

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1899. Heft 22.

Über Sauerstoffaufnahme trocknender Öle in Gegenwart von Mineralölen.

Von

Dr. Walther Lippert.

(Mittheilung des Laboratoriums der Lackfabrik
F. A. Lippert, Halle a. S.)

Im vorigen Jahre hatte ich (d. Z. 1898, 412 und 431) einige Versuche zwecks Bestimmung der von verschiedenen Firnissen absorbierten Menge Sauerstoffs mit dem Tafelverfahren angestellt und mein Augenmerk besonders auf den Einfluss der angewandten Siccativmenge hinsichtlich des entstehenden Gewichtsmaximums gerichtet. Das Resultat war: Je grösser die Menge des zugesetzten Siccativs (Sauerstoffüberträgers), desto schneller, aber auch um so geringer fiel das Gewichtsmaximum aus und umgekehrt, je kleiner die Menge des Siccativs, desto langsamer, aber auch um so höher erfolgte das Gewichtsmaximum. Es stehen also grösste Gewichtszunahme und schnellstes Trocknen bei Firnissen diametral zu einander.

Unterdessen sind auch von M. Weger (d. Z. 1898, 507 und 614; Chem. Revue 1898, 213) werthvolle Mittheilungen und eine umfangreiche Abhandlung veröffentlicht worden, die sowohl meine Beobachtungen bestätigten, als auch ganz besonders unsere Kenntniss sowohl über die Sauerstoffaufnahme der trocknenden Pflanzenöle, als auch über die der Harzöle und Harze erweiterten und das dabei angewandte Tafelverfahren eingehend beleuchteten. Da Weger die interessante Beobachtung machte, dass die Harzöle an und für sich in dünner Schicht an der Luft im Gewichte abnehmen, in Gegenwart aber von Siccativen Sauerstoff absorbieren und dabei ein höheres Gewichtsmaximum erreichen als Leinölfirnisse, nämlich 22 bis 25 Proc., so liegt es auf der Hand, dass Verfälschungen von Leinölfirnissen mit Harzölen mit Sicherheit durch die Sauerstoffzahl nicht nachgewiesen werden können. Analog verhält es sich betreffs des Colophoniums¹⁾ und der anderen Harze,

die ebenfalls Sauerstoff aufnehmen, und in meiner vorigen Abhandlung konnte ich ebenfalls zeigen, dass Firnisse, welche mit Harzöl und Colophonium verfälscht sind, selbst bei starken Verfälschungen ein Gewichtsmaximum wie reine Firnisse erreichen können. Man kann also aus der erhaltenen Sauerstoffzahl nur ungefähr einen Schluss auf Reinheit eines Firnisses oder Öles ziehen. Ist letztere hoch ausgefallen (ungefähr über 17 Proc.), so lässt sich annehmen, dass das Leinöl ein noch junges, und noch wenig mit Luft in Berührung gekommenes ist, bez. dass der betreffende Firniß mit wenig Siccativ bei geringen Hitzeperaturen und ohne künstliche Sauerstoffzufuhr hergestellt ist. Ist die Sauerstoffzahl dagegen niedrig ausgefallen, so lässt sich allerlei vermuten: z. B. altes, lange mit Luft in Berührung gekommenes, stark erhitzen oder geblasenes Leinöl, mit grossen Mengen Siccativ versetzter Firniß, bez. Verfälschung mit einem nicht oder nur wenig Sauerstoff absorbirenden Körper (Mineralöl, wie wir z. B. im Verlauf dieser Abhandlung sehen werden.) u. s. w.

Während also die Sauerstoffzahl oder das Gewichtsmaximum für das Tafelverfahren allein nicht als ausschlaggebend angesehen werden kann, ist sie es jedoch vereint mit der Zeit, in der sie erfolgt, bez. sind es die in gewissen Zeitabständen ermittelten Zahlen, also die Phasen in der Trockendauer, welche dem Tafelverfahren seine Bedeutung geben. Da ja das Trocknen eines Öles Hand in Hand mit der Aufnahme des Sauerstoffes geht, so erhalten wir durch die in gewissen Zeitabständen ermittelten Zahlen bis zum Erhalt des Maximums und der nachher erfolgenden Abnahme ein Bild über den Verlauf des Trockenvorganges. Je schneller also z. B. die Sauerstoffaufnahme beginnt, desto besser das An-

ofters empfohlen wird, die in grossen Stücken gelieferten Copale zu zertrümmern und zu zerkleinern und behufs grösserer Erhärtung an der Luft auszubreiten, so waren doch die von Weger bezüglich der Harze und Harzöle aufgestellten Zahlen noch nicht bekannt und um so mehr überraschend, als es sich herausstellte, dass die für Colophonium und die Copale erhaltenen Zahlen nicht nur ziemlich hoch, sondern die der Harzöle sogar die der Leinöle übertrafen.

¹⁾ Wenn es auch schon seit langer Zeit in der Praxis bekannt ist, dass das Colophonium und die zur Lackfabrikation benutzten Copale Sauerstoff aufzunehmen, und von den Copahändlern es daher

trocknen und je schneller das Maximum erreicht ist, desto schneller auch das Durchtrocknen. Weger macht z. B. mit Recht auf die Unterschiede vom Antrocknen, d. h. jenen Zeitpunkt, wo der Finger bei leichtem Druck nicht mehr am Firnisshäutchen haftet, und vom Durchtrocknen, d. h. jenen Zeitpunkt, wo der Anstrich den starken Druck des Fingers aushalten muss, aufmerksam, wichtig um so mehr, als diese Unterschiede in der Praxis wohl beachtet werden. So wird z. B. auf ein schnelles Antrocknen Gewicht gelegt, wenn es sich um Anstriche im Freien handelt, da an staubigen Tagen der Staub sich an dem lange nass stehenden Anstrich ablagern und dann mit eintrocknen würde, wodurch der Anstrich ein missfarbenes Aussehen erhält. Da das Prüfen auf das Trocknen mit den Fingerspitzen stets subjectiv ist, wie bereits öfters erwähnt, und die feinen Nuancen betreffs des Trockenvorganges somit erst durch längere Übung erkannt werden können und auch bei späteren Vergleichen mit anderen Firnissen die gewöhnlichen Notizen wie „schwach oder halb trocken“ nur eine unvollkommene Stütze gewähren, dürfte dagegen das durch Zahlen ausgedrückte Trockenbild eine sichere Vorstellung des Trockenvorganges bieten und sehr gut zur Controlle und zu späteren Vergleichen dienen. Speciell dem mit der Firnisschemie weniger vertrauten Chemiker, dem ein Firniss zur Begutachtung vorliegt, dürfte das Tafelverfahren wichtige Dienste leisten und durch die erhaltenen Zahlen der ganze Trockenverlauf der Öle und Firnisse deutlich werden. Dass bei Anwendung der Methode natürlich verschiedene Vorsichtsmaassregeln nöthig sind, ohne deren Beachtung man zu irrthümlichen Resultaten kommen kann (z. B. hinsichtlich der verschiedenen Schichtendicke), braucht wohl nicht mehr hervorgehoben zu werden, und es sind daher die bisher gemachten Erfahrungen und Vorschriften strengstens zu berücksichtigen.

R. Kissling (d. Z. 1898, 1016) hat bereits einige Versuche mit einem „gekochten“ Leinöl, das er mit verschiedenen Mineralölen vermischt, angestellt und diese Mischungen der alten Cloëz'schen Methode gemäss in Schalen in sehr dicker Schicht 6 Tage lang der Luft ausgesetzt. Da er dabei für das reine Leinöl übereinstimmende Zahlen, für die Mineralölmischungen aber hiervon abweichende erhielt, so glaubt er abermals seiner Methode eine Bedeutung beilegen zu können. Ob in praktischer, technischer oder wissenschaftlicher Beziehung, das allerdings weiss er selbst nicht klarzulegen, und es wird dies wohl auch Niemand können. Ich halte es

für unnöthig, auf die Kissling'schen Angaben ausführlich einzugehen, da Weger (a. a. O.) bereits eingehend ihre Werthlosigkeit und die dabei von Kissling unlogisch gezogenen Schlüsse treffend kritisirt hat, so dass jeder Sachverständige oder auch nur einigermaassen mit der Firnisschemie Vertraute die Weger'schen Einwände billigen muss. Auch habe ich (a. a. O.) bereits ebenfalls meine Meinung über die Kissling'sche Methode kurz geäussert. Nur da Kissling (Chem. Rev. 1899, 15) noch den „Muth“ hat, speciell für seine Versuche bezüglich der Mineralölmischungen den Äusserungen Weger's gegenüber das Urtheil der Sachverständigen entgegenzuhalten, sei kurz noch hierauf eingegangen.

Die Ungründlichkeit, um nicht zu sagen das Dilettantenhafte der Methode zeigt sich schon darin, dass die Versuche mit nur einem einzigen „gekochten Leinöle“ vorgenommen worden sind, wo doch Jeder, der sich nur einigermaassen mit Ölen befasst hat, weiss, dass je nach Art und Dauer des Kochens ein Leinöl in seinen charakteristischen Eigenschaften geändert werden kann und dass man von vornherein bei der Verschiedenheit der einzelnen Leinölsorten nicht daran denken kann, auf Grund einiger Versuche mit einem einzigen derselben gleich eine allgemeine Methode für alle zu gründen. Dass das betreffende Öl (Tab. I 1898, 1018) unter denselben Bedingungen mehrfach übereinstimmende Resultate gegeben hat, wird Keinen Wunder nehmen, ausgenommen wohl nur Kissling selbst, aber ein anderes zum Vergleiche herbeigezogenes Öl würde unter denselben Bedingungen ein ganz anderes Resultat gezeitigt haben. Was soll ferner daraus gefolgert werden, dass das Leinöl in dicker Schicht in 6 Tagen etwa 4 Proc. Sauerstoff aufgenommen hat? Mit eben demselben Rechte hätte man noch weitere 6 Tage warten können. Die Sauerstoffzunahme würde dann u. U. noch zugenommen oder auch abgenommen haben, selbst die Resultate würden wieder übereinstimmen, aber ein Urtheil über Trockenvermögen, Alter des Öls, Brauchbarkeit zur Firnissbereitung bez. Reinheit würde man mit Hülfe dieser Zahlen unmöglich fällen können, zumal schon, wie gesagt, die Leinöle hinsichtlich dieser Zahlen gewaltig von einander abweichen können, abgesehen davon, dass sich bei dem Arbeiten mit sehr dicken Schichten ein Ende des Durchtrocknens nicht voraussehen lässt und Übereinstimmungen mit der Praxis, wie beim Tafelverfahren, hier überhaupt nicht zu finden sind. Das Einzige, was aus der Tab. I zu ersehen ist, ist, dass Leinöl in dieser Schicht eine

gewisse Menge Sauerstoff aufzunehmen vermag, eine Erkenntniss, die wir uns nun nachgerade sozusagen an den Schuhen abgelaufen haben.

Wenn in Kissling's Tabelle 2 bei I bis III die Gewichtszunahme umgekehrt proportional dem Mineralölzusatz ausfällt, so ist dies infolge der Inaktivität der Mineralöle dem Sauerstoff gegenüber erklärbar, aber in IV und V bei noch grösserem Zusatz von eben demselben dünnflüssigen Mineralöl ist die Gewichtszunahme wieder höher. Gewiss eine auffallende Erscheinung, und Kissling legt ihr auch eine grosse Bedeutung bei, indem er erklärt, dass bei der 50 Proc. des dünnflüssigen Mineralöles enthaltenden Mischung die Diffundirbarkeit des Sauerstoffs in das Öl am meisten begünstigt wird. Betrachtet man aber die Tabellen genauer, so sieht man, dass die erhaltenen Resultate nicht so ohne Weiteres vergleichbar sind, wenn auch Kissling wiederum behauptet: „Wenn man die Zahlen der beiden Tabellen überblickt, so wird man den Eindruck erhalten, dass die mittels des von mir in Vorschlag gebrachten Prüfungsverfahrens erhaltenen Ergebnisse durchaus vergleichbar sind.“ Versuche I bis III Tab. 2 nämlich sind zu einer anderen Zeit angestellt worden als IV und V, ebenso VI bis IX. Zu der Zeit, 2. bis 7. August, wo die auffallend hohen Zahlen für die Mineralölmischung erhalten wurden, war auch das gekochte Leinöl zu derselben Zeit Tab. 1 III und IV zu höheren Zahlen gelangt als wie bei den anderen zu anderen Zeiten angestellten Versuchen, so dass man wohl das Eingreifen von begünstigenden Einflüssen bez. durch die Witterung vermuthen kann, welch' letztere allerdings nach Kissling „getrost zu vernachlässigen“ wäre, eine Behauptung, mit der er wohl einzige allein dasteht. Die Ergebnisse von IV und V stehen somit nicht im Zusammenhang mit I bis III, und da von I bis III die erhaltenen Zahlen mit der Zunahme des Mineralölzusatzes abnehmen, so wäre die höhere Sauerstoffzahl in IV, V nur dann auffallend gewesen, wenn dieser Versuch zu gleicher ebenderselben Zeit wie bei I bis III angestellt worden wäre. Da er aber diesen gegenüber ganz ausser Zusammenhang steht, hat er nicht viel zu sagen. Jedenfalls aber wären Controlversuche sehr nöthig gewesen, und die Erklärung der höheren Sauerstoffzahl durch die Diffusion des dünnflüssigen Mineralöls ist somit noch sehr in Zweifel zu ziehen.

Aber soll man denn, abgesehen von der Vergleichung der Versuche selbst, aus den erhaltenen Zahlen folgern, dass Leinöl bei

starkem Mineralölzusatz besser trocknet? Denn Kissling sagt ja: „Man kann sich sehr wohl vorstellen, dass diejenige Probe gekochten Leinöls, bei der sich die grösste Gewichtszunahme und schnellste Hautbildung zeigt, auch den grössten Gebrauchsverth besitzt.“ Das heisst mit anderen Worten gesagt: Dasjenige Öl oder derjenige Firniß, welcher am schnellsten trocknet, besitzt auch die höchste Gewichtszunahme. Dass nun letzteres nicht der Fall ist, sondern höchste Gewichtszunahme und schnellstes Trocknen diametral zu einander stehen, habe ich bereits in der Einleitung bemerkt, und auch Weger (Chem. Rev. 1898, 213 Tab. B) sagt für „geblasene“ Leinöle etwas Ähnliches. Die geblasenen Leinöle trockneten meist schneller, nahmen aber weniger Sauerstoff auf als die rohen Öle. Oder soll man aus den Zahlen vielleicht folgern können, dass Mineralöle Sauerstoff aufnehmen? „Gewiss nicht!“ Auch lässt sich aus ihnen nicht erkennen, ob ein Leinöl mit Mineralöl vermischt ist und bis zu welchem Grade die Verfälschung geht. Man sieht also, die Kissling'sche Methode hat keine Bedeutung, obwohl Kissling versichert, dass die Genauigkeit der Zahlen eine ziemlich grosse sei. Was nützen aber Zahlen, aus denen man weder für Wissenschaft noch für Technik Schlüsse ziehen, bez. eine Methode begründen kann?

[Schluss folgt.]

Über die Zinkstaubküpe.

(Zweite Mittheilung über Indigofärberei.)

Von

A. Binz und F. Rung.

[Schluss von S. 494.]

Im Einklang mit unserer Auffassung von der Küpenbildung haben wir gefunden, dass Natriumamalgam ebenso träge auf Indigo einwirkt, wie elektrolytisch entwickelter Wasserstoff³⁰⁾.

20 g Indigopaste (20 proc. B.A.S.F.) in 100 cc Wasser wurden mehrere Tage mit 70 g Natriumamalgam in Berührung gelassen. Um Erwärmung zu vermeiden, stand das Gefäss in einem zweiten mit Wasser gefüllten. Es bildete sich nicht die Spur einer Küpe. Beim Erhitzen dagegen wird der Indigo reducirt.

³⁰⁾ Persoz (Impress. des tissus I. 447, 1846) sagt für alle Reductionsmittel, darunter auch für Natriumamalgam, dass sie in der Wärme den Indigo reduciren. Dass Natriumamalgam nur in der Wärme wirkt und in der Kälte fast gar nicht, wird nicht hervorgehoben. Noch weniger bestimmt drückt sich Schützenberger aus (Traité mat. color. II. 522, 1847).