

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1903. Heft 16.

Über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Sauerstoffabsorption der Öle. II.¹⁾

Von Dr. Walther Lippert.

Das auffällige Verhalten der Manganfirnisse der Luftfeuchtigkeit gegenüber mußte es als interessant erscheinen lassen, in gleicher Weise die Bleifirnisse zu beobachten. Wenn auch die letzteren als Handelsware weniger in Betracht kommen, sondern vielmehr in Gemeinschaft mit Mangan als Bleimanganfirnis die Hauptmenge der in der Technik verarbeiteten Firnismenge repräsentieren, mußte doch ein im Gegensatz zu den Manganfirnissen eintretender Unterschied als willkommener Beitrag hinsichtlich der Erklärungen der Funktionen gelten, welche die beiden Sauerstoffüberträger auf das Trocknen der Öle ausüben.

Beide, Blei und Mangan, haben bekanntlich das Gemeinsame, daß sie, in trocknenden Ölen in irgend beliebiger Form gelöst, diese zu schnellerem Trocknen veranlassen, aber die Erscheinungen, welche dabei auftreten, und die Firnishäute, welche dabei entstehen, sind verschieden. Die stark bleihaltigen Firnisse trocknen zu einer lederartigen Haut ein, die manganhaltigen dagegen zu einer mehr spröden und härteren. Beim Erhitzen von Leinöl bei ca. 220° mit Blei- oder Manganoxyden bemerkt man, daß der entstandene Bleioxydfirnis, selbst wenn nur wenig Menninge oder Glätte in Anwendung gebracht worden war, starke Satzbildung zeigt, der als Verlust angesehen werden muß und somit die Fabrikation verteuft, während dies bei den Manganoxydfirnissen nicht oder nur wenig der Fall ist. Dagegen sind die Manganfirnisse im allgemeinen wieder dunkler an Farbe, was aber durch Einblasen von Luft verhindert werden soll, als Bleioxydfirnis, und diese wiederum können bei großem Blei-gehalt selbst bei völliger Reinheit des dazu benutzten Leinöls nach einiger Zeit starkes Nachkleben der Firnishaut veranlassen, worauf ich²⁾ früher bereits hingewiesen habe. Und so könnten noch einige, doch weniger auffallende Unterschiede angegeben werden.

Zu den vorliegenden Versuchen benutzte ich von mir im Laboratorium selbst hergestellte Firnisse, ferner war es interessant, die seinerzeit im Juli 1897³⁾ angewandten und beobachteten Bleioxydfirnisse, analog wie es bei den Manganfirnissen vorgenommen wurde, auch hier wieder in den Kreis der Beobachtungen zu ziehen. Diese Firnisse waren wohlverschlossen aufbewahrt worden.

Auf dem ersten Blick sieht man in Tabelle I nun zunächst, daß die im Jahre 1897 im Juli bei trübem, aber nicht kaltem Wetter beobachteten Bleioxydfirnisse bezüglich ihrer Trockenkraft an gewöhnlicher Luft Einbuße erlitten haben. Sämtliche Firnisse trocknen, abgesehen von den beiden Kontrollversuchen von No. 2, schlechter, besonders aber die beiden bleiarmen Firnisse No. 3 und 4; die Gewichtsmaxima jedoch sind nicht kleiner geworden. Berücksichtigt man aber die Jahreszeiten, in welchen diese Firnisse untersucht wurden, so sieht man, daß es größtenteils für das Trocknen der Firnisse ungünstige Monate, wie Januar und Februar, waren, wo Licht und Wärme weniger zur Geltung kamen, so daß das schlechtere Trocknen hierdurch erklärt werden muß und das Alter der Firnisse in geringerem Maße als Grund zu betrachten ist. Dies ergibt sich besonders aus No. 2. Im März bei trüber Witterung erreichte dieser mit 2,5 Proz. Bleioxyd gekochte Firnis am dritten Tage sein Gewichtsmaximum, im Juni und Juli, wo in diesen beiden sehr günstigen Monaten die beiden Kontrollversuche unternommen wurden, vollzieht sich der Trockenvorgang bereits in ca. 19, resp. 24 Stunden, also völlig übereinstimmend mit dem Resultat vom Jahre 1897. Aus diesen Resultaten und aus der Höhe der Sauerstoffzahlen geht demnach hervor, daß die Bleioxydfirnisse durch das Alter an Trockenkraft keine Einbuße erleiden, wenn sie nur luftdicht verschlossen gehalten werden. Aus der Praxis ist es aber bekannt, daß gerade die Bleioxydfirnisse zu großen Satzablagerungen Veranlassung geben und starkes Nachlassen an Trockenkraft zeigen, dem gegenüber aber ist auch zu berücksichtigen, daß gerade in der Praxis der Luft stets die Möglichkeit zum Zutritt gegeben ist. Man nimmt nämlich an,

¹⁾ No. I diese Zeitschr. 1900, 133.

²⁾ Diese Zeitschr. 1898, 431.

daß die Bleioxydfirnisse in dem Maße Satz abscheiden, wie die Luft zutritt. Auch verwendet man daher zur Herstellung von Firnissen und Sikkativen (nicht zu Öllacken und Lackfirnissen) lieber frisches, als altes Leinöl, da man weiß, daß aus Sikkativen (Auflösungen von Blei- und Manganlinoleaten in Terpentinöl) das Bleisalz in dem Maße sich ausscheidet, wie die Luft zutritt. Andererseits kann die Abscheidung der Bleisalze wieder auf die Bildung basischer Salze, welche Eigenschaft den Bleisalzen ja eigentümlich ist, zurückgeführt werden. Ferner dürfte noch folgende Möglichkeit der Satzbildung in Betracht kommen.

Bei der Verseifung von Leinöl mit Bleioxyd bei ca. 220° soll sich, wie in den Lehr- und Handbüchern angegeben wird, leinölsaures Blei und Glycerin bilden. Die Bildung von freiem Glycerin ist hier aber gar nicht möglich, da ja die Elemente des Wassers wie bei den gewöhnlichen Verseifungsverfahren fehlen und im Gegenteil das Bleioxyd, um starkes Schäumen zu verhindern, vorher erwärmt wird, um es ganz trocken einführen zu können. Nun aber wäre es möglich, daß sich der Glycerinrest mit einem Teil des Bleioxyds verbindet, denn Glycerinate des Bleis sind wohlbekannt, und diese Verbindungen sich dann abscheiden, aber ob Untersuchungen in diesem Sinne ausgeführt worden sind, ist mir nicht bekannt. Wenn aber diese Verbindungen sich ausscheiden, so würden sie dies wohl sofort tun und nicht erst allmählich mit Hilfe von Sauerstoff. Aus allem muß man daher annehmen, daß das Abscheiden von Satz aus Bleioxydfirnissen hauptsächlich der Einwirkung des Luftsauerstoffs zuzuschreiben ist. Wird Blei dagegen an Harz gebunden, also als Resinat dem Leinöl inkorporiert, so tritt ein Absetzen unter gewöhnlichen Umständen nicht ein, worauf ich noch zurückzukommen habe.

Betrachtet man nun Tabelle I hinsichtlich des Unterschiedes des Trocknens im absolut trocknen Raume gegenüber dem der feuchten Luft, so sieht man sofort, daß sämtliche Bleioxydfirnisse trotz der von einander beträchtlich abweichenden Bleimengen einen so auffallenden Unterschied im Trocknen, wie es bei den Manganfirnissen der Fall war, nicht zeigen. Erst bei genauerer Betrachtung bemerkst man, daß im trocknen Raum eine Tendenz zum besseren Antrocknen vorherrscht und auch ein schnelleres Erreichen des Gewichtsmaximums eintritt. Dieser Unterschied tritt jedoch hier bei weitem nicht so scharf zu Tage, wie dies bei den Manganfirnissen der Fall war. Oft tritt das Erreichen

des Gewichtsmaximums im trocknen sowohl, wie im feuchten Raume fast zu gleicher Zeit ein. Ganz unabhängig oder nicht ausschlaggebend sind die Bleimengen, denn Firnis No. 1, mit 6,8 Proz. Bleioxyd gekocht, zeigt die gleiche Erscheinung wie No. 4, mit nur 0,34 Proz. gekocht. Es ist jedoch dabei zu berücksichtigen, daß der Bleigehalt in Wirklichkeit nur ein weit geringerer sein kann, da ja Abscheidung von Bleiverbindungen stattgefunden hat. Beide Firnisse trocknen im trocknen Raume etwas besser an, aber in dem Maße, wie sie sich dem Gewichtsmaximum nähern, ist ein auffallender Unterschied kaum mehr zu erkennen, also ein ganz anderes Verhalten wie bei den Manganfirnissen, wo Mn- und Feuchtigkeitsmengen diametral zu einander stehen.

Was die Größe der Zahlen der erreichten Gewichtsmaxima anbelangt, so ist sowohl bezüglich des trocknen, als auch des feuchten Raumes kein großer Unterschied wahrzunehmen. Bei den Manganfirnissen war im allgemeinen im trocknen Raum die Tendenz zu höheren Zahlen vorherrschend und selbst alte und Mnreiche Firnisse gelangten im trocknen Raume bis zu 15 und 16 Proz., während sie in feuchter Luft nur 12 oder 14 Proz. Sauerstoff aufgenommen hatten. Aber auch was die alte Beobachtung betrifft, nach der die mit wenig Sikkativ beladenen Firnisse in gewöhnlicher Luft zu höheren Zahlen gelangen als die an Sikkativ reichen und umgekehrt, tritt bei den Bleifirnissen (in sämtlichen Tabellen) kein geradezu scharfer Unterschied hervor.

Ich hatte (a. a. O.) beobachtet, daß die mit starken Mengen Bleioxyd gekochten Firnisse No. 1 und 2 nach einigen Wochen Nachkleben zeigten. Auf diese Erscheinung habe ich hier nicht wieder geprüft. Es zeigte sich aber, daß die Tafeln, wenn sie aus dem trocknen Raume genommen wurden, sich sehr hart anfühlten, viel härter als die, welche im feuchten Raum gelegen hatten. Brachte ich sie dann aber an die feuchte Luft, so machte sich alsbald, besonders in einem Falle, starkes Nachkleben bemerkbar. Ferner entwickelte sich beim Öffnen des Exsikkators ein sehr angenehmer Geruch der Verflüchtigungsprodukte, der beim Liegen der Tafel an der Luft bald einen ranzigen Charakter annahm. Schließlich zeigten dann die Bleioxydfirnisse bei großem Luftfeuchtigkeitsgehalt (z. B. unter einer Glasglocke mit Wasserdampf gesättigter Luft) große Neigung zum sog. „Bocken“, worunter zu verstehen ist, daß die aufgestrichene Firnisschicht nicht gleichmäßig glatt bleibt, sondern an mehreren Punkten auseinanderläuft, um sich an anderen Stellen wieder zu dicken Öltropfen anzusammeln.

Die Versuche für Tabelle I waren noch teilweise mit Aluminiumtafeln und mit ungleichmäßigen, von einander abweichenden Firnisschichten ausgeführt worden, um wie bei den Manganfirnissen recht unabhängig von den zu erwartenden Resultaten zu arbeiten. Da aber die Bleifirnisse ein ganz anderes und viel weniger auffallendes Verhalten der Luftfeuchtigkeit gegenüber zeigen, hielt ich es für angebracht, in den folgenden Tabellen mit möglichst gleichmäßigen Firnisschichten und nur mit den von mir für das Tafelverfahren eingeführten, leichten, dünnen Glas-tafeln⁴⁾ zu operieren.

Als meine erste Arbeit⁵⁾ über die Ermittlung der Sauerstoffzahlen mittels des Tafelverfahrens erschien, konnte ich zeigen, daß die Schichtdicken innerhalb gewisser Grenzen, z. B. 6,8 bis 12,4 dmg pro 1 qcm für die erhaltenen Resultate nur von untergeordnetem Einfluß sind und gerade dies bewog mich, trotz des geringen Untersuchungsmaterials, das ich z. B. gegenüber Weger⁶⁾ besaß, als erster⁷⁾ mit dem Tafelverfahren vor die Öffentlichkeit zu treten. Es ist bekannt, daß die Schichtdicke der Öle von wesentlichem Einfluß sowohl auf den Trockenvorgang, als auch auf die Höhe der Sauerstoffzahlen ist, weswegen ja auch die Arbeiten von Cloeze⁸⁾, Kißling⁹⁾ (auch die von Livache⁹⁾ muß hierzu gerechnet werden) keine analytisch brauchbare und praktische Bedeutung gewinnen konnten. Ferner ist bekannt, daß eine dünne Schicht das Antrocknen mehr begünstigt als eine dickere; aber auch eine gar zu dünne Schicht wieder ist zu vermeiden¹⁰⁾. Es ist aber unmöglich und wäre auch der Praxis nicht entsprechend, wenn man sämtliche Öle und Firnisse in nur immer gleichen Gewichtsmengen auf 1 qcm. berechnet aufstreichen wollte, denn erstens mal ist die Streichfähigkeit der einzelnen Firnisse eine ganz verschiedene, was durch die Art des Erhitzens und der Wahl der Sikkative bedingt wird, und ferner ist sie auch von der Temperatur abhängig, so daß ganz allein meist mechanisch bei einiger Übung die der Praxis im Aufstrich entsprechende Schichtdicke erfolgt. Zweitens

⁴⁾ Diese Zeitschr. 1899, 540.

⁵⁾ Diese Zeitschr. 1898, 412.

⁶⁾ Chem. Rev. der Fett- und Harzindustrie 1898, 213.

⁷⁾ In der neuen 4. Auflage von Benedikt-Ulzer Analyse der Fette und Wachsarten, kommt dies weniger zum Ausdruck und möchte ich hier nur gelegentlich darauf hingewiesen haben.

⁸⁾ Benedikt-Ulzer: Analyse der Fette. 1903, 522.

⁹⁾ Diese Zeitschr. 1891, 395.

¹⁰⁾ Weger, Chem. Rev. 1898, Heft 11.

ist das Gewicht der Firnisse ein schwankendes und von der Menge der Mineralstoffe, wie Blei und Mangan wesentlich beeinflußt. Endlich ist es ganz unmöglich, ein Öl auf eine Glasplatte derartig aufzustreichen, daß die Schicht in allen ihren Teilen als absolut gleichmäßig zu betrachten wäre. Um nun diesen durch die verschiedene Schichtdicke entstehenden Fehler möglichst herabzusetzen, wurden sowohl die Tafel für den trocknen, als auch die für den feuchten Raum so gleichmäßig wie möglich mit annähernd gleicher Menge ein und desselben Firnisses bestrichen, was mir auch in den meisten Fällen gelang. Die Mengen zwischen den verschiedenen Firnissen fielen jedoch ganz variabel aus, und nicht immer hatten die mit größtem Blei gehalt behafteten Firnisse auch die schwerste Schicht.

Die Firnisse der Tabelle II wurden mittels eines gefällten, technischen Bleiresinats hergestellt, das sich nicht glatt in Leinöl löste, sondern nur unter Abscheidung brauner Flocken. Das Ergebnis der Tabelle II ist ein auffallendes, denn nirgends ist ein besseres Trocknen im trocknen Raum zu beobachten. Firnis No. 1, im April beobachtet, mit 4,7 Proz. Bleiresinat erhitzt, trocknete sowohl im trocknen, als wie im feuchten Raume gleichmäßig, ebenso Firnis No. 3 mit 0,17 Proz. Resinat, im Juli beobachtet, wo bei zufällig ganz gleichmäßig angewandter Substanzmenge die Zahlen so gut wie gleich ausfielen. In No. 2 mit seinem Kontrollversuch und No. 4, die sich ebenfalls beträchtlich durch ihren Blei gehalt und durch bei verschiedenen Jahreszeiten unternommene Versuche auszeichnen, trockneten die Firnisse in feuchter Luft auffallenderweise besser als in trockner. Diese Abweichung ist bemerkenswert und wahrscheinlich nicht etwa nur durch Versuchsfehler bedingt, wie ja der Kontrollversuch beweist. Aber hieraus geht demnach deutlich hervor, daß der Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf das Trocknen der Bleifirnisse nicht von der einschneidenden Wirkung ist, wie dies bei den Manganfirnissen der Fall war. Weiter aber könnte nun geschlossen werden, daß die Form, in welcher das Blei dem Firnis inkorporiert wurde, hier das gefällte Bleiresinat, auf das Resultat von Einfluß gewesen ist, aber dies ist wohl nicht anzunehmen, da auch bei den Manganfirnissen die Form des eingeführten Sauerstoffüberträgers sich als nicht beeinflussend herausgestellt hat. Auch die folgenden Versuche in Tabelle III, die ebenfalls mit einem Bleiresinat vorgenommen wurden, lassen nicht darauf schließen.

Ich hatte bereits erwähnt, daß die Blei-oxydfirnisse die unangenehme Eigenschaft be-

sitzen, selbst wenn sie nur mit geringen Mengen Bleioxyd gekocht werden, bald Satzbildung nach ihrer Herstellung zu zeigen. Dieses Satzbilden kann nun verhindert werden, wenn das Blei in Form von Bleiresinat eingeführt wird. Hier aber hat es sich wieder gezeigt, daß die gefällten Bleiresinate (also die durch Umsetzen von Alkaliresinatlösungen mit Bleisalzlösungen durch Fällung entstandenen) in größeren Mengen selbst durch Erhitzen nicht in Leinöl gelöst werden (wie z. B. bei Besprechung der Tabelle II schon erwähnt), sondern dabei gewissermaßen verkohlen und sich durch Abscheiden von braunen Flocken an den Wandungen der Gefäße festbrennen. Um nun größere Mengen von Blei ohne baldiges Absetzen in Leinöl einzuführen, muß man zu dem geschmolzenen Bleiresinat greifen, welches hergestellt wird, indem eine gewisse Menge Bleioxyd in überschüssigem, heißem Kolophonium gelöst wird. In Gegenwart von überschüssigem Harz lassen sich größere Mengen Blei in Öle einführen, so daß daraus der Schluß berechtigt ist, daß das Blei als sogenanntes saures harzsaures Salz in Ölen löslich ist.

Für Tabelle III benutzte ich nun ein derartig geschmolzenes, saures harzsaures Bleiresinat, um erstens mal mit Firnissen zu operieren, die einen bestimmten Bleigehalt besitzen, und ferner solche, und zwar sehr bleireiche, zur Verfügung zu haben, die mit ihrem Bleigehalt den manganeseichen Firnissen No. 1 Tab. I und No. 1 Tab. III d. Zeitschr. 1898, 136, 137 entsprechen, so daß damit exakte Vergleichsversuche angestellt werden konnten.

Das betreffende Bleiresinat wurde hergestellt, indem Bleioxyd in Kolophonium, das in einem Tiegel geschmolzen war, eingetragen wurde. Hierbei wurde nicht alles Bleioxyd gelöst, sondern ein Teil desselben zu Blei reduziert, während ein anderer Teil sich am Boden und am Rande des Tiegs absetzte. Nach dem Erkalten wurde die Masse von den Wandungen losgelöst und die mittlere, vollständig klare Partie herausgeschlagen, so daß ein nur reines, kein ungelöstes Blei enthaltendes Resinat in Anwendung gebracht wurde. Die Analyse ergab einen Pb-Gehalt von 8,98 Proz.¹¹⁾.

Um nun mit diesem Resinat zu einem Firnis mit 1,5 Proz. metallischem Bleigehalt zu gelangen, welche Menge etwa dem Manganoxydfirnis mit 0,4 Proz. Mn entsprechen würde, sind ca. 16,6 g auf 100 ccm Leinöl nötig.

¹¹⁾ 1,7093 angew. Bleiresinat gaben nach dem Veraschen und Überführen mittels Schwefelsäure 0,2253 g Pb SO₄.

Aus No. 1 Tabelle III sieht man jedoch, daß es mir gelang, bei weitem mehr, nämlich ca. 2,5 Proz. Pb einzuführen. Es gelang dies leicht, indem sich ca. 7 g Resinat glatt in 25 ccm Leinöl bei mäßigem Erwärmen bis auf 150° ohne irgend welche Abscheidung lösten. Erst Firnis No. 2 mit ca. 1,8 Proz. Pb würde dem betreffenden Manganfirnis entsprechen, Firnis No. 3 mit 1,1 Proz. Pb würde etwas darunter liegen und die Firnisse No. 4 bis 7 würden den manganeseichen (d. Z. 1900, 135) gleichkommen, deren Gehalt im allgemeinen 0,05 Proz. Mn nicht übersteigt, was wiederum ca. 0,2 Proz. Pb entsprechen würde.

Betrachtet man nun das Ergebnis der Tabelle III, so findet man, daß ganz analog Tabelle I sämtliche Bleiresinatfirnisse unbekümmert ihres geradezu auffallend verschiedenen Bleigehaltes durchweg eine Tendenz zum besseren Trocknen im trocknen Raume zeigen wie im feuchten. Berücksichtigt man nun aber die Ergebnisse sämtlicher drei Tabellen, so kann man sagen, daß die Bleifirnisse im Gegensatz zu den Manganfirnissen von der Luftfeuchtigkeit nur in geringem Maße beeinflußt werden, und zwar ganz unabhängig von ihrem Bleigehalt, daß aber im allgemeinen eine Tendenz zum besseren Trocknen (Antrocknen) im trocknen Raume vorzuliegen scheint. Jedenfalls aber ist auch gleichzeitig festgestellt, daß die Luftfeuchtigkeit das Trocknen der Bleifirnisse nicht fördert, wie Weger¹²⁾ annahmen zu müssen glaubte, denn die beiden Fälle in Tabelle II, wo dies stattfand, sind gegenüber dem Ergebnis der Mehrzahl der übrigen Versuche nicht als maßgebend anzusehen. Es müssen also hier ganz andere Einflüsse vorliegen, wenn die Resultate des Trockenorganges verschieden ausfallen. Ein neuer Unterschied aber in den Funktionen der beiden Sauerstoffüberträger, Mangan und Blei, dürfte (nämlich in der Luftfeuchtigkeit) wieder gefunden sein.

Noch etwas anderes ist bei der Tabelle III ins Auge zu fassen. Trotz des äußerst hohen Bleigehaltes und des günstigen Monats Juni, wenn auch meist trübes Wetter herrschte, trockneten Firnis No. 1 und 2 nicht besser als No. 3 und 4 und die übrigen bleiarmen Firnisse. Ja sie trockneten sogar schlechter und zeigten auch eine Verzögerung im Antrocknen. Dieses Verhalten kann nun zunächst mit der Beobachtung übereinstimmen, daß die Firnisse wohl durch größeren Zusatz von Sikkativ an Trockenkraft zunehmen,

¹²⁾ Chem. Rev. 1898, 2.

dies aber, über ein gewisses Maß gebracht, nicht mehr stattfindet. Es ist aber auch zu berücksichtigen, daß durch die Einführung der großen Bleimenge auch eine größere Menge Kolophonium dem Firnis inkorporiert worden ist, da ja, wie erwähnt, nur unter diesen Umständen eine größere Menge Blei in Lösung zu halten war. Diese Menge Harz aber ist nun bei Firnis No. 1 immerhin eine ziemlich hohe und beträgt ungefähr 25 Proz. Diesem Prozentsatz dürfte man wohl kaum eine Beeinflussung des Trockenvorganges absprechen. In dem Maße, wie weniger Blei angewandt wurde, geht natürlich auch dieser Einfluß des Harzes wieder zurück. Prüfte ich die Tafeln der beiden Firnisse nach Erreichen ihres Gewichtsmaximums bezüglich ihres Trockenzustandes durch Betupfen mit den Fingerspitzen, so fühlten sich die im trockenen Raume gelegenen zunächst ganz trocken an, wurden aber infolge der Blutwärme bald klebend, was unbedingt dem Gehalt an Harz zuzuschreiben ist. Die in der feuchten Luft befindliche Tafel war überhaupt nicht ganz trocken zu nennen, und machte sich später starkes Nachkleben bemerkbar, was wiederum andererseits zum großen Teil dem hohen Bleigehalt zugeschrieben werden muß. Wenn auch immerhin der Gehalt an Harz als unbeeinflussend nicht angesehen werden kann, so dürften doch die erhaltenen Resultate der Tabelle III keine wesentliche Einschränkung dadurch erleiden, zumal sie mit denen der Tabelle I und auch teilweise mit denen von Tabelle II vollkommen im Einklang stehen.

Einige bemerkenswerte Eigenschaften der Bleifirnisse mögen zum Schlusse noch erwähnt sein. Wie die Manganfirnisse, zeigen auch die Bleifirnisse in manchen Fällen eine Verzögerung beim Antrocknen, z. B. No. 1 in

Tab. I und No. 1 und 2 Tab. III und wie bei den Manganfirnisen die manganreichen, sind es auch hier wiederum die mit größerem Bleigehalt behafteten, wenn wir bei den beiden letzten den Einfluß des Harzes als eliminiert betrachten wollen. Umsomehr ist es daher auffallend, wenn alte, an Manganreiche Firnisse, die beim Trocknen an feuchter Luft oft starke Verzögerung beim Antrocknen zeigen, durch Zusatz eines Bleioxydfirnisches sofort wieder stark trocknend werden. Ich habe dies z. B. früher (d. Z. 1899, Tab. D. 511 und 540) an einem alten Manganfirnis mit 0,4 Proz. Mn gezeigt, der durch Zusatz eines Bleioxydfirnisches, der mit 2,5 Proz. Glätte bei 280° gekocht war, sofort wieder stark trocknend wurde. Hieraus dürfte eine Erklärung dafür zu finden sein, warum in der Technik mit Vorliebe Bleimanganfirnisse verwendet werden; und man muß annehmen, daß beide Firnisarten zusammengebracht die Verzögerung beim Antrocknen aufheben, was aber durch entsprechende Versuche noch weiter bekräftigt werden muß.

Betreffs des Absetzens der Bleifirnisse habe ich noch hinzuzufügen, daß auch die Bleiresinatfirnisse No. 1 und 2 Tabelle III nach einiger Zeit starke Satzbildung zeigten — bei den übrigen Firnisen war dies jedoch nicht eingetreten — obwohl eine solche Abscheidung, wo die Gegenwart von Harz erwiesen, nicht stattfinden sollte. Bei näherer Betrachtung konnte jedoch bemerkt werden, daß der entstandene Satz im Gegensatz zu dem bei den Bleioxydfirnisen gewöhnlich beobachteten einen mehr krystallinischen Habitus besaß, sodaß wohl die Annahme berechtigt ist, daß es sich hier mehr um ein Auskrystallisieren der Bleiverbindungen handelt, besonders da die Firnis ja sehr reich an Bleiresinat waren.

Tab. I. Bleioxydfirnisse.

1. Pb-Oxydfirnis mit 6,8 Proz. PbO gekocht bei 220—230°.

	Aufstrich:	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Nach ca. 5 Std.:	28. Jan.	10	hell	10,5°	581 dmg	555 dmg
-	-	3	-	11°	unverändert	unverändert
-	24 - : 29.	11	trübe	11°	+ 72 = 12,4 Proz.	+ 68 = 12,3 Proz.
Am 2. Tag:	30.	4	-	12,5°	+ 76 = 13,1	+ 70 = 12,6
-	3. - : 31.	3	-	11°	+ 74 = 12,6	+ 66 = 12,2

Kontrollversuch von 1.

	Aufstrich:	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Ganz feuchte Luft
Nach ca. 16 Std.:	2. Febr.	6	trübe	9°	630 dmg	512 dmg
-	3. -	10	-	9°	+ 24 = 3,8 Proz.	+ 19 = 3,5 Proz.
-	24 - : 3.	6	-	10°	+ 69 = 11	+ 55 = 10,8
Am 2. Tag:	4. -	10	-	10°	+ 88 = 13,95	+ 68 = 13,3
-	2. - : 4.	6	-	10°	dasselbe	+ 72 = 13,9

2. Pb-Oxydfirnis mit 2,5 Proz. PbO gekocht bei 220—230°.

	Aufstrich:	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Nach ca. 18 Std.:	16. März	3	trübe	16°	657 dmg	663 dmg
-	17. -	9	hell	15,5°	+ 34 = 5,2 Proz.	+ 27 = 4,1 Proz.
-	30 - : 17.	9	-	11,5°	+ 74 = 11,3	+ 73 = 11
Am 2. Tag:	18. -	3	trübe	11,5°	+ 93 = 14,2	+ 92 = 13,9
-	3. - : 19.	11	hell	8,5°	dasselbe	+ 94 = 14,2
-	4. - : 20.	10	-	7°	-	dasselbe

1. Kontrollversuch von 2.

Aufstrich:	22. Juni	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
		12	hell	21,5°	279 dmrg	552 dmrg
Nach ca.	3 Std.:	22.	-	3	+ 13 = 4,7 Proz.	(größere Alum. Tafel)
- - -	6 - : 22.	-	6	21,5°	+ 29 = 10,4 -	+ 15 = 2,6 Proz.
- - -	9 - : 22.	-	9	21,5°	+ 38 = 13,6 -	+ 38 = 7 -
- - -	19 - : 23.	-	7	trübe	21,5° dasselbe	+ 63 = 11,4 -
- - -	24 - : 23.	-	11	20,5°	+ 36 = 12,9 -	+ 72 = 13 -
- - -	30 - : 23.	-	3	20,5°	dasselbe	abgenommen

2. Kontrollversuch von 2.

Aufstrich:	27. Juli	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
		12	hell	18,5°	406 dmrg	956 dmrg
Nach ca.	5 Std.:	27.	-	5	+ 18 = 4,4 Proz.	(größere Alum. Tafel)
- - -	21 - : 28.	-	9	18 °	+ 51 = 12,6 -	+ 45 = 4,6 Proz.
- - -	24 - : 28.	-	12	18,5°	+ 54 = 13,3 -	+ 126 = 13,2 -
Am 2. Tag:	28.	-	3	19,5°	dasselbe	+ 122 = 12,8 -
- - -	2. - : 28.	-	6	19,5°	-	dasselbe
- - -	3. - : 29.	-	9	19 °	abgenommen	abgenommen

3. Pb-Oxydfirnis mit 1,1 Proz. PbO gekocht bei 220—230°.

Aufstrich:	23. März	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Nach ca.	21 Std.:	24.	-	9	10,5° hell	628 dmrg
Am 2. Tag:	25.	-	12	9,5°	+ 34 = 5,4 Proz.	614 dmrg
- - -	3. - : 26.	-	9	8 °	+ 55 = 8,8 -	+ 27 = 4,4 Proz.
- - -	3. - : 26.	-	5	8 °	+ 76 = 12,1 -	+ 46 = 7,5 -
- - -	4. - : 27.	-	11	11 °	+ 85 = 13,5 -	+ 74 = 12 -
- - -	5. - : 28.	-	11	9,5° trübe	+ 94 = 14,9 -	+ 83 = 13,5 -
				8,5°	dasselbe	+ 88 = 14,4 -
						+ 89 = 14,5 -

4. Pb-Oxydfirnis mit 0,34 Proz. PbO gekocht bei 220—230°.

Aufstrich:	18. Febr.	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Nach ca.	24 Std.:	19.	-	3	18,5° hell	361 dmrg
Am 2. Tag:	20.	-	11	18 °	+ 13 = 3,6 Proz.	366 dmrg
- - -	3. - : 21.	-	11	16,5° trübe	+ 22 = 6,1 -	+ 4 = 1,1 Proz.
- - -	4. - : 22.	-	3	15,5°	+ 35 = 9,7 -	+ 5 = 1,1 -
- - -	11. - : 29.	-	3	14,5° hell	+ 53 = 14,7 -	+ 19 = 5,2 -
				9 °	+ 55 = 15,3 -	+ 50 = 13,7 -
						+ 52 = 14,3 -

Kontrollversuch von 4.

Aufstrich:	8. März	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Nach ca.	7 Std.:	8.	-	11	13,5° trübe	653 dmrg
- - -	24 - : 9.	-	6	15 °	+ 5 = 0,7 Proz.	659 dmrg
Am 2. Tag:	10.	-	11	14,5° hell	+ 11 = 1,7 -	unverändert
- - -	3. - : 11.	-	10	15,5°	+ 31 = 4,7 -	+ 2 = 0,3 Proz.
- - -	4. - : 12.	-	12	15,5°	+ 58 = 8,9 -	+ 23 = 3,5 -
- - -	5. - : 13.	-	11	17 °	+ 90 = 13,8 -	+ 57 = 8,6 -
- - -	5. - : 13.	-	9	13,5° trübe	+ 100 = 15,3 -	+ 95 = 14,4 -
- - -	6. - : 14.	-	11	12,5° hell	dasselbe	+ 97 = 14,7 -
- - -	7. - : 15.	-	11	10,5°	-	dasselbe

Tab. II. Bleiresinatfirnisse.

1. Pb-Resinatfirnis mit 4,7 Proz. gefälltem Pb-Resinat bis auf 200° erhitzt.

Aufstrich:	26. April	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Nach ca.	5 Std.:	26.	-	11	13 ° hell	646 dmrg
- - -	24 - : 27.	-	4	13 °	+ 32 = 5 Proz.	641 dmrg
- - -	29 - : 27.	-	11	12,5° trübe	+ 100 = 15,5 -	+ 21 = 3,8 Proz.
- - -	29 - : 27.	-	4	12,5°	trocken	+ 94 = 14,7 -
				102 = 15,8	dasselbe	trocken

2. Pb-Resinatfirnis mit 1,9 Proz. gefälltem Pb-Resinat bis auf 200° erhitzt.

Aufstrich:	1. Mai	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Nach ca.	5 Std.:	1.	-	12	13 ° trübe	380 dmrg
- - -	24 - : 2.	-	5	13,5° hell	+ 6 = 1,6 Proz.	384 dmrg
- - -	28 - : 2.	-	11	12,5° trübe	+ 17 = 4,5 -	+ 13 = 3,4 Proz.
- - -	30 - : 2.	-	6	13 °	naß	+ 58 = 15 -
				29 = 7,6	klebend	+ 62 = 16,1 -
						trocken

Kontrollversuch von 2.

Aufstrich:	13. Juni	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Nach ca.	4 Std.:	13.	-	11	18 ° trübe	436 dmrg
- - -	7 - : 13.	-	3	18,5° hell	+ 6 = 1,4 Proz.	434 dmrg
- - -	23 - : 14.	-	6	18 °	+ 14 = 3,2 -	+ 11 = 2,5 Proz.
- - -	28 - : 14.	-	10	16,5° trübe	+ 39 = 8,9 -	+ 23 = 5,4 -
- - -	31 - : 14.	-	3	16 °	+ 44 = 10,1 -	+ 58 = 13,4 -
- - -	31 - : 14.	-	6	16 °	+ 49 = 11,2 -	+ 60 = 13,8 -
Am 2. Tag:	15.	-	10	16 °	+ 58 = 13,3 -	+ 59 = 13,6 -
						trocken
						dasselbe

3. Pb-Resinatfiris mit 0,17 Proz. gefälltem Pb-Resinat erhitzt.

	Aufstrich:	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Nach ca.	16. Juni	11	trübe	15,5°	367 dmg	367 dmg
4 Std.:	-	-	-	16,5°	+ 2 = 0,5 Proz.	+ 2 = 0,5 Proz.
-	11	-	10	15,5°	+ 4 = 1,1 -	+ 4 = 1,1 -
-	24	-	11	17,5°	+ 9 = 2,5 -	+ 11 = 3 -
Am 3. Tag:	19.	-	11	19 °	+ 52 = 14,2 -	+ 54 = 14,7 -
-	3.	-	5	20 °	+ 53 = 14,5 -	+ 53 = 14,5 -
-	4.	-	11	20 °	dasselbe	weiter abgen.

4. Pb-Resinatfiris mit 0,12 Proz. gefälltem Pb-Resinat auf 160° erwärmt.

	Aufstrich:	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Nach ca.	20. Nov.	3	trübe	12 °	434 dmg	423 dmg
11 Std.:	21.	-	hell	15 °	unverändert	+ 5 = 1,2 Proz.
Am 2. Tag:	22.	-	trübe	10 °	+ 1 = 0,2 Proz.	dasselbe
-	4.	-	3	14 °	+ 4 = 0,9 -	-
-	7.	-	4	14 °	dasselbe	+ 21 = 5 Proz.
-	8.	-	11	12,5°	-	+ 26 = 6,1 -
-	9.	-	12	15 °	+ 16 = 3,5 Proz. naß	+ 63 = 14,9 - packend
-	14.	-	4. Dez.	12 °	+ 65 = 15 -	+ 69 = 16,3 -
-	15.	-	5.	12 °	+ 67 = 15,5 -	abgenommen

Tab. III. Bleiresinatfirnisse.

1. Pb-Resinatfiris: 7,0510 g in 25 ccm Leinöl gelöst, demnach ca. 2,50 Proz. met. Blei enthaltend.

	Aufstrich:	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Nach ca.	6 Std.:	6.	trübe	23,5°	660 dmg	655 dmg
-	-	6	-	23,5°	unverändert	unverändert
-	22	-	10	23 °	do.	do.
Am 2. Tag:	8.	-	6	23 ° + 10 = 1,5 Proz. naß	+ 9 = 1,4 Proz. naß	-
-	3.	-	6	23 ° + 48 = 7,3 -	klebend	+ 39 = 6 -
-	4.	-	3	23 ° + 80 = 12,1 -	packend	+ 67 = 10,2 -
-	5.	-	10	23 ° + 81 = 12,3 -	-	+ 72 = 11 -
-	5.	-	6	23 °	dasselbe	dasselbe

2. Pb-Resinatfiris: 5,0246 g in 25 ccm Leinöl gelöst, demnach ca. 18 Proz. met. Blei enthaltend.

	Aufstrich:	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Nach ca.	12. Juni	5	trübe	22 °	579 dmg	671 dmg
19 Std.:	13.	-	12	20 °	unverändert	unverändert
Am 2. Tag:	14.	-	10	20 ° + 5 = 0,8 Proz.	+ 3 = 0,4 Proz.	-
-	3.	-	11	19 ° + 14 = 2,4 -	+ 9 = 1,3 -	-
-	4.	-	6	19,5° + 65 = 11,2 -	packend	+ 39 = 5,8 -
-	5.	-	11	19 ° + 69 = 11,9 -	trocken	+ 62 = 9,2 -
-	6.	-	6	20 ° + 71 = 12,3 -	-	+ 74 = 11 -
-	18.	-	3	18,5°	abgen.	+ 81 = 12 -

3. Pb-Resinatfiris: 3,0588 g in 25 ccm Leinöl gelöst, demnach ca. 1,1 Proz. met. Blei enthaltend.

	Aufstrich:	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Nach ca.	20. Juni	10	hell	18 °	671 dmg	675 dmg
8 Std.:	20.	-	-	20,5° + 3 = 0,4 Proz.	+ 3 = 0,4 Proz.	-
-	25	-	11	21,5° + 9 = 1,3 -	+ 7 = 1 -	-
Am 2. Tag:	22.	-	11	20,5° + 52 = 7,7 -	+ 42 = 6,2 -	-
-	3.	-	11	22,5° + 89 = 13,3 -	+ 83 = 12,3 -	trocken
-	4.	-	11	23,5°	abgen.	dasselbe

4. Pb-Resinatfiris: 2,5244 g in 25 ccm Leinöl gelöst, demnach ca. 0,90 Proz. met. Blei enthaltend.

	Aufstrich:	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Nach ca.	24. Juli	3	sehr hell	22,5°	292 dmg	315 dmg
13 Std.:	25.	-	4 Vorm.	23 ° + 5 = 1,7 Proz.	+ 5 = 1,6 Proz.	-
-	20	-	11	24 ° + 11 = 3,8 -	+ 6 = 1,9 -	-
-	25	-	4	25,5° + 15 = 5,1 -	dasselbe	-
Am 2. Tag:	26.	-	10	26 ° + 33 = 11,3 -	+ 30 = 9,5 -	-
-	2.	-	4	27 ° + 35 = 12 -	trocken	+ 35 = 11,1 -
-	2.	-	7	27,5° + 39 = 13,4 -	+ 38 = 12,1 -	teilweise trocken
-	3.	-	10	23,5°	abgenommen	dasselbe

5. Pb-Resinatfiris: 0,9506 g in 25 ccm Leinöl gelöst, demnach ca. 0,34 Proz. met. Blei enthaltend.

	Aufstrich:	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Nach ca.	30. Juli	12	hell	24,5°	464 dmg	441 dmg
4 Std.:	30.	-	4	25 ° + 5 = 1,1 Proz.	+ 3 = 0,7 Proz.	-
-	20	-	10	22 ° + 28 = 6 -	+ 16 = 3,6 -	-
-	24	-	4	22 ° + 37 = 8 -	packend	+ 27 = 6,1 -
Am 2. Tag:	1. Aug.	4	-	22,5° + 51 = 11 -	trocken	+ 57 = 12,9 -
-	3.	-	7 Vorm.	20,5° + 55 = 11,9 -	-	dasselbe
-	3.	-	4	22 °	dasselbe	+ 53 = 12 -
-	4.	-	10	20,5° + 53 = 11,4 -	+ 52 = 11,8	-

6. Pb-Resinatfirnis: 0,4146 g in 25 ccm Leinöl gelöst, demnach ca. 0,15 Proz. met. Blei enthaltend.

	Aufstrich:	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Nach ca. 19 Std.:	5. Aug.	4	trübe	20°	554 dmrg	544 dmrg
- - 24 - :	6. -	11	hell	20,5° + 40 =	7,2 Proz. packend	+ 3 = 0,5 Proz.
- - 24 - :	6. -	4	trübe	21° + 51 =	9,2 -	+ 4 = 0,7 -
Am 2. Tag:	7. -	10	-	21° + 61 = 11	- trocken	dasselbe
- 2. - :	7. -	4	-	22° + 65 = 11,7	-	dasselbe
- 3. - :	8. -	10	-	20° + 66 = 11,9	- hart	+ 10 = 1,8 Proz.
- 3. - :	8. -	6	-	19,5° + 68 = 12,3	-	+ 12 = 2 - naß
- 4. - :	9. -	10	-	18,5°	abgenommen	+ 26 = 4,8 -
- 10. - :	15. -	10	-			+ 63 = 11,6 - trocken
- 10. - :	15. -	5	-			dasselbe

enthaltend:

	Aufstrich:	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Nach ca. 16 Std.:	18. Sept.	6	hell	18°	391 dmrg	392 dmrg
- - 24 - :	19. -	10	-	17° + 11 =	2,8 Proz.	+ 6 = 1,5 Proz.
- - 24 - :	19. -	6	-	17° + 20 =	5,1 -	+ 12 = 3 -
Am 2. Tag:	20. -	10	-	17° + 29 = 7,4	-	+ 23 = 5,8 -
- 2. - :	20. -	6	-	18° + 40 = 10,2	- packend	+ 34 = 8,7 - klebrig
- 3. - :	21. -	9	-	17° + 44 = 11,3	- trocken	+ 46 = 11,7 - trocken
- 3. - :	21. -	3	-	18°	dasselbe	dasselbe

Mitteilung des Laboratoriums der Lackfabrik F. A. Lippert, Halle a. S.

Sitzungsberichte.

Sitzungen der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien.

Sitzung vom 5. März 1903. Hofrat Prof. Dr. Alexander Bauer übersendet eine vorläufige Mitteilung von Prof. Dr. Max Bamberger und Anton Landsiedl: Über ein Vorkommen von Harnstoff im Pflanzenreich. (Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.) Die Verfasser berichten, daß es ihnen gelang, bei der Untersuchung des Fruchttinneren einer Anzahl reifer Exemplare von *Lycoperdon pasillum* aus dem Wienerwald, sowie von *Lycoperdon Bovista* aus Tirol, Niederösterreich und Bosnien die Anwesenheit ziemlich beträchtlicher Mengen von Harnstoff nachzuweisen (ungefähr 3,5 Proz.). Die Verfasser vermuten, da sie andere normale Harnbestandteile nicht vorfanden und auch nur Spuren von Chlor sich ausmitteln ließen, daß das Vorkommen des Harnstoffs ein normales sei, und kündigen eine Fortsetzung ihrer diesbezüglichen Studien an.

Hofrat Prof. Dr. W. F. Löbisch übersendet eine im Laboratorium für angewandte medizinische Chemie der k. k. Universität in Innsbruck in Gemeinschaft mit dem Assistenten Max Fischler ausgeführte Arbeit: Über einen neuen Farbstoff in der Rindergalle. Die Verfasser beschreiben diesen Farbstoff, das „Bilipurpurin“, in Bezug auf Krystallform und spektroskopisches Verhalten; sie berichten ferner über die Darstellung, chemische Eigenschaften und elementare Zusammensetzung der Substanz.

Das wirkliche Mitglied Hofrat Prof. Dr. Adolf Lieben überreicht eine mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie im Institute für physiologische Chemie an der Universität Straßburg ausgeführte Arbeit des Dr. O. von Fürrh: Zur Kenntnis des Suprarenins. Es gelang dem Verfasser, durch Überführung des aus Nebennieren isolierten Suprarenins in die krystallinische Form

die Identität des Suprarenins mit Takamines Adrenalin darzutun. Durch Analyse einer Reihe sorgfältig gereinigter Suprareninpräparate wurde festgestellt, daß die bereits früher von Aldrich ermittelte Formel $C_9H_{13}NO_3$ am besten mit den Analysenzahlen des Verfassers übereinstimmt. Desgleichen spricht für die Formel $C_9H_{13}NO_3$ die Molekulargewichtsbestimmung. Es wurde die Anwesenheit einer Methylimid- und die Abwesenheit einer Methoxylgruppe im Suprareninmolekül nachgewiesen. Das Suprarenin ist eine außerordentlich unbeständige Verbindung; denn schon bei Zimmertemperatur, und noch mehr bei höheren Temperaturen, tritt Stickstoffabgabe ein. Bei der Einwirkung warmer konzentrierter Mineralsäuren kondensieren sich mehrere Suprareninmoleküle unter Abspaltung von Methylamin, wobei ein karminroter Farbstoff entsteht. In der Abhandlung werden ferner die bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid und von Benzösäureanhydrid auf das Suprarenin entstehenden Produkte beschrieben und weiterhin auch über die Einwirkung von Jodmethyl und von Oxydationsmitteln berichtet. Bei Behandlung mit heißen Alkalilaugen entstand aus dem Suprarenin, anscheinend durch Abgabe von Wasserstoff, eine Verbindung $C_9H_9NO_3$; auch konnte hierbei die Abspaltung geringer Mengen einer flüchtigen Base festgestellt werden. Bei der Kalischmelze wurde die Bildung von Protocatechusäure erwiesen, wie dies übrigens auch Takamine bereits festgestellt hat. Aldrichs Suprareninformel läßt sich auf Grund der Studien des Verfassers in das Formelbild

Prof. Jüptner Freiherr von Jonstorf an der k. k. Technischen Hochschule in Wien legt eine Abhandlung: Über die Dissoziation des Stickstofftetroxydes vor. Der Verfasser legt dar, daß schon bei $130^{\circ}C$. der Zerfall von N_2O_4