

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 19.

Zur Ermittlung der von trocknenden Ölen und Firnissen absorbierten Sauerstoffmenge.

Von

Dr. Walther Lippert.

(Schluss von S. 416.)

Manganresinatfirnisse⁴⁾. Je 25 cc desselben Leinöls wurden mit steigenden Mengen Manganresinat in Schälchen auf dem Luftbade etwa 15 Minuten bis auf 150° erwärmt. Die Lösung, welche durch Rühren unterstützt wurde, ging glatt vor sich. Je nach der angewandten Menge Resinat waren die Firnisse heller oder dunkler gefärbt, und zwar je mehr Siccativ, desto dunkler die Farbe. Satzbildung fand nach längerem Stehen in kaum bemerkenswerther Menge statt.

Das Manganresinat selbst war durch Fällen aus einer warmen, mit Wasser stark verdünnten alkalischen Harzlösung mit Manganacetatlösung erhalten und aus dem Niederschlag mit Äther extrahirt worden. Der Äther wurde dann zum grössten Theil abdestillirt; da er aber, sobald die Masse syrupös wird, hartnäckig zurückgehalten wird, wurde im Trockenschrank einige Stunden noch bis auf 100° erhitzt. Hierbei fand theilweise Oxydation statt, und das Mn-Resinat resultirte als eine harzige Masse, die zu einem gelben Pulver zerrieben wurde. Die Analyse des von Äther trotz des hohen Erwärmens noch nicht ganz freien Salzes ergab einen Gehalt von etwa 4 Proc. Mn.

	Mn ₃ O ₄	Proc. Mn
I.	0,6323 g Resinat	gaben 0,0374 g = 4,23
II.	0,8176	0,0450 = 3,96

Die Versuche Tab. 3 waren im April in ungeheiztem Zimmer vorgenommen worden. Die Witterung war im Freien trübe und kühl, im Zimmer schwankte die Temperatur zwischen 11 bis 12°. Bereits früher habe ich (d. Z. 1897, 306) an einem Versuche gezeigt, dass mit steigendem Siccativzusatz

das Trocknen der Firnisse zunimmt. Weger (a. a. O.) aber zeigte dann an der Hand einer Reihe von ausführlichen Versuchen, dass mit der Steigerung der Siccativmengen die Trockenkraft nicht ins Unendliche geht, sondern eine gewisse Grenze erreicht wird, über die hinausgeschritten, ein Firniß trotz der grössten Menge Siccativ nicht schneller und besser trocknet, abgesehen davon, dass starke Satzbildung eintritt. Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, dass je höher der Gehalt an Mn-Resinat vorwaltet, desto schneller das Maximum der Gewichtszunahme eintrat und desto eher Gewichtsabnahme stattfand. Dagegen standen die aufgenommene Sauerstoffmenge und die angewandte Menge des Resinats in umgekehrtem Verhältniss zu einander. Je weniger Resinat angewandt wurde, desto höher belief sich die aufgenommene Sauerstoffmenge. Prüfte ich im Verlaufe der Untersuchungen das Trocknen mit den Fingerspitzen, so liess sich deutlich der Zusammenhang des Trocknens mit der Gewichtszunahme erkennen. So lange letztere stattfand, und wenn sie auch noch so gross wurde, war auch der Firniß nicht trocken, erst nachdem sämmtliche vier Firnisse ihr Maximum erreicht und Gewichtsabnahme festgestellt war, konnten sie trocken genannt werden. Das nach dem Trocknen entstandene Oxylinolein fühlt sich wegen seiner Elastizität nie so hart an wie z. B. ein getrockneter Lackanstrich, und ist daher die Probe mit den Fingerspitzen stets subjectiv. In der Ermittlung der Gewichtszunahme dürfte jedoch ein geeignetes Maass zur Beobachtung des Trockenverlaufes eines Firnißes zu erblicken sein. Die Menge des aufgenommenen Sauerstoffes käme dabei zunächst nicht in Betracht, dürfte jedoch, wie auch in Folgendem gezeigt werden soll, bei der Beurtheilung eines Firnißes nicht ausser Acht gelassen werden. Ferner sieht man, dass grosse Mengen Siccativ No. 1 und 2 unter einander nicht dermaassen hinsichtlich des Trocknens einen Unterschied hervorbringen, wie dies bei geringeren Mengen No. 3 und 4 stattfindet. Wir können also hierin nur eine Bestätigung dessen erblicken, was Weger gesagt hat, und würde von den in Tab. 3 vorhandenen Firnissen No. 2 als der beste zu bezeichnen sein.

⁴⁾ Unter „Metallresinatfirnissen“ (Chem. Zg. 1897, 775) sind die Firnisse zu verstehen, welche als Siccative die Blei- oder Mangansalze der Harzsäuren des Colophoniums enthalten. Nach den neuen Arbeiten M. Bottler's (Dingl. 1898, 307, 70) sind unter Metallresinaten auch die Salze der Harzsäuren anderer Harze, vornehmlich aber die der Kopale, gemeint.

Prüfte ich nun, nachdem Gewichtsabnahme stattgefunden, durch gleichmässiges Auflegen der Hände auf den Trockenzustand, so konnte ein bemerkenswerther Unterschied nicht beobachtet werden. Nach Verlauf von etwa 4 Wochen musste ich jedoch die Beobachtung machen, dass No. 1 nachklebte, während die anderen dies nicht thaten. Wurden z. B. auf No. 1 und 4 die Hände gleichmässig und gleich lange Zeit aufgelegt, so blieb beim Erheben No. 1 an der Hand kleben, während No. 4 herabfiel, was auch von andern Personen beobachtet wurde. Eine Erklärung für dieses Nachkleben vermag ich nicht zu geben, vielleicht mag es durch die grössere Menge und auch Qualität des angewandten Resinats bedingt sein.

Ein anderer Versuch mit einem auf andere Weise erhaltenen Resinat wurde folgendermaassen angestellt. Gefälltes, technisches Manganresinat von schwach rosafarbenem Aussehen, welches als rein galt, wurde in Äther gelöst, mit Alkohol gefällt, mehrmals mit letzterem gewaschen und dann im Vacuum getrocknet. Es resultirte ein leichtes, lockeres Pulver von chocoladefarbenem Aussehen. Der Gehalt an Mn ist bei diesem Mn-Resinat ein sehr hoher und doppelt so gross wie bei dem zu dem vorigen Versuche benutzten.

I. 1,0078 g	gaben	0,1190 g	Mn_3O_4	= 8,5 Proc. Mn
II. 0,3005		0,0352		= 8,55

Zur Darstellung der Firnisse wurden auch hier je 25 cc desselben Leinöls mit verschiedenen Mengen des Resinats erwärmt. Bereits bei 90° trat Lösung ein, bei weiterem Erwärmen bis auf 150° schieden sich aber bei No. 1 Tab. 4, weniger bei No. 2, feine Partikelchen ab, und die Farbe des Firnisses, wurde wieder heller. Nach längerem Stehen zeigte No. 1, weniger 2, starke Satzbildung, sodass der in Tab. 4 angegebene Gehalt an Mn-Resinat in Wirklichkeit im Firniß nicht vorhanden ist. Ich habe nach stattgefundenem Trockenversuche No. 1 und 2 mit dem Satz noch einmal bis auf 200° erhitzt, aber eine vollkommene Lösung dadurch nicht erzielen können. Die Firnisse färbten sich nur dunkler, und der Satz verwandelte sich in eine flockende Substanz, die fest an den Wandungen des Schälchens sich ansetzte. Ein hierauf nochmals angestellter Trockenversuch wich, wie aus Tab. 4 ersichtlich, von dem vorhergehenden nicht wesentlich ab.

Die Trockenversuche waren im Monat Juli vorgenommen worden. Die Witterung war meist hell und warm, so dass es diesem Umstand wohl zuzuschreiben ist, dass der Process hier etwas schneller verlief als wie

bei dem im Monat April unternommenen Versuche. Im Übrigen auch hier das gleiche Resultat, aber ein Nachkleben, und hierauf kam es mir hauptsächlich an, konnte ich selbst nach längerer Zeit als 4 Wochen, auch bei No. 1 nicht beobachten.

Bleioxydfirnisse. In bekannter Weise wurde Leinöl mit verschiedenen Mengen Glätte bis auf 220 bis 230° erhitzt. Die Lösung ging nicht glatt vor sich, da sich auf der Oberfläche eine harzige Masse und am Boden der Gefäße ein feiner Schlamm abschied. Je nach der Menge angewandten Bleioxyds waren die Firnisse heller oder dunkler gefärbt und zeigten nach längerem Stehen alle vier, auch die mit sehr wenig PbO gekochten, Satzbildung.

Die Trockenversuche Tab. 5 waren im Juli bei trübem, aber nicht kühltem Wetter vorgenommen worden und gleichen in ihrem Resultat den vorhergehenden Manganresinatfirnissem. Je mehr Siccativ, desto eher fand Gewichtsmaximum statt, desto geringer die absorbierte Sauerstoffmenge. No. 1 und 2 weichen hinsichtlich des Trocknens trotz der grossen und verschiedenen Siccativmengen nicht viel von einander ab. Nach Erreichung des Gewichtsmaximums fühlten sich die Firnisse gleich hart an, aber nach vier Wochen machte sich Nachkleben bemerkbar, und zwar deutlich je nach der angewandten Menge Bleioxyds. No. 1 klebte, während 2 nicht so hart war wie 3 und 4. Auch hier vermag ich eine Erklärung des Nachklebens nicht zu geben, aber man sieht, dass das Kleben der Firnisse nicht bloss durch Verfälschungen, wie Harz und Harzöl, verursacht zu werden braucht. In der Praxis weiss man bereits seit langer Zeit, dass ein starker Siccativzusatz (zumal in Terpentinöllösungen) wohl schnelles Trocknen, aber auch Nachkleben verursachen kann.

Nach Mulder, S. 59, wird reine Leinölsäure in Verbindung mit PbO vollkommen oxydiert und in eine Säure verwandelt, die in Verbindung mit PbO hart und zerbrechlich, für sich aber in freiem Zustande terpenartig ist. Wollte man nun annehmen, dass durch äussere Einflüsse der Atmosphäre eine theilweise Zersetzung des im Anstrich verhältnismässig stark vorhandenen Bleisalzes eintrate, so wäre eventuell eine Erklärung des Nachklebens vorhanden. Es liegen jedoch noch keine derartigen Beobachtungen vor, auch Mulder berichtet nirgends etwas über Nachkleben. Für die Praxis ergibt sich aber, dass bei Verwendung von Bleiverbindungen als Siccative, diese in noch geringerer Menge angewandt werden müssen als die entsprechenden Manganverbindungen.

Tabelle I.
Aufgenommene Sauerstoffmenge in Procenten:

Firniß auf 100 qe Fläche	10. Dec. nach 16. Std.	10. Dec. nach 22. Std.	11. Dec.	13. Dec.	15. Dec.	16. Dec.	20. Dec.	10. März	23. März
0,0683 g	13,87	13,54	13,22	12,58	12,09	11,12	10,8	6,93	6,28
0,1240	13,79	13,56	12,67	12,49	12,0	11,33	10,43	5,96	5,73
0,1073	13,25	13,04	12,42	12,0	wurde zur Prüfung des Trockenzustandes ausser Versuch gesetzt				
0,1031	13,79	13,57	12,93	12,44	12,0	11,58	10,72	6,03	5,81

Tabelle II.
Aufgenommene Sauerstoffmenge in Procenten im Monat Juni.

Angewandte Menge Öl auf 100 qe Fläche	2.	3.	4.	5.	8.	9.	10.	16.	21.	22.	25.
1. 0,2097 g Standöl	0,13	1,0	2,33	4,5	6,62	7,89	7,6	8,74	9,0	9,27	9,6
2. 0,0868 g Leinöl	0,64	1,27	3,06	8,56	12,15	unver- ändert	abg.	abg.			
3. 0,0793 g Holzöl	0,42	0,69	0,98	3,21	4,12 ¹⁾	11,18	11,47	abg.	ganz blind geworden		

Tabelle III.

100 cc Firniß ent- hielten an Resinat	100 cc Firniß ent- hielten wirksames Mn	Firniß auf 100 qe Fläche	Aufgenommene Sauerstoffmenge in Proc. nach:				
			12 Stunden	36 Stunden	40 Stunden	etwa 55 Std.	etwa 80 Std.
1. 5,2 Proc.	0,2 Proc.	0,1108 g	6,46	14,02	unver- ändert	abg.	abg.
2. 3,6	0,15	0,1276	6,6	14,45	unver- ändert	abg.	abg.
3. 1,6	0,06	0,1338	4,89	15,48	15,69	abg.	abg.
4. 0,53	0,02	0,1290	2,1	15,97	16,87	17	abg.

Tabelle IV.

100 cc Firniß enthielten an Resinat	100 cc Firniß enthielten wirksames Mn	Firniß auf 100 qe Fläche	Aufgenommene Sauerstoffmenge in Proc.					
			6 Stunden	21 Stunden	30 Stunden	42 Stunden	20 Std. 26 Std. 41 Std.	
1. 3,9 Proc.?	0,33 Proc.?	0,0600 g	11,46	12,1	abg.	abg.	11,11	12,1 abg.
2. 1,52 ?	0,12 ?	0,0615	14,0	unver- ändert	abg.	abg.	12,72	13,33 abg.
3. 0,5	0,04	0,0695	5,59	14,83	abg.	abg.		
4. 0,1	0,007	0,0587	0,76	5,51	12,16	16,16		

Tabelle V.

100 cc Leinöl wurden gekocht mit:	Firniß auf 100 qe Fläche	Aufgenommene Sauer- stoffmenge in Proc. nach:
1. 6,8 Proc. Pb O	0,0986 g	12,3 abg. abg.
2. 2,5	0,1786	12,7 abg. abg.
3. 1,1	0,0935	13,5 13,9 abg.
4. 0,34	0,0858	8,5 11,1 14,5

Tabelle VI.

Firniße verfälscht mit:	Erhaltenes Gewichtsmaximum.		
	I.	II.	III.
5 Proc. Harzöl	10,09	11,14	7,31
15	8,63	10,09	11,35
25	7,46	10,13	11,23
5 Proc. Colophon	7,86	7,01	11,73
15	7,08	7,2	10,21
25	9,53	10,07	11,06

Als bestes Trockenmittel empfahl Mulder S. 177 die Mennige, Pb_3O_4 , die zu 3 Proc. dem Öl bei gelindem Feuer zugesetzt werden sollte. In der Praxis ist man jedoch längst davon abgekommen.

Zum Schluss mögen noch einige Versuche angegeben sein, die zu dem Zweck angestellt wurden, um zu sehen, ob durch Zusatz von Verfälschungsmitteln, wie Harz und Harzöl, eine Verminderung hinsichtlich der absorbirten Menge Sauerstoffs eintritt und somit auf etwaige Verfälschungen gefahndet werden könne.

Aus den bisherigen Versuchen ist nun bereits ersichtlich, dass die Menge absorbirten Sauerstoffes, abgesehen von allen übrigen Einflüssen, besonders von der angewandten Siccativmenge abhängig ist. Eine ganze Reihe von Untersuchungen von Firnißen aus der Praxis haben mir jedoch gezeigt, dass die Gewichtsmenge der als brauchbar anerkannten Firniße zwischen 12 bis 16 Proc. schwankt. Firniße mit geringeren Zahlen zeigten sich meist als unbrauchbar, bez. gefälscht. Leider können aber auch stark gefälschte Firniße 12 Proc. erreichen, wie dies aus Tabelle 6 ersichtlich ist, wozu Manganoxydfirniße verwandt wurden, die mit Harzöl in verschiedenen Mengen vermischt und ebenso mit Colophonium erhitzt worden waren. Die Zahlen fielen ganz verschieden aus, jedoch hat es den Anschein, als ob die Sauerstoffzahl schon durch geringe Verfälschungen gedrückt würde. In I und II sieht man deutlich mit dem Anwachsen des Harzöls die Sauerstoffzahl zurückgehen, beim Colophonium dagegen ist sie gerade bei der stärksten Verfälschung wieder höher. Die hier

¹⁾ Die Schicht war an manchen Stellen blind geworden, die sich fest anfühlten. Die blanken Stellen waren noch nass.

erhaltenen Zahlen lassen also somit keinen sicheren Schluss zu. Ausserdem muss ich noch bemerken, dass die Firnisse infolge der starken Zusätze sehr dick wurden, so dass es sehr schwer war, dünne und gleichmässige Schichten zu erhalten. Wurde, nachdem Gewichtsabnahme erhalten, die Trockenprobe durch Auflegen mit den Händen angestellt, so konnte deutlich das Kleben des Anstriches je nach der angewandten Menge des zugesetzten Verfälschungsmittels beobachtet werden⁵⁾; demnach würden sich also grobe Verfälschungen bei der Prüfung auf den Trockenzustand bereits nach erfolgtem Gewichtsmaximum durch Kleben des Anstriches bemerkbar machen.

Da nun nichts näher liegt, als einen Firniß, der zur Untersuchung vorliegt, zunächst auf sein Trockenvermögen zu prüfen, so möchte ich empfehlen, diese Prüfung nicht wie bisher durch blosses Aufstreichen und Prüfen mit den Fingerspitzen, oder etwa durch Aufkleben von Papierstreifen vorzunehmen, sondern in der von mir angegebenen Weise die Gewichtszunahme zu bestimmen. Zugleich ist es klar, dass bei den Temperatur-einflüssen, von denen die Methode abhängig ist, nur von einer Vergleichsmethode die Rede sein kann, indem man den zu prüfenden Firniß neben einem anderen, als brauchbar anerkannten aufzustreichen hat. Ferner wird die Bestimmung erschwert, und diesen Punkt möchte ich noch besonders hervorheben, dass es sehr schwer ist, genau den Zeitpunkt, mit dem das Gewichtsmaximum erreicht ist, abzufassen. Setzt man den Versuch beispielsweise am Morgen an, so kann der Firniß sehr leicht sein Maximum im Laufe des Tages oder aber erst um Mitternacht, bez. gegen Morgen erreicht haben, so dass am anderen Morgen beim stattfindenden Wägen der Firniß bereits im Abnehmen begriffen ist, obwohl seine Zahl noch eine ziemlich hohe und noch höher sein kann als die eines zu gleicher Zeit in Prüfung daneben befindlichen Firnißes. Wird dagegen der Firniß des Abends aufgestrichen, so wirkt der Mangel an Licht während der Nacht verzögernd auf sein Trocknen ein, so dass man ein von dem anderen Versuche abweichendes Resultat erhält. Es empfiehlt sich daher, zunächst einen Versuch abends anzusetzen und nach der

⁵⁾ Als Colophonium war hier das rohe und nicht das mit Kalk neutralisierte verwandt worden, welch' letzteres bei geringen Zusätzen, wie 5 Proc., kein Kleben des Anstriches verursacht. Jedenfalls dürften aber Zusätze von 25 Proc. neutralisirten Harzes, wie sie neuerdings in der Praxis empfohlen werden, nicht zu den erlaubten gehören, und ist daher bei der Prüfung von Firniß auf Ermittelung des Kalkgehalts Rücksicht zu nehmen.

ersten Wägung am anderen Morgen einen zweiten zuzufügen. Erst aus dem Verlauf dieser beiden Versuche wird man ein klares Bild über das Trocknen eines Firnißes erhalten. Durch Wägen in möglichst kurzen Zeitabständen suche man den Eintritt des Gewichtsmaximums zu ermitteln. Grobe Verfälschungen können sich dann durch Kleben oder eventuell auffallend niedrige Sauerstoffzahl bemerkbar machen, während Mangel an Trockenstoffen die Geschwindigkeit verringert. Nach 4 Wochen werde auf Nachkleben geprüft, auch ist es angebracht, die Temperaturverhältnisse anzugeben, unter welchen die Probe vorgenommen ist.

Ich gedenke meine Versuche weiter fortzusetzen, würde mich aber freuen, wenn auch von anderer Seite hierüber gearbeitet würde.

Halle a. S., 11. April 1898.

Analyse der Fette und Harze.

Von

Dr. Karl Dieterich in Helfenberg.

Nachdem Herr Dr. Fahrion in No. 17 dieser Zeitschrift die Negirung und Unkenntniss der einschlägigen Litteratur zugegeben hat, und nachdem nach Henriques die fractionirte Verseifung — wie Fahrion selbst ausführt — als voraussichtlich aussichtslos bei den Fetten betrachtet werden darf, bleibt mir nur noch übrig, drei Punkte hervorzuheben, die ohne diese Discussion in der Fahrion'schen Entgegnung mindestens falsch verstanden werden können.

Zuerst musste ich, wenn sich Fahrion auf das immerhin schwierige Harzgebiet begibt, erwarten, dass er sich wenigstens neuerdings über Colophonium soweit orientirt hätte, um nicht wiederum Irrthümer anzuführen. Ich habe keineswegs davon gesprochen, dass Colophonium keine „freie Säure“ enthielte, sondern ich habe davon gesprochen, dass die freie Säure in Form des „Anhydrids“ vorhanden sei. Wenn Herr Fahrion die Werke von Flückiger, Möller, E. Schmidt (organ. Chemie) zum Nachlesen heranziehen wird, so wird er hierin alles Nähere finden. Zufällig „will“ nicht ich gefunden haben, dass das Colophonium das amorphe Anhydrid der Abietinsäure enthält, sondern Pharmakognosten und Chemiker, deren Autorität über jeden Zweifel erhaben ist. Wenn im Benedikt-Ulzer die Angaben anders lauten, so ist das darauf zurückzuführen, dass in diesem vortrefflichen