

einige Stunden bei dieser Temperatur erhalten. Beim Oeffnen des Rohres entwich ein brennbares Gas unter starkem Druck. Die Oelsäure zeigte stark grüne Fluoreszenz. Beim Destillieren bis 300° (im Oel gemessen) ging nur etwa 1 g eines leichten, petroleumartigen Oeles über. Aus dem Destillationsrückstand wurden durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge und Ausschütteln nach Spitz und Hönig etwa 2,5 g bräunlichgelbe,

grün fluorescierende, vollkommen mineral-schmierölartige Stoffe gewonnen.

Bei den entsprechenden Engler'schen Versuchen, die fast ausschliesslich petroleumartige Stoffe ergaben, wurde die Oelsäure länger und auf höhere Temperatur (360 — 420°) erhitzt.

Weitere experimentelle Prüfungen der behandelten Fragen sollen noch vorgenommen werden.

Zum qualitativen Nachweis von Harz und Tran in Leinölfirnis.

Von Dr. W. Lippert.

Von den in der Fettchemie meist unzuverlässigen Farbenreaktionen ist die Storch-Morawski'sche Reaktion bekanntlich diejenige, welche noch am meisten angewandt wird. Aber auch sie soll nach Ulzer¹⁾ bei Firnis unzuverlässig sein, da letzterer mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure eine rotbraune Färbung gibt. Demgegenüber soll jedoch in folgendem der Nachweis gebracht werden, dass die Storch-Morawski'sche Reaktion bei der qualitativen Analyse von Firnis ihre berechnigte Anwendung verlangt. Sie ist bei dieser Untersuchung am besten folgendermassen auszuführen: 2—3 Tropfen Firnis werden in ein ca. 1 cm weites Reagierrohr derart getropft, dass sie möglichst nicht die Wandungen berühren, um eine Verkohlungs durch die darauf folgende Schwefelsäure²⁾ zu vermeiden. Hierzu wird ca. 1,5 ccm Eisessig gegeben, tüchtig durchgeschüttelt und warten gelassen, bis der grösste Teil des Firnisses sich an der Oberfläche wieder angesammelt hat. Darauf lässt man etwas Schwefelsäure an den Wandungen herabgleiten, die sich am Boden des Reagierrohres ansammelt. Zwischen Schwefelsäure und Eisessig bildet sich nun ein brauner Ring, der aber nach oben verschiedene Färbungen annimmt und welche durch leichtes Schütteln noch mehr hervortreten.

Reine Firnisse, welche nach der alten Methode mittels Kochen von Leinöl mit Blei oder Manganoxiden hergestellt wurden, gaben stets nur dunkle Braunfärbungen, während bei Anwendung von Resinaten als Sikkativen oder Anwesenheit von Harzölen und Tranen, rote bis prachtvoll blaue Färbungen eintreten. Es ist dabei nicht zu übersehen, dass auch Maisöl³⁾,

welche Verfälschung in Amerika vorgekommen sein soll, Rotfärbung verursachen kann. Dadurch also, dass die Linolatifirnisse keine Farbenreaktionen ergeben, die Resinatifirnisse und verfälschten dagegen sogar sehr auffallende zeigen, ist die Anwendung der Storch-Morawski'schen Methode bedingt.

Ein Leinöl, welches keine Farbenreaktion zeigte, wurde derart zu Firnis verarbeitet, dass ihm nach dem Autkochen bei 150° ein Harzsikkativ zugesetzt wurde. Dieser Harzsikkativ war hergestellt worden durch Auflösen von Bleioxyd und Manganoxhydroxyd in geschmolzenes Kolophonium. Auch letzteres gab vorher, wie so viele Kolophoniumsorten in Eisessig gelöst und mit Schwefelsäure versetzt, keine deutliche Farbenreaktion. Wurde dagegen der erhaltene Firnis auf die von mir angegebene Weise mit Eisessig und Schwefelsäure versetzt, so färbte sich die Eisessigschicht über dem braunen Ring prächtig blau. Ich lasse es dahingestellt sein, ob das Kolophonium nur durch die Behandlung mit Blei- und Manganoxiden allein die Eigenschaft wieder erlangt hat, durch Schwefelsäure blau gefärbt zu werden.

In den Jahren 1900 und 1901, in welchen das Leinöl zu äusserst hohen Preisen auf den Markt gebracht wurde, waren die Firnisse starken Verfälschungen unterworfen, ebenso wurden sehr viele Surrogate angeboten. Unter letzteren fungierten verschiedene Transorten, wurden doch sogar darauthin Patente¹⁾ erteilt. Unter anderem wurde mitgeteilt, dass an den spanischen Küsten die Sardinien nach dem Einsalzen gepresst und das ausfliessende Oel mit dem vermischt werde, welches aus den abgeschnittenen Köpfen ebenfalls durch Pressen gewonnen wird. Das raffinierte Oel dient zum Vermischen von Leinöl und wurde bis zu 300 000 kg jährlich exportiert. In den genannten Jahren ist mir eine ganze Reihe von Leinölfirnissen mit Tran versetzt zu Gesicht gekommen, und zwar wurde

¹⁾ Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wacharten 1903, 595.

²⁾ Man verwendet die von Morawski vorgeschlagene Schwefelsäure 1,53 spez. Gew., da zu starke Schwefelsäure zu starke Verkohlungs verursacht.

³⁾ Vulté und Gibonn: Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette 1903, 624.

¹⁾ Chem. Rev. 1901, 234.

der Verdacht auf Trangehalt gerade auf Grund der Storch-Morawski'schen Methode verursacht.

Die betreffenden Firnisse gaben zunächst die violette Färbung. Bei der Verseifung und Verdünnen mit Wasser trat auffallende Trübung ein. Petroläther schüttelte stark gelb aus und hinterliess ein dickes, unangenehm riechendes Oel, das im Gegensatz zu Harzöl in Eisessig sehr leicht löslich war und darin, ebenso wie auch die Petroläther-Ausschüttelung mit Schwefelsäure prachtvolle Rotfärbung gab. Es lag jene Substanz vor, welche Jean¹⁾ aus dem Lebertran zu 6% abgeschieden hatte. Jean berichtet, dass er in den meisten Tranen eine ölige, nicht verseifbare, in Aether leicht lösliche Masse gefunden habe, besonders in dem Oele aus der Leber des Kabliaus, die mit einem Tropfen Schwefelsäure eine prachtvolle Purpurfärbung gebe.

Das von mir erhaltene Oel gab ebenfalls diese Reaktion, die noch nach 24 Stunden anhält. Lässt man einen Tropfen des Oels auf einer Porzellanschale mit einem Tropfen Salpetersäure zusammenfliessen, so färbt sich die Säure rot und das Oel violettblau, auch sirupöse Phosphorsäure erzeugt Violettfärbung. Bewahrt man jedoch das Oel längere Zeit dem Licht ausgesetzt auf, so werden diese Reaktionen immer undeutlicher, ebenso wie dieselben Firnisse nach einjährigem Aufbewahren am Lichte keine Farbenreaktion mehr gaben. Das aber letztere in der Tat mit Tran versetzt waren, wurde

¹⁾ Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette 1903, 726. Monit Scient. 1885, 892.

weiter durch Eliminieren des Cetylalkohols der glatt bei 50° schmolz, und durch weiter übliche Reaktionen bewiesen. Was schliesslich für eine Transorte vorlag, die zum Verfälschen der mir vorliegenden Firnisse gedient hatte, konnte ich mit Sicherheit nicht nachweisen. Verschiedene Fischöle und Sorten von Sardintran, die mir bereitwilligst zur Verfügung gestellt wurden und die wegen ihres niedrigen Preises nur in Betracht kommen konnten, gaben keine Farbenreaktion. Aus dem Vorhergehenden ist nun selbstredend ersichtlich, dass wenn ein Leinölfirnis bei der Prüfung mit der Storch-Morawski'schen Reaktion keine Färbung gibt, er deswegen noch lange nicht ein reiner Firnis zu sein braucht, andernfalls darf aber durchaus nicht verkannt werden, dass beim Eintreten der Reaktion auf einen Gehalt von Harz, Harzöl, Tran etc. geschlossen werden kann, so dass bei einer qualitativen Untersuchung die Anwendung der Storch-Morawski'schen Reaktion nicht zu unterlassen ist.

Um noch zu erörtern, ob den Tranen trocknende Eigenschaften zukommen, um als Ersatz von Leinölfirnis dienen zu können, so sei darauf hingewiesen, dass die Trane beim Versetzen mit Sikkativen starke Abscheidungen geben, somit eine Unwirksamkeit dieser Trockenmittel bedingt wird. Ferner kleben die damit gemachten Anstriche noch nach Tagen und bekommen ein trübes Aussehen, so dass auf eine aussichtsvolle Verwendung der Trane zur Firnisfabrikation nicht zu rechnen ist.

Kleinere Mitteilungen.

II.¹⁾

Ueber das Verhalten von Holzteerpech gegen einige gebräuchliche organische Lösungsmittel.

Von Dr. B. M. Margosches.

Durch trockene Destillation des Holzes erhält man bekanntlich: 1. Holzgas, 2. Holzessig, 3. Holzteer und 4. Holzkohle. Wenn man nun den hierbei erhaltenen Holzteer einer Destillation unterwirft, so gelangt man zum Holzteerpech. Die Ausbeute an Holzteerpech (welches kurzweg auch als Holzpech bezeichnet wird) beträgt bei der Destillation des Holzteeres im Durchschnitt mehr als 50 Prozent und stimmt

somit ungefähr mit der durchschnittlichen Ausbeute an Steinkohlenteerpech aus dem Steinkohlenteere überein.

Nach den von M. Klar in seinem vor Jahresfrist erschienenen Werke »Technologie der Holzverkohlungs«¹⁾ gemachten Angaben, kann bei einer Teerdestillation, deren Dauer inkl. Füllen nicht länger wie 24 Stunden beträgt und einen Kohlenverbrauch von ungefähr 20%

¹⁾ Mitteilung I: »Zur Bestimmung des Schmelzpunktes der natürlichen und künstlichen Asphalte.« Chem. Revue über die Fett- und Harz-Industrie 11 (1904), 277—279.

¹⁾ M. Klar, »Technologie der Holzverkohlungs und der Fabrikation von Essigsäure, Aceton, Methylalkohol und sonstiger Holzdestillate.« Berlin, Julius Springer, 1903