CHEMISCHE REVUE

ÜBER DIE FETT- UND HARZ-INDUSTRIE

Technisch-Wissenschaftliches Zentralorgan
für die Industrien 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.

XI. Jahrgang.

H a m b u r g, Oktober 1904.

Heft 10.

Inhaltsverzeichnis von Heft 10.

Originalarbeiten: Zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Paraffinen, Paraffinmassen und ähnlichen Stoffen, Dr. Richard Kissling. — Weitere Beiträge zur Untersuchung von Terpentinöl, Utz. — Ueber Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölfabrikation im Jahre 1903, Dr. Leopold Singer (Fortsetzung). — Zur Frage über die Zerlegung der Fette durch Enzyme, S. Fokin (Fortsetzung). — Grundsätze für die Prüfung von Mineralschmierölen, aufgestellt vom deutschen Verband für die Materialprüfungen der Technik — *Deutsche Erdölindustrie*. Monatsbericht. — Sachliche Begründung zu der am 22. September 1904 abgegangenen Eingabe der deutschen Erdölproduzenten an die Ministerien. — *Berichte: Wissenschaftliches:* Ueber das fette Öl der Samen von *Carthamus tinctorius* (Safloröl), Dr. G. Fendler. — Ueber das Fett aus grünem, faulendem Holz, A. Lidow. — Neue Farbenreaktion auf Cholesterin, Prof. Deniges. — Trennung von festen Paraffin-Kohlenwasserstoffen aus Erdöl ohne Destillation, Charles F. Mabery und Otto Sieplein. — *Analyse:* Einiges aus den Helfenberger Annalen von 1903, Dr. K. Dieterich. — Die Lösungen von Essigsäure und Glyceriden, L. Hoton. — Ueber die Untersuchung von Leinölen des Handels, H. Thoms und G. Fendler. — Eine neue Methode zum Nachweis von Petroleumprodukten und Holzgeist in echtem Terpentinöl, Ino. M. Mc. Candlers. — Analytische Mitteilungen aus der Erdölpraxis, Dr. Rudolf Nettel. — *Technologie:* Fettlösliche Anilinfarbstoffe. — Reinigen von Ricinusöl. — Der Wachswurm. — *Literatur.* — *Liste Deutscher Patente.* — *Deutsche Patentschriften.* — *Verschiedenes.* — *Waren-Preis-Liste.*

Zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Paraffinen, Paraffinmassen und ähnlichen Stoffen.

Von Dr. Richard Kissling.

Mit diesem Thema hat man sich schon sehr häufig beschäftigt, ohne dass bisher einer der vielen Vorschläge allgemeinen Beifall gefunden hätte. Neuerdings ist dem von A. A. Shukoff (vergl. »Chem. Revue« 1899, p. 7 und »Chem. Ztg.« 1901, p. 1111) angegebenen Verfahren die Ehre zu teil geworden, die Aufmerksamkeit der beteiligten Chemiker auf sich zu lenken, und in den vom »Deutschen Verbands für die Materialprüfungen der Technik« aufgestellten »Grundsätzen für Prüfung von Petroleumprodukten« heisst es: »Für die Bewertung des Handelsparaffins soll die Bestimmung des Erstarrungspunktes nach Shukoff massgebend sein, ebenso für die Bewertung von Gemischen von Paraffin mit anderen Stoffen. Daneben ist die Hallenser Methode zulässig, sowie die Bestimmung des Schmelzpunktes im Kapillarrohr, bei welcher der Anfangs- und Endpunkt des Schmelzens ermittelt werden.«

Vor einer Reihe von Jahren habe ich die gebräuchlichsten Methoden des Handels zur Er-

mittlung des Erstarrungspunktes von Paraffin besprochen¹⁾ und darzulegen versucht, dass insbesondere das Hallenser Verfahren durchaus nicht frei ist von schwer zu beseitigenden Fehlerquellen, ein Urteil, das mit dem früher von Engler gefällten übereinstimmt. Ich habe dann eine von mir ausgearbeitete Methode beschrieben, die bezüglich ihrer Einfachheit und Genauigkeit weitgehende Ansprüche befriedigt und auch hinsichtlich der Probenahme zu Bedenken keinen Anlass gibt.

Ein Jahr später hat dann Shukoff²⁾ zur Bestimmung des »Talgtiters« die von Eykmann für die Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Lösungen angegebene Methode und die Anwendung eines mit dem sog. Dewar'schen Vakuummantel versehenen Apparates empfohlen. Später hat er³⁾ die Apparatur noch wesentlich

¹⁾ Chemiker-Ztg. 1898, 22, No. 22.

²⁾ Chem. Rev. über die Fett- und Harz-Industrie 1899, p. 13.

³⁾ Chem. Ztg. 1901, p. 1111.

einfacher gestaltet, da er sich von der Ueberflüssigkeit des Vakuummantels überzeugt hatte. Er empfiehlt als äusseres Gefäss ein weithalsiges Pulverglas, in das mittelst eines Korkstopfens das innere — »hierzu eignen sich die zur Versendung von Postproben benutzten Fläschchen« — eingesetzt wird. Der mit dem zu untersuchenden Paraffin bezw. ähnlichen Stoffen beschickte und mit dem Thermometer versehene Apparat wird nun stark und regelmässig von oben nach unten geschüttelt bis der Inhalt deutlich trübe und undurchsichtig geworden ist. »Je nach der Substanz« — so sagt Shukoff — »bleibt die Temperatur beim Erstarren längere Zeit konstant (z. B. beim Paraffin), oder sie fängt an zu steigen und erreicht ein Maximum, wo sie wiederum einige Zeit konstant bleibt.«

Aus welchem Grunde die Kommission IX des »Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik« — ich bin in der betr. Sitzung nicht zugegen gewesen — meinem ursprünglichen Vorschlage den späteren Shukoff'schen vorgezogen hat, ist mir unklar. Mein Verfahren ist in der Apparatur wie in der Handhabung ebenso einfach wie das Shukoff'sche, und dabei entschieden genauer oder — prägnanter ausgedrückt — weniger von Irrtumsfehlern bedrückt. Shukoff bedient sich eines weithalsigen Pulverglases und eines Probefläschchens; ich benutze zwei starkwandige Bechergläschen. Bei Shukoff enthält der von den beiden Gläsern gebildete Hohlraum Luft, deren Temperatur um ein gewisses Mass

höher ist, als die der Aussenluft; bei meinem Apparate wird das Bechergläschen, in dem sich das Paraffin befindet, von Wasser umgeben, dessen Temperatur etwas niedriger ist als diejenige, des Paraffins. Shukoff schüttelt stark und regelmässig von oben nach unten, bis der Inhalt »deutlich trübe und undurchsichtig« geworden ist; bei dem von mir vorgeschlagenen Verfahren wird mit dem Thermometer auf dem Boden des Bechergläschens gerührt, bis die ersten Paraffinflocken erscheinen. Die in diesem Augenblicke vom Thermometer angezeigte Temperatur gilt als der Erstarrungspunkt. Man rührt dann weiter, bis die von Shukoff als Kriterium genommene Erscheinung, das für kurze Zeit Konstantbleiben der Temperatur, zu beobachten ist. Vielleicht ist es richtiger, diesen letzteren Punkt als Erstarrungspunkt zu bezeichnen. Die Differenz zwischen beiden, dem Punkte des Erscheinens der ersten Flocken und demjenigen des Gleichbleibens der Temperatur, ist nahezu konstant; sie beträgt $0,4-0,5^{\circ}\text{C}$. Man hat demnach bei meiner Arbeitsweise den Vorteil, durch ein Avertissement, ein Achtungssignal, darauf hingewiesen zu werden, dass die als Erstarrungspunkt zu bezeichnende Temperatur fast erreicht ist.

Ich habe nach meinem Verfahren hunderte von Paraffinbestimmungen ausgeführt und ausnahmslos befriedigende Ergebnisse erzielt. Auch für andere Substanzen, wie Ceresin, Talg, u. s. w., ist das Verfahren anwendbar, wie mir zahlreiche Versuche gezeigt haben.

Weitere Beiträge zur Untersuchung von Terpentinöl.

Von Korps-Stabsapotheker Utz in Würzburg.

In Folge der häufigen, in den letzten Jahren beobachteten Verfälschungen von Terpentinöl ist natürlich auch das Interesse für eine eingehendere Untersuchung desselben ein grösseres geworden; es sind verschiedene Methoden veröffentlicht worden, mit denen aber, wie z. B. mit der von Lyon (*»Pharm. Journ.«*, 1903, 16, 3—4), keine sicheren Resultate erzielt werden konnten. Dagegen hat sich nach den übereinstimmenden Angaben derjenigen Autoren, die sich bis jetzt mit dem gleichen Gegenstande beschäftigten, die Bestimmung des Brechungsindex als sehr gutes Hilfsmittel zur raschen Orientierung bewährt. Herzfeld (*»Zeitschr. f. öffentl. Chem.«*, 1903, 9, 454—457) empfahl dieses Verfahren als sehr geeignet, die Bromprobe bei der zolltechnischen Untersuchung zu ersetzen, namentlich wenn man es mit der gebrochenen Destillation verbindet. Bei reinen

Terpentinölen weicht die Refraktion der einzelnen Fraktionen wenig von einander und von der des ursprünglichen Oeles ab. Selbst kleine Beimengungen lassen sich erkennen, wenn man von 10 zu 10 ccm einige Tropfen mit dem Refraktometer prüft.

M. Vezes (*»Bull. Soc. Chem.«*, Paris, 1903, 29, 896—901; durch *»Ztschr. f. Unters. v. Nahrsg.-u. Genussm.«*, 1904, 7, 438) lässt die fraktionierte Destillation in folgender Weise ausführen. 250 g des zu untersuchenden Terpentinöles werden durch gebrochene Destillation in 5 gleichgrosse Teile, und zwar in 4 Destillate und einen Rückstand von je 50 g zerlegt. Die bei $152-160^{\circ}$ übergehende Fraktion 3 ist reines Terpentinöl, vorausgesetzt, dass kein Fälschungsmittel von diesem Siedepunkt zugegen ist. (Meistens besitzen aber die benutzten Fälschungsmittel genau denselben Siedepunkt, wie Terpentinöl — Utz).