CHEMISCHE REVUE

ÜBER DIE FETT- UND HARZ-INDUSTRIE

Wissenschaftliches Centralorgan

für die Industrien der Fette, Oele und Mineralöle, der Seifen-, Wachs-, Kerzen- und Lackfabrikation, sowie der ätherischen Oele und Harze.

Begründet von Dr. J. Klimont.

Herausgegeben von

Dr. Rob. Henriques, Berlin S.W., Kommandantenstr. 18.

Verlag und Expedition: **EDUARD BALDAMUS (Baldamus & Mahraun)** in Leipzig.

Erscheint monatlich einmal. Preis halbjährlich M. 6.—. Einzelne Hefte M. 1.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post, sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen.

Inserate: Die dreimal gespaltene Petitzeile kostet 20 Pfg., bei Wiederholungen entsprechender Rabatt.

Berechnung für $\frac{1}{11}$, $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{9}$ Seite nach Specialtarif.

Inserate auf den Umschlagseiten um die Hälfte theurer. Beilagen nach Uebereinkunft.

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

V. Jahrgang.

Leipzig, 1. März 1898.

Heft 3.

Inhalt: Zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsmethoden für fette Oele von Dr. D. Holde. — Bemerkungen zu vorstehender Arbeit von Dr. Rob. Henriques. — Protocolle der Sitzungen von Commission 8 und 9 des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik. — Bericht über die Thätigkeit der Abtheilung für Oelprüfung der kgl. mechanisch-technischen Versuchsanstalten. — **Technologie.** Sesamcultur in unseren Kolonien. — Petroleumgewinnung in Grosni. — Ausfuhr der Naphtaproducte aus Batum. — Die Einführung eines obligatorischen Entflammungspunktes für flüssigen Mineralheizstoff. — Das Vorkommen von Erdwachs in Galizien. — Paraffinstriche für Fußböden. — Dampfkesselfeuerung mit Braunkohlentheer. — Petroleum als Heizmittel. — Zur Kenntniss der Leinölfirnisse und Oelfarben. — Ueber die Entstehung des Rostes unter der das Eisen schützenden Oelfarbendecke. — **Patentauszüge.** — **Analyse.** Zur Bestimmung der Jodzähl. — Ein Beitrag sowie ein Vorschlag zur Controlle der Butter. — Das Refractometer in der Wachsuntersuchung. — **Patentrechtliches.** In das Waarenverzeichniss sind nur allgemein zugängliche Waarennamen, nicht aber Phantasienamen aufzunehmen. — **Patentliste.** — **Handelsnotizen.**

Zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsmethoden für fette Oele.

Von Dr. D. Holde.

Vor einiger Zeit hat Henriques an dieser Stelle¹⁾ einige Vorschläge zur einheitlichen Bestimmung der Jod-, Verseifungs- und Säurezahl von fetten Oelen und verwandten Producten veröffentlicht. Da auch ich inzwischen meine Erfahrungen zu diesen Fragen in mancher Hinsicht vervollständigt habe, möchte ich mir im Nachfolgenden erlauben, die bei jenen Bestimmungen hauptsächlich zu beachtenden Punkte kurz zu besprechen. Ich behalte mir vor, auf die angeregten Fragen ausführlicher in den „Mittheilungen aus den Kgl. Technischen Versuchsanstalten“ demnächst zurückzukommen und werde dieselben auch in Gemeinschaft mit Henriques in den Commissionen 8 und 9 des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik zur Discussion stellen.

1. Jodzählbestimmung.

Die Jodzählbestimmung ist entweder mit Hübl'scher oder Waller'scher Jodlösung auszuführen.

¹⁾ Chem. Revue 1897, 80 u. 131.

Vor der Hand empfiehlt es sich noch, bei Angaben von Jodzahlen z. B. in Veröffentlichungen, die mit Waller'scher Lösung erhaltenen Zahlen stets als solche kenntlich zu machen z. B. nach Vorschlag von Henriques durch Beifügung eines eingeklammerten [W]. Dieses Vorgehen ist aus folgenden Gründen auch jetzt noch geboten: Die mit Hübl'scher und Waller'scher Lösung erhaltenen Jodzahlen weichen bei 2-stündiger Einwirkung der Lösung bei mehreren Oelen, insbesondere solchen mit hoher Jodzähl, erheblich von einander ab. Bei 24-stündiger Einwirkung, sind die Abweichungen bei den meisten Oelen, wie viele Versuche gezeigt haben, nicht mehr in Betracht fallend. Nur bei Holzöl und Harzöl sind nach Pelgrys und des Verf. Versuchen auch bei 24 stündiger Einwirkung die nach Waller erhaltenen Jodzahlen niedriger als die nach Hübl erhaltenen. Wenn auch Henriques bei Holzöl nach beiden Verfahren gleich hohe Zahlen erhalten konnte, so sind die Ursachen für die zwischen ihm und mir beim Holzöl bestehenden Differenzen noch nicht zur Genüge aufgeklärt. Da auch

von anderen Seiten zu wenig Erfahrungen über die Waller'sche Lösung vorliegen, so ist es noch nicht zugänglich, die nach Waller und Hübl erhaltenen Zahlen unter allen Umständen als gleichwertig zu bezeichnen.

Die Versuchsanstalt arbeitet bei den laufenden amtlichen Prüfungen mit Hübl'scher Lösung; die Zeitdauer der Einwirkung wird in Uebereinstimmung mit Henriques' Vorschlag in der Regel, d. h. wenn die zur Verfügung stehende Zeit ausreicht, auf 24 Stunden bemessen. Bei Einhaltung dieser Zeitdauer kann man von der Benutzung der grossen Jodüberschüsse absehen und auch ältere Lösungen, verwenden. Nach Versuchen von Dr. Stange erhält man z. B. bei Leinöl noch mit 11 Tage alten Jodlösungen bei 24 stündiger Einwirkung die gleichen Zahlen als mit frischer Lösung. Jodüberschüsse von 40%, bezogen auf die gesammte angewendete Jodmenge, reichen bei dieser Einwirkungsdauer zur Erzielung genügend hoher Zahlen vollkommen aus, während die bei 2 stündiger Einwirkungsdauer nothwendigen grossen Ueberschüsse (70—75%), bei 24 stündiger Versuchsdauer für Leinöle durchweg etwas (um 1—2 Einheiten) niedrigere Zahlen ergeben als die kleineren Ueberschüsse an Jodlösung.

Es genügt, wenn man bei 24 stündiger Einwirkung der Hübl'schen Lösung auf 0,2 gr Oel für nicht trocknende Oele 20 ccm, für trocknende Oele 25 ccm Jodlösung anwendet. Auf Grund weiterer Versuche ist es vorzubehalten, die letztere Menge eventuell ebenfalls auf 20 ccm zu reduciren. Man hat also bei der längeren Einwirkungsdauer den immerhin wesentlichen Vortheil grosser Ersparniss an Jodlösung gegenüber der Benutzung der von Hübl ursprünglich vorgesehenen 2 stündigen Versuchsdauer. Ist man in Rücksicht auf die beschleunigte Ausführung der Prüfung genöthigt, letztere Versuchsdauer anzuwenden, so muss man natürlich entsprechend den früheren Angaben des Verf. einen Ueberschuss von mindesten 75% Jodlösung inne halten und für trocknende Oele entsprechend frische, höchstens 8 Tage alte Lösungen benutzen, wenn man nicht zu niedrige Jodzahlen erhalten will.

Eine Reihe von Versuchen hat ergeben, dass man unter Beachtung vorstehender Gesichtspunkte bei 2- und 24 stündiger Einwirkung der Jodlösung genügend übereinstimmende Zahlen erhält. Ein weiterer Vortheil der 24 stündigen Einwirkungsdauer, nämlich die hierbei im Allgemeinen beobachtete gute Uebereinstimmung der an verschiedenen Tagen erhaltenen Jodzahlen desselben Oeles ist bereits früher erwähnt worden. Der Grund für diese Uebereinstimmung dürfte hauptsächlich darin zu suchen sein, dass die Jodlösung nach 2 Stunden rapider vom Oel absorbiert wird und die frischen Lösungen sich schneller

verändern als nach 24 Stunden, wo die Jodabsorption seitens des Oels nur eine ganz geringe ist. Geringe zeitliche Unterschiede in den Schluss-Titrationen können demnach bei 2 stündiger Versuchsdauer für zu verschiedenen Zeiten ausgeführte Versuche schon merkliche Differenzen veranlassen.

2. Die Bestimmung der Verseifungszahl.

Bezüglich der Bestimmung der Verseifungszahl habe ich den Vorschlägen von Henriques, welchen ich im Allgemeinen zustimme, Folgendes hinzuzufügen:

Henriques hat vor einiger Zeit vorgeschlagen, um der Bildung von kohlensaurem Alkali beim Stehen der Verseifungslaugen zu begegnen, statt der alkoholischen Kalilauge alkoholische Natronlauge zu benutzen, weil kohlensaures Natron sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol bald ausscheidet. Dieser auch von der Versuchsanstalt geprüfte Vorschlag ist inzwischen von beiden Theilen wieder aufgegeben worden, weil die beim Verseifen entstehenden Natronseifen in Folge ihrer Schwerlöslichkeit sich sowohl bei der kalten wie auch bei der warmen Verseifung leicht ausscheiden und die schnelle Ausführung der Titrationen stören. Es ist also das Arbeiten mit Kalilauge vorzuziehen. Nach den von mir gemachten Erfahrungen ist nun in der Gegenwart von kohlensaurem Kali in den zur Verseifung benutzten alkoholischen Laugen eine für genauere Versuche nicht zu unterschätzende Fehlerquelle zu erblicken, sofern man die Titration des beim Verseifen verbleibenden Laugenüberschusses mit Salzsäure nur bis zur blossen Entfärbung der Lösung ohne darauf folgendes Kochen vornimmt. Man muss vielmehr, um den Einfluss der beim Salzsäurezusatz frei werdenden Kohlensäure auf das Ergebniss zu beseitigen, so lange Salzsäure zu der Lauge setzen, bis auch nach einigem (5 Minuten langen) Kochen der Flüssigkeit am Dephlegmator keine Rothfärbung der letzteren mehr eintritt. Auf die eine und andere Art von den Herren Dr. Allen und Stange ausgeführte Vergleichsversuche haben Unterschiede bis zu 3 Einheiten zwischen den nach beiden Arbeitsweisen erhaltenen Zahlen ergeben.

Solche Unterschiede zeigten sich auch bei Austausch von Verseifungszahlen zwischen der Versuchsanstalt und anderen Beobachtern, welche abweichend von unserer Arbeitsweise ohne Berücksichtigung der Kohlensäure titriren. Ich glaube daher annehmen zu dürfen, dass die fraglichen Abweichungen nur auf die verschiedenartig geführte Titration zurückzuführen sind und möchte empfehlen, bei Verseifungszahl-Bestimmungen, welche eine grössere Genauigkeit erfordern, stets unter Austreibung der Kohlensäure zu arbeiten.

Was die äussere Anordnung der Versuche bei der Bestimmung der Verseifungszahlen anbetrifft, so habe ich früher gezeigt,¹⁾ dass man beim Bedecken der Verseifungskolben mit Trichter die gleichen Ergebnisse erhält, wie beim Kühlen mit Dephlegmatorrohr. Da bei Anwendung der Trichter bisweilen Springen der letzteren und leichter Siedeverzüge eintreten als bei Anwendung des Dephlegmatorrohrs, so glaube ich das letztere am meisten empfehlen zu können. Die Anwendung eines Wasserkühlers halte ich nicht für nöthig, ohne dem Belieben des Einzelnen vorgreifen zu wollen.

Ueber die Leistungsfähigkeit und Zweckmässigkeit der Anwendung der sog. kalten Verseifung, ist Folgendes zu sagen:

Die Uebereinstimmung der nach dem kalten und warmen Verseifungsverfahren erhaltenen Zahlen ist für Oele und Fette im Einklang mit Henriques bereits früher von mir dargelegt worden.²⁾ Inzwischen hatte ich Gelegenheit, auch bei einigen reinen Bienenwachsen die Säure- und Verseifungszahl nach der warmen und kalten Methode zu bestimmen und konnte hierbei eine völlig ausreichende Uebereinstimmung zwischen den Ergebnissen beider Methoden constatiren. Ueber die Einzelheiten dieser von mir in Gemeinschaft mit Herrn Fuhrmann ausgeführten Versuche wird demnächst Herr Dr. K. Dieterich, welcher die fraglichen Versuche in der Versuchsanstalt veranlasste, berichten. Bei der Untersuchung von Wachs scheint mir übrigens die von Henriques betonte Handlichkeit des kalten Verseifungsverfahrens weit mehr ins Gewicht zu fallen, als bei Untersuchung der gewöhnlichen Fette und Oele, bei denen ich für laufende Prüfungen die warme Verseifung vorziehe. Bei solchen Oelen

¹⁾ Mittheilungen aus den Kgl. Techn. Versuchsanstalten, 1896, 82.

²⁾ Ebendasselbst.

(Thrane, andere Fischöle, rohes Baumwollsaatöl), welche mit alkoholischer Lauge bei der warmen Verseifung stark rothbraun gefärbte und daher mit Phenolphthaleinzusatz schwierig zu titirende Lösungen geben, ist die kalte Verseifung, wie auch Henriques hervorhebt, ein bequemes Auskunftsmittel, um mit helleren Flüssigkeiten arbeiten zu können. Die Verwendung von Alkaliblauf als Indicator (3 ccm einer 2-procentigen kalt gesättigten alkoholischen Indicatorlösung) schliesst übrigens auch bei der warmen Verseifung Irrthümer beim Titiren aus.

Bei Untersuchung neuer bzw. wenig erforschter Oele und Fette wird es angebracht sein, das kalte Verseifungsverfahren stets neben dem bisherigen warmen Verfahren anzuwenden, wie überhaupt das erstere Verfahren vor der Hand hauptsächlich als Vergleichsmethode in der wissenschaftlichen Fettanalyse zur Benutzung kommen dürfte. Für die Untersuchung von Bienenwachs (Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl) wird, sofern die zur Verfügung stehende Zeit ausreicht, nach den bisherigen Erfahrungen das kalte Verfahren durchweg vorzuziehen sein. Selbstredend muss das Auflösen des Wachses in zwischen 100 und 120° siedendem Benzin erfolgen und auf Zusatz der Verseifungslauge zunächst durch Erwärmen im Wasserbade klare Auflösung herbeigeführt werden, wenn zuverlässige Zahlen erhalten werden sollen, wie das Henriques bereits s. Z. betont hat.

Für die Untersuchungen von Gemischen von fetten Oelen und Mineralölen ist das kalte Verseifungsverfahren vor der Hand nicht zu benutzen, weil noch keine für alle Fälle zuverlässige Vorschrift vorhanden ist.

Auf andere die Untersuchung fetter Oele und Mineralöle betreffende Fragen behalte ich mir vor, später zurückzukommen.

Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung.

Von Dr. Rob. Henriques.

Im Allgemeinen kann ich mich mit vorstehenden Bemerkungen Holdes, ebenso wie mit den früheren dankenswerthen Ausführungen Ulzers¹⁾ völlig einverstanden erklären. Stellen sich doch beide Autoren im Wesentlichen auf den ebenso von anderen wie von mir eingenommenen Standpunkt, der nur in einigen wenigen Punkten modificirt oder erweitert wird, ohne dass irgend erhebliche Differenzen hervorgetreten wären. Auch der nachfolgende kurze Epilog, den ich Holdes Arbeit anschliessen

möchte, kann nur in einem Punkt als eine kleine Erweiterung des bereits Gesagten gelten. Es betrifft dieser Punkt die

Jodzählbestimmung.

Die Waller'sche Modification, die — ein nicht zu unterschätzender Vortheil — durch weit grössere Titerconstanz der Jodlösung gegenüber der Hübl'schen ausgezeichnet ist, hat, wie ja alle Diejenigen hervorhoben, die sich mit ihr beschäftigten, im Allgemeinen gute Uebereinstimmung mit der ursprünglichen Methode ergeben. Da ich letzthin zufällig

¹⁾ Chem. Revue 1897, 299.