

Versuche zur

Darstellung

eines möglichst wenig gefärbten

Leinölfirnisses.

A. Günther.

1

Unser „Firniss“ versteht man im Allgemeinen eine Flüssigkeit, welche in dünner Schicht an der Luft schnell trocknet und eine glänzende, meist durchsichtige, harte, Decke auf dem damit überzogenen Gegenstande bildet. -

Man benutzt Firnisse überall da, wo es gilt der Oberfläche der verschiedensten Körper einen ihnen an sich nicht eigentümlichen Glanz zu erteilen und ihnen hierdurch ein schöneres Aussehen zu geben (Lackfirnisse oder Lacke), sowie auch um die verschiedensten Körper mit einem, dem Einfluss von Luft und Feuchtigkeit widerstehenden Überzuge zu versehen, um sie vor diesen Einflüssen zu schützen.

Hauptfordernisse für einen brauchbaren Firniss sind, dass die nach dem Eintrocknen hinterblei-

beide Schicht einen hohen Grad von Härte, dabei aber doch noch so viel Zähigkeit habe, daß sie bei Temperaturwechsel nicht rissig und klüftig wird, daß sie ferner einen schönen, haltbaren Glanz habe, sowie daß das Eintrocknen nicht allzu lange Zeit in Anspruch nimmt.

Man unterscheidet: 1) Alkoholische Firnisse, 2) Terpentinölfirnisse und 3) fette Firnisse.

Im Allgemeinen sind die Weingeistfirnisse zwar durchwegs sehr rasch trocknend und liefern hochglänzende Überzüge, diese sind aber meist nur von geringer Dauerhaftigkeit, da sie zum Prissigwerden leicht geneigt sind, insofern das gelöste Harz nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in Gestalt einer mehr oder weniger spröden Schicht zurückbleibt.

Terpentinölfirnisse, überhaupt alle, welche unter Anwendung von ätherischen Oelen hergestellt werden,

stehen was schnelles Trocknen betrifft Den geistigen Firnissen nach, da sie aber eine weniger spröde, elastischere Schicht zurücklassen, sind sie nach gewissen Richtungen hin über die geistigen zu stellen.

Weit aus vorzuziehen sind die fetten Firnisse, zumal in Bezug auf Dauerhaftigkeit und Widerstandsfähigkeit der nach dem Trocknen hinterbleibenden Schicht gegen Wärme und Feuchtigkeit. Dagegen trocknen sie im Allgemeinen wesentlich langsamer als die beiden ersten genannten Arten.

Die einfachste Art fetter Firnisse bilden die trocknenden fetten Öle wie Leinöl und Mohnöl, deren Fähigkeit an der Luft zu trocknen durch eine passende Zubereitung entsprechend erhöht worden ist. Neben der einfachsten Operation zur Firnissbildung - dem andauernden Brhitzen des Leinöls bei Luftzutritt - giebt es eine Unmenge

andrer, häufig ausgeführter, die in einem Zusammenkochen des Oeles mit Metalloxyden und Salzen bestehen; die hierbei von Practikern angeführten Recepte sind überaus mannigfach, die häufigsten sind wol folgende: Kochen mit Bleiglätte oder Braunstein oder borsaurem Manganoxydul u.s.w.

Da jeder chemische Eingriff die Qualität eines Firnisses beeinflusst, so wäre reines Leinol wol der allerdauerhafteste Ueberzug, doch ist die Verwendung desselben als Firnis in der Praxis eine fast unmögliche, da auch bei gutem Wetter vier bis fünf Tage verstreichen müssen, ehe ein genügendes Antrocknen erfolgt. Abgesehen davon, daß infolge dieser großen Trockendauer der Glanz durch den am feuchten Ueberzug haftenden Staub leiden würde, kann wol auch kaum so lange gewartet werden, da der Zeitverlust ein zu großer ist.

Um nun die Zeitdauer des Austrocknens zu reduciren haben sich im Laufe der Zeit die eben angeführten Methoden eingebürgert, die alle wol durch mehr empirisches Versuchen und zufälliges Finden als durch zielbewusstes chemisches Vorgehen bekannt geworden sind. Ein systematisches Zusammenstellen aller Mittel zeigt klar, daß un-  
 bewusst Sauerstoffüberträger als Zugabe zum Oel benutzt worden; die Theorie, die in diesem wie auch in vielen andern, in der Technik häufigen Fällen, der Praxis nachgehinkt kam, stellte als Hauptfordernis und Hauptursache des schnelleren Trocknens dieses selbe Mittel auf.

Chemisch genommen ist nämlich das Leinöl der Hauptmenge nach ein Glycerid der Leinöl-  
 säure  $C_{16}H_{36}O_2$ , die durch Sauerstoffaufnahme in Linoxinsäure und schließlich in harzartiges Linoxin  $C_{32}H_{54}O_{11}$  übergeht und dadurch das

Festwerden bewirkt. Es ist ein durch Pressen aus <sup>dem Samen</sup> der Leinpflanze (bei uns zu Lande auch Flachs genannt) gewonnenes fettes, brocknendes Oel. Durch warmes Pressen, wie solches fast ausschließlich jetzt gemacht wird, kann die Ausbeute bis auf etwa 28 Procent vom Gewichte des Samens gesteigert werden, wobei ein Oel von gelber bis bräunlich-gelber Farbe gewonnen wird. Frisch gepresst ist es durch beigemengtem Pflanzenschleim mehr oder weniger getrübt, beim Lagern scheidet sich der Schleim ab, und es kann dann das klare Oel abgezogen werden.

In chemisch reinem Zustande sind alle Fette farblos, doch da die Natur sie nie in dem Reinheitsgrade liefert, sind sie meist grünlich, gelblich, einzelne sogar tiefgelb bis braun gefärbt. Die Färbung wird durch Aufnahme von Farbstoffen aus den Samenschalen oder dem

Fruchtfleische bei der Ausscheidung der Fette bewirkt.  
 Im Leinöl, wie auch unzweifelhaft in vielen andern Fetten, rührt die Färbung vom Chlorophyll oder dessen Umwandlungsproducten her, wie solches sich mittelst Spectralapparates durch die dem Chlorophyll eigenthümlichen Absorptionsstreifen erkennen lässt.

Der Farbstoff des Leinöls ist eine der wesentlichen Ursachen der dunklen Färbung der verschiedenen Firnisse. Obnehin wird schon das Auflösen der Metalloxyde im Leinöl stark nachdunkelnd auf dasselbe ein; da sich zu dieser Ursache noch die erstgenannte summirt, so wird die dunkle Farbe des käuflichen Firnisses um so verständlicher. Zu vielen Zwecken lassen sich die gewöhnlich im Handel vorkommenden dunklen Firnisse nicht gut verwenden - ein wirklich heller Anstrich ist kaum zu erreichen - hier wäre ein möglichst



weniggefärbter ganz am Platze. Es ist nun nahe-  
liegend einen solchen, aus so weit möglich ent-  
färbtem Ausgangsmaterial herzustellen.

Von dem Gesichtspunkte ausgehend zerfällt auch  
meine Arbeit in zwei Hauptkapitel:

- I Herstellung eines möglichst gebleichten Leinöles
- II Verwendung desselben zur Darstellung heller  
Firnisse.

Möglichst hell gebleichtes Leinöl wurde auf folgen-  
den Wegen zu erhalten gesucht:

Durch Behandeln mit gespanntem Wasserdampf

" " " Chloroform

" Erhitzen mit Stärkemehl bis zur Verkohlung  
desselben

" Behandeln mit schwefliger Säure

" " "  $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$  (chroms. Kali + Schwefelsäure)

" " "  $K_2Cr_2O_7 + HCl$  (chroms. Kali + Salzsäure)

Durch Behandeln mit  $KMnO_4 + H_2SO_4$  (übermangansaures Kali + Schwefelsäure).

" " " Chlornatrium und Salzsäure.

" einfaches Erhitzen des Leinöls bei Luftzutritt.

Zur Characterisirung der erhaltenen Farbentönungen der gebleichten Leinöle fertigte ich auf Vorschlag des Herrn Prof. Glasenapp folgenden Farbenstandard an:

Als Grundfarbe wurde die des gewöhnlichen Leinöls gewählt, durch entsprechende Verdünnung einer Kaliumbichromatlösung dargestellt. Alle helleren Töne der gebleichten Leinöle sind durch  $x$  fache Verdünnung dieses Normaltones in all meinen weiteren Tabellen angegeben.

Da die ägyptische Firnisfarbe durch keine noch so starke Konzentration einer Kaliumbichromatlösung zu erreichen ist, gelangte ich zum gewünschten Zwecke durch Hinzufügen verdünnter Zuckers-

melasse zu der im  $H_2Cr_2O_7$  Lösung ausgedrückten Grundfarbe des Leinöls. Die Tropfenzahl der hinzugegebenen Melasse zu 5 Kubiccentimetern dieser Lösung findet sich in den entsprechenden Tabellen verzeichnet.

Die beim Bleichen des Leinöls erzielten Resultate sind folgende:

Versuch mit gespanntem Wasserdampf.

In einen Porzellanzylinder wurde eine 2 cm hohe Leinölschicht gethan, darauf in dasselbe Gefäß ein Probiergläschen mit etwa 5 ccm Wasser hinzugegeben; nun wurde der Zylinder in einen Autoklaven gebracht, und nachdem der durch Erhitzen des Autoklaven sich bildende Wasserdampf alle Luft verdrängt, selbiger dicht geschlossen. Dieser Versuch wurde bei verschiedener Zeitdauer und bei verschiedener Atmosphären-Anzahl

wiederholt, wie die beigegebene Tabelle erhellt. Alle Beobachtungen lassen sich dahin zusammenfassen: Mit steigender at-Anzahl nimmt die Helligkeit des Lemöls zu; bei ungefähr 16-20 Atkm. scheint das Maximum der erreichten Helligkeit zu liegen, auch scheint beim selben Maximum der Punkt erreicht zu sein, bis zu welcher das Oel ohne angegriffen zu sein erhitzt werden kann, denn spätere Proben zeigen bei längerem Stehn wolkenartige Trübungen, die auf Zersetzung hinweisen. Was die Zeitdauer betrifft, so ist sie bei niedriger at-Anzahl für 4 Stunden mindestens, ohne besondere <sup>nachtheilige</sup> Einwirkung, mit steigendem Druck scheinen nach meinen Versuchen 2 Stunden die Grenze zu bilden, wo das Oel unbeschadet seiner Güte dem Druck ausgesetzt bleiben darf. Auf die Trockendauer schien weder höherer Druck noch längere Zeit der Einwirkung derselben von besonderem Einfluss zu sein.

Dieses günstige Bild änderte sich aber sofort, als die gewonnen Oele auf Firnisse verarbeitet wurden (über die angewandte Methode findet sich näheres beim Kapitel „Firnis“). Die erhaltenen Firnisse waren verhältnismässig dunkler als die unter denselben Bedingungen aus ungebleichtem Oele gewonnenen, die Trockendauer war eine bedeutend grössere, die angetrocknete Oberfläche war nicht glatt, sondern zeigte an diversen Stellen Erhöhungen, die den Eindruck machten, als ob die Flüssigkeit nach diesen Orten zusammengekommen sei. Wenn auch am gebleichtem Leinöle ein schädigendes Eingreifen des Druckes infolge gespannten Wasserdampfes scheinbar nicht zu bemerken <sup>war</sup>, so muß aus dem negativen Verhalten der Firnisse im Vergleich zu denen aus ungebleichtem Oel dargestellten, dieses unbedingt behauptet werden.

zu dem Firnis für, daß  
 auf wasserlöslich ge-  
 - das Wasser nicht  
 - jähre Stoffe als Oel  
 folgen!

Mit gespanntem Wasserdampf gebleichte  
Leinöle reinigen:

Anzahl der Atmosphären	Zahl der Stunden	Trockendauer	Farbe <sup>x</sup>
4	4	3½ Tage	8 fache
6	2	"	10 "
8	2	"	10 "
10	1	"	15 "
12	2	4 Tage	18 "
16	2	3½ "	20
18	1	"	"
20	2	"	"
20	1/4	"	"
26	2	4 "	8 "
30	1	"	4 "

<sup>x</sup> angegebene Zahlen bedeuten die Verdünnung des Normalbous, welcher gleich der Farbe des Leinöls ist.

## Versuch mit Chloroform.

Genau wie beim vorigen Versuche wurde eine 2 cm hohe Leinölschicht in den Autoklaven gebracht, nur dafs ins Probiertgläschen nicht Wasser sondern ungefähr 3 ccm Chloroform gegeben wurden. Ein 10 ddm. starker Druck wurde 1 Stunde gehalten; beim Öffnen des Ventils entströmten Mengen von HCl Dämpfen, das Leinöl war in eine schwarze Flüssigkeit von Syrupconsistenz übergegangen, und ergab die qualitative Analyse einen Gehalt an Kupfer, der wol den Autoklaven-Wandungen entstammte.

Ein zweiter Versuch wurde dahin abgeändert, dafs nur 5 Tropfen Chloroform zu 5 ccm Wasser ins Probiertgläschen gegeben wurden. Druck und Zeitdauer der Einwirkung blieben dieselben. Das Leinöl war merklich heller geworden, jedoch nicht heller als das, welches unter denselben

Bedingungen ohne Chloroform im Autoklaven behandelt wurde; zudem hatte es einen Stich ins Grüne, der vom Kupfer herrührte.

Obiges zeigt, daß Chloroform allein sich überhaupt nicht als Bleichmittel benutzen läßt; in Verbindung mit Wasserdampf, wo eine bleichende Wirkung erzielt wird, ist es zwecklos, da das Resultat nicht besser als das von nur mit Wasserdampf gebleichtem ausfällt, eher schadet durch die erzeugte Verfärbung.

### Versuch mit Stärkemehl.

Von der Betrachtung ausgehend, daß innerhalb des Leinöls verkohltes Stärkemehl ähnlich wirken müsse wie Tierkohle - d. h. eine Bleichwirkung ausüben könnte, wurden verschiedene Mengen von Stärkemehl mit Leinöl erhitzt. War die Temperatur noch keine derart hohe, daß die



Stärke verkohlte, so wurde zwar das Leinöl heller, dieses ist jedoch einfach auf die gesteigerte Temperatur zurückzuführen, welche, wie später noch näher ausgeführt werden wird, eine bleichende Wirkung ausübt. Verkohlte aber das Stärkemehl, so ließ es sich nicht vermeiden, daß bei dieser hohen Temperatur auch das Öl teilweise überhitzt wurde und nicht unbedeutend dunkelte. Auf dem Wege ließ sich keine positive Wirkung erzielen.

Nun versuchte ich Stärkemehl und Leinöl im Autoklaven eine Stunde lang einem Drucke von 8 at. auszusetzen. Nach dem Öffnen zeigte sich wol das Stärkemehl als verkohlte Masse, das abfiltrirte Öl hatte aber eine dunklere Farbe als das ursprüngliche.

Ein combinirter Versuch, der darin bestand, daß zu Leinöl im Autoklaven 2% Stärkemehl

und 5 ebem. Wasser gegeben wurde, ergab zwar ein helleres Leinöl, doch auch dieses zeigte keinen besseren Ton als das unter denselben Bedingungen nur mit Wasserdampf gebleichte; es war sogar noch etwas dunkler als dieses.

Ich glaube nicht fehl zu gehn, wenn ich annehme, daß das Stärkemehl ohne jede nutzbringende Wirkung auf das Bleichen von Leinöl ist.

### Versuch mit schwefliger Säure.

Die schweflige Säure wurde durch Übergießen von Kupferspähen mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt, in Wasser gewaschen und sodann in das Leinöl geleitet. Ich nahm hier eine doppelte Versuchsreihe vor.

Bei der ersten leitete ich das  $\text{SO}_2$  in Leinöl von Zimmertemperatur, bei der zweiten in solches von  $120-130^\circ$  ein. Die Zeitdauer der Einwirkung

war bei den verschiedenen Proben 10, 30 u 60 Minuten. Das kalte 10 Minuten lang behandelte Leinöl wurde etwas heller (etwa Normalfarbe + der halben Menge Wasser), das 30 Minuten der Einwirkung unterworfen zeigte einen Ton, der ungefähr der Normalfarbe + der einfachen Menge Wasser gleichkam; das eine Stunde behandelte gleich dem vorigen. Das 120-130° heiße Leinöl wurde sofort bei Einwirkung der schwefligen Säure merklich dunkler; bei einer 10 Minuten langen Einwirkung kam seine Farbe der Normalfarbe + 5 Tropfen Melasse gleich. Bei längerem Stehn dunkelten alle - ebenso die kalt wie die heiß behandelten Proben - nach, und zwar die heiß behandelten in weiterem Grade. Nach drei Wochen war die Färbung dunkelbraun, nach zwei Monaten hatte sich aus allen eine braunschwarze schmierige Masse ausgeschieden.

Bleichversuch mit Kaliumbichromat (saures chroms. Kali)  
und Schwefelsäure

1,5 gr. Kaliumbichromat wurden in 3,5 gr conc. Schwefelsäure, die vorher mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt worden, gelöst und tropfenweise zu 300 gr. Leinöl, das sich in einem Rundkolben auf dem Wasserbade befand hinzugegeben, wobei der Kolben häufig kräftig geschüttelt wurde. Nachdem die ganze Portion des gelösten  $K_2Cr_2O_7$  hinzugesetzt war, wurde noch eine Stunde lang unter häufigem Schütteln erwärmt und über Nacht zum Absitzen stehen gelassen. Während der ganzen Operation war eine allmählich zunehmende Grünfärbung des Leinöls zu bemerken, die wol ihre Ursache in dem Chrom, des sich (aus dem) zu Chromsäure reducierten Kaliumbichromats, Chromoxyd! hat. Die Chromsäure hatte zwar somit den Farbstoff des Leinöls oxydiert, dafür aber das Oel

grün gefärbt. Andern Tages wurde das Leinöl von der sauren, wässerigen, untern Schicht abgegossen und darauf 3 Mal mit warmem Kochsalzhaltigem Wasser gewaschen (Das Kochsalz soll das Wasser specifisch schwerer machen um hierdurch eine leichtere Trennung vom Oel zu bewirken.) Auch in diesem Fall gehört ein 15 Stunden langes Stehn ehe eine genügende Scheidung beider Schichten eingetreten. Das mehrfache Behandeln mit Kochsalzhaltigem Wasser hatte ein bedeutendes Nachlassen der grünen Farbe zur Folge. Nun wurde versucht diese langwierige Operation durch eine vielleicht einfachere und ganz sicher wirkende zu ersetzen. Zu dem Zwecke wurde anhaltendes Erhitzen mit geringen Mengen Bleiglätte und Zinnoxyd vorgenommen, wobei die Bildung von Blei- resp. Zinnoleat, die das Chrom verdrängen sollten, vorausgesetzt wurde;

Dieses bewährte sich jedoch nicht, die grüne Farbe blieb. Eine versuchte Reinigung mit Soda unter Beigabe von Kochsalz zeigte sich auch ebenso wenig zweckentsprechend wie Kalkmilch, so daß das günstigste Resultat noch immer durch anhaltendes Waschen mit  $\text{ClNa}$  haltigem Wasser erzielt wurden. Nach dreimaligem Waschen kann die Farbe gleich dem Normalton bei 18 facher Verdünnung angenommen werden. Die Trockendauer ist  $3\frac{1}{2}$  Tage.

Ein ganz analoger Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß ich an Stelle der Schwefelsäure Salzsäure nahm. Der Effect ist genau derselbe.

Bleichversuch mit  $KMnO_4 + H_2SO_4$ .

Er wurde was Mengenverhältnisse und Behandlungsweise betrifft ganz wie der vorige ausgeführt. Das Resultat ist insofern ein günstigeres als das erhaltene Oel von schöner, blassgelber Farbe ist, was vom bestem Einfluss auf den aus ihm dargestellten Firniss blieb. Nach dieser Richtung hin ist diese Methode der vorigen wol vorzuziehn, denn die aus mit Kaliumbichromat hergestellten Firnisse können ihren Ursprung durch den ihnen mehr oder weniger inwohnenden Stich ins Grüne nicht verläugnen. Seine Farbe ist der 25 Mal verdünnten Normalfarbe gleich, seine Trockendauer beläuft sich auf 3 Tage.

Ein Bleichversuch mit Chlorkalk und Salzsäure ließ kein helleres Leinöl erzielen.

Hiermit war die directe Versuchsreihe zur Darstellung gebleichter Leinöle abgeschlossen.

Bei der Herstellung der Firnisse aus mit gespanntem Wasserdampf gebleichtem Leinöle schien es mir naheliegend versuchsweise Leinöl ohne Druck und ohne Wasserdampf zu erhitzen, um die Bleichwirkung resp. den Firnis vergleichsweise heranziehen zu können. In kleinen Mengen wurde Leinöl bei kräftigem Schütteln so lange erhitzt bis sich gerade Dämpfe aus dem Oel zu entwickeln begannen. Es resultierte ein gebleichtes Oel, das wie wir später sehen werden mit die hellsten und am schnellsten trocknende Firnisse liefert.



## Darstellung von Firnissen.

- aus ungebleichtem Leinöl
- " mit Wasserdampf gebleichtem Leinöl
  - " erhitztem, bei Luftzutritt gebleichtem Leinöl
  - " mit Kaliumbichromat resp. Kaliumpermanganat + Schwefelsäure gebleichten Leinölen
  - " mit Metallsulfiden behandeltem Leinöl

Schon zu Beginn der Arbeit wurde kurz erwähnt, daß die Firnisbildung auf die gesteigerte Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff von Seiten des Leinöls zu erklären sei; bereits erwähnt wurde auch, daß das Lösen der Metalloxyde im Oel demselben Zwecke diene, indem hierbei das Oxyd als Sauerstoffüberträger auftritt, d. h. den O aus der Luft begierig aufnimmt und an das Leinöl abgibt. Weiter ausgeführt ist der

chemische Vorgang der, daß das andauernde  
 Kochen der Metalloxyde mit Leinöl es dahin  
 bringt, daß sich ein leinölsaures Metall bildet,  
 welches im Oel sich lösend, die Firnisbildung  
 hervorruft. Es ist nun von vorne herein  
 klar, daß ein Eintragen fertiger endsprecken-  
 der Metallseifen den Vorgang beschleunigen  
 und fördern müsse; und wenn diese Methoden  
 erst in letzter Zeit erwähnt werden, so mag das  
 damit zusammenhängen, daß die Erkennung des  
 chemischen Vorganges der Firnisbildung  
 ebenso erst den letzten Jahren vorbehalten  
 wurde.

Die von mir hergestellten Firnisse sind auf  
 letzt erwähntem Wege gemacht, wozu ich die  
 drei Seifen: Zn-, Pb-, und Manganoleat benutzte.  
 Ihre Herstellung war folgende:  
 Zuerst wurde eine Kalilauge von 20° Beaumé

Durch Lösen von 19gr. Kalihydrat pro 100ccm Wasser hergestellt. Ein Teil derselben, der noch mit Wasser stark verdünnt worden, wurde zu 50gr. Leinöl gegeben. Durch kräftiges Schütteln und Erwärmen bis 50° auf dem Wasserbade wurde Emulsion angestrebt. Dieses ist notwendig um eine innige Mischung zwischen Lauge und Leinöl herbeizuführen, ohne welche die gewünschte Reaction - die Seifenbildung - nicht eintreten kann. Als dann wurde das Leinöl in eine auf dem Wasserbade befindliche Porzellschale gethan und die Kalilauge portionsweise unter beständigem Umrühren der sich bildenden Seifenlösung hinzugegeben. Vom Grade der Verseifung überzeugt man sich durch das Verhalten eines Tropfens der Probe auf einer Glasstafel. Bei überschüssigem Leinöl bildet sich beim Er-

kalten ein Fehling, bei einem Zuviel an Lauge ist das Entstehen eines Häutchens auf dem Tropfen zu bemerken. Nach Zugabe aller Lauge wurde unter beständigem Umrühren auf dem Wasserbade so lange fortgeföhrt, bis die Seife Butterconsistenz angenommen hatte. Hierauf wurde sie in Wasser gelöst (in der 4fachen Menge etwa), in 3 Portionen geteilt und die entsprechenden leinölsauren Metallsalze durch in Wasser gelöstes Bleiacetat, Zinnsulfat, resp. Manganchlorür gefällt.

Die gewonnenen compacten, teigartigen Massen wurden durch 5-6 maliges kräftiges Durchkneten mit warmem Wasser vom anhaftenden Fällungsmittel befreit, darauf behufs Entfernung des beigemengten Wassers durch ein Leinentuch gepresst und in gut schließenden Gefäßen, die die atmosphärische Luft fernhalten sollten, auf-

bewahrt. Den Wassergehalt bestimmte ich, indem eine gewogene Menge auf dem Wasserbade bis zum konstanten Gewichte getrocknet wurde; aus der Gewichts-differenz ermittelte ich einen durchschnittlichen Gehalt von 20-25%. Letztere Zahl ist natürlich schwankend, hängt sie ja schon von dem mehr oder minder kräftigen Pressen der Seifen durchs Leinengewebe ab.

Was die Oxydationsfähigkeit anlangt, so wird die Manganseife an der Luft schwarzbraun, Bleiseife stark gelb, während die Zinksseife ihre Farbe fast ganz bewahrt. Im geschmolzenen Zustande nahm die Manganseife eine schon fast schwarze Färbung an, Bleiseife wurde bräunlich, während die Zinksseife einen gelben Ton annahm.

Versuchsweise wurden auch Seifen aus gebleichtem und zwar aus mit Wasserdampf behandeltem Leinöl dargestellt. Sie unterschieden sich nicht

merklich von den aus ungebleichtem Leinöl gewonnenen, denn beim Stehn an der Luft, sowie beim Schmelzen zeigten sie ganz den früher genannten Seifen analoge Veränderungen. Auch zur Firnissbildung wurden sie herangezogen, wobei nicht behauptet werden kann, daß bessere Resultate was Farbe betrifft zu verzeichnen waren; dieses ist ja auch insofern verständlich, als nicht die Seife, sondern das Metall derselben als Farbenagens wirksam <sup>ist</sup>, und ist doch die jeweilige Metallmenge in dem aus gebleichtem und ungebleichtem Leinöl dieselbe.

Der Gang der Firnissbereitung war der, daß in das über  $100^{\circ}$  auf dem Sandbade erwärmte Leinöl die Seifen in Stücken eingebracht wurden. Durch Rühren mit einem Glasstabe wurde das Verjagen des sich aus der geschmolzenen Seife entwickelnden Wasserdampfes beschleunigt. Das Lösen ging verhält-

nismäßig rasch von statten. Zur Kontrollzwecke die Menge der gelösten wasserfreien Seife wurde vor dem Beginn der Operation das Gewicht des Gefäßes mit dem Leinöl, sowie das des Uhrglases mit der Menge der einzutragenden Seife bestimmt. Nach dem Lösen der Seife wurde wieder gewogen und da während der Firnisbildung das Wasser der Seife als Dampf weggegangen war, hatte ich die Möglichkeit aus dem Gewichtsunterschiede die Quantität der wasserfreien Seife zu berechnen.

### Firnisse aus ungebleichtem Leinöl.

Sie sollten lediglich als Maßstab für alle andern was Farbe und Trockendauer anlangt, dienen.

Aus neberstehender Tabelle resultiert, daß sich mit Manganseifen die größte Trockenfähigkeit erzielen lässt, nach ihnen kommen Blei- und dann die Zinkseifen. Man kann

Ergebnisse aus ungebleichtem Leinöl zeigen

Seife	‰ Gehalt an Seife	Durchschnittliche Trocknungs- dauer in Stunden		Farbe
		im März	im April	
Zinnseife	2 ‰	48	48	Wie des Leinöls
Bleiseife	2 ‰	24	14	Normalton + 4 Tropfen Melasse
"	4 ‰	20	14	Normalton + 10 Tropfen Melasse
Manganseife	1 ‰	11	8	Normalton + 6 Tr. Melasse
"	2 ‰	7	5	Normalton + 12 Tr. Melasse
Mn + Pb	1 ‰ Pbseife + 0,5 ‰ Mnseife	14	8	Normalton + 5 Tropfen Melasse
" "	1 ‰ Pbseife + 1 ‰ Mnseife	10	6	Normalton + 8 Tropfen Melasse
Pb + Zn	1 ‰ Pbseife + 1 ‰ Znseife	30	18	Normalton + 3 Tropfen Melasse
" "	2 ‰ Pbseife 1 ‰ Znseife	24	14	Normalton + 5 Tropfen Melasse



mit geringen Mengen Mangan denselben Effect erreichen wie mit großen Portionen Blei und Zinn.

Ich möchte hier gleich im Allgemeinen betonen, daß das Lösen größtmöglicher Mengen von Seifen ohne praktischen Wert bleibt, ist auch die Aufnahmefähigkeit des heißen Leinöls für Seifen eine große, so fällt doch ein bedeutender Teil nach dem Abkühlen und längerem Stehen wieder aus; so fand ich, daß auch 6% <sup>im</sup> sich bequem ins heiße Leinöl bei vollständigem Klarbleiben desselben bringen ließ, doch genügte schon ein einfaches Abkühlen um die Bildung eines bedeutenden Bodensatzes zu veranlassen; nach längerem Stehen zeigte sogar ein nur 2% Seife enthaltender Zinnfirnis einen leichten Bodensatz. Blei verhielt sich insofern anders als im heißen Oel an 6% aufgenommen wurden, ohne

Hier wäre jedoch noch der Einfluss einer gesteigerten Temperatur zu ermitteln; es ist nichts ausgeschlossen, dass in höherer Temp. größere Mengen von Seifen dauernd gelöst bleiben. Dies wäre namentlich für die Zinkseife von Interesse gewesen!

Daß ein Teil sofort nach dem Brücken des Firnisses ausfiel; nach einiger Zeit war jedoch auch hier ein bedeutender Bodensatz vorhanden, der bei einem 4% haltigen fast ganz wegblieb, so Daß hier wol das Maximum der Aufnahmefähigkeit zu liegen scheint.

Manganseife läßt sich bis 2% gut in Lösung bringen, mehr wäre kaum anzuraten, da wir bei der Grenze einen schon gut trocknenden Firnis besitzen, welcher durch weitere Manganaufnahme nur stark dunkeln würde.

Ein Zinn-Blei-Firnis hat vor einem Mangaufirnis den Nachteil des langsameren Trocknens; der hellere Ton ist auch sehr gut bei Mangaufirnissen durch geringere Mengen, die jedoch eine gute Trockenfähigkeit zulassen, zu erhalten. Nimmt man aber um die Trockenfähigkeit zu steigern größere Mengen von Blei, oder zur Erzielung

eines besseren Tons mehr  $\frac{1}{2}$  Zinnseife, so ist nachheriger Bodensatz, wie ich mehrfach constatirte, unvermeidlich. Will man also ein Gemisch von Seifen benutzen, so kann jede nur in kleiner Portion zur Verwendung gelangen, hierin liegt meines Erachtens auch der Nachtheil der Methode, da der Effect geringen Mengen auch nur ein geringer sein kann.

Wie ich glaube ist ein Mangalfirniss einem mit ~~zwei~~ Seifen hergestellten in jedem Falle vorzuziehen. Hier hat man es in der Hand durch richtig bemessene Seifenmenge das Bilden eines Bodensatzes zu verhindern, da noch ganz geringe Mengen genügen, Trockenfähigkeit und Farbe in gutem Einklang mit einander zu bringen.

Firnisse aus mit gespanntem Wasserdampf  
behandeltem Leinöl.

Seifen	% Gehalt an Seife	Durchschnittliche Frosen- dauer in Stunden		Farbe
		im März	im April	
PBseife mit bei 12 ab. behan- deltem Leinöl	2%	48	56	12fache Verd.
PBseife mit bei 12 ab. behan- deltem Leinöl	2%	36	30	Normalton + 20 Tropfen Melasse
"	4%	20	28	Normalton + 35 Tropfen Melasse
Museife mit bei 10 ab. be- handeltem Lein- öl	1%	18	26	Normalton + 10 Tropfen Melasse
Museife mit bei 12 ab. behan- deltem Leinöl	2%	15	26	Normalton + 14 Tropfen Melasse
1/2 M + PBseife " bei 8 ab	1% Zinnseife + 1% Pbseife	33	30	fast die Farbe des Leinöls
M + PB " bei 12 ab	1% Pbseife + 0,6% Museife	10	28	bläul. sonst Normalton + 1/2 f. Verdünnung

Wie die in der umstehenden Tabelle gebrachten Zahlen erhellen lassen sich die Firnisse, die aus mit gespanntem Wasserdampf gebleichten Leinöl hergestellt sind in gar kein System bringen. Die Trockendauer und die Farbe sind überaus schwankend. Mehr oder weniger haben sich alle im Lauf der Zeit in ihrer chemischen Zusammensetzung geändert; anders dürfte doch das sonderbare Verhalten was Trockendauer betrifft kaum zu erklären sein, denn trotz der sehr günstigen Witterung im April war die Trockendauer meist eine bedeutend längere als im März, und zwar scheinen die Firnisse aus bei höherem Druck gebleichtem Leinöl am meisten gelitten zu haben.

Dieses eigentümliche Verhalten ebengenannter Firnisse legte den Versuch nahe den käuflichen Firnissen einem Drucke im Autoklaven bei Anwesen-

heit von Wasserdampf. <sup>auszusetzen</sup> Als Probe diente der von der Fabrik übersandte. Das Resultat war ein ungünstiges. Die Farbe wurde schlechter - war sie früher gleich dem Normalton + 30 Tropfen Melasse, so musste ich jetzt 45 Tropfen zum Normalton hinzugeben um dieselbe Farbe zu erhalten.

Die Trockendauer war von früher 12 Stunden auf 3 Tage gestiegen; beim Aufstreichen auf der Glasplatte ließ sich keine gleichmäßige Schicht erzielen, der Firnis <sup>sich</sup> zog an einzelnen Stellen zusammen - wie Wasserdropsen auf Wachstuch.

Versuchsweise wurden auch Firnisse durch Lösen von Seifen in gebleichtem Leinöl im Autoklaven hergestellt. Auch sie zeigten ganz dieselben negativen Eigenschaften wie der letzterwähnte; sie waren dunkler und trockneten bedeutend langsamer als die entsprechend ohne Druck hergestellten.

Tirnisse aus bei Luftzutritt erhitztem Leinöl.

Seifen	% gehalt an Seife	Durchschnittliche Trocken- dauer in Stunden		Farbe
		im März	im April	
Pbseife	1%	38	24	12fache Verd.
"	2%	30	19	8 "
"	3%	22	16	5 "
"	4%	20	13	5 "
Mnseife	0,6%	7	4	15 "
"	0,8%	7	3,5	12 "
Mn- + Pbseife	0,6% Pbseife 0,4% Mnseife	18	10	5 "
Pb- + Mnseife	1% Pbseife 1% Mnseife	29	23	10 "

Wasserdampf  
sammeln!

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind wie auch die Tabelle zeigt bedeutend befriedigendere als die der vorigen. Die gewonnenen Firnisse verändern sich im Laufe der Zeit nicht, die Trockenfähigkeit ist im April durchweg besser als im März. Auch hier nimmt der Manganfirniss eine besonders günstige Stellung was Trockenfähigkeit bei verhältnismässig guter Helligkeit betrifft, ein. Die aus zwei Leifen hergestellten Firnisse sind in Bezug auf die zum Ausrocknen nötige Zeit und auf erreichte Helligkeit zwar nicht schlecht, überbreffen jedoch keineswegs den Manganfirniss

Um ursprünglichen Plane lag es eigentlich die eben besprochenen Firnisse als Massstab für die aus mit Wasserdampf gebleichtem Leinöl dargestellten zu benutzen, da vorausgesetzt wurde, dass der gespannte Dampf zur Erzielung gut trocknender



und heller Firnisse beitragen würde. Später, bei Vergleichung der Resultate verschob sich das gegenseitige Verhältnis, so daß jetzt den aus bei Luftzutritt erhitztem Leinöl dargestellten Firnissen der Vorzug gegeben werden muß.

Firnisse aus Metallsulfiden dargestellt.

Im Voraussetzung, daß die schweflige Säure von bleichender Wirkung auf das Leinöl sein müsse - was wie wir schon sahen sich nicht bestätigte - wurde der Versuch gemacht Metallsulfid zur Firnisbereitung zu verwenden. Diese Methode schien von vorn herein vieles für sich zu haben. Eine genügend hohe Temperatur sollte die  $SO_2$  des Metallsulfids frei machen und sie in diesem Zustande bleichend auf das Öl einwirken lassen, wobei zugleich das gebildete Metalloxyd in Lösung gehend seine Rolle als Sauerstoffüberträger

ausüben müsste. Ginge dieses, so wäre eine Doppelwirkung erzielt, gewöhnliches Leinöl könnte alsdann ohne vorher einem gesonderten Bleichprocess unterworfen worden zu sein in hellen Firniss verwandelt werden.

Der erste Versuch wurde mit schwefligsaurem Zinn ausgeführt, <sup>wo</sup> ich mir nach Hammer (Bd II pg. 470) aus Zinnsulfat und Natriumsulfid darstellte, die in Form kalter concentrirter Lösungen zusammengegeben und über Nacht stehen gelassen <sup>wurden</sup>. Es hatten sich weisse glänzende Krystalle ausgeschieden, die nach dem Abfiltriren auf dem Wasserbade getrocknet und darauf im Mörser zu einem feinen Pulver verrieben wurden.

Nun wurde von diesem Pulver zu zwei Proben auf  $210^{\circ}$  erhitztem Leinöls hinzugegeben, und eine resp.  $2\frac{1}{2}$  Stunden bei dieser Temperatur gelassen. Letztere wurde deshalb so hoch gewählt, weil

sich das Zinnsulfid bei dieser Grenze ins Oxyd und schweflige Säure zerlegt. Während des Erhitzens war auch deutlich der Geruch von  $\text{SO}_2$  wahrzunehmen. Um die Menge des vom Leinöl aufgenommenen Zinns zu bestimmen, wurde eine genau gewogene, heiß gildrierte Menge der  $2\frac{1}{2}$  Stunden erhitzte Probe in einen Porzellansteigel gethan, und so lange erhitzt bis der Firniss sich entzündete, alsdann wurde die Flamme entfernt, und das Oel ruhig brennen gelassen, verlöschte es, so wurde bis zum abermaligen Entzünden erhitzt, und so fort, bis eine trockene schwarze Masse hinterblieb, die ruhig einer starken Flamme ausgesetzt werden konnte. Zuletzt resultierte vollkommen reines Zinkoxyd. Dasselbe that ich auch mit einer zweiten gewogenen Menge, die jedoch nicht heiß, sondern nach 2 tägigem Stehn, wobei sich schon ein be-

Deutender Bodensatz gebildet hatte, abfiltriert worden war. Die Wägungen ergaben, daß im

heißfiltrierten Firnis 1,9% ZnO

kalt " " 0,24% " in Lösung

gegangen waren. Die Farbe des Firnisses war ungefähr die des Leinöls und war in dünner Schicht aufgetragen nach 48 Stunden angebrocknet. Der erreichte Effect war also nicht besser als der durch gewöhnliches Lösen leinölsauren Zinks erhaltene. Bei derselben Trockendauer finden wir keine Steigerung der Helligkeit.

Zum zweiten Versuche wurde neutrales schwefligsaures Blei gewählt. Ähnlich wie beim Zinksulfid wurde das Salz auch hier zu zwei Proben Leinöl hinzugegeben und eine resp. zwei Stunden einer Temperatur von  $180^{\circ}$  ausgesetzt und nachher im Bezug auf Farbe und Trockendauer verglichen. In der zwei Stunden lang erhitzten

Probe hatte sich 0,063%  $PbO$  gelöst, der Firnis war an Farbe dem Leinöl gleich zu stellen, seine Trockendauer belief sich auf  $2\frac{1}{2}$  Tage. Er ist mithin als Firnis kaum zu verwenden.

Hieran anschließend wurde auch ein Versuch mit basischem Bleisulfid vorgenommen. Nachdem derselbe 2 Stunden lang mit auf  $200^\circ$  erhitztem Leinöl gekocht war, zeigte die Analyse, daß 0,09% Bleioxyd gelöst worden. Trockendauer und Farbe unterschieden ihn nicht wesentlich vom vorigen.

Zur Herstellung des basischen Bleisulfids wurden 30 gr. neutrales Bleiacetat mit 10 gr. Bleiglätte und 100 gr. Wasser versetzt und unter häufigem Umrühren 10 Stunden im Wärmeschrank stehen gelassen. Nachdem gefiltriert und auf  $18^\circ B.$  verdünnt worden (nach Tammer), wurde in die Lösung schweflige Säure eingeleitet. Der sehr fein-

pulverige Niederschlag wurde filtriert, gewaschen und nach dem Trocknen im Exicator bis zum constanten Gewicht sein Hydratwasser und Bleigehalt (nach Fresenius) bestimmt. Die gefundenen Resultate entsprachen annähernd der Formel  $PbSO_3 \cdot Pb(OH)_2$ .

Als letzter Versuch wurde ein Firniss mit Hilfe von Mangansulfid analog den obigen Versuchen durch 2 stündiges Erhitzen bei  $200^\circ$  dargestellt. Er trocknete in 6 Stunden, seine Farbe war dem Normalson + 12 Tropfen Melasse gleich. Die Analyse ergab einen Gehalt an Mangan von 0,2%.

Ist dieser Firniss ein verhältnismässig guter, so lässt sich doch ohne das umständlichere Sulfidverfahren durch Lösen der entsprechenden Menge Seife das gleiche Resultat erzielen.

Das Mangansulfid wurde aus dem Manganchlorür, welches durch Fällen mit  $Na_2CO_3$  in sein kohlensaures Salz verwandelt wurde, hergestellt

Dieses wurde in Wasser suspendiert, erhitzt und  $\text{SO}_2$  unter beständigem Rühren eingeleitet. Nach Ausscheidung der  $\text{CO}_2$  fiel aus der Durch weiteres Kochen sich concentrirenden Lösung Mangansulfid aus.

Resumieren wir das über Sulfidfirnisse gebrachte, so können wir für alle sagen, daß sie keine Vorzüge vor den durch Seifen hergestellten besitzen, eine practische Verwertung dieser Methode dürfte deshalb meiner Ansicht nach ausgeschlossen sein.

Firnisse aus mit Kaliumbichromat resp.  
Kaliumpermanganat und Schwefelsäure ge-  
bleichten Leinölen

Seifen	% Gehalt an Seife	Durchschnittliche Dauer in Sekunden im März	Die Färbung im April	Farbe
Zinseife	2%	54	48	25fache Verd.
Pbseife mit $K_2Cr_2O_7$ gelb. Leinöl	1%	32	30	12 "
Pbseife mit $KMnO_4$ gelb. L.	2%	24	16	5 "
Pbseife mit $K_2Cr_2O_7$ gelb. Leinöl	3%	15	12	unscheinbar sonst gelb etwa 2 f. Verd.
Mnseife mit $K_2Cr_2O_7$ gelb. Leinöl	0,8%	7	6	8fache Verd.
Mnseife mit $KMnO_4$ gelb. Leinöl	0,4%	18	11	12 "
Mnseife mit $KMnO_4$	0,6%	13	9	10 "
Pb- + Mnseife mit $K_2Cr_2O_7$ gelb. Leinöl	1% Pbseife 0,5% Mnseife	36	30	12 "
Pb + Mnseife mit $KMnO_4$ gelb. Leinöl	1% Pbseife 0,4% Mnseife	13	7	8 "



Die erzielten Resultate dieser Versuchsreihe sind gute. Wir haben hier mehrere Firnisse, die bei hellem Tone schnell trocknen; an erster Stelle stehen auch hier die mit Manganseifen hergestellten und zeigen besonders die aus mit Kaliumpermanganat gebleichtem Öl gewonnenen einen glänzenden gelben Ton.

Es erübrigt noch einiges über zwei von mir auf Trocknungsfähigkeit und Farbe untersuchte Firnisse zu sagen. Der eine von der Fabrik übersandte hatte im Februar einen Ton, der der Normalfarbe + 30 Tropfen Melasse gleichgestellt werden konnte. In dünner Schicht auf eine Glasplatte gebracht war er nach 10 Stunden trocken. Im März war er etwas heller geworden und als ich ihn jetzt auf seine Trockendauer prüfte, fand ich daß durchschnittlich 22 Stunden verstreichen

mussten ehe eine feste Schicht gebildet wurde. Da mir ein so erhebliches Abweichen in der Trockendauer nicht erklärlich war, besorgte ich mir einen zweiten Firniss (gekauft bei der Firma „Busch“) um ihn als Vergleich heranzuziehen. Dieser war dunkler als der erste, seine Farbe entsprach ungefähr dem Normalton + 45 Tropfen Melasse, trocknete im März in 10 Stunden und im April in 5 Stunden. Durch die günstige Witterung im April war auch die Trockendauer der erstgenannten Firnisses wieder eine kürzere geworden; sie betrug jetzt durchschnittlich 14 Stunden.

Nach möchte noch hinzufügen das alle im Laufe der Arbeit angegebenen Zahlen Durchschnittswerte repräsentieren. Es zeigte sich nämlich das die erhaltenen Resultate von einander mitunter erheblich abweichen, je nachdem bei mehr oder minder gün-

stiger Witterung, tagsüber oder nachts getrocknet wurde. Auch bemühte ich mich soweit möglich die auf eine Glasplatte aufgetrichene Firnissschichten unter einander ganz gleichwertig zu gestalten um aus Unregelmäßigkeit resultirenden Fehlern vorzubeugen; mehrere Hauptversuche wurden auch so ausgeführt, daß Proben aller Firnisse neben einander gleichzeitig zum Trocknen aufgetrichen wurden.

Hiermit waren meine Versuche abgeschlossen.

Resumiere ich alle gemachten Beobachtungen, so scheint mir, daß am besten gebleichere Leinöl unter Beihilfe von Kaliumpermanganat + Schwefelsäure zu erreichen sein und daneben die durch Erhitzen bei Luftzutritt gewonnen; die aus diesen dargestellten Firnisse halten sich gut; als beste würde ich die mit

Manganseife hergestelltem bezeichnen, hier  
genügen schon so kleine Mengen, die die Bil-  
dung eines Bodensatzes vollkommen ausschließen,  
um einen gut trocknenden hellen Firnis  
zu erhalten; soll derselbe Effect durch andere  
Metallseifen erzielt werden, so läuft man  
immer Gefahr, daß sich über kurz oder lang  
ein Bodensatz, welcher der Menge der gelösten  
Seifen entspricht, bilden wird. -