Das „Neutralfett“, d. h. die mit Petroleumäther ausziehbaren Bestandteile der Seife, zeigte die Säurezahl 27,1, die Verseifungszahl 29,7. Es bestand demnach im wesentlichen — zu etwa 85 v. H. — aus unverseifbaren Bestandteilen des verwendeten Oeles und enthielt nur 15 v. H. Fettsäure und deren Ester.

Die Seife löste sich nicht vollständig in absolutem Alkohol, bei Zusatz von etwas Essigsäure trat jedoch sofort klare Lösung ein. Die alkoholische Lösung wurde durch Zusatz von Phenolphthaläinlösung nicht gerötet.

Zur Untersuchung der zersetzten Seife wurde ein Teil der am meisten veränderten, dunkelbraun gefärbten Seife verwendet. Sie löste sich in Wasser zu einer kaffeebraunen Lösung, wobei 0,2 v. H. unlöslich zurückblieben. Dieses war von weisser Farbe und hinterliess 0,07 v. H. (der Seife) Asche. Eine Abscheidung von Kohle bzw. hoch karbonisierter Stoffe hatte also nicht stattgefunden. Die aus dieser Lösung mit Säure abgeschiedene Fettsäure löste sich zu 86,94 v. H. in Petroleumäther und zu 10,24 v. H. in warmem Alkohol und in Chloroform. Der in Petroleumäther lösliche Anteil war von halbweicher Konsistenz, von brauner Farbe und zeigte folgende Kennzahlen:

Säurezahl	160,0
Verseifungszahl	188,5
Jodzahl	36,2
Acetylsäurezahl	169,4
Acetylverseifungszahl	192,8
Acetylzahl	23,4
Flammpkt. im off. Tiegel	193°

Die in Petroleumäther unlöslichen, jedoch in Alkohol und Chloroform löslichen Fettsäuren bildeten eine schwarze, pechartige Masse von

Säurezahl	194,4
Verseifungszahl	262,3
Jodzahl	23,9
Flammpkt. im off. Tiegel	233°

Es zeigte sich, dass bei den Fettsäuren einmal eine sehr weitgehende Laktonbildung stattgefunden hat, die bei den petroleumätherlöslichen einer Verseifungszahl von 28,5 und bei den unlöslichen einer von 67,9 entspricht. Hand in Hand damit zeigt sich auch eine wesentliche Veränderung des Molekulargewichtes oder besser Aequivalentgewichtes der Fettsäuren, das bei Olivenölfettsäure 280 beträgt. Es berechnet sich für die petroleumätherlöslichen 298 und für die unlöslichen 214.

Theoretisch ist eine Selbsterhitzung von trockener Seife (ölsäurem Natrium) sehr wohl möglich. Die Oelsäure vermag 2 Atome Wasserstoff, bzw. 1 Atom Sauerstoff zu binden, d. h. sie enthält eine $\text{HC}=\text{CH}$ -Gruppe, ihre Struktur ist:

Die ungesättigte Bindung wird durch den Ersatz des Wasserstoffs der COOH -Gruppe durch Metall in keiner Weise berührt.

(Schluss folgt.)

Leinölersatz.

Bericht der Kommission D — Lackleinölersatzkommission — der wissenschaftlichen Abteilung des Reichsausschusses für pflanzliche und tierische Oele und Fette von Dr. W. Fahrion.
(Schluss.)

Dieses zweite Preisausschreiben erging im November 1917. Die Bedingungen waren diesmal wesentlich schärfer umrissen und mit Recht wurde nicht mehr ein „Leinölersatz“ sondern ein „Leinölfirnisersatz“ verlangt, der folgenden Bedingungen Genüge leisten sollte:

1. Das Ersatzmittel muss ausschließlich aus Rohstoffen gewonnen sein, die in beträchtlichen Mengen im Innland verfügbar sind. Es darf keine fetten Oele und kein Kolophonium enthalten. Kumaron und andere Kunstharze (Aldehyd-Phenolharze) dürfen nur insoweit verarbeitet werden, als sie nicht die alleinige Grundlage bilden.

2. Es muss in gleichmässig dünner Schicht auf eine Glasplatte aufgetragen bei Zimmerwärme in längstens 48 Stunden soweit durchgetrocknet sein, daß es unter dem Druck des Fingers nicht nachklebt. Nach dem Trocknen darf es durch einen zweiten Anstrich nicht wieder weich werden.

3. Es muss sich mit allen Farbkörpern ohne wesentliche Veränderung des Farbtons mischen. Das Gemisch darf beim Stehenbleiben nicht dick werden. Die streichfertige Farbe soll sich gleichmässig auch auf grossen Flächen verstreichen lassen.

4. Die Anstriche müssen, auch wenn sie durch mehrmaliges Uebereinanderstreichen

hergestellt werden, nach dem Trocknen elastisch bleiben, dürfen beim Biegen eines gestrichenen Bleches nicht reißen und sich mit der Hand nicht abreiben lassen.

5. Die Anstriche müssen licht- und wetterbeständig sein, sie dürfen weder fleckig, noch matt oder blasig werden.

6. Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel dürfen nur die in der Lackindustrie gebräuchlichen Verwendung finden.

Als Termin für die Einsendungen wurde der 1. April 1918, als Termin für die Entscheidung über die Zuteilung der Preise der 1. September 1918 angegeben. Zu den schon früher genannten Preisrichtern trat noch Professor Holde in Berlin-Wilmersdorf.

Wenn man die obigen Bedingungen aufmerksam durchliest so erhält man einen Begriff von den vielen guten Eigenschaften, welche das Leinöl als Naturprodukt aufweist und von den vielen Schwierigkeiten, welche sich den Bemühungen, ein gleichwertiges Kunstprodukt zu schaffen, in den Weg stellen. In der Tat gelang es auch durch das zweite Preisausschreiben nicht, diese Schwierigkeiten zu überwinden.

Durch die verschärften Bedingungen sank die Zahl der Wettbewerber ganz wesentlich, nämlich von 46 auf 9. Auch von diesen 9 schied einer von Anfang an aus, weil er keine Muster eingesandt hatte. Ein weiteres Mittel kam nicht in Frage weil es Kolophonium und Olein enthielt. Bei zweien war die Grundlage Harzöl, bei zweien Teeröl, bei einem weiteren synthetisches Harz, nicht aus Phenol und Formadehyd gewonnen. Das meiste Interesse hatten zwei Oele die in verschiedener Weise aus Acetylen synthetisch aufgebaut wurden. Leider entsprachen auch sie, wie alle anderen nicht voll den gestellten Bedingungen und es konnte keinem der 9 Bewerber ein Preis zuerkannt werden.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß die Kommission sich schon vor der Ausschreibung des ersten und auch noch nach Erledigung des zweiten Wettbewerbes mit einer grossen Anzahl von Vorschlägen betreffs Leinölersatz zu befassen hatte. Zum Teil liessen diese Vorschläge jede eingehendere Kenntnis des Themas vermissen, bei einem anderen Teil ergab erst die praktische Prüfung Resultate, die ausnahmslos neue Enttäuschungen bedeuteten. Nur 2 Fälle sollen hier kurz erwähnt werden:

Im Juli 1916 wurde mitgeteilt, daß ein Werkführer der Kieler Werft einen Leinölersatz erfunden habe und daß dieser sich

schon bei vielen Anstrichen auf Schiffen und Booten bewährt habe, er sei daher von der Kieler Werft zum Patent angemeldet worden. Auch die Zusammensetzung wurde vertraulich mitgeteilt: 45% Petroleum, 53% Kolophonium, 2% Ammoniak; wegen des raschen Trocknens empfehle sich ein Zusatz von Tran. Also wiederum ein Harzanstrich, dessen schon früher angegebenen Nachteile durch den Tran in etwas aufgehoben werden mögen; letzterer bringt aber seinerseits neue Nachteile. Auch die Verwendung von Harzseife ist weder neu noch patentfähig und das Kolophonium war auch 1918 in Deutschland ausserordentlich knapp und teuer.

Im August 1918 wurde von Schweden aus ein neues Verfahren zur Herstellung eines Leinölersatzmittels gegen eine hohe Summe angeboten. Die Untersuchung des mit eingesandten Musters im Laboratorium des Reichsausschusses (vgl. Fahrion, Chem. Umschau 1918, S. 135) ergab ein Gemisch von Harz und Harzöl, gelöst in flüchtigen Lösungsmitteln. Ausser der fehlenden Neuheit — denn auch die Verwendung von Harzöl als Firnisersatz ist schon lange bekannt — sprach wiederum der Mangel an den nötigen Rohmaterialien durchaus gegen die Erwerbung des Verfahrens.

Im November 1917 weilte eine aus österreichischen Fachleuten bestehende Kommission in Berlin und Kiel, um sich über die Art und Weise zu orientieren, wie in Deutschland der Leinölnot begegnet wurde. Von den mündlichen Auskünften, welche ihr in Berlin erteilt wurden, mag hier zum Schluss das wesentlichste angeführt sein.

Eine der ersten Massnahmen war, daß für Innenanstriche nur Leimfarben und statt Aussenanstrichen für Holz nur ein einfaches Imprägnieren mit Teer, Teeröl, Karbolineum u. dergl. benutzt wurden. Für viele militärische Zwecke mussten Anstriche aus Asphalt, Erdölpech u. dergl. oder aber von Zapon-, Zellon-, Bakelitlacken die Leinölanstriche ersetzen. Bei letzteren wurde der Leinölgehalt zunächst auf 25% beschränkt und das Manko durch Kopale und Lösungsmittel: Solventnaphta, Schwerbenzin, Ersatzöle aus Steinkohlenteeröl usw. gedeckt. Als auch die Kopale und das Leinöl ausgingen, verblieben als Rohmaterialien für Anstriche in der Hauptsache nur Kumaronharze, Asphalt, Pech und Lösungsmittel. Die Lokomotiven wurden mit Asphaltlacken, die Personenwagen mit Kumaronharzlacken, die Güterwagen überhaupt nicht gestrichen. Auch die Kriegsfahrzeuge also Geschütze, Protzen usw. erhalten lediglich

einen sehr leinölarmer oder ganz leinölfreien Anstrich, nur die Rohre erhielten noch einen Anstrich mit leinöhlhaltiger Farbe. Bei der Marine wurde eine zeitlang der von einem Werkmeister (s. oben) erfundene Leinölersatz verwendet, welcher sich aber bei Aussenbordfarben nicht ganz bewährte. Besondere Rostschutzmittel standen nicht mehr zur Verfügung, neue Eisenbahnkonstruktionen wurden lediglich mit Asphaltlack oder Kumaronharzlack gestrichen. Auch als säurefeste Anstriche fanden Asphaltlacke Verwendung. Konservendosen und Kochgeschirre erhielten innen einen Anstrich mit Zusatz von Holzöl, aussen nur

einen solchen von Kumaronharzlack.

Das Ergebnis der gesamten vorstehenden Ausführungen lässt sich in dem unbestreitbaren Satze zusammenfassen: Einen vollwertigen Ersatz für Leinöl bzw. Leinölfirnis gibt es nicht! Dieser Satz wird in dem Masse an Bedeutung verlieren, als die Menge des verfügbaren Leinöls zu — und sein Preis abnimmt. Es wäre daher noch für lange Zeit zu wünschen, daß der obige Satz seine Gültigkeit verlieren und ein brauchbarer und billiger Leinölersatz gefunden würde.

BERICHTE.

B. Analyse.

Analytische Einheitsmethoden für die Industrie der Oele, Stearine, Seifen, der Farben und Lacke, der Mineralöle und Ähnlichem (L. Industrie d. olii e d. Grassi II No. 2)

5. Thermozahl. Zur Bestimmung der Temperaturerhöhung der Oele beim Mischen mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure wird das Thermometer von Tortelli empfohlen. Zur Ausführung der Bestimmung gibt man mittels einer Pipette 20 cm³ des zu prüfenden Oeles in das Gefäß. Nachdem das Thermometer eingetaucht ist, rührt man das Oel etwa 1 Minute lang und notiert die Anfangstemperatur. Dann gibt man mit einer anderen Pipette 5 cm³ Schwefelsäure hinzu, mischt durch abwechselnde Rechts- und Linksdrehung des Gefäßes und notiert den höchsten Temperaturstand. Die Differenz zwischen diesem und der Anfangstemperatur ist die Thermozahl oder die Thermo-Schwefelsäure-Zahl nach Tortelli.

Nötig ist 1., dass die Anfangstemperatur des Oeles und der Schwefelsäure gleich sind; 2. dass die Schwefelsäure konstante Dichte besitzt und in einer gutschliessenden Flasche aufbewahrt wird. Die Typ-Schwefelsäure soll die Dichte 1,8413 besitzen und mit 20 cm³ destilliertem Wasser in oben beschriebener Weise einen Temperaturanstieg von 50,93 ergeben mit einer Toleranz von 0,30. Tortelli hat die Thermozahl als Konstante für verschiedene Oele erkannt, sie gestattet auch in Mischungen zweier Oele die quantitative Bestimmung des einen Komponenten nach der Formel:

$$X = \frac{100 (G-A)}{(B-A)},$$
 sowie G die Thermozahl der Mischung, B und A die der Komponenten.

Liegt z. B. eine Mischung von Oliven- und Baumwollamenöl vor, die die Thermozahl 57° besitzt, die des Olivenöles ist 44°, die des Cottonöles 78°, so ergibt sich nach obiger Formel ein Gehalt von 40% Baumwollamenöl. Die Höhe der Thermozahl korrespondiert im allgemeinen mit der Jodzahl, so dass einer hohen Jodzahl eines Oeles eine hohe Thermozahl entspricht, jedoch lässt sich aus den beiden Zahlen kein konstanter Faktor ableiten. Eine Ausnahme macht das Rizinusöl, das bei einer niederen Jodzahl eine verhältnismässig hohe Thermozahl aufweist. Tortelli bemerkte, dass Ranzidität eine Erhöhung der Thermo-

zahl bewirkt; ein stark verändertes Olivenöl zeigte eine um 4° und ein ebensolches Cottonöl eine um 5° höhere Thermozahl, ebenso verhalten sich die halbtrocknenden Oele, während die trocknenden Oele oft neben einer nur wenig niederen Thermozahl eine Erniedrigung der Jodzahl zeigten. W—r.

Wann soll die Verseifungszahl bestimmt werden?

J. Davidsohn wendet sich in der Seifensieder-Ztg. gegen die Bestimmung der Verseifungszahl ohne dass man vorher das Fettmaterial prüft und feststellt, ob es neutral, alkalisch, säurehaltig oder seifenhaltig ist. Er weist darauf hin, dass im Handel unter der Bezeichnung verdorbene Margarine, verdorbenes Speisefett u. dgl. Erzeugnisse vorkommen, welche in erheblichem Masse angeseifte Fette mit einem hohen Wassergehalt und etwas überschüssiger Lauge sind, sie haben also mit Margarine und Speisefett nichts zu tun. Für die Praxis wichtiger ist nach dem Verf. die Ermittlung der Verseifbarkeit, diese lässt sich mit Hilfe der Verseifungszahl nur dann bestimmen, wenn das Fett neutral ist, wobei natürlich freie Fettsäuren vorhanden sein dürfen. Aber auch in diesem Falle kann die Verseifbarkeit nur annähernd ermittelt werden, weil sie in verhältnismässig weiten Grenzen je nach der verschiedenen Provenienz variabel ist.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Cera alba und Cera flava. Wolschlag empfiehlt in der Pharm. Ztg. 1921 S. 663 (durch Pharm. Zentralhalle) das spezifische Gewicht mittels eines Pyknometers zu bestimmen. Man ermittelt das absolute Gewicht des Pyknometers leer und mit Wasser von 15°, dann das Gewicht des trockenen Pyknometers mit einigen Wackskügelchen allein und dann wieder mit Wasser von 15° gefüllt, also Wackskügelchen und Wasser. Die Berechnung erfolgt in folgender Form:

Pyknometer leer		= a (g)
" mit Wasser von 15°		= b (g)
" " Wachs		= c (g)
" " " und Wasser von 15°		= d (g)
		c—a
das spezifische Gewicht des Wackses ist =		$\frac{c-a}{(c-a) + (b-d)}$

C. Technologie.

1. Fettgewinnung, Fettwirtschaft.

Oele und Fette in Südamerika von Otto Wilson (Chem. Metallurg. Engin. 24. S. 1101 Chem. Zentralbl.