3. Verwendung zur Emulsionierung und Solidifizierung. Wasserlösliche Oele. Herstellung von Sulfoverbindungen.

Auf dem Gebiete der Emulgierung von Mineralölen liegt nichts besonderes vor¹⁾, auch nicht auf dem der Solidifizierung (Verfestigung). Erwähnt seien die Patente von Lifschütz²⁾ über wasserbindende Kohlenwasserstoffe.

Kulka³⁾ befasst sich eingehend mit den Liebreich'schen Patenten; ein Anonymus stellt die falschen Anschauungen, die über die »Verseifung« des Petroleums herrschen, richtig⁴⁾.

¹⁾ D. P. 215140 Knopf (mit Hilfe von Seifen unter Zusatz überschüssiger Oelsäure und Alkohol); Krefelder Seifenfabrik, Fr. P. 396493, Darstellung und Verwendung von Emulsionen; Boidin u. Soc. an. Amyls, Am. P. 906188, Löslichmachen von Kohlenwasserstoffen; van der Ploeg; Oe. P. 39337, Herstellung wässriger Emulsionen von schweren Kohlenwasserstoffen; D. P. 204061; Schröder, Verf. u. Vorr. z. stetigen Herstellung v. Emulsionen; Saporta, Fr. P. 400911, Schnelle Darstellung v. Emulsionen flüchtiger Oele durch einfaches Mischen mit Wasser; The Arabol Mfg. Co., Fr. 404959, Emulgieren von Oelen und Fetten.

²⁾ D. R. P. 205428; Oe. P. 39442; Behandlung der Kohlenwasserstoffe mit O-abgebenden Substanzen, wie Superoxyden anorganischer oder besser organischer Natur; ferner Wolf und Böhme, Belg. P. 213172: Kohlenwasserstoffreiche Seifen.

³⁾ Chem. Rev. 1909, p. 30.

⁴⁾ Seifens.-Ztg. 1908, p. 1165; Chem.-Ztg. Rep. 1909, p. 155.

Mit den Petrolseifen befasst sich schliesslich auch ein Artikel in »Les matières grasses«¹⁾.

Die Verwendung von Mineralölen zur Staubbinding hat im Hinblick auf die rapide Zunahme des Automobilismus steigendes Interesse, ebenso die Verwendung von Fussbodenölen. Hierüber berichten Howard²⁾, Wahrtreu³⁾, Bindewald⁴⁾ (über »Kiton«, Versuche mit einem Gemisch Teer und Ton), Bernhard⁵⁾.

Ueber eine neue, in Kalifornien ausgeführte Methode berichtet der britische Konsul in Los Angeles, die Kosten sollen die Hälfte wie bisher betragen⁶⁾.

¹⁾ Siehe J. du pétr. 1909, p. 173, über eine Analyse von »Simplicite« (wasserlösliches Vaselineöl), siehe Chem. Rev. 1909, p. 232.

²⁾ Die Verminderung des Strassenstaubes... (Centralbl. f. Wasserbau 1908, 3, pp. 7/8; Chg. Rep. 1909, p. 135.

³⁾ Chem.-Techn. Ztg. 1909, p. 133.

⁴⁾ Techn. Gemeindebl. 1909, XII, Nr. 2, 3, 4; J. Gasb. 1909, 52, pp. 654/8; Chg. Rep. 1909, p. 505.

⁵⁾ Untersuchungen über die Ursachen der Bildung des Staubes... und über Versuche zur Bekämpfung desselben; Petr. 1909, IV, p. 694; über wasserlösliche Oele zur Strassenbesprengung, siehe Seifens.-Ztg. 1909, p. 714; über staubbindinge Fussbodenöle, die Abhandlung von Heise, Chem. Rev. 1909, p. 58; Chg. Rep. 1909, p. 246.

⁶⁾ Oil. Col. Tr. 1909, p. 805, ferner Petr. Rev. 1909, XXI, p. 294; Einige Patente, Houben D. R. P. 206885; Engl. P. 16789, 1908: Staubbindinges Mittel; Ames: D. R. P. 205627, Teeren von Strassen; Ward: Am. P. 933803, Teerstrassenpflaster. (Schluss folgt.)

Ueber Jodzahlen des Linoxyns

(Mitteilung des Laboratoriums der chem. Fabrik Dr. F. Wilhelmi, Leipzig-R.) von Dipl.-Ing. Meister.

Bekanntlich nimmt die Jodzahl von Leinöl mit fortschreitender Oxydation des Oeles ständig ab. Die Sauerstoffaufnahme geht mit einer Abnahme des Jodaufnahmevermögens Hand in Hand. Schon längeres Lagern bei Luftzutritt erniedrigt die Jodzahl nicht unerheblich. Firnisse und gekochte Oele nehmen unter Umständen nur noch halb soviel Jod auf wie das ursprüngliche Leinöl. Ebenso bringt naturgemäss der Trockenprozess eine Erniedrigung der Jodzahl mit sich, der Theorie nach müsste dieselbe eigentlich bei alten Firnishäutchen auf Null herabsinken. Es stellen sich aber der Bestimmung der Jodzahl in den letzten Phasen des Trockenprozesses bedeutende Schwierigkeiten in den Weg, da sich das Linoxyn, je älter es wird, um so schwieriger in den anwendbaren Lösungsmitteln löst. Der einzige Weg, um schliesslich zu einer Jodzahl 0 zu kommen, der aber den Verhältnissen der Praxis in keiner Weise entspräche, wäre von vornherein mit Leinölfettsäure zu arbeiten, die ge-

trockneten Firnishäutchen zu verseifen, mit Mineralsäure die Fettsäuren des Linoxyns abzuscheiden, wieder aufzustreichen und damit solange fortzufahren bis keine Erniedrigung der Jodzahl mehr eintritt oder das Jodaufnahmevermögen überhaupt aufhört. Das würde aber, wie gesagt, den Verhältnissen der Praxis nicht entsprechen und ausserdem auch kein klares Bild geben.

Ueber Jodzahlen oxydierter Leinöle und Linoxyne (»Feste Leinöle«) ist besonders von Lewkowitsch gearbeitet worden. In seinem Werke »Technologie und Analyse der Fette, Oele und Wachse« hat er sich eingehend über diesen Gegenstand verbreitet und noch ausführlicher hat er hierüber in einer Abhandlung in dieser Zeitschrift (IX, p. 51) berichtet. Lewkowitsch gibt als Jodzahl für »festes Leinöl« 52,2 an. Er hat allerdings mit sogenanntem Scrim-Oel (in Deutschland meist Walton-Oel genannt) gearbeitet und es ist erklärlich, dass ein derartiges Produkt, wie diese den

Oxydierhäusern entstammende Linoleummasse kein reines, oxydiertes Leinöl, sondern ein Gemisch von oxydiertem und mehr oder weniger unverändertem Leinöl darstellt und mithin noch eine relativ hohe Jodzahl haben muss.

Leider ist mir nicht bekannt und in den betreffenden Literaturstellen auch nicht angegeben, welches Lösungsmittel Lewkowitsch bei diesen Jodzahlbestimmungen verwendet hat. Mit den üblichen Lösungsmitteln wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol usw. ist jedenfalls nicht viel anzufangen, auch mit absolutem Alkohol, mit welchem Lewkowitsch bei der Jodzahlbestimmung der Gesamtfettsäuren des Linoxyns gearbeitet hat, kommt man nicht vorwärts. Recht gut kann man aber das Linoxyn in Eisessig (98%) lösen und in dieser Lösung die Jodzahl bestimmen. Aeltere Firnishaut lässt sich allerdings hierin kalt nicht völlig lösen und es bedarf einer gelinden Erwärmung um dieselbe in Lösung zu bringen. Je älter das Linoxyn ist, um so deutlicher kann man einen geringen, in Eisessig unlöslichen Rückstand erkennen. Also auch mit diesem Lösungsmittel kann man nicht ganz bis zum Ende kommen; wie unten angeführten Tabellen zu entnehmen ist, kann man den Trockenprozess auf diese Weise aber doch ziemlich weit verfolgen, wenigstens bis zu dem Punkte, wo eine erhebliche Gewichtszunahme der Firnishaut nicht mehr konstatierbar ist.

Meines Erachtens bestehen keine Bedenken, Eisessig als Lösungsmittel zur Jodzahlbestimmung zu benutzen. Nach der Wijs'schen Methode wird ja auch mit einer Eisessig-Jodlösung gearbeitet. Jodzahlen derselben Leinölfettsäure, einmal in Chloroform, einmal in Eisessig gelöst, zeigten gute Uebereinstimmung. Möglich ist allerdings in den Fällen, wo sich eine warme Lösung des Linoxyns in Eisessig nötig macht, eine teilweise Azetylierung. Da aber bei einem Vorversuche heiss in Eisessig gelöste Leinölsäure dieselbe Jodzahl (innerhalb der zulässigen Fehlergrenze) ergab, wie dieselbe Fettsäure in Chloroform scheint das auf die Jodzahl keinen Einfluss zu haben. Im Gegensatz zu der Linoleummasse, muss in ausserordentlich dünner

Schicht bei einmaligem Aufstrich getrocknetes Leinöl ziemlich reines Linoxyn enthalten und demgemäss die mit diesem Produkte erhaltenen Jodzahlen niedriger liegen als die des Waltonöles.

Um nun die Jodzahlen in den verschiedenen Phasen des Trockenprozesses verfolgen und gleichzeitig eine möglichst vollständige Oxydation erreichen zu können, wurde ein guter, in etwa sechs Stunden trocknender, mit 3% geschmolzenem Blei-Manganresinat bei 150° C hergestellter Leinölfirnis in dünner Schicht (etwa 0,5—0,7 mg auf den □ cm) auf mehreren grossen Glasplatten ausgebreitet. Zur Feststellung der Gewichtszunahme wurde derselbe Firnis gleichzeitig auf dünne, gewogene Glas-täfelchen gestrichen und diese alle zwei Stunden gewogen. In den gleichen Zeiten wurde von den grossen Glastafeln Oel entnommen und die Jodzahl bestimmt. Die ersten beiden Male wurde in Chloroformlösung gearbeitet. Das dritte Mal (nach sechs Stunden) konnte das bereits festgewordene Oel nicht mehr in CHCl_3 gelöst werden, liess sich aber leicht in kaltem Eisessig in Lösung bringen. Das vierte und fünfte Mal (nach 8 und 10 Stunden) musste mit warmem Eisessig gelöst werden. Die Jodzahl des fünften Versuchs ist in beiden Fällen nicht mehr als völlig genau anzusehen, weil sich gegen das Ende der Titration hin, allerdings verschwindend geringe, Mengen veränderten Linoxyns auf der Oberfläche abschieden.

Bei den Bestimmungen, bei welchen in warmem Eisessig gelöst wurde, war übrigens der Farbenumschlag nicht mehr ganz scharf, weil der letzte Tropfen Hyposulfitlösung die Jodlösung nicht ganz entfärbte, sondern dieselbe etwas grünstichig liess. Trotzdem ist der Farbenumschlag aus dem Blaugrün in's Helle noch recht gut zu erkennen.

Diese Versuche wurden mit zwei verschiedenen, etwa zwei Monate alten Leinölfirnissen an zwei verschiedenen Tagen ausgeführt. Im übrigen wurden die Jodzahlen nach der Hübl'schen Methode bestimmt und die Titrationen nach 18stündigem Stehen vorgenommen.

F i r n i s I

	Firnis	nach 2stündigem Trocknen	nach 4stündigem Trocknen	nach 6stündigem Trocknen	nach 8stündigem Trocknen	nach 10stündigem Trocknen	nach 12stündigem Trocknen
Jodzahl	153,8	131,6	105,0	73,9	47,3	26,9 (?)	—
Gewichtszunahme in %	—	5,4	10,2	16,8	17,9	18,5	18,6

Firn is II

	Firn is	nach 2stündigem Trocknen	nach 4stündigem Trocknen	nach 6stündigem Trocknen	nach 8stündigem Trocknen	nach 10stündigem Trocknen	nach 12stündigem Trocknen
Jodzahl	156,8	136,1	104,0	74,8	48,8	29,1 (?)	—
Gewichtszu- nahme in %	—	5,1	10,0	16,2	17,4	18,0	18,1

Firn is I war nach sechs Stunden völlig trocken, Firn is II nach derselben Zeit noch ganz wenig klebrig.

Aller Wahrscheinlichkeit nach fällt die Jodzahl auch nach der zehnten Stunde noch weiter, da nach der zwölften Stunde eine, wenn auch geringe, Gewichtszunahme zu konstatieren war. Das Linoxyn war aber nach 12 Stunden Trockenzeit nicht mehr völlig in Lösung zu bringen. Der noch offene Weg, nach Verseifung und Abscheidung der Fettsäuren des Linoxyns die Jodzahl der betreffenden Gesamtfettsäuren zu bestimmen, wurde nicht beschritten, weil er nicht zu Resultaten führen konnte, welche sich den oben angeführten gleichmässig angliederten.

Das Linoxyn wird immer schwerer in Eisessig löslich; 48 Stunden nach dem Aufstrich lösten sich schätzungsweise nur noch 50%.

Von drei Sorten Waltonöl, welche ich untersuchte, waren dagegen zwei, trotzdem sie schon vor längerer Zeit den Oxydierhäusern entnommen waren, ziemlich leicht in Eisessig löslich, die dritte bis auf einen ganz geringen Rückstand. Die beiden löslichen Sorten hatten Jodzahlen von 53,2 und 49,7, kamen also den bei Lewkowitsch angegebenen Werten ziemlich nahe.

Ein Versuch, in gleicher Weise wie bei Leinölfirnis auch bei Holzölfirnis vorzugehen, führte nicht zu dem gewünschten Resultate, weil das nach vierstündigem Trocknen entstandene, matt aufgetrocknete Elaeostearin sich

als unlöslich in Eisessig und allen anderen zu diesem Zwecke herangezogenen Lösungsmitteln erwies.

Immerhin konnte entsprechend der geringen Gewichtszunahme nach zweistündigem Trocknen eine merkbare Abnahme der Jodzahl konstatiert werden.

Holzölfirnis I

	Firn is	nach 2stündigem Trocknen	nach 4stündigem Trocknen
Jodzahl . . .	148,8	143,1	—
Gewichtszu- nahme in %	—	0,9	4,2

Holzölfirnis II

	Firn is	nach 2stündigem Trocknen	nach 4stündigem Trocknen
Jodzahl . . .	144,9	138,9	—
Gewichtszu- nahme in %	—	0,6	5,0

Theoretisch dürfte eigentlich eine Gewichtszunahme bei dem Uebergang des Elaeomargarins in das isomere Elaeostearin nicht stattfinden. Ob letzterem an und für sich eine niedere Jodzahl zukommt als dem Elaeomargarin, konnte durch diese Versuche natürlich nicht festgestellt werden.

Zusammensetzung einiger Oele und Trane.

(Mitgeteilt von A. P. Lidoff in Charkow.)

I. Oel aus den Samen von *Ulmus campestris*.

M. Pavlenko.

Aus den Samen wurden erhalten 26,09 % Oel bei der Extraktion mit Benzin:

Spezifisches Gewicht bei 20° C 0,9559
Erstarrungspunkt . . . . . —3,5° C
Schmelzpunkt . . . . . +5,7° C

Säurezahl 5,57
Verseifungszahl 277,3
Hehner's Zahl (im Mittel von
drei Bestimmungen) . . . . . 75,45 %
Reichert's Zahl 3,75
Jodzahl 32,2
Gesamtstickstoffgehalt im extra-
hierten Mehle . . . . . 4,16 %