaltete. Der Gehalt konnte deutlich an den Abstufungen in der Erscheinung der Opalisation wahrgenommen werden. Firniss No. 9, welcher nur 0,5 Proc. enthielt, blieb noch nach Verlauf längerer Zeit klar, während No. 12 mit 5,2 Proc. milchige Trübung zeigte. Zur Controle dieser Beobachtungen wurde noch eine Versuchsreihe mit solchen Firnissen angestellt, zu deren Herstellung ein gefälltes Mn-Resinat verwandt wurde, das zwar an und für sich schon als rein galt, aber nochmals aus einer Lösung in Äther durch Alkohol gefällt und vorsichtig getrocknet worden war. Nach der Verseifung gaben sämmtliche Firnisse No. 13 bis 16 im ersten Augenblick absolut klare Wasserreaction, nach wenigen Minuten trat aber ebenfalls Trübung ein, und zwar in derselben Weise wie im vorangegangenen Versuche, nämlich im Verhältniss der angewandten Mn-Resinatmengen. Offenbar wird die Trübung nur durch das infolge der Verseifung ausgeschiedene Manganhydrat und nicht durch das Harz, wie Amsel meint, verursacht, was auch deutlich aus No. 17 hervorgeht. In No. 17 war das Leinöl mit geringer Menge Braunstein gekocht worden. Da dieser Firniss frei von Harz, Harzöl und Mineralöl ist, bez. nicht mit harzsauren Metalloxyden hergestellt ist, so musste er nach Amsel eine klare Wasserreaction geben. Aber gerade das Gegentheil trat ein. Im ersten Augenblick musste ich Opalisation und nach einigen Minuten sogar starke Trübung wahrnehmen. Durch die in No. 18 und 19 gemachten Zusätze mit Harzölen konnte eine Vergrösserung der Trübung nicht beobachtet werden.

Tabelle II.

Glättefirnisse mit 2,5 Proc. PbO-Gehalt vermischt mit:		Wasserreaction	
		Im ersten Augenblick	Nach längerer Zeit
1	20 Proc. Mn-Firniss No. 17, Tab. I	klar	Nach 10 Min.: opalisirend
2	50 - -	opalisirend	- : trübe
3	25 - Colophonium	klar	Selbst nach 15 Stunden noch klar
4	50 - -	-	
5	5 - Harzöl hell	-	
6	10 - -	-	Wurde nach 10 Minuten wieder klar Nach 3 Stunden noch trübe
7	20 - -	trübe	
8	30 - -	-	
9	5 - Harzöl dunkel	klar	Nach 10 Min.: klar
10	10 - -	-	-
11	20 - -	trübe	Wurde nach 10 Minuten wieder klar Nach 15 Stunden noch trübe
12	30 - -	-	
13	1 bis 2 - Mineralöl	klar	
14	5 - -	-	Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunde genau ebenso
15	10 - -	-	
16	20 - -	-	
17	30 - -	trübe	

Um nun die Wasserreaction bezüglich des Nachweises von Harz, Harzöl und Mineralöl zu prüfen, wurden Versuche angestellt, wie sie in Tabelle II angegeben sind. Ausgegangen wurde von einem reinen Glättefirniss, der mit 2,5 Proc. Pb O gekocht und dessen Wasserreaction selbst nach einigen Stunden noch eine klare war. Zunächst wurden noch zwei Versuche mit dem Mn-Firniss No. 17 Tabelle I ausgeführt, indem der Glättefirniss mit diesem in verschiedenem Verhältniss vermischt wurde. No. 1 und 2 können somit als Repräsentanten für die sehr häufig im Handel vorkommenden Bleimanganfirnisse gelten, die nach Amsel ebenfalls eine klare Wasserreaction geben müssten. Aber auch hier trat, wie aus der Tabelle ersichtlich, je nach der Menge des vorhandenen Mangans früher oder später eine Trübung ein.

No. 3 und 4 sollen starke Verfälschungen des Glättefirnisses mit Colophonium vorstellen. Die erhaltenen Seifenlösungen fielen, Amsel's Behauptung widersprechend, klar aus und blieben es sogar noch nach Verlauf von etwa 15 Stunden.

Die Versuche, welche ich dann mit sehr hellem, leicht flüssigem und sehr dunklem, dickflüssigem Harzöl angestellt habe, No. 5 bis 12, verliefen für die Wasserreaction ebenfalls nicht günstiger. Die mit geringen Zusätzen Harzöl vermischten Firnisse blieben selbst nach mehreren Stunden noch klar, während die mit 30 Proc. Trübung zeigten. Auffallend war hierbei die Übereinstimmung der Versuche von No. 7 und 11 mit 20 Proc. Harzölzusatz. Im ersten Augenblick waren beide Lösungen milchig, nach etwa 5 Minuten trat jedoch wieder Klärung ein, um nach Verlauf von wenigen Stunden wieder einer Trübung Platz zu machen. Dass geringe Mengen von Harzölzusatz Leinöl nicht opalisirend machen, geht auch aus einer Angabe Coreil's hervor (Chemzg. Rep. 1892, 8, 90), welche sagt: „dass bei Gegenwart von mehr als 15 Proc. Harzöl die Verseifung des Öls eine unvollständige ist“.

Ähnlich waren die Erfolge, welche ich bei den Untersuchungen mit Mineralöl No. 13 bis 17 erzielte. Als Mineralöl wurde Photogen (Fraction 160 bis 175°) aus den Braunkohlengruben der Provinz Sachsen benutzt. Selbst ein Zusatz von 20 Proc. Photogen No. 16 konnte eine Trübung der Seifenlösung nicht bewirken, erst bei einem Gehalt von 30 Proc. No. 17 machte sich milchige Trübung bemerkbar. Es ist wohl anzunehmen, dass die Stärke der Trübung von der Menge der unverseifbaren Bestandtheile, die in Harz- bez. Mineralölen vorhanden sind, abhängig ist, und dass es Harz- und Mineral-

öle gibt, die schon bei geringerem Zusatz eine Trübung verursachen werden als wie die hier benutzten. Aber aus alledem geht doch wohl deutlich hervor, dass es mit Hilfe der Amsel'schen Wasserreaction nicht möglich ist, mit Sicherheit eine geringe Verfälschung von Harz- und Mineralöl in Leinöl bez. Leinölfirnis nachzuweisen.

Bleibt ein Leinöl bez. Firnis beim Verdünnen der Seifenlösung klar, so kann trotzdem Harz, Harzöl und Mineralöl vorhanden sein, wird die Lösung dagegen trübe, so lässt sich, wenn eine Abscheidung von Manganhydrat nicht vorliegen sollte, in diesem Fall ein grösserer Zusatz von Harz- oder Mineralöl wohl annehmen, der sich ausserdem, besonders beim Mineralöl, noch durch den Geruch bemerkbar machen würde. Da bereits ein Zusatz von 5 Proc. Harz und Harzöl einen Firnis klebend macht, so wäre eine einfache, sichere Methode zum Nachweis dieser Stoffe sehr erwünscht; die Amsel'sche Wasserreaction scheint jedoch mir am allerwenigsten dazu berufen zu sein.

Um zum Schluss noch einen Blick auf die in den Tabellen angeführten Versuche Amsel's zurückzuwerfen, so findet man in den betreffs der Verfälschung mit Harzöl angestellten Versuchen das Harzöl nur im Gehalt von 20 Proc. und darüber vor, nicht eine einzige Prüfung mit geringeren Mengen ist ausgeführt worden, was um so mehr zu bewundern ist, da Amsel die obige Angabe Coreil's in seiner Broschüre citirt, die ihn doch hätte daraufhin lenken müssen. In den drei Versuchen mit Mn-Resinat, Tabelle VI der Broschüre, führt Amsel, wie schon hervorgehoben, das Opalisiren auf das Harz zurück, eine Ansicht, welche, da sie ja auf jahrelangen Erfahrungen von hundert von Versuchen beruht, entschieden Bewunderung abnöthigen muss, und wenn Amsel berichtet, dass infolge einer auf dieser Reaction beruhenden Begutachtung — der Firnis sei mit 4 Proc. harzsauren Metall-oxyden versetzt gewesen — ihm dies seitens der betreffenden Fabrik bestätigt worden ist, so ist dies als ein reiner Zufall zu betrachten, der um so leichter eintreten musste, da die Hauptmenge der Firnisse jetzt allgemein mit Metallresinaten hergestellt zu werden pflegt. Über die Amsel'schen Untersuchungen mich noch weiter auszulassen, halte ich für überflüssig, sie sind übrigens in treffender Weise schon von anderer Seite (Weger, d. Z. No. 13, 16 und 17) beleuchtet worden.

September, Halle a. S. Laboratorium der Lack- und Firnisfabrik F. A. Lippert.