

Wesen, Zweck und Eigenschaften des Einheits-Lack-Firnis (EL-Firnis)¹⁾

Von Dr.-Ing. habil. E. ROSSMANN

Leiter des

Instituts für Anstrichforschung

der Technischen Hochschule Berlin

Eingeg. 27. Oktober 1936

Unter dem Wort „Firniss“ verstand man im Mittelalter meist einen Öllack. In Frankreich und England gilt das Wort auch heute noch für diesen Anstrichstoff. In der Kunstmalerei bezeichnet der Name „Firniss“ verschiedene Harz- bzw. Harzöllösungen. In der deutschen Lackindustrie und im Malerhandwerk wird unter dem Wort „Firniss“ meist Leinölfirnis verstanden.

Während Firnisse früherer Zeit aus verschiedenen Stoffen bestanden, also als Kunstfirnisse gelten konnten, soll Leinölfirnis aus reinem Leinöl und geringen Mengen organischer Metallverbindungen (Trockenstoffen) bestehen, also einen Naturfirnis darstellen. Der EL-Firnis dagegen ist ein ausgesprochener Kunstfirnis, der in Gemeinschaftsarbeit von der Lackindustrie, den Kunstharz- und Leinölfirnisfabriken unter der Beteiligung der Überwachungsstelle für industrielle Fettversorgung ausgearbeitet worden ist. Sein Name ist Einheits-Lack-Firnis. Er wird allein von den in der Fachuntergruppe „Ölmühlenindustrie“ zusammengeschlossenen Leinölfirnisfabriken hergestellt und besteht aus 21% Standöl, 16% Phthalatharz, das meist als Spezialharz mit einem Gehalt von 75% Fettsäure von den Kunstharzfabriken hergestellt wird, 12% Harzester, 1% Trockenstoffen und 50% Testbenzin. Er soll dem Leinölfirnis in den äußeren Eigenschaften weitgehend entsprechen. Der Hauptunterschied in der Zusammensetzung besteht darin, daß EL-Firnis 50% flüchtige Stoffe enthält, Leinölfirnis dagegen keine.

Für die Einführung des EL-Firnis war der durch die Devisenknappheit bedingte Mangel an Leinöl bestimmend. War es schon im letzten Jahre gelungen, den Leinölverbrauch in der Seifenindustrie und in anderen Industriezweigen so stark einzuschränken, daß sich die Verteilung des Leinölverbrauches im Jahre 1935 zu $\frac{1}{3}$ für die Lack- und Farbenindustrie, zu $\frac{1}{3}$ für das Anstreichgewerbe und zu $\frac{1}{3}$ für Linoleum, Kitt, Kernbindemittelherstellung und andere Erzeugung erstreckte, so sollte im Jahre 1936 auch für das Anstreichgewerbe nur ein Teil des voraussichtlichen Verbrauches an Leinöl für Firnisherstellung zur Verfügung gestellt werden, da man aus einem Teil Leinöl 3 Teile EL-Firnis herstellen kann. Auf diese Weise mußte auch ein kleinerer Anteil von Leinöl genügen, ja es war zu hoffen, daß sogar noch Leinöl für die Lackindustrie freigemacht werden konnte. Dem Malerhandwerk steht in diesem Jahre die gleiche Menge an Firnis zur Verfügung wie 1934. Sie teilt sich auf in EL-Firnis und reinen Leinölfirnis, weil der EL-Firnis nur für den Innenanstrich gedacht ist und daher für Außenarbeiten die Verwendung von Leinölfirnis ermöglicht werden muß.

Aus seiner Zusammensetzung konnte mit großer Sicherheit vorausgesagt werden, daß sich der EL-Firnis in Innenräumen ausgezeichnet bewähren wird. Der Leinölfirnis kann durch EL-Firnis verdrängt werden bei allen Grundie-

rungen, sowohl bei Vorölung als auch bei pigmentierten Vorfarben. Zu diesem Zweck wird vielfach schon der Leinölfirnis mit Lösemitteln zur Hälfte verdünnt (Halböl). Leinölfirnis 1 : 1 mit Sangajol verdünnt hat jedoch nurmehr eine Viscosität von 1,7 E⁰, während EL-Firnis, der auch 50% Verdünnungsmittel enthält, doch meist eine Viscosität von 6 E⁰ zeigt. Der Nachteil zu großer Dünnsflüssigkeit wird also bei Verwendung von EL-Firnis vermieden. Er kommt daher als Grundierungsmittel beim Anstrich von Fenstern, Türen, Fußböden und sämtlichen übrigen Holzansstrichen und für den Wandanstrich in Betracht. Beim Fertigmachen von Pastenölfarben kann EL-Firnis statt Leinölfirnis genommen werden. Der EL-Firnis kann aber auch als alleiniges Farbbindemittel für Ölfarbenanstrich dienen, so beim Anstrich von Holz und von Mauern in Innenräumen, z. B. als Sockelanstrichfarbe auf frühere Ölfarbe, wobei die Forderung, 15% Ölgehalt in der Gesamtfarbe, erfüllt wird. Für bestimmte Zwecke lassen sich sehr schöne Matteffekte erzielen; jedoch ist es unrichtig, dem EL-Firnis, weil er etwas dünner als Leinölfirnis ist, zu viel Trockenfarben zuzusetzen, da dann die Gefahr des Abblätterns vorliegt.

Die praktische Beurteilung des EL-Firnis als Bindemittel für Außenfarben steht noch aus, da die bisherigen Prüfungen meistens nur auf ein halbes Jahr zurückblicken können. Aus der Zusammensetzung des nichtflüchtigen Anteiles des EL-Firnis, dem gegenüber Leinölfirnis viel höherwertigen Leinölstandöl, dem nicht zum Eindicken neigenden Harzester und dem ausgezeichneten Phthal säureharz kann jedenfalls bei Anwendung auf wettergeschützten Objekten mit sehr guter Haltbarkeit dieses Bindemittels gerechnet werden.

Der EL-Firnis entspricht in Färbung und Viscosität dem Leinölfirnis. Da er flüchtige Lösemittel enthält, ist er stets verschlossen aufzubewahren. Sofern er wesentlich dünner als Leinölfirnis geliefert wird, kann ein etwas stärkeres Absetzen der Trockenfarben eintreten, Eindicken darf jedoch innerhalb kurzer Zeit nicht erfolgen. Daß dies nicht vorkommt, wird durch die nur den Wert 10 erreichende Säurezahl ermöglicht. Versuche im Institut für

Tabelle 1.

Färbung von verschiedenen EL-Firnissen des Handels.

| EL-Firnis Nr. | Färbung nach Knauth-Weidinger | Jodlösung | Farbzahl nach Fonrobort |
|------------------|----------------------------------|------------|----------------------------|
| 1 | 5,0 | $\eta/470$ | 19 |
| 2 | 5,5 | $\eta/480$ | 23 |
| 3 | 5,8 | $\eta/480$ | 26 |
| 4 | 6,0 | $\eta/480$ | 28 |
| 5 | 6,2 | $\eta/400$ | 32 |
| 6 | 6,3 | $\eta/370$ | 34 |
| 7 | 6,5 | $\eta/380$ | 38 |
| 8 | 6,5 | $\eta/330$ | 38 |
| 9 | 6,5 | $\eta/330$ | 38 |
| 10 | 8,2 | $\eta/180$ | 80 |
| 11 | 8,2 | $\eta/180$ | 80 |
| 12 | 8,3 | $\eta/155$ | 82 |

¹⁾ Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 49. Hauptversammlung des V. D. Ch. in München am 9. Juli 1936.

Anstrichforschung haben ergeben, daß ein Muster von EL-Firnis mit verschiedenen Weißfarben, mit Ocker und mit anderen Farben innerhalb von 7 Monaten nicht eindickte. Die Farbe der einzelnen EL-Firnis-Sorten soll nicht dunkler sein als die von $\frac{n}{50}$ Jodlösung. Die geprüften Ausfallmuster von 13 verschiedenen Ölmöhlen haben die in Tabelle 1 aufgeführten Farbwerte ergeben. Wie man sieht, bewegen sich die Werte innerhalb kleiner Grenzen; die Firnisse sind alle wesentlich heller als eine $\frac{n}{50}$ Jodlösung. Aufstriche des dunkelsten und hellsten EL-Firnis mit Lithopone angerieben zeigen, im Vergleich zu Leinölfirnis-Lithopone-Aufstrichen, daß es in der Praxis für den Weißeffekt gleichgültig ist, was für ein EL-Firnis angewandt wird. Oftmals kehren sich auch die minimalen Unterschiede in der Weißfärbung bei verschiedenen EL-Firnis-Farben beim Trocknen um.

Sehr bemerkenswert ist dagegen der Vergleich des Vergilbens von Leinölfirnis- und EL-Firnis-Farben im Dunkeln. Wie Versuchsaufstriche und deren Meßzahlen mit dem Stufenphotometer zeigen (Tabelle 2), vergilbt Leinöl-

Tabelle 2.

Dunkelgilben von Leinöl- und EL-Firnis.

| Anstrichfilme (im Dunkeln 2 Monate aufbewahrt) | Lichtreflexion (in %) gemessen mit dem Stufenphotometer mit K-Filtern gegen Barytweiß | | | | | | |
|--|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------------|
| | K ₁ (rot) | K ₂ | K ₃ | K ₄ | K ₅ | K ₆ | K ₇ (blau) |
| Leinölfirnis | 61 | 61 | 51 | 46 | 43 | 29 | 29 |
| EL-Firnis | 70 | 70 | 60 | 56 | 52 | 47 | 48 |
| Bleiweiß-Leinölfirnis .. | 68 | 66 | 64 | 56 | 51 | 39 | 36 |
| Bleiweiß-EL-Firnis | 69 | 68 | 64 | 60 | 56 | 49 | 47 |
| Zinkweiß-Leinölfirnis ... | 63 | 63 | 64 | 57 | 54 | 48 | 44 |
| Zinkweiß-EL-Firnis | 68 | 64 | 63 | 62 | 59 | 58 | 55 |

firnis sowohl im klaren Aufstrich als auch angerieben mit Bleiweiß und Zinkweiß in der gleichen Zeit wesentlich stärker als EL-Firnis.

EL-Firnis soll in 24 h durchgetrocknet sein. Meist ist er in sehr kurzer Zeit staubtrocken. Tabelle 3 zeigt den Vergleich in den Trockenzeiten zwischen Leinölfirnis- und EL-Firnis-Farbaufstrichen. Man sieht, daß die

Tabelle 3.

Trockenzeiten(h) von Leinölfirnis- und EL-Firnis-Farben.

Obere Zahl ist flusenloses Abheben von Watte (125 g Belastung).
Untere Zahl ist reibungsloses Gleiten des Fingers.

| | Zink- weiß | Blei- weiß | Litho- pone | Titan- weiß | Ocker 2) | Chrom- gelb |
|--------------------|---------------|---------------|----------------|----------------|-------------|----------------|
| Leinölfirnis | 16 (28) | 15 (30) | 17 (28) | 33 (47) | 18 (29) | 17 (29) |
| EL-Firnis | 8 (23) | 5,5 (22) | 8 (23) | 4 (22) | 9 (25) | 9 (25) |

Farben mit EL-Firnis in wenigstens der halben Zeit staubtrocken und meist in etwas kürzerer Zeit vollkommen durchgetrocknet sind als Leinölfirnisfarben.

Die Ausgiebigkeit der EL-Firnis-Farben ist annähernd die gleiche wie die von Leinölfirnisfarben, wenn in beiden Fällen die gleiche Menge des Bindemittels angewandt wird. Da jedoch die Hälfte des EL-Firnis beim Trocknen flüchtig ist, so müßte theoretisch gesehen zur Erzielung des gleichen Glanzes u. U. doppelt soviel EL-Firnis wie Leinölfirnis in der Ölfarbe angewendet werden. Dies ist aber in der Praxis nicht nötig. Einmal enthält eine streichfertige reine Ölfarbe oft mehr Öl als zur Erzielung des Höchstglanzes erforderlich wäre; andererseits zeigt der EL-Firnis durch seinen hohen Standölgehalt einen guten Verlauf. Er kann

2) Sollten bestimmte Fußbodenocker mit EL-Firnis angerieben langsam trocknen, so kann, wie neueste Versuche gezeigt haben, schnelles Trocknen durch Zugabe von Eisensikkativ erreicht werden.

daher trotz geringeren Bindemittelgehaltes doch gleich guten Glanzeffekt in Farben geben wie Leinölfirnis. Bleiweiß, Zinkweiß, Titanweiß oder Lithopone ergeben bei üblicher Anreibung glänzende Aufstriche. Wenn jedoch nicht sorgfältig angerieben wird, z. B. Trockenfarbe und EL-Firnis einfach zusammen verrührt werden, dann kann man matte Anstriche bekommen. Bei Standölzugabe entsteht wieder Glanz. Ölpasten, mit EL-Firnis streichfertig gemacht, werden niemals matt.

Wenn man die EL-Firnis-Farbe mit dem gleichen Bindemittelgehalt wie eine Ölfirnisfarbe gleich dick streicht, dann ist auch die Deckkraft gleich groß, obwohl die Farbschichten beim Trocknen etwas dünner werden als die mit Leinölfirnisbindemittel. Die Dicke einer Farbschicht ist für die Qualität des Anstriches von untergeordneter Bedeutung, wenn sie sich in bestimmten Grenzen bewegt. Bei zu großer Schichtdicke kommt neben schlechterem Durchtrocknen und leichterem Wiedererweichen vor allem die Neigung zur Sprungbildung und zum Abplatzen hinzu, bei zu dünnen Schichten dagegen leidet auch die abschließende Wirkung. Erreicht eine Anstrichschicht eine gewisse Dicke, so daß Glanz, Deckkraft und Schutzwirkung genügend sind, dann ist jede weitere Vermehrung der Anstrichschicht nicht förderlich, sondern nur schädlich. Daher ist eine etwas dünnere Schicht, die normalerweise mit EL-Firnis-Farbe gebildet wird, oft als ein Vorteil zu bezeichnen. Bei EL-Firnis-Farben mit dem gleichen Bindemittelgehalt wie Leinölfirnisfarben beträgt die Ersparung an Leinöl 66%. Muß man mehr EL-Firnis zur Erzielung des nötigen Glanzes verwenden, dann kann man die nötige Deckkraft der Farbe entweder durch ein deckkräftigeres Pigment oder durch Vermehrung der Anstrichschichten erreichen. Die Ölersparnis ist bei Anwendung deckkräftiger Pigmente größer, als wenn man die Schichtenzahl vermehrt. Vom devisentechnischen Standpunkt ist also 2mal Streichen mit teuren Farben, z. B. besseren Siegelmarken, dem 3maligen Streichen mit billigeren Farben vorzuziehen.

Die EL-Firnis-Farben trocknen mit bedeutend größerer Härte durch als Leinölfirnisfarben. Dies ist besonders wichtig bei Anstrichen mit inaktiven Trockenfarben, z. B. mit Lithopone. Über die Härte der Anstriche nach einer längeren Trockenzeit geben folgende Zahlen Aufschluß.

Tabelle 4.

| Farbfilm | Lagerzeit (Tage) | Relativer Elastizitäts- punkt in g | Relativer Reißwert in g |
|--|---------------------|--|-------------------------------|
| EL-Firnis (klar) | 90 | 300 | 1200 |
| Lithopone-Leinölfirnis .. | 8 | 50 | 400 |
| Lithopone-EL-Firnis | 8 | 150 | 500 |
| Zinkweiß-Leinölfirnis ... | 120 | 60 | 600 |
| Zinkweiß-EL-Firnis | 120 | 300 | 1300 |
| Bleiweiß-Leinölfirnis ... | 90 | 200 | 630 |
| | 180 | 200 | |
| Bleiweiß-EL-Firnis | 5 | 300 | 750 |
| | 180 | 400 | |
| Zinkweiß-Duxalkyd (eingebraunt) | | 600 | 2600 |

Zur Begutachtung von Bindemitteln wird vielfach die Quellprobe herangezogen. Wie die Kurve in Abb. 1 zeigt, beträgt bei EL-Firnis die Quellung dünner Schichten nur $\frac{1}{3}$ von der des Leinölfirnisfilms.

Von mancher Seite wird die Porosität von Anstrichen zur Beurteilung herangezogen. Wendet man das Verfahren von Ritter oder irgendein anderes Flüssigkeitsverfahren an, dann erkennt man, daß die Porosität des EL-Firnis und des Leinölfirnis annähernd gleich ist. Da positive Porosität nur in pigmentfreien Aufstrichen zu beobachten ist, da sie weiterhin bei zweimaligen An-

strichen verschwinden muß, so scheint die Prüfung der Porosität bei EL-Firnis-Farben keine Qualitätsbeurteilung zu gestatten.

Die analytische Prüfung des EL-Firnis kann nicht in der gleichen Weise wie die von Leinölfirnis durchgeführt werden, da wir es nicht mit einem einheitlichen Produkt zu tun haben. Ein Entwurf für RAL-Bestimmungen er-

hält dabei Werte von etwa 2,9% Phthalsäure. Interessant war die Prüfung, wie weit ein Wassergehalt der äthylalkoholischen Kalilauge auf die Ausbeute an Phthalsäure bestimmend ist. Abb. 2 zeigt, daß schon ein Gesamtwassergehalt des Verseifungsgemisches von 8,5% einen 100%igen Analysenfehler, daß 1,9% Wassergehalt dagegen nur einen 1,1%igen Analysenfehler ergeben.

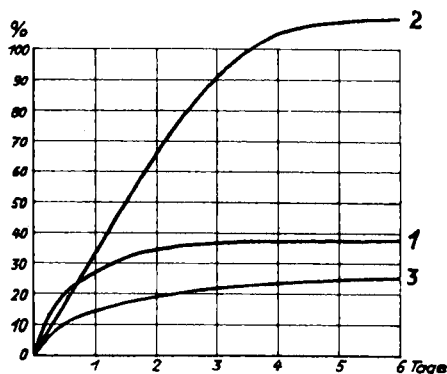


Abb. 1. Prozent Wasserquellung von Filmen.

1 EL-Firnis. 2 Resinat-Firnis. 3 Leinöl-Standöl.

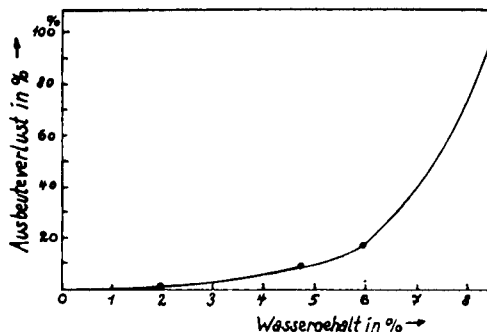


Abb. 2. Phthalsäurebestimmung.

Einfluß des Wassergehaltes der Verseifungslösung auf die Ausbeute.

streckt sich auf Flüchtiges, auf Aschegehalt, Säurezahl, Farbzahl, Viscosität, Flammpunkt, Trockenzeit, Phthalsäuregehalt, Unverseifbares und Gehalt an Fett- und Harzsäuren.

Die Bestandteile³⁾ des EL-Firnis sind

| | |
|-------------------------------------|-----|
| Fettsäure..... | 33% |
| Phthalsäure einschl. Glycerin..... | 4% |
| Harzester | 12% |
| Lösemittel | 50% |
| Organische Metallverbindungen | 1% |

Die Bestimmung der Phthalsäure kann nach der Methode von Kappelmeier durchgeführt werden. Man

³⁾ Zurzeit wird noch geprüft, ob eine Einschränkung des Lösemittelgehaltes zugunsten einer etwas höheren Viscosität geboten erscheint.

Die Verseifungszahl gibt bei EL-Firnis keinen verwendbaren Einblick, da dabei über den Gehalt an Harzester nichts ausgesagt wird. Ebenso ist die Jodzahl in der bisherigen Form unbrauchbar, da sie bei Harzen unsichere Werte ergibt und vom Gehalt an Lösungsmitteln stark beeinflußt wird. Wichtig wäre vielleicht die Prüfung auf Hexabromid im EL-Firnis, da auf diese Weise die Abwesenheit von unverkocht Leinöl geprüft werden kann.

Der Einheits-Lack-Firnis, aus einer gewissen Zwangslage heraus geschaffen, ist kein Ersatzprodukt im Sinne der im Krieg erschienenen Anstrichmittel. Er stellt vielmehr einen neuen hochwertigen Anstrichstoff dar, der sich vielleicht in Malerkreisen noch so großer Beliebtheit erfreuen wird, daß er auch in Zeiten des Überflusses an Leinöl nicht mehr vom Markte verschwinden wird. [A. 147.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Beitrag zur photometrischen Bestimmung des Titans und Vanadins in Stahl und Eisen

Von Reg.-Bergrat H. PINSL

Amberg

Mitteilung aus dem Laboratorium
der Luitpoldhütte

Eingeg. 7. November 1936

Die charakteristische Färbung von Titan- und Vanadinsalzlösungen bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd wird schon seit Jahrzehnten zum qualitativen und quantitativen Nachweis der Elemente Titan und Vanadin herangezogen und auch bei der Untersuchung von Eisen und Stahl sowie von Eisenerzen verwendet¹⁾. Daneben werden auch vielfach organische Substanzen, wie Phenol, Thymol, Strychnin u. a. als Reagens vorgeschlagen, die noch empfindlicher als Wasserstoffsuperoxyd ansprechen sollen. Die vorliegende Arbeit bezweckt, dem Superoxydverfahren eine Form zu geben, die nicht bloß eine sehr schnelle, sondern auch sehr

genaue Ausführung der Titan- und Vanadinbestimmung in Eisen und Stahl, und zwar sowohl getrennt als auch nebeneinander, ermöglicht.

I. Bestimmung des Titans.

Nach R. Schwarz und E. Sexauer²⁾ entsteht bei Zugabe von H₂O₂ zur schwefelsauren Titanlösung das gelbgefärbte Komplexanion der Peroxo-disulfatitansäure [TiO₂(SO₄)₂]. In diesem Komplex ist, worauf H. Ginsberg³⁾ hinweist, das Säure-Ion auswechselbar, ohne den Farbtypus zu verändern; die Farbintensität ist bei starken Säuren am kräftigsten,

¹⁾ Schöne, Z. analyt. Chem. [1870] u. Weller, Ber. dtsch. chem. Ges. 15 [1882].

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 500 [1927].

³⁾ Z. anorg. allg. Chem. 211, 401 [1933].