

Vehicel, mischt es mit Zinkweiss, verdampft das Vehicel und mahlt das Pigment in Oel.

J. Lorenz-Eger<sup>1)</sup> stellt Politurflüssigkeit dar, indem Karnaubawachs, Paraffin, Ceresin und Stearin zu gleichen Theilen zusammengesmolzen, abgekühlt und dann mit Terpentin oder Alcohol zusammengebracht werden. Auch Schellack und Harze können zugegeben werden.

Lackiren von Leder wird nach D. Sohn-Frankfurt a. M.<sup>2)</sup> derartig vorgenommen, indem das Leder mit Leinöl, Copal und Kienruss in bekannter Weise grundirt und hierauf mit einem aus Leinöl, gekochtem Kautschuk, Bleiweiss und Kienruss bestehendem Lack wiederholt überzogen wird, worauf noch der Anstrich eines Kutschenlackes erfolgt. G. S. Wolff-

Philadelphia<sup>1)</sup> ist ein Verfahren zur Herstellung eines Lackanstriches auf der unabgeschabten, also in natürlichem Zustande belassenen Narben-seite des Leders geschützt worden, A. Koebig-Radebeul b. Dresden<sup>2)</sup> eine Vorrichtung zum Auftragen von Farbe, Lack auf Papier oder ähnliche Stoffe.

E. Geoffroy-Brüssel<sup>3)</sup> entfernt Firnis-anstriche durch eine Masse aus Weizenmehl, Wasser, Aetznatron, schwarze Seife, Soda, Kalkwasser, Ammoniak, Glycerin und Mirbanöl.

Ein Schutzanstrich<sup>4)</sup> für Schiffsböden gegen Ansetzen von Muscheln entsteht durch Anlegen einer dünnen Metallfolie mit einer aus Gutta-percha, Pech oder Schellack gebildeten Isolir- und Bindschicht.

## Die Zusammensetzung der Oellacke und die Beurtheilung des practischen Werthes derselben.

Von Dr. A. Heupel.

Es darf wohl als bekannt vorausgesetzt werden, dass die Oellacke zusammengesetzt sind aus einem festen Harzkörper, trocknendem Oel und einem flüchtigen Verdünnungsmittel, welches letzteres beim Trocknen des Oellackes verdunstet. Als feste Harzkörper kommen in Frage die verschiedenen, theils fossilen, theils recent fossilen natürlichen Harze, unter dem Sammelnamen Copale bekannt, der Bernstein und endlich das gemeine Harz oder Colophonium. Von den trocknenden Oelen spielt das Leinöl die Hauptrolle; andere Oele, wie das chinesische Holzöl, neuerdings auch das Perillaöl, fallen der verwendeten Menge nach weniger ins Gewicht. Die flüchtigen Verdünnungsmittel sind: Terpentinöl, Benzin und Benzol; die beiden letzteren werden wegen ihres mehr oder weniger unangenehmen Geruchs und ihrer leichten Entflammbarkeit nur für ganz ordinäre Oellacke verwendet.

Je nach dem Verhältniss zwischen festem Harzkörper und trocknendem Oel spricht man von fetten, halbfetten und mageren Oellacken; bei den fetten Lacken überwiegt die Oelmenge gegenüber dem festen Harzkörper, bei den halbfetten sind beide Bestandtheile ungefähr im Gleichgewicht, und bei den mageren Lacken beträgt der Oelgehalt 40–70 % des Gehalts an festem Harzkörper. Die Menge des jeweiligen Verdünnungsmittels bedingt eine grössere oder geringere Viskosität des Oellackes, ist aber von keinem Einfluss auf die Qualität desselben.

Die Copale verhalten sich in Farbe und Härte sehr verschieden; bezüglich ihrer chemischen Constanten bieten sie zur Zeit noch äusserst wenig Anhaltspunkte. Nachdem man sie behufs Ueberführung in die lösliche Modification einer trockenen Destillation unterworfen hat, wobei sie 12–30 % ihres Gewichtes verlieren, stellen sie mehr oder weniger saure Harze dar, deren Säurezahlen je nach Provenienz zwischen 15 und 90 schwanken, und die sich ausserdem durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Lösungsmittel, wie Alcohol, Petrolbenzin, Aether, Chloroform und Gemische derselben characterisiren. Gemeinsam ist ihnen die Eigenschaft, dass sie gegenüber den Einwirkungen der Atmosphärien bedeutend widerstandsfähiger sind als das gemeine Harz oder Colophonium und dessen Derivate. Aus diesem Grunde waren die Copale in den Uranfängen der Oellackfabrikation, als noch der Preis der Lacke eine untergeordnete Rolle spielte, die alleinigen Repräsentanten der festen Harzkörper in den Oellacken. Erst in dem Maasse, als neben der Haltbarkeit der Oellacke auch der Preis derselben ins Gewicht fiel, wandte man sein Augenmerk auf das Colophonium, welches zu einem verhältnissmässig billigen Preis in jeder Menge greifbar war. Solange man aber das Colophonium nur in seiner natürlichen Form (in der

<sup>1)</sup> Engl. Pat. 8270.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 131 493. Chem. Ztg. 1902, 485.

<sup>3)</sup> D. R.-P. 134 684.

<sup>4)</sup> D. R.-P. 134 211. Farben-Ztg. VIII, 1902, 120.

<sup>5)</sup> Engl. Pat. 7258. Farben-Ztg. VII, 1902, 415.

<sup>6)</sup> D. R.-P. 129 753.

Hauptsache Abietinsäure) anwandte, war es in Folge seiner leichten Erweichbarkeit, seiner stark sauren Eigenschaften etc. in der Oellackfabrikation lediglich ein Verbilligungsmittel gewöhnlicher Art.

Es war naheliegend, dass man auf Mittel und Wege sann, das Colophonium in ein besser brauchbares Surrogat der Copale umzuwandeln; das beste Ergebniss der in dieser Richtung angestellten Versuche ist die Neutralisation des Colophoniums durch Verschmelzen mit Kalkhydrat, wobei das heute unter dem Namen Harzkalk allgemein bekannte, sehr mit Unrecht verpönte Calciumresinat entsteht.

Der Harzkalk unterscheidet sich im Aussehen nicht vom Colophonium; er erweicht aber viel schwerer, fühlt sich unter dem Druck der warmen Hand nicht klebrig an, stockt nicht, d. h. verdickt sich nicht, wie das Colophonium, mit Bleifarben, ist unlöslich in Alcohol und giebt sehr schnell- und harttrocknende Lacke — er wäre mit einem Wort ein geradezu idealer Ersatz der theuren Copale, wenn er nicht die unangenehme Eigenschaft hätte, durch Wasser in seine Componenten, Harz und Aetzkalk, gespalten zu werden. Wird eine, aus einem Harzkalklack herrührende Lackirung mit Wasser längere Zeit in Berührung gebracht, sei es, dass es darauf regnet oder sich sonstwie Feuchtigkeit darauf niederschlägt, so bilden sich durch die Zersetzung des Harzkalkes weisse Flecke, die Lackirung wird an der betreffenden Stelle zuerst matt und fällt dann ab. Eine derartige Lackirung hat naturgemäss wenig Werth, mag sie auch in Bezug auf Härte und Glanz anfänglich den weitestgehenden Anforderungen entsprechen.

Es galt also, die Fabrikation der billigen Oellacke in der Richtung zu vervollkommen, dass man, in welcher Weise immer, die Zersetzbarkeit des gehärteten Colophoniums durch Wasser zu verhindern suchte. Die Zahl der Versuche und Vorschläge, die darauf abzielten, ist Legion; das Ca wurde durch Ba, Sr oder Mg ersetzt, alles ohne Erfolg. Durch nahezu 50 Jahre hindurch war die Lackindustrie in dieser Frage nicht um einen Schritt weiter gerückt.

Auch die sogenannten Lackester von Dr. Eugen Schaal, in welchen das Ca durch Glycerin ersetzt ist und die also Abietinsäure-Glycerin-Ester repräsentiren, entsprachen nicht ganz den Erwartungen, welche man in sie gesetzt hatte.

Wohl sind die Lackester sehr widerstandsfähig gegen Wasser und selbst gegen verdünnte kohlensaure Alcalien, sowie vermöge ihrer Neu-

tralität mit allen Bleifarben ohne Verdickung mischbar; dagegen trocknen die aus ihnen hergestellten Lacke verhältnissmässig schwer und erweichen auch leicht wieder, welch letzterer Umstand sie für die Lackirung von Gebrauchsgegenständen, vor allem Sitzmöbel, ungeeignet macht. Hiermit soll keineswegs gesagt sein, dass die Lackester überhaupt nicht berufen sind, eine Rolle unter den Rohmaterialien der Lackfabrikation zu spielen. Da sie aber als Ersatz für Harzkalk auch zu teuer sind und andererseits den Copalen, selbst den billigeren Typen derselben, in der Widerstandsfähigkeit gegen Witterungseinflüsse bedeutend nachstehen, werden sie immer nur eine beschränkte Verwendung finden können.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass der Oellackconsument bei der Deckung seines Bedarfs vollständig von der Reellität des Lieferanten abhängig ist, da es in den meisten Fällen an Zeit gebricht, die Lackirungen auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen. Was lag also näher, als der Ruf nach dem Analytiker, bezw. nach einer brauchbaren Methode zur Untersuchung von Oellacken; erschien es doch so einfach, die Zusammensetzung eines so wenig complicirten Produktes zu ergründen, und noch begreiflicher erscheint es, dass sich Chemiker fanden, welche diese Kunst leisten zu können glaubten, oder wenigstens vorgaben. Man braucht durchaus nicht zu zweifeln, dass die vielen hunderte von Analysen, die dem wissbegierigen Consumenten aufgetischt wurden, und in denen auf  $\frac{1}{10}$  % genau der Gehalt der Oellacke an Copal, Bernstein, Colophonium, trocknendem Oel und Verdünnungsmittel angegeben war, auf bester Ueberzeugung beruhten. Es kann aber trotzdem nicht geleugnet werden, dass es heute noch keine analytische Methode zur Untersuchung von Oellacken giebt; selbst die Trennung des Gemisches von festem Harzkörper und trocknendem Oel nach Twitchell und Gladding ist nicht durchführbar, sobald ein Gemisch von Copalharz mit Colophonium vorliegt. Lediglich die Bestimmung des Gehalts an flüchtigem Verdünnungsmittel durch Verjagen des letzteren ist analytisch einwandfrei.

Anders steht es mit der Prüfung der Oellacke durch den Practiker. Schon die Beschaffenheit des nach dem Verdunsten des Verdünnungsmittels verbleibenden Rückstandes, bestehend aus festem Harzkörper und trocknendem Oel, verglichen mit dem Gehalt an Verdünnungsmittel und der Viscosität des ursprünglichen Lackes, ermöglicht die Eruirung des Verhältnisses zwischen Oel und festem Harzkörper auf 1—2 %

genau; hierzu gehört aber eine jahrelange Uebung und Vertrautheit mit allen Einzelheiten der Lackfabrikation.

Auch in anderer Weise lässt sich die Untersuchung eines Oellackes durchführen. Man verseift eine grössere abgewogene Menge, etwa 10–15 g des vom Verdünnungsmittel befreiten Lackes mit alcoholischem KOH, verjagt den Alcohol, löst die Seife in viel Wasser und zersetzt sie mit verdünnter Säure; hierbei gehen die Fettsäuren der trocknenden Oele nach oben, oder bleiben mindestens im Wasser in milchiger Vertheilung suspendirt, während die Harzsäuren, die sämmtlich schwerer sind als Wasser, sich absetzen. Nach einigem Stehen kann man das Wasser mit den Oelsäuren vorsichtig abgiessen; die verbleibenden Harzsäuren werden noch mehrmals mit Wasser dekantirt, filtrirt und nach vorsichtigem Trocknen bei höchstens 40° C. direct gewogen. Eine Bestimmung der Säurezahl der Harzsäuren ermöglicht einen Schluss darauf, ob der feste Harzkörper aus Copal oder Colophonium, oder auch aus einem Gemisch beider bestand. Wie schon oben angeführt, liegen die Säurezahlen der geschmolzenen Copale alle unter 100, die des Colophoniums etwa bei 160. Durch successive Behandlung der getrockneten Harzsäuren mit verschiedenen Lösungsmitteln lässt sich des Weiteren die Art der verwendeten Harze noch genauer präcisiren.

Gesellt man hierzu noch die Bestimmung des Glührückstandes, wobei insbesondere auf den Ca-gehalt des letzteren zu achten ist, so ergeben sich für den Practiker die nöthigen Anhaltspunkte, um mit einer für seine Zwecke genügenden Sicherheit die Zusammensetzung eines Oellackes zu beurtheilen.

Alle die angeführten Untersuchungsmethoden sind aber selbst im besten Fall nur Nothbehelfe; auf Grund einer solchen Untersuchung den practischen Gebrauchswerth eines Oellackes feststellen zu wollen, wird wohl keinem Chemiker einfallen. Am allerwenigsten aber wird sich eine solche Analyse, die selbst dem langjährig Geübten nur annähernd richtige Ergebnisse liefert, als Basis eines Rechtsstreites benutzen lassen.

Dies sei vor allem gesagt zur Aufklärung der Consumenten, welche sich nur allzuleicht durch vermeintlich unanfechtbare Oellack-Analysen irreführen lassen, aber auch zur Beruhigung derjenigen Produzenten, welche in jedem Beitrag zur Untersuchung der Oellacke eine Gefahr für die Lackindustrie erblicken.

Es kann nicht oft genug betont werden, dass die Zusammensetzung eines Oellackes für die

Beurtheilung seines Gebrauchswerthes von gar keiner Bedeutung ist. Selbst wenn festgestellt wird, dass ein Oellack nur feinsten Copal, bestes trocknendes Oel und Terpentinöl enthält, so ist damit noch nicht die geringste Gewähr für seine Brauchbarkeit gegeben. Die Verarbeitung der verschiedenen Rohmaterialien für Oellacke ist eine so schwierige, erfordert so viel Sachkenntniss und Uebung, dass selbst bei Anwendung des ausgesucht besten Materials und peinlichster Einhaltung aller Vorsichtsmaassregeln minderwerthige Fabrikate unterlaufen können. Andererseits hat sich während der letzten sechs Jahre in der Lackfabrikation eine Umwälzung vollzogen, indem es durch Combination verschiedener trocknender Oele, sowie vermittelst ganz neuer Methoden der Vorbehandlung derselben für Zwecke der Oellackfabrikation gelungen ist, aus Harzkalk ganz vorzügliche Lacke herzustellen, die durch Wasser absolut nicht mehr angegriffen werden.

Hierdurch ist die Erzeugung billiger Oellacke von relativ hohem Gebrauchswerth erreicht, welche die theuren Copallacke zu ersetzen vermögen in Fällen, in denen Witterungseinflüsse auf die Lackirung ausgeschlossen sind. Hierbei sollte und muss es aber sein Bewenden haben; ganz falsch wäre es, das mühsam Erreichte auch auf die Fabrikation von Aussenlacken anzuwenden, für welche man weder heute noch jemals von der Verarbeitung der Copale wird absehen können, da die Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit streng von derjenigen gegen Atmosphärrillen zu trennen ist. Bis jetzt haben wir noch kein Copalsurrogat, welches so wie die Copale selbst, beide Eigenschaften in sich vereinigt.

Hervorzuheben ist noch, dass der in der Erzeugung von Innenlacken erzielte Fortschritt materiell nur dem Consum zugut gekommen ist; dies hat seinen Grund einerseits in der Ueberproduktion, die in der Lackindustrie zu verzeichnen ist, andererseits in dem Umstand, dass die erwähnten Verbesserungen noch keineswegs Allgemeingut der gesammten Branche geworden sind. Bei der heutigen Leistungsfähigkeit der Lackindustrie könnte man aber endlich mit einer alten Unsitte aufräumen, welche in den Preislisten speciell der deutschen Lackfabriken noch immer zu verzeichnen ist, nämlich die Bezeichnung der Oellacke nach ihrer Zusammensetzung, zumal die letztere erwiesenermaassen kein Kriterium für ihren Gebrauchswerth bildet.

Schon vor einiger Zeit erfolgte aus der Lackindustrie heraus der Vorschlag, es solle durch einen gemeinsamen Beschluss bestimmt

werden, dass die unter der Bezeichnung »Bernsteinlacke« oder »Copallacke« in den Handel gelangenden Oellacke nicht ausschliesslich aus den genannten Harzen, (neben Oel und Verdünnungsmittel) erzeugt sein müssen. Dieser Antrag ist speciell von Aussenstehenden viel bekämpft worden, wobei betont wurde, dass durch dessen Annahme dem unlauteren Wettbewerb Vorschub geleistet würde. Das letztere wäre zwar nicht zu befürchten, jedoch ist der Antrag, der im Uebrigen auf einer ganz reellen Basis beruht, nicht zweckmässig. Die Production kann nicht einseitig bestimmen, was unter einer gewissen Bezeichnung zu verstehen sei, nachdem eine solche Bezeichnung Jahrzehnte lang ganz scharf umrissene Qualitätsbegriffe in sich schloss und im Consum heimathsberechtigt geworden ist. Wenn in dieser Beziehung eine Aenderung des status quo erfolgt, so kann sie nur durch gemeinsames Vorgehen von Production und Consum zur Geltung kommen.

Dagegen sollte die Lackindustrie an dem

oben berührten Punkt den Hebel ansetzen und die Oellacke nicht nach ihrer Zusammensetzung, sondern nach dem Zweck benennen, welchem sie dienen sollen. Ob z. B. ein sogenannter »Bernsteintischplattenlack« wirklich Bernstein enthält oder nicht, das hat mit seinem Gebrauchswerth garnichts zu thun. Diese Bezeichnung datirt noch aus einer Zeit, in der man den Bernstein für das allein geeignete Material zur Erzeugung von Tischplattenlack hielt. Die Engländer haben nie viel von Bernstein gehalten und ihn auch fast garnicht verwendet; trotzdem (oder vielleicht gerade deswegen) ist der »englische Tischplattenlack« noch heute erste Marke. Genau so verhält es sich mit andern Oellacken. Man wähle die Bezeichnung so, dass sie lediglich den Zweck ausdrückt, für welchen ein Oellack bestimmt ist. Dass man hierdurch unreelle Gelüste unterstützen könnte, ist absolut nicht zu befürchten; gegen Minderwerthiges schützt sich der Consument selbst, der seine Lacke besser zu beurtheilen versteht, als alle Analytiker der Welt.

## Fette und Oele.

Bericht über das Jahr 1902. Von Dr. G. Bornemann.

(Fortsetzung.)

Das Auftreten gemischter Glyceride in den Fetten wird immer von Neuem constatirt. J. Klimont fand solche im Cacaofett (hauptsächlich der Stearin-, Palmitin- und Oelsäure)<sup>1)</sup>, W. Hansen im Hammel- und Rindstalg (Distearopalmitin, Dipalmitoolein, Stearopalmitoolein)<sup>2)</sup>, D. Holde im Olivenöle ein solches nach der Formel  $(C_{16}H_{33}COO)_2(C_{17}H_{33}COO)C_8H_5$ <sup>3)</sup> und so weiter. Diese gemischten Glyceride machen sich z. B. im Rinds- und Schweinenierenfett dadurch bemerkbar, dass die daraus gewonnenen festen Fettsäuren doppelte Schmelzpunkte zeigen; H. Kreis hat neuerdings wieder darauf hingewiesen<sup>4)</sup>.

Ueber die freien Fettsäuren in natürlichen Fettsäuren stellte P. Schestakoff Studien an, aus denen hervorgeht, dass diese Säuren Farbe, Geruch und Geschmack schädigen, in rohen Fetten sich schneller vermehren als in reinen und ebenso in thierischen reichlicher auftreten als in pflanzlichen Fetten<sup>5)</sup>. Licht, Luft und Feuchtigkeit, wahrscheinlich auch Mikroorganismen tragen zur Vermehrung des Fettsäure-

gehalts bei. Nach K. Schreiber finden allerdings Mikroorganismen in reinem Fette keinen Nährboden, wohl aber in unreinem, und ihre zersetzende Einwirkung ist besonders kräftig, wenn die erzeugten Fettsäuren stets neutralisirt werden<sup>1)</sup>. Luft muss zugegen sein, Licht und Wärme begünstigen den Prozess. Auf der Entbindung eines Theils der Fettsäuren, allerdings unter Mitwirkung von Oxydationsprozessen, beruht bekanntlich das Ranzigwerden der Fette. Nach E. A. Lösch sind Butter und Schweinefett vielmehr zur Rancidität geneigt, als Sonnenblumen- und Mohnöl, und die Intensität des ranzigen Geruchs ist am höchsten bei der Butter<sup>2)</sup>. Im Anfang begünstigt Wärme das Ranzigwerden, während sie weiterhin ohne Einfluss sein soll. Die flüchtigen Fettsäuren sollen nur schwache, die nicht flüchtigen dagegen starke Vermehrung finden; das Gesamtgewicht soll nur wenig zunehmen. Die Rancidität der Butter hat besonders O. Jensen untersucht<sup>3)</sup>. Er bestätigt, dass Mikroorganismen und Luft vorhanden sein müssen, die entstehenden Fett-

<sup>1)</sup> Monatshefte f. Chemie 23, 1902, p. 51.

<sup>2)</sup> Chem. Ztg. 26, 1902, Rep. p. 93.

<sup>3)</sup> Mittl. Kgl. Techn. Vers.-Anst. 20, 1902, p. 62.

<sup>4)</sup> Chem. Ztg. 26, 1902, p. 384.

<sup>5)</sup> Chem. Revue 9, 1902, p. 180, 203.

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 26, 1902, Rep. p. 71.

<sup>2)</sup> Ebenda, p. 108.

<sup>3)</sup> Chem. Centralbl. 1900, p. 362, 537, 599, 678, 771, 889, 1071.