CHEMISCHE REVUE

ÜBER DIE FETT- UND HARZ-INDUSTRIE

Technisch-Wissenschaftliches Zentralorgan
für die Industrieen der Fette, Öle und Mineralöle, der Seifen-, Wachs-, Kerzen- und
Lackfabrikation, sowie der Harze.

Nachdruck der Originalartikel nur mit Genehmigung der Redaktion und mit vollständiger Quellenangabe gestattet.

XII. Jahrgang.

Hamburg, Juli 1905.

Heft 7.

Inhaltsverzeichnis von Heft 7.

Originalarbeiten: Ueber Glycerinbestimmung mit besonderer Berücksichtigung der Anwendbarkeit der Extraktionsmethode auf die fermentativen Glycerinwässer, W. Landsberger. — Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette und Öle, W. Herbig (Schluss). — Ueber Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralöl-Analyse und Mineralöl-Industrie im Jahre 1904, Dr. L. Singer (Fortsetzung). — Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel in der Lackfabrikation, L. E. Andés. — Ueber Neuerungen in der Analyse und Fabrikation von Lacken und Firnissen im Jahre 1904, Dr. Walter Lippert. — Der Ranziditätsprozess der Fette, Dr. J. Klimont. — **Berichte:** **Wissenschaftliches:** Das Verhältnis des pennsylvanischen Petroleums und seiner Produkte zum polarisierten Licht, M. Rakusine. — Ueber Kolophonium im Fichtenharz (Pinus abies), P. Klason u. J. Köhler. — **Analyse:** Ueber den „wahren Tropfpunkt“ und einen Apparat zu seiner Bestimmung, Dr. Leo Ubbelohde. — Das Thermometer, ein Apparat für den Nachweis der Verfälschungen von Olivenöl und anderen Pflanzen- und Tierölen, Prof. M. Tortelli. — Neuere Erfahrungen aus der Praxis der Oelsamen- und Oelkuchenuntersuchung, J. Schindler und Ing.-Chem. K. Waschata (Fortsetzung). — Ueber einige Untersuchungsmethoden, die in der Baumwollsaamenpressung und des Baumwollsaamenöls Verwendung finden. — **Technologie:** Ueber Sicherheitslampenöle, Dr. G. P. Lishmann. — Neue Methode zur Reinigung von Harz und Terpentin. — Die Zusammensetzung von Reinigungsseifen, T. A. Gerard. — **Literatur.** — **Liste deutscher Patente.** — **Verschiedenes.** — **Waren-Preis-Liste.**

Ueber Glycerinbestimmung mit besonderer Berücksichtigung der Anwendbarkeit der Extraktionsmethode auf die fermentativen Glycerinwässer.

Von W. Landsberger.

In dem Masse, wie die Spaltung der Fette vor ihrer Verseifung immer breiteren Fuss in der Industrie fasst, dehnt sich auch der Handel mit Rohglycerin der verschiedensten Reinheitsgrade auf immer weitere Kreise aus.

Naturgemäss tritt da an viele Interessenten die Frage heran, welches die exakteste und dabei zugleich die bequemste Methode zur Bestimmung des Glyceringehalts ist.

Trotz der vielen Methoden, die zur Glycerinbestimmung vorgeschlagen sind, ist die Frage nicht leicht zu beantworten, da ein genaues, in allen Fällen anwendbares, bequemes und schnell zum Resultat führendes Verfahren eigentlich fehlt, besonders wenn das Glycerin sehr verunreinigt und verdünnt vorliegt.

Die beiden z. Z. am gebräuchlichsten Methoden sind das Hehnersche Bichromat- und das Acetinverfahren von Benedict und Cantor.

Das erstere muss bei Gegenwart von Substanzen, die in saurer Lösung von Bichromat oxydiert werden, zu hohe Werte geben. An einer grossen Reihe von Beispielen hat Lewkowitsch dargetan, dass selbst bei verhältnismässig reinem Glycerin die Differenz häufig 4% und mehr beträgt.¹⁾

Die Acetinmethode hat, falls es sich um Bestimmung in Glycerinwässern handelt, den grossen Nachteil, dass das Glycerin vorher konzentriert werden muss. Sie scheint mir jedoch, wenn das Eindampfen in vorsichtiger Weise vorgenommen wird, die genauesten Resultate zu geben.

In letzter Zeit hatte ich eine grosse Anzahl Glycerinwässer, die von der fermentativen

¹⁾ Lewkowitsch, Chem. Technol. und Analyse d. Fette, 1905, Bd. II, p. 695, 697, 699 und 705.

Spaltung der Fette¹⁾ herrührten und ca. 10 bis 30% Glycerin enthielten, zu prüfen.

Ich verfuhr in ähnlicher Weise, wie Lewkowitsch²⁾ bei der Glycerin-Bestimmung in Unterlaugen vorgeht.

Ein Quantum Glycerinwasser, das ca. 10 g reines Glycerin enthielt, wurde abgewogen und, falls sehr sauer, mit Barytwasser neutralisiert. Dann wurde es mit dem 3—4fachen Volumen Alkohol und dem 1½fachen Volumen Aether versetzt. Nachdem die Flüssigkeit sich gut abgesetzt hatte, wurde sie filtriert, und das Filter mit einem Alkohol-Aether-Gemisch ausgewaschen. Das Filtrat wurde in einer tarierten Schale auf einem nicht zu stark siedenden

Wasserbade eingedampft. Wenn ein Alkoholgeruch nicht mehr wahrzunehmen war, wurde das Eindampfen noch ca. 20 Minuten fortgesetzt.

Die Schale mit dem eingedampften Glycerin wurde nun gewogen, und der Glyzeringehalt aus dem Durchschnitt zweier Proben, die nach dem üblichen Verfahren acetyliert wurden, bestimmt. Daraus liess sich dann mit Leichtigkeit der Glyzeringehalt des ursprünglichen Wassers berechnen.

War das Glycerinwasser nicht stark durch organische Beimengungen verunreinigt (z. B. wenn das Fett mit ausgewaschenem Ricinus-Samen-Extrakt gespalten wurde), so konnte, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich ist, von einer Fällung mit Alkohol und Aether Abstand genommen werden.

¹⁾ D. R. P. 145 413 und 147 757.

²⁾ Chem. Ztg. 1889, S. 659.

Glycerinwasser aus	Ricinusöl	Ricinusöl	Ricinusöl	Palmkernöl	Leinöl
Spez. Gewicht.....	1,059	1,051	1,052	—	1,058
Glyzeringehalt nach der Acetinmethode					
a) direkt eingedampft	14,8 %	13,7 %	12,2 %	15,1 %	19,5 %
b) mit Alkohol und Aether gefällt	14,9 %	14,0 %	12,2 %	15,1 %	19,5 %
c) nach der Neutralisation mit Alkohol und Aether gefällt....	14,9 %	13,5 %	—	—	—

Dies Verfahren ist jedoch keineswegs ein sonderlich bequemes und deshalb wandte ich mich gleich nach der Publikation von Shukoff und Schestakoff¹⁾ der Prüfung ihrer Glycerinbestimmungsmethode durch Extraktion zu.

Die Verfasser dieses ersten direkten Verfahrens zur Glycerinbestimmung haben an ein-

zelnen Beispielen die Resultate nach ihrer Methode mit denen nach der Hehnerschen verglichen.

Ich habe eine grosse Zahl Vergleichsanalysen mit der Acetinmethode ausgeführt und besonders untersucht, ob die Extraktionsmethode für die Bestimmung der Glycerinwässer, die aus der fermentativen Fettspaltung herrühren, empfehlenswert ist.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. XVIII, Heft 8.

Art des Glycerins	Fermentatives Rohglycerin aus Leinöl	Fermentatives Rohglycerin aus Palmkernöl	Saponif. Rohglycerin	Saponif. Rohglycerin	Fermentatives Rohglycerin nicht gereinigt
Spez. Gewicht.....	1,242	1,243	1,235	1,241	1,234
Glyzeringehalt nach der Acetinmethode in %	89, 89	89,9, 89,7	95,0, 95,4	88,1, 86,9 87,7, 87,1	76,7, 76,2
Glyzeringehalt nach der Extraktionsmethode in %	90,2	91,1	96,1	90,4	75,6

Art des Glycerins	Teilweise eingedampftes fermentatives Glycerinwasser	Teilweise eingedampftes fermentatives Glycerinwasser	Teilweise eingedampftes fermentatives Glycerinwasser	Glycerinwasser aus Ricinusöl	Glycerinwasser aus Ricinusöl	Glycerinwasser aus Palmkernöl	Glycerinwasser aus Leinöl	Glycerinwasser aus Ricinusöl
Spez. Gewicht.....	1,154	1,171	1,152	1,051	1,059	1,045	1,057	1,052
Glyzeringehalt nach der Acetinmethode in % ..	36,7	50,7	38,2	13,7; 14,0; 13,5	14,8; 14,9; 14,9	15,1; 15,1	19; 18,7	12,2; 12,2
Glyzeringehalt nach der Extraktionsmethode in %	40,4; 39,9	50,6	40,3	13,7	15,1	15,0	19,1	11,8

Art des Glyzerins	Glyzerinwasser aus Kottonöl	Glyzerinwasser aus Kottonöl	Glyzerinwasser aus Kottonöl	Glyzerinwasser aus Kottonöl	Glyzerinwasser aus Palmkernöl	Glyzerinwasser aus Leinöl	Glyzerinwasser aus Leinöl
Spez. Gewicht	1,067	1,043	1,057	1,045	1,065	1,058	1,064
Glyzeringehalt nach der Acetinmethode in %...	19,4	8,5	19,2	13,5	21,7; 21,8; 22,1; 21,9	19,5; 19,5	21,5
Glyzeringehalt nach der Extraktionsmethode in %	20	8,9	18,9	13,1	22,7; 22,8; 23,2; 23,0	19,4	21,2

Die Zusammenstellung zeigt, dass die Ueber-einstimmung der nach der Extraktionsmethode und der nach dem Acetinverfahren ermittelten Resultate im grossen und ganzen eine gute ist. In einzelnen Fällen fand ich jedoch regelmässig beim Extraktionsverfahren etwas zu hohe Werte. Es scheint mir nicht ausgeschlossen, dass in solchen Fällen bestimmte Stoffe im Glyzerin vorhanden waren, die auch bei Gegenwart von Natriumsulfat vom Aceton extrahiert wurden¹⁾.

¹⁾ Mit der genauen Untersuchung dieser Frage bin ich zur Zeit noch beschäftigt.

Betreffs des Verfahrens selbst möchte ich bemerken, dass es wenig manuelle Arbeit erfordert. Als Uebelstand muss ich jedoch erwähnen, dass das Verfahren, wenn es sich um eine schnelle Ermittlung des Glyzeringehalts handelt, nicht zu empfehlen ist, da eine Bestimmung im günstigsten Falle 9 Stunden erfordert.

Labor. der Ver. Chem. Werke, Akt.-Ges., Charlottenburg.

Mai 1905.

Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette und Oele.

Von W. Herbig.

(Schluss.)

O. P. Amand¹⁾ will die Entschwefelung schwefelhaltiger Oele mit Hülfe löslicher Kupfersalze unter Zusatz von Alkali oder in Gegenwart eines Karbonates herbeiführen, amerikanische Patente: 747 347, 747 348. In der Patentanmeldung F. 16 832, Kl. 53 h, wird die Behandlung von von freien Fettsäuren befreiten stearin- und palmitinhaltigen Fetten und Oelen mit gespanntem Dampf zur Herstellung von Speisefetten beansprucht. Ricinusöl lässt sich mit Mineralöl nicht direkt mischen. Erhitzt man aber Ricinusöl auf 300°, bis es ca. 10% Gewichtsverlust erlitten hat, so erhält man ein Produkt, Floricin²⁾ genannt, welches mit Mineralöl mischbar ist und zur Herstellung von Salbengrundlagen oder im Gemisch mit Mineralöl zur Herstellung viskoser Schmiermittel sich besonders eignen soll. J. Stewart Remington³⁾ bespricht die Zusammensetzung der Spindelöle, welche oft aus Paraffinölen mit Walrat und Olivenölen bestehen. Auch Talg, Ricinusöl, Klauenfett oder Klauenöl werden mit zur Herstellung der Spindelöle verwendet, wobei das Klauenöl häufig auch mit Kottonöl, Rüböl etc. verfälscht wird. Eine vorläufig nur im Laboratorium durchführbare Herstellung von Fettsäuren aus Rohnaphta ist im D. R. P. 151 880, Kl. 12, Zelinski⁴⁾

patentiert worden. Die Erdölfractionen werden chloriert, diese dann in komplexe magnesiumorganische Verbindungen übergeführt. Letztere geben bei der Zersetzung mit angesäuertem Wasser dann Lösungen der Magnesiumsalze organischer Säuren.

Die Ueberführung der Oelsäure in feste Fettsäuren erregt andauernd das lebhafteste Interesse der Erfinder. K. Hartl jun.¹⁾ D. R. P. 148 062, erreicht technische Vorteile dadurch, dass er das mit Schwefelsäure zu behandelnde Oel erst destilliert und dann mit Schwefelsäure versetzt, wodurch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Farbstoffe des Oeles, bestehend in einem Verkohlungsprozess der letzteren, verhindert werden soll, so dass hellere Produkte gewonnen werden können. M. David²⁾ beschreibt ausführlich Verfahren und Apparat zur Herstellung fester Produkte aus Oelsäure, welche namentlich als Kerzenmaterial Verwendung finden sollen. Nach A. A. Shukoff³⁾ D. R. P. 150 798, Kl. 120, wird Stearolacton aus Oel-, Isoöl-, Elaidin-, Sulfostearin- und Oxystearinsäure hergestellt, indem man bei 60—70° auf 1 Mol. Oelsäure, 1 Mol. Schwefelsäure mehrere Stunden lang einwirken lässt. Pastrovich⁴⁾ versucht bei der Trennung der Stearinsäure von der

¹⁾ Chem. Ztg. 1904, p. 43.

²⁾ Ref. Chem. Ztg. Rep. 1904, p. 101.

³⁾ Ref. Chem. Rev. 1904, p. 54.

⁴⁾ Chem. Ind. 1904, p. 325.

¹⁾ Chem. Ztg. 1904, p. 89.

²⁾ Ref. Chem. Rev. 1904, p. 100.

³⁾ Ref. Chem. Ztg. 1904, p. 434.

⁴⁾ Chemische Revue 1904, p. 1.