Reaktion (die von Bellier) übertrifft. Die Ausführung geschieht auf folgende Weise: Kurz vor der Untersuchung des Oeles stellt man sich das Reagens dar, indem man in einen mit Glasstopfen verschliessbaren Stehzyylinder 10ccm konzentrierte Schwefelsäure einfüllt, darauf 0,1 g ganz fein gepulvertes Natriummolybdat gibt und zwei Minuten tüchtig schüttelt. Nach fünf Minuten langem Stehen ist das Reagens zum Gebrauche fertig; länger als eine halbe bis eine Stunde ist es nicht mehr zuverlässig. Andererseits füllt man in ein dickwandiges, mit Glasstopfen verschliessbares, graduiertes Reagensrohr 5ccm Oel, dazu 10 ccm Aether und bringt das Oel durch Schwenken in Lösung. Nun unterschichtet man, indem man die Säure bei schräg gehaltenem Glas an der Wandung herablaufen lässt, die ätherische Lösung mit 1 ccm des oben beschriebenen Reagenses, schüttelt ganz kurz, aber tüchtig durch; in kurzer Zeit scheidet sich die Mischung in zwei Schichten, von denen die untere eine charakteristische Färbung erhält, die an Intensität beständig zunimmt und nach 15 Minuten beurteilt wird.

Bei der Prüfung mit diesem Reagens wurden die nachstehenden Beobachtungen gemacht:

Ein Sesamöl färbte sich mit dem Serger'schen Reagens olivgrün, später dunkelgrün. Nach dem Behandeln des gleichen Oeles mit Lucidol waren dieselben Färbungen in der gleichen Intensität

wahrzunehmen, das Lucidol hatte demnach keinen Einfluss auf das Eintreten der Reaktion ausgeübt.

Olivöl färbte sich schwach gelbgrün, allmählich trat sodann ein etwas dunklerer Farbenton auf. Hieran änderte sich auch nichts, als das gleiche Oel mit Lucidol behandelt worden war.

Kokosfett, das sich mit dem von Serger angegebenen Reagens grasgrün färbte, bleibt nach dem Behandeln mit Lucidol gelb.

Baumwollsaamenöl färbte sich zunächst blaugrün, dann dunkelblau. Nach dem Bleichen mit Lucidol trat eine dunkelgrüne Färbung auf, die allmählich etwas dunkler wurde, jedoch nicht so intensiv wie bei dem ursprünglichen Oel; ausserdem war an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten ein dunkelblauer Ring zu beobachten. Wenn auch bei der Serger'schen Reaktion der Einfluss des Lucidols nicht so bedeutend war wie bei den vorerwähnten Reaktionen, so war doch auch hier wieder eine abschwächende Wirkung festzustellen.

Die ausgeführten Versuche haben ergeben, dass das Oelbleichmittel Lucidol imstande ist, auf einige qualitative Reaktionen der Oele derart einzuwirken, dass entweder ihr Eintreten verzögert oder die Intensität der Färbung verringert wird. Dieser letztere Umstand dürfte besonders da nachteilig sein, wo es sich um eine etwaige Verfälschung mit geringen Mengen des nachzuweisenden Zusatzes an fremdem Oel (Sesamöl, Baumwollsaamenöl) handelt.

Jahresbericht auf dem Gebiete der zur Firnis- und Lackherstellung verwendeten Rohstoffe, Hilfs- und Ersatzstoffe, sowie der Firnis- und Lackfabrikation für das Jahr 1911.

Von Professor Max Bottler in Würzburg.

(Fortsetzung.)

A. H. Sabin¹⁾ stellte (wie schon Weger und Lippert) die Gewichtszu- und abnahme von Glasplatten fest, welche einen Anstrich mit ungekochtem und gekochtem Leinöl und mit verschiedenen Farben erhalten hatten. In 6—7 Tagen wurde das Maximum der Zunahme bei rohem Oel mit 16—18%, bei gekochtem mit 13% und bei den Farben mit dazwischen liegenden Werten erreicht. Die Abnahme verlief bedeutend langsamer, nach acht Monaten betrug die Gewichtsvermehrung noch 2%. Meister²⁾ berichtet über das Holzöl; Verf. weist zunächst darauf hin, dass er früher³⁾

einige Mitteilungen über die Art der Sauerstoffaufnahme bei dem Trockenprozess des Holzöles machte und feststellte, dass die prozentuale Gewichtszunahme durchaus nicht so gering sei und dass die relative Sauerstoffzahl dieses Oeles nur wenig unter der des Leinöles liege. Verf. macht auch auf das eigenartige Verhalten des Holzöles bei dem Trockenprozess aufmerksam; das Holzöl nimmt nach der eigentlichen Hautbildung noch erheblich an Gewicht zu (ca. 10%), es verhält sich mithin in dieser Beziehung ganz anders als das Leinöl, bei welchem Trockenwerden und Gewichtsmaximum so ziemlich zusammenfallen. Auf Grund einer Reihe von Versuchen, die Verf. neuerdings ausführte, hat er gefunden, dass die oben erwähnten Wahrnehmungen richtig sind. Die

¹⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 1911, Bd. 3, p. 84, d. Chem. Rep. 1911, Nr. 48. Chem. Rev. 1911, H. 8, p. 197.

²⁾ Chem. Rev. 1911, H. 1, pp. 1—2.

³⁾ Chem. Rev. 1910, H. 7.

Jodzahl des Holzöles (ca. 172, d. Ref.) liegt niedriger als die des Leinöles (Jodzahl ca. 190, d. Ref.), auch seine Sauerstoffaufnahme ist geringer, aber trotzdem soll es das am besten trocknende von allen bekannten Pflanzenölen sein; im Gegensatz hierzu gilt aber im übrigen die Regel, dass die Höhe der Jodzahl und des Sauerstoffaufnahmevermögens ein genauer Massstab für die Trockenfähigkeit der Pflanzenöle ist. Verf. erinnert daran, dass Holzöl hauptsächlich aus Elaeomargarin besteht, während die trocknenden Eigenschaften des Leinöles, Mohnöles usw. auf dem Gehalt an Linol- und Linolensäure beruhen; es ist deshalb anzunehmen, dass die rasche Bildung einer fettigen, weichen Haut (beim Holzöl) einer Umlagerung des Elaeomargarins in Elaeostearin zuzuschreiben ist und dass diese Hautbildung mit der Trockenfähigkeit des Oeles nichts zu tun hat. Die Jodzahl (im Mittel 172) und die relative Sauerstoffzahl geben beim Tungöl (Holzöl) einen richtigen Massstab für die Trockenfähigkeit dieses Oeles, welches in dieser Hinsicht nach dem Leinöl rangiert. Im übrigen muss auf die Originalarbeit verwiesen werden.

In einem Vortrage über »trocknende Oele« sprach Roch¹⁾ u. a. auch über den Leinöltrockenprozess. Die Sauerstoffaufnahme des Leinöls (die sogenannte Sauerstoffzahl) steht in einem ganz präzisen Verhältnis zur Jodzahl, d. h. zur Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen, indem je nach Leitung des Prozesses unter Anwendung verschieden wirkender Katalysatoren entweder ein Atom (S.-Z. 11; hemimolekulare Autoxydation im Sinne Engler-Weissbergs) oder aber auch ein Molekül Sauerstoff (S.-Z. = 22; molekulare Autoxydation) für eine Doppelbindung aufgenommen wird. Genthes Autokatalysentheorie wird an der Hand der Fokin'schen Arbeiten als verfehlt zurückgewiesen. Es sind beim Leinöltrockenprozess streng zwei zwangsläufig nacheinander verlaufende Phasen zu unterscheiden:

Die erste Phase führt zum labilen Peroxyd (S.-Z. = 22), die zweite von diesem zum stabilen Oxyd. Jeder von den beiden Prozessen kann durch geeignete Katalysatoren beschleunigt

werden, z. B. 1. durch Baryum, Blei, Licht; 2. durch Kobalt, Mangan usw. Wird nur Prozess 1 beschleunigt, so steigt die S.-Z. intermediär auf 22, um dann langsam spontan wieder zu sinken; der dabei frei werdende Sauerstoff bewirkt in statu nascendi partielle Verbrennung des Linoxyns. Einen besseren Firnis erzielt man demnach, wenn Prozess 2 beschleunigt wird, den besten und raschest trocknenden schliesslich durch Vereinigung zweier Katalysatoren, von denen der eine Phase 1, der andere Phase 2 beeinflusst. So wird die sonst rätselhafte Tatsache zur Selbstverständlichkeit, dass ein gemischter Bleimanganfirnis erheblich rascher trocknet als ein einfacher Blei- und ein einfacher Manganfirnis. Henry A. Gardner¹⁾ bespricht in einer Abhandlung — betreffend den Wert gewisser Oele für die Oelfarbenherstellung — die Resultate vieler Versuche, welche er zur Erprobung verschiedener Oele auf ihre Eignung, an Stelle von Leinöl bei der Herstellung von Oelfarben zu treten, ausgeführt hat. Haupterfordernis für solche Oele ist die Fähigkeit, in kurzer Zeit durch Aufnahme von Sauerstoff zu erhärten; diese Eigenschaft ist von der Zusammensetzung der Oele, insbesondere von ihrem Gehalt an ungesättigten Verbindungen abhängig. Ein Mass für letzteren Gehalt ist die Jodzahl, welche bei Leinöl etwa 190 beträgt. Geeignete Oele sind Sojabohnenöl (Jodzahl im Mittel 130,7), Tungöl oder chinesisches Holzöl (Jodzahl 172), Menhadenöl (Jodzahl 149—161), Harzöl (Jodzahl 28), Sonnenblumenöl (Jodzahl 128), Perillaöl (Jodzahl 206). Sogenannte Japanöle sind öfters Gemische aus geschmolzenem Harz, welches mit Leinöl und viel Benzin verdünnt wird; ihre Verwendung erscheint vorerst nicht empfehlenswert.

In einem Artikel über das Kolophonium und seine Bestimmung in Fetten von W. Fahrion²⁾ wird erwähnt, dass die Twitchellsche Methode³⁾ gegenwärtig ziemlich ausschliesslich zur Bestimmung des Kolophoniums in Fetten angewendet wird. Das Verfahren ist besonders aktuell bei der Firnisuntersuchung. Die meisten Firnisse stellt man heute aus dem Leinöl mit Hilfe von Harzsikkativen her. Es wurde nun von verschiedenen Seiten nachgewiesen, dass ein Gehalt von insgesamt 5% Kolophonium vollständig genügt

¹⁾ Journ. Franklin Inst., 171, pp. 55—72. Januar. Washington, D. C. Inst. of Industrial Research; Chem. Centralbl. 1911, I, p. 850.

²⁾ Chem. Rev. 1911, H. 10, pp. 239—242.

³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, 10, p. 804.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie XXIV, pp. 80—81 (1911), d. Kunststoffe 1911, Nr. 8, p. 152. Chem. Rev. u. d. Fett- u. Harzindustrie 1911, p. 60.

und dass mehr schadet. Trotzdem kommen infolge der hohen Leinölpreise höhere Gehalte häufig vor, und es ist deshalb für den Konsumenten die Frage, mit welchem Grad von Genauigkeit sich derartige Gehalte feststellen lassen, von besonderem Werte. Verf. bespricht dann auch die Methode von H. Wolff¹⁾, der das Twitchell'sche Originalverfahren abgeändert hat. Verf. macht auf die Fehlerquellen dieser Methoden aufmerksam, und er hat auch ein neues Verfahren zur Bestimmung freier Harzsäuren in fetten Oelen (Leinöl) ausgearbeitet. Im übrigen muss auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Aus einem Artikel über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes und der Refraktion bei Oelen von H. Wolff²⁾ ist zu entnehmen, dass man in vielen Fällen durch die Bestimmung des Brechungsindex bei einem Firnis grössere Mengen Harz erkennen kann. Ist der Index hoch und das spezifische Gewicht niedrig, so lässt sich oft die gleichzeitige Anwesenheit von Mineralöl und Harz daraus folgern. (Zur Bestimmung der Refraktion kann ausser dem hier empfohlenen Butterrefraktometer auch jedes andere Refraktometer mit entsprechendem Messbereiche dienen. D. Ref.)

W. Lippert³⁾ bringt eingehende Mitteilungen über Leinölfirnis und seine Verfälschungen. Verf. bemerkt unter anderem, dass helles Blei- und Manganlinoleat erzielt werden kann, wenn man Leinöl mit Blei (Bleiglätte) und Mangan (Braunstein) nicht kocht, sondern das Oel zunächst mit einer Lauge verseift und dann mit einem Blei- oder Mangansalz fällt. Derartige Linoleate sind von heller Farbe, aber ihre Herstellungsweise ist auch teurer und deshalb nur bei besseren Qualitäten von Firnissen verwendbar. Verf. schildert sein bekanntes Tafelverfahren⁴⁾ und bespricht dann auch diejenigen trocknenden Oele, welche als Ersatzmittel von Leinöl in Betracht gezogen werden können. Als Verfälschungsmittel des Leinöls sind erwähnt: Leindotteröl, Maisöl, Mineralöl sowie alle mehr trocknenden und billigen Oele, Harzöl und Fischtran. Leinöl und Leinölfirnis⁵⁾ werden auch noch weiter eingehend besprochen. Unter anderem sind die Verfahren, welche zum Entschleimen bzw. Reinigen des

Leinöls dienen sollen, angeführt. Bei der Besprechung der Firnisersatzmittel¹⁾ ist unter anderem erwähnt, dass sich als solche die sogenannten Resinatlacke oder Harzfirnisse verwenden lassen.

Behufs Bekämpfung der Verfälschung von Leinöl²⁾ ist in dem nordamerik. Staate Kansas ein Gesetz eingeführt worden, welches bestimmt, dass unter der Benennung »rohes Leinöl« nur solches Oel in den Verkehr gebracht werden darf, welches ausschliesslich aus gut gereinigten Leinsamen gewonnen wurde und den Vorschriften der für das Gesamtgebiet der Vereinigten Staaten geltenden Pharmakopöe entspricht. Die Bezeichnung »gekochtes Leinöl« ist nur für solches Oel zulässig, das durch Zusatz eines Trockners bei einer Wärme von mindestens 225° F. (= 107° C.) gewonnen ist und mindestens einen Gehalt von 96% Leinöl hat. Zudem muss letzteres noch folgende Eigenschaften besitzen: Spez. Gewicht bei 60° F. (15,5° C.) mindestens 0,935; Verseif.-Zahl (Köttstorfer) mindestens 186; Jod-Zahl (Hübl) mindestens 160; Säurewert nicht über 10. Die bei 212° F. (= 100° C.) übergehenden Stoffe dürfen höchstens 0,5% ausmachen. Das Oel muss mineralölfrei sein und darf von unverseifbaren Stoffen nicht mehr als 2,5% enthalten. Lässt man das Oel über eine senkrecht aufgestellte Glasplatte laufen, so muss die darauf verbleibende Schicht bei einer Wärme von ca. 70° F. (= 21° C.) in höchstens 20 Stunden trocknen, ohne klebrig zu bleiben.

Der Begriff »Firnis« wird in mehreren Artikeln³⁾ charakterisiert.

L. E. Andes⁴⁾ berichtet über Leinöl- und Leinölfirnis-Ersatzmittel. Verf. bemerkt am Schlusse seines Artikels, dass wir wohl nie imstande sein werden, das Leinöl in seiner Verwendung in der Lackfabrikation zu ersetzen, dass es aber möglich ist, in den nicht trocknenden pflanzlichen Oelen, welche einer gewissen Kategorie angehören, ein Ersatzmittel zu finden, das sich als Farbenbindemittel, also zur Herstellung von Anstrichfarben, eignet, dass aber alle Kombinationen, die auf Kolophonium, Harzöl und Mineralölen sich aufbauen, niemals in ernste Konkurrenz mit Leinöl dort treten können, wo es sich um einen vollkommenen Ersatz für dieses handelt.

Nach Oil and Col. Trad. Journ.⁵⁾ kann ein mit gekochtem gewöhnlichen Leinöl in jedem

¹⁾ Farben-Ztg. 1910, 16, p. 323.

²⁾ Farben-Ztg. 1911, XVI, p. 1270.

³⁾ »Farbe und Lack«, 1911, Nr. 29, p. 241.

⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, Nr. 11; 1899, Nr. 12, 1900, Nr. 13, p. 133; 1903, Nr. 16, p. 365; 1905, p. 94.

⁵⁾ »Farbe und Lack« 1911, Nr. 47, p. 397.

¹⁾ »Farbe und Lack« 1911, Nr. 50, p. 422.

²⁾ Pharm. Zentralhalle 1911, Nr. 52, p. 1414

³⁾ Farben-Ztg. 16, Nr. 20 und 51, 17, Nr. 4. und 6.

⁴⁾ Chem. Rev. 1911, H. 1, pp. 4—6.

⁵⁾ Seifens.-Ztg. 1911, Nr. 14, p. 374.

Verhältnis mischbarer Leinölersatz in der Weise hergestellt werden, dass man ein nicht zu viskoses Harzöl mit 5 % harzsaurem Mangan mischt. Oder man kocht Heringsöl, Menhadentran, Sojabohnenöl oder Maisöl mit 5 % leinölsaurem Mangan, das vorher in der gleichen Gewichtsmenge Benzol aufgelöst wurde. Vorteilhaft ist es, wenn man dem Oel während des Kochens Luft einblasen kann. Bemerkenswert dürfte sein, dass ein vom K. Materialprüfungsamt zu Gross-Lichterfelde (Betriebsjahr 1910) geprüfter Firnisersatz¹⁾ eine erhebliche Menge leicht entflammbarer Benzinkohlenwasserstoffe enthielt und deshalb als sehr feuergefährlich bezeichnet werden musste. M. Toch²⁾ berichtet über die Verwendung des Fischöles. Verf. empfiehlt das gereinigte Winter-Menhadenöl ohne Fischgeruch, mit einer Jodzahl von nicht unter 150, für Malerzwecke, als Firnisersatz, namentlich in Mischung mit Leinöl. Fischöl (Menhadenöl) kann man ohne Sikkativ verwenden, für andere Fischöle sind ausprobierte Trockenmittelerforderlich. Nach Toch ist folgendes Präparat geeignet: Holzöl mit Bleimanganoxyd gekocht in Mischung mit harzsaurem Bleimangan (löslich bei 100°). Zur Herstellung eines mit diesem Sikkativ mischbaren Dicköles erhitzt man das Fischöl auf 200° und bläst Luft durch. Es ist von besonderem Vorteil, wenn dem Fischöl ca. 25 % rohes oder gekochtes Leinöl zugesetzt wird. L. E. Andés³⁾ bringt Mitteilungen über die Trockenfähigkeit stark flockender Leinöle. Die in gewissen Leinölen beim Erhitzen auf 270 bis 300° entstehenden gelatinösen Ausscheidungen beeinflussen das Trocknen nicht wesentlich, wenn sie auch an sich äusserst langsam trocknen. Durch geeignete Trockenmittel können jedoch die Ausscheidungen zu normalem Auftrocknen gebracht werden. Die Entflockung eines 20 % nicht filtrierbare, gelatinöse Ausscheidungen enthaltenden Leinöles gelang durch Erwärmen mit 7 % Fullererde vollständig; beim Erhitzen auf die kritische Temperatur zeigten sich dann keinerlei Ausscheidungen mehr. F. Wilhelmi⁴⁾ berichtet über neue Oele und Hilfsstoffe der Firnisindustrie. Es werden gegenwärtig im Handel befindliche künstliche Firnisse und Leinölersatzmittel (Sojabohnenöl, Fischöl, Perillaöl) kurz besprochen. Von zwei Ersatzmitteln für Leinölfirnis, genannt

»Durusfirnis« und »Neo-Firnis«¹⁾, wird erwähnt, dass sie, auf Holz gestrichen und 6 Monate lang der Witterung ausgesetzt, vollständig zugrunde gingen, während andere Firnisurrogate keine Mischung mit metallischen Farben, wie mit Blei- und Zinkweiss, vertrugen. Aus den Analysenberichten des Chem. Untersuchungsamtes der Maler-Innung zu Berlin (1910)²⁾ ist zu entnehmen, dass die beanstandeten Firnisproben (19 von 37 Mustern) als Fremdstoffe an Stelle des Leinöls meist Mineralöle (Benzin und ähnliche leicht flüchtige Destillate), ferner Harzöle und in vereinzelt Fällen auch Spiritus und Tran enthielten. Die Mengen des in den Firnissen aufgefundenen Mineralöles betrugen 4 bis 47 %. Demgemäss war auch das spezifische Gewicht der beanstandeten Muster häufig anormal, und betrug in einem Falle nur 0,845 statt 0,93—0,94. Andere mit Mineralöl verfälschte Proben zeigten zwar ein normales spezifisches Gewicht, enthielten aber, wie die Säurezahl-Bestimmung erwies, ausserdem noch Zusätze von Kolophonium oder auch Harzöl (bis zu 10 %). Die schlechteste der untersuchten Firnisarten bestand aus 47 % Benzin, 10 % Kolophonium und nur 43 % reinem Leinölfirnis. Bei einigen Firnissen wurde ein nicht unerheblicher (bis zu 5 %) Wassergehalt beobachtet; es handelte sich aber in diesen Fällen um nicht absichtlich gemachte Zusätze, sondern die zur Untersuchung eingesandten Probeflaschen waren vor dem Einfüllen der Firnisse nicht genügend ausgetrocknet worden. Erwähnenswert dürfte auch sein, dass eine Anzahl von Firnissen, welche in der Wiener Versuchsanstalt für chemische Gewerbe³⁾ zur Untersuchung gelangten, reichlich Harzöl und Mineralöl enthielten. In einer Probe wurde der Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen zu 50 %, in einer zweiten sogar zu 72 % gefunden.

Ueber die Einwirkung der Sikkative auf Leinöl berichtet Thomas A. Davidson⁴⁾; über die Sikkativwirkungen der wichtigsten seltenen Erden machen F. Ulzer und E. Deisenhammer⁵⁾ Mitteilungen. Es wurden die Resinate von Cer, Rohcer, Neodym, Praseodym, Lanthan, Ytterbium, Thorium, Mangan und Blei hinsichtlich ihrer Trockendauer miteinander verglichen. Die Trockenwirkung des

¹⁾ Techn. Mitteilungen für Malerei, 28. Jahrg., Nr. 10, p. 91.

²⁾ Techn. Mitteilungen für Malerei, 28. Jahrg., Nr. 12, p. 111.

³⁾ Seifens.-Ztg. 1911, Nr. 7, p. 165.

⁴⁾ Rev. Chim. Ind., Bd. XXII, Nr. 261.

⁵⁾ Chem. techn. Mitteilg. der Versuchsanstalt d. Staatsgewerbeschule Wien XVII, 1911, Bd. 1, p. 1, d. Chem. Rep. 1911, Nr. 127.

¹⁾ Chem. Rev. 1911, H. 12, p. 304.

²⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 1911, p. 627.

³⁾ Farben-Ztg. 16, p. 1997; Chem. Centralbl. 1911, II, p. 808.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1911, Nr. 4.

Cer steht der des Bleis wenig nach (18 und 19 $\frac{1}{2}$ Std.). Aeusserst gering sind aber die Sikkativwirkungen der übrigen seltenen Erden. Nach Henry A. Gardner¹⁾ sind Bleitungate, welche durch Fällung des verseiften Tungöles mit Bleiazetat hergestellt werden, vorzügliche Trockenmittel. Bei seiner eingehenden Untersuchung von Trockenmitteln ermittelte H. A. Gardner auch den zur Erreichung der grössten Wirkung nötigen Gehalt an Blei und Mangan. Bei Verwendung von Blei- oder Manganlinoleaten erzielte Verf. bei einem Gehalt an Blei von 0,5% oder an Mangan von 0,05%, oder bei einem Gemische beider Metalle von 0,5% Blei und 0,02% Mangan, die beste Wirkung²⁾. In einer von der Firma C. Jäger, G. m. b. H., in Düsseldorf herausgegebenen Broschüre, betitelt »Neue Methoden der Firnisherstellung«³⁾, werden — ausser harzsauren, leinölsauren und holzölsauren Verbindungen — von neueren Produkten die perilla-sauren Salze sowie die Perillasäure als hervorragend gute Trockner empfohlen; ferner wird bemerkt, dass den Kobaltverbindungen der Leinölsäure und der Harzsäure wegen ihrer unerreichten Trockenkraft und Bildung von nahezu farblosen und klaren Firnissen jedenfalls noch eine grössere Verwendung zukommen dürfte.

Willi Flatt⁴⁾ berichtet über die Verwendung von Kobaltverbindungen als Trockenmittel. Verf. erklärt die Kobaltverbindungen als hervorragende Sikkative und empfiehlt deren Verwendung bei der Herstellung von Firnissen und Lacken. Ein Zusatz von Kobaltverbindung gestattet die Anwendung von Leinöl und Maisöl zu Anstrichzwecken. Meister⁵⁾ macht Mitteilungen über Firnis und Trockenstoffe. Verf. bemerkt unter anderem, dass von vielen Interessenten auch neuerdings — besonders in Amerika und England — die teuren holzölsauren Verbindungen als Trockenmittel bevorzugt werden, obwohl man doch mit Resinaten und Linoleaten, welche beide vielleicht löslich sind, den gleichen Effekt erzielen kann. Weiter wird erwähnt, dass gegenwärtig, da man erkannt hat, dass Perillaöl aller Wahrscheinlichkeit nach ein noch besser trocknendes Öl ist als Leinöl, auch schon »perillaölsaure Blei- und Manganverbindungen« verlangt und auch zu

teuren Preisen in den Handel gebracht werden. Verf. ist der Ansicht, dass das eine (höchstens 1 $\frac{1}{2}$ %) Prozent Perillasäure, welches bei der Firnisbereitung in das Öl gelangt, die Güte des Firnisses kaum verbessern dürfte; ausserdem oxydiert sich gerade dieses Oleat sehr leicht an der Luft und färbt dadurch den Firnis dunkel, auch bewirkt es trotz des hohen Preises keinen besseren Trockeneffekt als das analoge Linoleat bzw. Resinat. Andes¹⁾ berichtet über das Trockenvermögen verschiedener neuerer Sikkative. Verf. verwendete bei seinen Versuchen gefälltes Kobaltresinat und gefälltes Kobaltlinoleat, ferner perillaölsaures Blei und Mangan. Recht günstige Resultate wurden mit gefälligem harzsauren Kobalt erzielt. Die Erwartung, dass die perilla-sauren Verbindungen eine bessere Trockenfähigkeit ermöglichen als die leinölsauren, trifft nicht zu — doch hat der Umstand, dass sich bei dem Mangansalz Satz nicht bildet, immerhin einige beachtenswerte Vorteile. Nach Meister²⁾ soll dem Kobalt in bezug auf Trockenwirkung die erste Stelle unter den Metallen gebühren. Gute und sachgemäss hergestellte Kobalt-Resinate und Linoleate trocknen (ausgenommen bei feuchter Witterung) in Leinöl gelöst ganz vorzüglich und geben klar bleibende Firnisse, welche trotz ihrer nicht allzu hellen Eigenfarbe weisse Farben nicht »beschmutzen« und nicht »nachröten« oder »nachgilben«, was bei Blei- und Manganfirnissen nicht zu umgehen ist. Zufolge einer im »Meinungsaustausch« der Farben-Ztg.³⁾ enthaltenen Mitteilung über »Kobalt-Verbindungen« — Ergänzung eines früheren Artikels⁴⁾ — soll die überraschende und energische Trockenwirkung, welche Kobaltverbindungen auf Öle und Harze ausüben, nicht vorhalten. Verf. bemerkt, dass er eingehende Versuche sowohl mit gefällten als auch mit geschmolzenen harzsauren Kobaltoxyden angestellt hat, wobei sich ergab, dass die Anstriche zwar binnen wenigen Stunden vollständig trocken wurden, aber nach einiger Zeit wieder die Erscheinung des »Nachklebens« zeigten. Verf. rät deshalb zur Vorsicht bei der Anwendung von Kobaltresinaten. [Bei einem sachgemäss hergestellten Kobaltsikkativ, welches man in der Weise erzeugte, dass die Harzsäuren völlig gebunden wurden — was allerdings schwierig auszuführen ist — wird ein nachträgliches Erweichen (Nachkleben) des Anstriches nicht

¹⁾ Journ. Franklin Inst. 171, pp. 55—72. Jan. Washington. D. C. Inst. of Industrial Research; Chem. Centralbl. 1911, Bd. I, p. 850.

²⁾ Vergl. Journ. Soc. Chem. Ind., 29, p. 990; Chem. Centralbl. 1910, II, p. 1171.

³⁾ Seifens.-Ztg. 1911, Nr. 34, p. 925.

⁴⁾ Farben-Ztg. 1911, 16, pp. 2629—29.

⁵⁾ Farben-Ztg. 1911, 16, pp. 2517—18.

¹⁾ Farben-Ztg. 1911, 16, p. 2373.

²⁾ Farben-Ztg. 1911, 16, pp. 2517—18.

³⁾ Farben-Ztg. 1911, p. 2525.

⁴⁾ Farben-Ztg. 1911, p. 2373.

eintreten. D. Ref.] Metz¹⁾ berichtet über den Gehalt an Trockenstoffen im Leinöl. Reiner Leinölfirnis soll nicht mehr als 2% Trockenstoffe, bei Anwendung von Harzsäuren nicht mehr als 5% enthalten.

Ueber Fortschritte in der Herstellung von Metallresinaten berichtet M. Bottler²⁾. Es werden unter anderem die Verbindungen der Tonerde (Aluminiumoxyd) mit den Kopalharzsäuren (mankopalolsaure Tonerdesalze), Magnesiumresinat, Bleimanganresinat (hergestellt mittels Bleimanganats), Sikkativ mit Kobaltverbindungen

¹⁾ Deutsch. Schutzverein für die Lack- und Farbenind. (Sitz. v. 20. April 1911) d. »Chem.-Zeitung« 1911, p. 473.

²⁾ Kunststoffe 1911, Nr. 12, pp. 224—226, u. Nr. 13, pp. 248—250.

und ähnliche Präparate, welche sich in neuerer Zeit in der Technik eingebürgert haben, besprochen. Nach H. Rebs¹⁾ lässt sich das neuerdings im Handel vorkommende, sogenannte »Palmenharz« mit Kalk, Magnesia, Zink- und Bleioxyd usw. leicht in die entsprechenden Resinate überführen; diese ergeben in Terpentinöl Lösungen, aus denen sich etwa 6% Unlösliches abscheidet. Die Lösung ist klar und hell gefärbt. Man nimmt an, dass sich das Palmharz und seine Verbindungen (wegen ihrer Billigkeit) in der Firnis- und Lackfabrikation einbürgern werden.

(Fortsetzung folgt.)

¹⁾ Lack- u. Farben-Industrie, 1910, Bd. 15, p. 256, d. Seifens.-Ztg. 1911, Nr. 35, p. 955.

Ein neuer Beitrag zum Studium der Fettsäuren.

Von S. Fachini und W. Dorta.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Scuola-Laboratorio per l'Industria degli Oli e dei Grassi, Milano.)

In einer vorläufigen Mitteilung (Annuario della Società Chimica Italiana Sezione di Roma 1910) wurde zur qualitativen Trennung der flüssigen von den festen Fettsäuren die Anwendung von Azeton in der Kälte vorgeschlagen. Im Verfolg unserer Arbeit haben wir nun das Verhalten der flüssigen und festen Fettsäuren und deren Alkalisalze gegenüber Azeton einem systematischen Studium unterworfen. Unsere Untersuchungen lassen sich folgendermassen einteilen:

1. Verhalten der Kalium- und Natriumsalze der flüssigen und festen Fettsäuren gegenüber Azeton. Trennung der flüssigen von den festen Fettsäuren in Azetonlösung mittels der Kaliumsalze.

2. Qualitative Trennung der Stearin- Palmitin- (und Arachin-) Säure von der Myristinsäure und von den niedriger molekularen Fettsäuren.

1. Verhalten der Kalium- und Natriumsalze der flüssigen und festen Fettsäuren gegenüber Azeton. Ihre Trennung in Azetonlösung mittels der Kaliumsalze.

In reinem wasserfreien Azeton sind die Alkalisalze der höheren festen Fettsäuren bei gewöhnlicher Temperatur praktisch unlöslich; die Löslichkeit nimmt mit der Verdünnung und mit der Temperatur zu.

Die Natriumsalze sind nur in ziemlich verdünntem Azeton löslich; 1 g palmitin- oder

stearinsäures Natrium ist in der Siedehitze in ca. 100 ccm 80 proz. Azeton löslich; etwas löslicher ist das Natriumsalz der Myristinsäure. Aus der Azetonlösung kristallisieren die Natriumsalze nicht aus, sondern die Lösung erstarrt zu einer klaren durchsichtigen gallertartigen Masse.

Ein ganz verschiedenes eigentümliches Verhalten zeigen die Kaliumsalze. Kaliumstearat ist in 90 proz. Azeton fast unlöslich; etwas löslicher ist Kaliumpalmitat. Mit der Abnahme des Molekulargewichtes in der homologen Reihe nimmt die Löslichkeit regelmässig zu.

Beim Erhitzen sind die Kaliumsalze der festen Fettsäuren mit Ausnahme des Kaliumstearates in 90 proz. Azeton vollständig löslich. Unsere Versuche wurden vorläufig mit 1 g fettsäurem Kali pro 100 ccm 90 proz. Azeton angestellt. Aus einer solchen Lösung kristallisiert beim Erkalten auf ca. 46°C das Kaliumstearat in langen, charakteristisch strahlenförmig gruppierten Nadeln aus; das Kaliumpalmitat kristallisiert bei ca. 30—28°C in kleinen, augenscheinlich amorphen Kristallen; das Kaliumsalz der Myristinsäure kristallisiert dagegen unter den gleichen Bedingungen bei gewöhnlicher Temperatur nicht aus. Aus konzentrierter Lösung, z. B. aus 95 proz. Azeton, kristallisiert es bei ca. 30°C in eigentümlich büschelförmig verästelten Nadelchen.

Unter den gleichen Konzentrations- und Temperaturbedingungen bleiben dagegen die