Chemische Umschau

auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze

(früher: Chemische Revue über die Fett- und Harz-Industrie).

Bezugsbedingungen. Bezugspreis M. 60.— vierteljährlich, Einzelheft M. 6.— Für Ausland besonderer Tarif. Lieferung nur gegen Voreinsendung des Betrages. In Fällen von höherer Gewalt, Streik, Aussperrung, Betriebsstörungen hat der Bezieher weder Anspruch auf Lieferung noch auf Rückvergütung des Bezugspreises.
Anzeigenpreis. Die 4 gespaltene Millimeterhöhe oder deren Raum freibleibend M. 2.— (von Strich zu Strich) für Ausland besonderer Tarif. Stellengesuche 25% Ermäßigung. Bei Platzvorschrift 25% Aufschlag. Bei Wiederholungen Rabatt lt. Tarif.
Briefadresse für alle Abteilungen: Stuttgart, Postfach 40. Postscheckkonto Stuttgart, 27380 der Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft m. b. H., Stuttgart. Alle die **Schriftleitung** betreffenden Mitteilungen an Prof. Dr. K. H. Bauer, Stuttgart, Alexanderstr. 96 I. Nachdruck nur mit ausdrücklicher Genehmigung der Schriftleitung gestattet. — **Drahtanschrift: Chemie.**

Heft 34.

Stuttgart, 23. August 1922.

XXIX. Jahrgang.

Zur Notwendigkeit der Schaffung technischer Einheitsmethoden der Untersuchung fetter Öle neben den analytischen.

Mitteilung aus der Vers.-Anstalt für Maltechnik an der Techn. Hochschule München von A. Eibner.

Im letzten Aufsatz (Heft 27) wurde behauptet, dass durch Kennzahlenbestimmung allein die Trockeneigenschaften der einzelnen fetten Öle technisch brauchbar nicht feststellbar sind, sowie, dass derartige Verwendungsfragen nur durch Erstellung technischer Untersuchungsmethoden ganz lösbar sind, sobald diese den Anforderungen der Anstrichtechnik gemäss ausgebaut sein werden. Dann sind sie nicht nur imstande, die analytischen Einheitsmethoden der Bestimmung der Kennzahlen und Einzelbestandteile der fetten Öle zu ergänzen, sondern auch auf diese in dem Sinne sichtlich einzuwirken, dass die Gesamtuntersuchung ohne überflüssige Bestimmungen zu enthalten ein möglichst klares Bild nicht nur der Reinheit oder der Verfälschungsart der untersuchten Öle liefert, sondern auch ihrer Verwendungseigenschaften, worauf es bei jeder derartigen Untersuchung in letzter Linie ankommt. Bis zu diesem Punkte vermag das Kennzahlenbestimmungsverfahren allein schon deshalb nicht zu gelangen, weil es jene scharfe Gruppenteilung der fetten Öle nach Verwendungseigenschaften nicht liefert, die die Technik zu fordern veranlasst ist. Seine Reichweite endet mit der Feststellung der Reinheit oder Unreinheit. Deshalb blieben Fragen, wie jene über die Ursachen des sogen. Nichttrocknens reiner Leinöle, oder des Zerlaufens von Linoleummassen ungelöst.

Der hier nötigen Arbeitsweise ist durch die Untersuchungen von Petruscheffski¹⁾, Hesse und Täuber²⁾ der Boden gegeben.

¹⁾ Techn. Mitt. f. Malerei: XIX, 137, 157, 174, 190 und 7 Stück der Monographien zur Maltechnik. Verlag B. Heller, München.

²⁾ Chem.-Ztg. 1909, 85, 94.

Sie liessen zuerst starke Verwendungsunterschiede zwischen Leinölen einerseits und Mohn- bzw. Walnussölen andererseits dahin erkennen, dass die Verschiedenheit ihrer Trockenvorgänge sie in zwei scharf getrennte Verwendungsfähigkeitsgruppen teilt; in die leinölartigen und mohnölartigen. In zwanzigjährigen Messungen stellte Petruscheffski fest, dass Leinölfarbenaufstriche innerhalb dieser langen Zeit nur geringe Schwundbeträge durch Weggang flüchtiger Oxydationsprodukte von Bindemittelanteilen erleiden; Mohnölfarben in viel kürzerer Zeit weit grössere. Täuber ergänzte diese Beobachtungen durch die weitere, dass Leinölfarbenaufstriche beim An- und Durchtrocknen nur wenig zum Reißen neigen, Mohnölfarben sehr stark; während Nussölfarben diesbez. den Mohnölfarben nahestehen. Man hat hier den anstrichtechnischen Ausdruck verschieden grosser Schwundbeträge der betr. Öle beim Trocknen, also eine erste Gruppenteilung fetter Öle nach einer der wichtigsten Verwendungseigenschaften.

In der Vers. Anstalt wurden die Grössen der Schwundbeträge dieser Öle vom 1. bis zum 60. Tag zunächst unter normalen äusseren Trockenbedingungen (neutrale Unterlage Glas) zerstreutes Tageslicht und gewöhnliche Luftfeuchtigkeit) festgestellt unter Anwendung des gravimetrischen Verfahrens der Gewichtsänderung der Aufstriche nach Weger-Lippert. Damit ist die Messung als Hilfsmittel für die Gruppenteilung fetter Öle nach Verwendungseigenschaften eingeführt.

Am Schlusse des letzten Aufsatzes wurde es als wünschenswert bezeichnet, neben der Ausbildung der analytischen Untersuchungsmethoden zu Einheitsmethoden der Feststel-

lung der Reinheit der fetten Oele etc. jene von Prüfungsmethoden auf Verwendungsfähigkeit zu schaffen. Die erwähnten Arbeiten von Petruscheffski, Hesse, Täuber und der Vers. Anstalt liegen in dieser Richtung. Dass die Durchführung dieses Gedankens sich so lange verzögerte, liegt daran, dass man zu lange in der Meinung befangen blieb, technische oder natürliche Reinheit von Werkstoffen, wie fette Oele allein bedingten schon normale Verwendbarkeit. Aus dieser Annahme hat sich ein einseitiger Normalbegriff für diese Werkstoffe herausgebildet. Heutzutage weiss der Anwender, dass auch mit echten und reinen Werkstoffen dann unhaltbar gearbeitet werden kann, wenn sie anormale Verwendungseigenschaften besitzen. Also gelangt die heutige Einheitsbestrebung auf dem Gebiete der Untersuchung der fetten Oele, Wachse, Balsame und Harze nur dann auf die wissenschaftlich-praktisch breiteste und sicherste Grundlage, wenn sie neben der Echtheit und Reinheitsforderung die Frage der normalen oder anormalen Verwendungseigenschaften der echten und reinen Stoffe stellt. Letztere beginnt also von hier ab erst technisch interessant zu werden und führt direkt in das Gebiet wissenschaftlicher, aber praktisch gerichteter Forschung über den inneren Bau der fetten Oele, also zu Konstitutions- und Konfigurationsfragen, zur künftigen Leinöl-Mohnölformel u. dgl. Auch auf diesem Wege sind durch Festigung der Theorie der gemischtsäurigen Glyzeride und ihrer stufenweisen Verseifung vielversprechende Anfänge gemacht. Sie liessen mit den ebenso einseitigen, als anstrichtechnisch unfruchtbaren alten Theorien über Zusammensetzung (Konstitution) und Trockenvorgänge fetter Oele brechen. Von da bis zur Erstellung richtiger Konstitutionsformeln für fette Oele und zur technisch zureichenden Erkenntnis ihrer Trockenvorgänge, ihrer Verschiedenart und der Zusammensetzung ihrer Produkte, der Oxyne oder Oelfilme ist noch ein weiter Weg. Um diesen einzuschlagen, kann man weder an der „theoretischen Sauerstoffaufnahmezahl“, noch an der Fiktion der „sterischen Hinderung“ der ersteren festhalten, seit man den Trockenvorgang nicht nur als einen chemischen, sondern auch als kolloidalen erkannt hat und solange man nicht darüber Sicherheit erlangt hat, ob beim Leinöltrocknen auch Lichtisomerisierung auftritt, wie beim chines. Holzöl. Einstweilen wurde in der Vers. Anstalt an dem Steigen der Säurezahlen beim Auftrocknen und ihrem Stehenbleiben mit

Ablauf desselben ermittelt, dass hierbei begrenzt stufenweise Verseifung stattfindet, d. h. dass beim Trockenvorgang der Wasserdampf der Luft nicht nur filmquellend, also physikalisch, sondern auch chemisch einwirkt; dass man also zu schematisch verfuhr, als man die „Sauerstoffaufnahmezahlen“ einfuhrte. Schon hier wurden wesentliche Unterschiede in der Art und Menge der Wasseraufnahme bei den einzelnen natürlichen und den technisch veränderten fetten Oelen (Firnisse, Dicköle) gefunden, auf Grund welcher sich wahrscheinlich eine technische Einheitsmethode der Bestimmung der chemischen Wasseraufnahme beim Oeltrocknen ausarbeiten lässt. Bis jetzt ist folgendes ermittelt: Bei den eigentlich oder normal trocknenden fetten Oelen ist die Erhöhung der Säurezahl vom Anziehen des Aufstriches bis zum klebefreien Antrocknen sprunghaft. Bei den mohnölartigen erreichen die Säurezahlen grössere Höhe, als bei den leinölartigen. Die sogen. nicht trocknenden Oele säuern sich im Aufstrich nur wenig und nicht sprunghaft; Firnisauflagen dagegen rapid sprunghaft. Standöle lassen nur langsames, stetiges und schwaches Ansteigen der Säurezahlen erkennen. Hier liegt ein Teil des anstrichtechnischen Rätsels der Stand- oder Dicköle. Aus Kennzahlen, wie etwa der Jodzahl ist es nicht lösbar, weil die Standöle hiernach schlechtere Oele sein könnten, als ihre Mutterstoffe. Das Gegenteil ist annähernd der Fall. Die Bestimmung der steigenden Säurezahlen kann also ein Mittel zur Qualitätsbestimmung der natürlichen und künstlich veränderten fetten Oele werden.

Im letzten Aufsatz wurde angedeutet, dass das gravimetrische Verfahren der Bestimmung der Sauerstoffaufnahme, richtig der Gewichtsveränderungen beim An- und Durchtrocknen von Aufstrichen fetter Oele auf Glas schon von Cloez eingeführt wurde, aber die zweckentsprechende Ausführungsform erst durch Mulder und nachmals durch Weger und Lippert erfuhr, durch Anwendung möglichst dünner Oelschichten. Dieses Verfahren ist jetzt in fast allen Kulturländern verwendet, wie u. a. das Werk von R. S. Morell und A. de Waele: Rubber, Resins, Paints and Varnishes, London 1921 zeigt. Gegenwärtig stellt es ein unentbehrliches Mittel zur Qualitätsbestimmung der einzelnen Oele unter normalen Trockenbedingungen dar, dann zur Feststellung der anormalen Trockenvorgänge infolge anormaler äusserer Ursachen, wie direktes Sonnenlicht, hoher Feuchtigkeitsgehalt der Luft oder Trockenheit. Dadurch

entwickelte sich das gravimetrische Verfahren zu einem wichtigen Hilfsmittel der Forschung und Beweismittel in forensischen Fällen. Laut Bericht des Ausschusses XX des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik vom 31. Mai 1922 wurde es auch von dieser Stelle überprüft. Es besteht kein Zweifel, dass dieses Verfahren zu den wichtigsten künftigen technischen Einheitsmethoden der Qualitätsbestimmung fester Öle und von Harzen werden wird. Bekanntlich hat schon Weger dieses Verfahren auch auf die Harzuntersuchung angewendet. In der V. A. wurde seine Reichweite in dieser Anwendung geprüft und zweckentsprechend gefunden³⁾.

Es wurde auch erwähnt, dass diesem Verfahren das von Fox eingeführte und von Borries und Genthe ausgebildete volumetrische Verfahren der indirekten Bestimmung der Sauerstoffaufnahme fester Öle beim Trocknen im geschlossenen Raum an diagnostischen Werten nicht gleichkommt. Die Begründung liegt in erster Linie darin, dass dieses Verfahren nicht jene naturgemäße Anordnung zeigt, wie sie in der Anstrichtechnik stattfindet. Daher führt es zu anormalen Versuchsbedingungen. Diese sind gegeben durch die Art der Ausbreitung des Öles auf Filterpapier, dann durch die dort häufige Anwendung von Sauerstoff statt Luft und sogar bei erhöhter Temperatur. Hier liegt also ein forzierter Versuch vor. Schlüsse hieraus auf den Ausfall des Naturversuches sind unverbindlich. Ausserdem wird hier theoretisch allerdings nur die Sauerstoffaufnahme durch das Öl gemessen und zwar an der Druckverminderung, die dieser Verbrauch verursacht. Praktisch besteht dieser aus Sauerstoff- + Wasserdampfverbrauch, wenn nicht etwa mit trockenem Sauerstoff gearbeitet wurde, wodurch ganz abnormes Trocknen eintritt. Dagegen treten die gasförmigen Oxydationsprodukte hier als druckerhöhend auf. Man erhält also auch hier keine „reinen Sauerstoffzahlen.“ Beim gravimetrischen Verfahren setzt sich die Gewichtszunahme der Aufstriche aus Sauerstoff + Wasseraufnahme minus Verlusten an gasförmigen Oxydationsprodukten zusammen. In beiden Fällen bestehen also keine gleichartigen Versuchsbedingungen. Daher sind die beiderseits erhältlichen Kurven nicht vergleichbar. Es ist geboten, technische Verfahren der Öl- und Harzuntersuchung

nur so anzuordnen, wie es ihrer technischen Verwendungsweise angemessen ist. Alle forzierten Versuche sind daraufhin zu prüfen, inwieweit sie ein verzerrtes Bild der Wirklichkeit des Naturversuches liefern und wenn dies der Fall, nicht als Einheitsmethoden aufzunehmen.

Auch das Verfahren nach Weger-Lippert ist kein technisches im engen Sinne, weil es zu viel Zeit in Anspruch nimmt (bis zu 60 Tagen bei 24stündiger Wägung). Ähnliches gilt von dem Verfahren der Bestimmung der steigenden Säurezahlen. Daher sind rasch ausführbare, wohlfeile und möglichst weitgehende technische Aufschlüsse liefernde Verfahren erwünscht. Sie sollen zu dem Hauptzweck der technischen Beurteilung der fetten Öle führen, der Gruppenteilung nach Verwendungseigenschaften. Als diesem Zwecke dienlich wurden in der Vers. Anstalt bisher folgende im letzten Aufsatz angedeutete Verfahren gefunden. 1. Die Öelfilmthermoprobe. 2. Farbfilmlöseprobe. 3. Die Farbenüberstrichprobe. An Einfachheit der Ausführung lassen sie kaum etwas zu wünschen übrig.

Die Öelfilmthermoprobe. Hiernach werden dünne, ausgereifte Filme der zu prüfenden Öle auf Glasplatten hergestellt und Schnitzel der Filme im gewöhnlichen Schmelzpunktsbestimmungsapparate geprüft. Diese Versuchsanordnung liefert strengste Gruppenteilung in leinölartige und mohnölartige Öle derart, dass die Filme ersterer unschmelzbar sind und zwischen 240–260° verkohlen, während jene mohnölartigen Öle zwischen 90 und 140° unter Gasentwicklung schmelzen. Diese Probe kann bei Leinölen ausserdem als Reinheitsprüfung verwendet werden, da beobachtet wurde, dass die geringste Verunreinigung eines leinölartigen Öles mit einem mohnölartigen (Soja-, Rüböl u. dergl.) die Unschmelzbarkeit des Filmes in Schmelzbarkeit verwandelt; das gleiche gilt für Harzgehalte. Diese Probe eignet sich also besonders als Einkaufsprobe und für steueramtliche Zwecke. Einzelheiten a. a. O.

Die Farbfilmlöseprobe. Das zu untersuchende Öl wird mit Mennige zu streichbarer Farbe abgerieben und die Farbe auf Glasplatten dünn aufgestrichen. Bald nach dem klebefreien Antrocknen wird der Farbfilm mit dem Messer in Spähnchen abgenommen. Diese werden mit kaltem Äther geschüttelt. Liegt ein leinölartiges Öl vor, so löst sich der Film fast nicht, d. h. man erhält keine Rotfärbung des Äthers durch

³⁾ Näheres in dem in Kurzem erscheinenden Buche: Ueber fette Öle, Leinölersatzmittel und Ölfarben; Beitrag zur Normalfarbenfrage. Verlag B. Heller, München.

suspendierte Mennige. Die Farbspähnchen bleiben erhalten. Liegt ein mohnöartiges Oel vor, so löst sich der grössere Teil des Bindemittels beim Schütteln im Aether. Dieser rötet sich, die Farbspähnchen zerfallen, die Mennige sammelt sich am Boden des Gefässes pulverförmig an. Die Probe zeigt also deutlich, dass mohnöartige Oele verwendungsanormal sind wegen Löslichkeit des getrockneten Filmes. Sie nähern sich also in dieser Hinsicht den Leinölersatzmitteln der Kriegszeit. Hieraus wird auch ersichtlich, welche Folgen Verschnitt von leinöartigen mit mohnöartigen Oelen liefert.

Die Farbenüberstrichprobe wird auf folgende Weise ausgeführt: Das zu prüfende Oel wird mit Mennige abgerieben und die Farbe auf Glas dünn aufgestrichen. Unmittelbar nach dem klebefreien Antrocknen werden mit demselben Oele angeriebene ausgewählte Farbstoffe in Feldern auf den Mennigegrund gestrichen. Die Auswahl ist so zu treffen, dass sowohl Farbstoffe angewendet werden, die als das Springen der Oelfarbenaufstriche fördernd bekannt sind (Reisser) als auch solche, welche es beschränken. Es reissen dann während des An- und Durchrocknens die Ueberstriche mehr oder minder, wenn ein technisch mohnöartiges Oel vorliegt. Sie reissen nicht, wenn ein leinöartiges verwendet wurde. Die Ursachen dieser Erscheinungen liegen teils in der erwähnten Verschiedenheit der Schwundbeträge dieser Oele beim Trocknen, teils in der verschiedenen starken katalytischen Wirkung der Grundierfarbe auf die Ueberstriche und in den Graden der Erweichbarkeit dieser durch erstere⁴⁾.

Diese drei Prüfungen liefern unter sich durchaus übereinstimmende und sich ergänzende Ergebnisse derart, dass ein Oel, dessen Film schmilzt, auch einen in Aether löslichen Farbfilm liefert und dass dessen Farbenaufstriche auf seinem Mennigegrund beim Antrocknen springen und reissen und umgekehrt. Sie stimmen aber auch mit den aus den Trockenkurven sich ergebenden Folgerungen derart überein, dass ein Oel, das eine Trockenkurve mit stark abfallendem, absteigendem Ast liefert, also eines mit höherem Schwundbetrag beim Trocknen, einen schmelzenden Film liefert, der leicht löslich ist, während die mit diesem Oel angeriebenen Farben auf dem Mennigeölgrund reissen. Dagegen zeichnen sich leinöartige Oele durch Unschmelzbarkeit und Schwerlöslichkeit ihrer Filme und Nicht-

reissen ihrer Farbenaufstriche auf klebefrei trockenem Leinölmennigegrund vorteilhaft aus. Durch diese Proben ist also eine scharfe Trennung der fetten Oele nach Verwendungseigenschaften in leinö- und mohnöartige erzielt. Bei ersteren sind sie normal, bei letzteren anormal. Das spontane Wiedererweichen angetrockneter Mohnölaufstriche ist eines der Kennzeichen der anormalen Verwendungsbeschaffenheit dieses Oeles. Nach diesen drei Prüfungsarten war zu ermitteln, welche der in der Kunstmalerei, Lackiererei und Anstreicherei verwendeten fetten Oele sich leinöartig und welche sich mohnöartig verhalten.

Die diagnostischen Widersprüche zwischen den chemischen und den praktisch anstrich-technischen Prüfungsverfahren für fette Oele.

Aus den Methoden der analytischen Kennzahlenbestimmung glaubte man bisher sichere Anhaltspunkte zur generellen Beantwortung anstrich- und maltechnischer Fragen dahin zu haben, dass alle linolensäurehaltigen Oele sich leinöartig verhalten müssten, sowie, dass die Güte der Trockeneigenschaften ohne Ausnahme eine Funktion der Zahl der Doppelbindungen in den fetten trocknenden Oelen sei. Die praktische Prüfung nach dem Verfahren von Weger-Lippert und den drei erwähnten Verwendungsproben ergab ein unerwartetes Resultat, aus dem sich der Satz ableitet, dass die Erstellung der analytischen Kennzahlen eines fetten Oeles nicht nur nicht hinreicht, daraus seine Verwendungseigenschaften sicher abzuleiten, sondern, dass die auf die Kennzahlen allein gestützte Einteilung dieser Oele in lein- und mohnöartige, jener Einteilung widerspricht, die sich aus den Verwendungseigenschaften nach der Filmthermo-, Farbfilmlöse- und Farbenüberstrichprobe ergibt. Daher ist nicht nur die Höhe der Jodzahl kein untrügliches Mass für die anstrichtechnischen Qualitäten eines fetten Oeles, sondern auch jene der Bromzahlen nicht. Allgemein ausgedrückt liefert sogar die gesamte quantitative Analyse kein sicheres Kriterium der Verwendungseigenschaften dieser Oele. Der Umstand, dass man diese Tatsache heute noch hervorheben muss, kennzeichnet die bisherige Lage und die übertragende Bedeutung wissenschaftlich angelegter künftiger technischer Einheitsmethoden zur Stellung der Verwendungsdiagnose fester Oele.

⁴⁾ Näheres hierüber: 6 Stück der Monographien zur Maltechnik.

Folgende Gegenüberstellung zeigt, dass sich aus den analytischen Kennzahlen eine wesentlich andere Gruppenteilung der gesamten pflanzlichen und tierischen fetten Öle ergibt, als aus den in der Vers. Anstalt ausgearbeiteten Prüfungsmethoden und sonst bekannten Verwendungseigenschaften derselben:

Gruppenteilung der frischen pflanzlichen und tierischen fetten Öle.

A. Nach der chemischen Zusammensetzung.

I. Einteilungsgrund: Gehalt an abnehmend ungesättigten Fettsäuren vom Typ:

und deren Ortsisomeren.

1. Seetieröle; enthaltend höchstungesättigte Säuren mit 4, 5, 6 Doppelbindungen (Clupanodonsäuren, Clupanodonsäuren u. dgl.)
2. Leinölartige; enthaltend $^{9/10}$ -, $^{12/13}$ -, $^{15/16}$ -Linolensäure und Ortsisomere mit 3 Doppelbindungen; nach fallenden Linolensäuregehalten geordnet.
Perillaöle (Okumiöle), Plukenetiaöle, Leinöle, Hollunderbeeren-, Fichtensamen-, Kiefern-, Sojabohnen-, Rüb-, Hanf-, Oenotheraöle (γ-Linolensäure enthaltend).
3. Mohnölartige; linolensäurefreie; enthaltend $^{9/10}$ -, $^{12/13}$ -Linolsäure und Ortsisomere; $^{9/10}$ -Oelsäure bzw. Ortsisomere. Mohn-, Sonnenblumen-, Oliven-, Mandel-, Petersiliensamenöle (δ-Oelsäure).

II. Einteilungsgrund: Hauptgehalt an ungesättigten Säuren der Linolsäurereihe vom Typ: $\text{HC} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} = \text{CH}$

α- und β-Elaeostearinsäure.

4. Holzölartige; Tungöle.
Chines. und japan. Holzöle (Kanton-, Hankowöle).

III. Einteilungsgrund. Natürliche Mono-Oxysäuren enthaltende.

5. Rizinusölartige.
Rizinus- und Traubenkernöle.

B. Nach Trocken- und sonstigen Verwendungseigenschaften für Mal- und Anstrichtechnik.

Allgemeine Einteilungsgründe: Trockengeschwindigkeit, Stoffverlusthöhe hierbei und anstrichtechnische Eigenschaften der Filme.

1. Leinölartige Öle: technisch normal trocknende; kürzeste Trockendauer; harttrocknend; geringste Stoffverluste; Filme nicht wiedererweichend; unschmelzbar; fast unlöslich; Farbaufstriche auf Mennigegrund mit demselben Öl beim Trocknen nicht springend.

Chines. und japan. Holzöle; am raschesten trocknende; Perilla-, (Okumi-), Plukenetia-, Leinöle.

2. Mohnölartige: technisch anormal trocknende und sogen. halbtrocknende. Grössere Trockendauer; weichtrocknend; grössere bis grösste Stoffverluste; Filme spontan wieder erweichend, oder zwar trockenbleibend, aber schmelzbar; löslich; Farbaufstriche auf den Mennigegrund beim Trocknen schwach oder stärkstens springend.

Hollunderbeeren-, Walnuss-, Fichtensamen-, Kiefern-, Sojabohnen-, Hanf-, Mohn-, Sonnenblumenöle.

3. Fischölartig trocknende. Obwohl höchst ungesättigte Säuren enthaltend anormal trocknend; Filme weich; klebrig und löslich bleibend:

Fischöle, Leberöle, Trane.

4. Olivenölartig trocknende: Nur auf katalysierenden Unterlagen langsam trocknend.

Rüböle (Raps-, Colzaöle), Mandel-, Olivenöle.

5. Rizinusölartige. Nicht ohne künstliche Behandlung trockenfähige.

Rizinus- und Traubenkernöle.

In dieser Gegenüberstellung stehen die Seetieröle nach der chemischen Einteilung an erster Stelle; nach den Verwendungseigenschaften fast an letzter. Öle, welche nach der chemischen Einteilung wegen Linolensäuregehaltes zu den leinölartigen zu zählen wären, erwiesen sich bei den Verwendungsproben als mohnölartig und stehen daher in der Einteilung nach Verwendungseigenschaften unter den mohnölartigen. Es sind dies: Hollunderbeeren-, Walnuss-, Fichtensamen-, Kiefern-, Sojabohnen- und Hanföle. Rüböle, die Hexabromidzahlen bis zu 6 liefern, also höhere als Hanföle, mussten nach ihren Verwendungseigenschaften unter die olivenölartigen Öle eingereiht werden. Die überraschendste Anomalie zwischen Zusammensetzung und technischen Eigenschaften zeigen die Holzöle. Nach dem Gehalt an höchstungesättigten Säuren sind sie zu den mohnölartigen Ölen zu zählen. Anstrichtechnisch stehen sie, seit man das trübe Auftrocknen zu beseitigen versteht, an der Spitze der trocknenden Öle, also vor den Perilla- und Leinölen. Ihr klebefreies Trocknen in 10 bis 15 Minuten gegenüber jenem der besten Leinölfirnisse in 8 Stunden, die Unschmelzbarkeit und ausserordentliche Härte der Filme rechtfertigen diese Einreihung ohne weiteres. Es ist also richtig, dass analytisch-chemische und physikalische Kennzahlen fester Öle allein

deren Verwendungswert nicht feststellen lässt. Die Ausbildung technischer Einheitsmethoden zur Qualitätsbestimmung dieser Oele ist also nicht mehr zu umgehen.

Sucht man sich über die Ursachen klar zu werden, welche u. a. die nach analytisch chemischer Beurteilung in die Mohnölklasse zu stellenden chinesischen Holzöle zu den besten trocknenden fetten Oelen machen, obwohl sie nicht wie die Leinöle Linolensäureglyzeride enthalten, so gelangt man auf ein weiteres durch die bisherige einseitig analytische Behandlungsweise dieses Problems noch schwach bebautes Gebiet, jenes der Beziehungen der Isomerie der ungesättigten Fettsäuren zu den anstrichtechnischen Eigenschaften der fetten Oele. Hierüber im nächsten Aufsatz.

Der Ausschuss XX beschäftigt sich auch mit Aufstellung von Normen zur Bestimmung der Deckfähigkeit angeriebener Oelfarben, des Oelverbrauches und betonte das gegenwärtige Fehlen einheitlicher Normen. Diese lassen

sich fassen, wenn von Einheitsstypen der Oele und Farbstoffe ausgegangen wird. Bei ersteren gilt das frisch geschlagene Oel als Normaltyp, wenn es nach den drei Verwendungsproben sich als verschnittfrei und normal verwendungsfähig erwiesen hat. Was den Oelbedarf anlangt, so ergaben die Untersuchungen, dass bei Oelen von normaler Viskosität bei Anwendung gleicher Volumina der Farbstoffe der Verbrauch bis zum Verhältnis 1:2 steigt. Unter den Wetterproben wird die Art der Anstellung der Rostschutzproben die grössten Anforderungen stellen. Dass die Korngrösse ein wichtiger Beurteilungsfaktor bei trockenen Malerfarben ist, wurde auch in der Vers. Anstalt festgestellt⁵⁾. Die praktischen Prüfungsmethoden für fette Oele wird man zweckmässig einteilen in 1. Qualitäts- oder Verwendbarkeitsproben der Oele bzw. Harze und Farbstoffe für sich, 2. Prüfung von Farbenaufstrichen. a. Naturversuche (Wetter-Rostschutzproben). b. Forzierte Versuche.

⁵⁾ Vgl. 5. Stück der Monographien z. Maltechnik

BERICHTE.

C. Technologie.

1. Fettgewinnung, Fettwirtschaft.

Die spanische Olivenernte 1921—22 beträgt 1 530 000 Tons gegen 1 660 000 Tons in 1920—21; die Oliven-Oelproduktion 276 000 gegen 317 000 Tons im Jahre 1920—21 (Marg. Ind. 1922 Nr. 15).

Französisches Speiseöl für Deutschland? Nach einem engl. Bericht hat die deutsche Regierung 500 t französisches Olivenöl und die gleiche Menge anderer pflanzlicher Oele für die Einfuhr freigegeben. Die Gültigkeitsdauer der Einfuhrgenehmigung beträgt 3 Monate. Bei der Einfuhr werden Ursprungszeugnisse verlangt. (Marg. Ind. 1922 Nr. 15).

4. Mineral- und Teeröle.

Die Bestimmung der Verteerungszahl von Transformatoren- und Turbinenölen von F. Schwarz und J. Marcusson (Petroleum 18 S. 741, 1922). Die Verf. weisen darauf hin, dass die Bestimmung der Verteerungszahl für Transformatoren- und Turbinenölen in verschiedener Weise ausgeführt wird und zwar bei ersteren durch Einleiten von Sauerstoff, bei letzteren unter alleiniger Erhitzung an der Luft; in beiden Fällen bei 120°. Sie haben nun gefunden, dass das kostspielige und umständliche Einleiten von Sauerstoff überflüssig ist, da die erhaltenen Werte dieselben sind, ob man Sauerstoff durchleitet oder nicht. Es wird deshalb empfohlen die Bestimmung der Verteerungszahl bei beiden Oelen in gleicher Weise auszuführen, wofür sie folgende Methode vorschlagen:

50 g Oel werden in einem Erlenmeyerkolben von 200 ccm Inhalt (unterer Durchmesser 7,5 cm, Höhe 12,5 cm, Halsweite etwa 25 mm) 50 Stunden ununterbrochen auf 120° erhitzt. Nach Beendigung der Erhitzung werden die Oele mit einer je 50 ccm 50 gewichtsprozentigen Alkohol und 1% Natriumhydrat

enthaltenden Lösung 15 Minuten auf etwa 80° am Dephlegmatorrohre erhitzt und 5 Minuten kräftig geschüttelt; sodann giesst man das Flüssigkeitsgemisch in einen Scheidetrichter und lässt über Nacht absetzen. Ein möglichst grosser Teil der Lauge wird in einen Messzylinder abfiltriert und mit 30 ccm leichtsiedendem Benzin ausgezogen. Der Benzinauszug wird nochmals mit 10 ccm 50%igem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge behandelt, die alkoholische Schicht wird mit der Teerseitenlösung vereinigt und letztere dann mit verd. Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Nach zwei- bis dreimaligem Ausschütteln der sauren Lösung mit je 50 ccm Benzol werden die vereinigten Benzolauszüge mit wenig destilliertem Wasser mineralsäurefrei gewaschen, eingedampft und der Rückstand 10 Minuten bei 105° getrocknet. Die Menge der erhaltenen Teerstoffe ist, da nicht die gesamte Lauge zurückgenommen wird auf 50 ccm zu beziehen und der Befund auf die angewandte Oelmenge prozentual umzurechnen. Durch Behandlung des Benzinauszuges mit 50%igem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge wird der Fehler ausgeschalten, der dadurch entsteht, dass infolge der Dissoziation eine kleine Menge von Teersäuren in das Benzin übergeht. Es wird dann weiterhin noch darauf hingewiesen, dass die Benzinausschüttelung notwendig ist, da auf diese Weise Neutralstoffe, welche der Seifenlösung hartnäckig anhaften, der letzteren entzogen werden.

D. Handels- und Markt-Nachrichten.

Berlin. A.-G. Maga. Gesellschaft für Nahrungsmittel und Pflanzenbutterfabrikation. Das Grundkapital wurde um 7 500 000 M. auf 22 500 000 M. erhöht.

Oldenburger Margarinewerke A.-G., Hoyerkamp bei Delmenhorst. Das Grundkapital wurde um 4 Mill. M. auf 12