universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

# Chemisch-technische Untersuchungsmethoden

**Lunge, Georg**

**Berlin, 1900**

Specielle Methoden der Oel- und Fettindustrie

urn:nbn:at:at-ubi:2-6887

# Specielle Methoden der Oel- und Fettindustrie.

Von

Dr. **Rob. Henriques.**

## I. Oelsaaten, Oelkuchen, Rohfette etc.

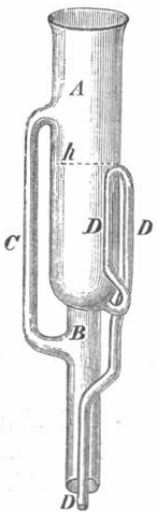
Um den Fettgehalt der Rohmaterialien für die Oel- und Fettgewinnung zu bestimmen, werden dieselben in möglichst fein zerkleinertem Zustand mit Aether, Petroläther oder ähnlichen Lösungsmitteln extrahirt. Das Zerkleinern der harten Oelsaaten kann durch Quetschen im Porzellanmörser geschehen, den man, um bereits ausgeflossenes Fett nicht zu verlieren, nachher mit dem Extraktionsmittel ausspült. Auch mittels einer gewöhnlichen Kaffeemühle lassen sich Oelsaaten gut vermahlen, doch sind dabei Verluste an Oel nicht ganz zu vermeiden. Eine kleine Laboratoriumsmühle, deren Dimensionen es erlauben, sie mitsammt der in ihr gemahlenen Probe in den Extraktionsapparat zu bringen, hat Max Lehmann[1]) konstruirt. Ist der Feuchtigkeitsgehalt der Substanzen ein beträchtlicher, so werden dieselben, wo dies ohne Veränderung des Fettes angängig ist, zuvor im Trockenschrank getrocknet. Ist aber eine Oxydation oder der Verlust flüchtiger Antheile hierbei zu befürchten, so gelingt die Extraktion des Fettes auch aus den feuchten Substanzen bei Verwendung von Aethyläther. Petroläther (vollkommen unterhalb 80° siedend), Schwefelkohlenstoff oder Chloroform sind nur bei trocknen Substanzen zu verwenden.

Von den vielen vorgeschlagenen Extraktionsapparaten erfreut sich derjenige von Soxhlet weitester Verbreitung; er ist in beistehender Figur abgebildet. Man füllt eine gewogene Menge (20—50 g) der Substanz in eine Hülse aus Filtrirpapier, die man entweder fertig beziehen

[1]) Chem.-Ztg. 1894, 412.

oder durch Rollen des Papiers um ein cylindrisches Holzstück selbst herstellen kann. Alsdann verbindet man das Rohr *B* mit einem Kölbchen von 100 — 200 ccm Inhalt, giesst das Extraktionsmittel bei *A* auf, bis es durch den Heber *D* abfliesst, giebt noch eine weitere kleine Menge hinzu, verbindet *A* mit einem Rückflusskühler und erwärmt das Kölbchen auf dem Wasserbade.

Fig. 43.




Ist die Extraktion beendet (Dauer meist 6 — 8 Stunden), so hört man mit dem Erwärmen auf, destillirt den Inhalt des Kölbchens auf dem Wasserbade ab, trocknet und wägt. Da Aethyläther aus feuchten Substanzen nicht nur bedeutende Mengen Wasser, sondern auch Nichtfette zu lösen vermag, so thut man gut, bei Verwendung desselben nach dem Abdestilliren das Fett nochmals mit Petroläther aufzunehmen.

Das Trocknen kann in der Weise geschehen, dass man das Kölbchen einige Stunden in einen auf 100 bis 105° geheizten Trockenkasten legt oder noch besser, indem man dasselbe in einem Paraffinbade auf dieselbe Temperatur erhitzt und mit Hülfe eines doppelt durchbohrten Korks einen langsamen Strom trockener Kohlensäure oder Wasserstoff über die Oberfläche des geschmolzenen Fettes streichen lässt. Die Natur des extrahirten Fettes wird nach den im vorigen Kapitel besprochenen Methoden bestimmt. Bei Oelsaaten und Oelkuchen lehrt eine genaue mikroskopische Betrachtung deren Herkunft, Reinheit etc. kennen. Es muss in dieser Hinsicht auf Specialwerke, wie J. König, Untersuchung landwirthschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, S. 244 und 278 ff. verwiesen werden.

## II. Seife.

Als Seifen werden die Metallsalze der höheren Fettsäuren bezeichnet. Von industrieller Bedeutung sind von denselben hauptsächlich die Kali- und Natronseifen[1]).

Die Kaliseifen (weiche, Schmierseifen), durch Kochen der Fette mit Kalilauge oder durch Sättigen von Fettsäuren (Oleïn) mit Pottasche oder Kalilauge hergestellt, erfahren eine weitere Trennung ihrer Bestandtheile

[1]) Ueber Seifen von Schwermetallen, die als Sikkative technische Verwendung finden, siehe unter „Firnisse und Anstrichfarben". Bleiseifen finden medicinische Verwendung, Kalk- und Thonerdeseifen sind in den sog. konsistenten Fetten vorhanden. Auch Ammoniakseifen werden ab und zu gebraucht, so als benzinlösliche Seifen in der „chemischen Wäsche".

nicht. Sie enthalten demgemäss, falls aus Fetten gewonnen, neben dem fettsauren Kali noch das gesammte aus diesen abgespaltene Glycerin, überschüssige Lauge oder Fett, Salze und alle Verunreinigungen der Ausgangssubstanzen.

Unter den Natronseifen unterscheidet man zwischen Kernseifen, geschliffenen und gefüllten Seifen. Kernseifen nennt man die reinsten Produkte. Zu ihrer Darstellung salzt man nach dem Verseifen der Fette mit Natronlauge die reinen Alkalisalze mit Kochsalz aus, vereinigt die sich ausscheidenden krümligen Massen, reinigt dieselben und presst sie aus. Die geschliffenen Seifen (Halbkernseifen) werden durch Kochen von Kernseifen mit Wasser, schwacher Natron- oder Pottaschelauge bereitet; sie sind also als Streckungen der Kernseifen mit Wasser zu betrachten. Bei Herstellung der gefüllten Seife endlich, die zumeist ganz oder doch zum grössten Theil aus Kokosnussöl gewonnen wird, unterbleibt das Aussalzen. Sie entspricht in ihrem Charakter also völlig den Kaliseifen. Ausser den hier erwähnten Beimengungen werden den technischen Seifen noch eine Reihe anderer Substanzen zugefügt, theils als Füllmittel, theils auch für specielle, in Wirklichkeit existirende oder auch nur eingebildete Reinigungszwecke. Solche Zusätze sind Wasserglas, Borax, Glaubersalz, Kochsalz, Chlorkalium, Soda und Pottasche, Thonerdenatron, Pflanzenfaser, ferner Stärke, Thon, Kreide, Zucker, Alkohol, Glycerin, endlich anorganische und organische Farbstoffe, Antiseptika, ätherische Oele und andere Parfums. An Stelle der Fette tritt auch zum Theil Kolophonium (Harzseife).

Für den Werth einer Seife ist in erster Linie maassgebend der Gehalt an Fettsäuren und an Alkali. Harte Kernseifen sollen mindestens 60%, Halbkernseifen 46% und weiche Seifen 40% Fettsäure enthalten. Ebenso sollten Harzseifen höchstens 20% Kolophonium enthalten. Daneben wird in den meisten Fällen bestimmt: der Wassergehalt, das Neutralfett und der etwaige Harzgehalt.

**1. Herstellung des Durchschnittsmusters.** Da die stets stark wasserhaltige Seife in Berührung mit der Luft rasch austrocknet, so darf die Aussenkruste von Seifenstücken niemals zur Analyse mitverwendet werden. Man benutzt vielmehr nur den inneren Kern der Stücke hierzu, aus dem man auf übliche Weise das Analysenmuster herausschneidet. Dasselbe wird sodann fein geschabt und in einer luftdicht verschlossenen Flasche aufbewahrt. Auch bei weichen (Schmier-) Seifen soll das Analysenmaterial stets dem inneren Theil entnommen werden, da die äusseren Lagen wasserärmer zu sein pflegen.

**2. Wasserbestimmung.** Da die Seifen beim Erwärmen schmelzen und sich hierauf mit einem dünnen Häutchen überziehen, das ein weiteres Trocknen sehr erschwert, so wiegt man zweckmässig ein mit einem

Glasstäbchen versehenes und etwa zu einem Drittel mit ausgeglühtem Sand versehenes Schälchen ab, fügt 5 — 10 g des geschabten Durchschnittsmusters hinzu, wägt und erwärmt unter öfterem Umrühren im Trockenschrank zunächst zweckmässig bei 60—70°, dann, wenn kein Schmelzen mehr zu befürchten steht, bei 100—105° zur Gewichtskonstanz.

Weniger zu empfehlen ist es, die Probe in einem im Sandbad stehenden Tiegel direkt unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange zu erhitzen, bis eine über den Tiegel gehaltene Glasplatte nicht mehr beschlägt. Nach beiden Methoden ergiebt sich der Wassergehalt natürlich nur dann, wenn andere flüchtige Bestandtheile, wie Alkohol, Glycerin, ätherische Oele, Benzin, Terpentinöl etc. nicht vorhanden sind. Ist dies der Fall, so findet man den Wassergehalt nach Bestimmung aller anderen Bestandtheile aus der Differenz, ein Verfahren, das für zuverlässige Analysen fast überall vorzuziehen sein dürfte.

**3. Bestimmung der anorganischen Füllmittel.** Etwa 30 g der Seife werden mit absolutem Alkohol gekocht. Dabei gehen das fettsaure und das freie Alkali, ebenso Glycerin, Alkohol und ähnliche Substanzen in Lösung, während kohlensaures, kieselsaures und borsaures Alkali, Sulfate und Chloride neben anderen alkoholunlöslichen Füllmitteln ungelöst bleiben. Man filtrirt ab und wäscht mit Alkohol aus. Hierauf behandelt man den hinterbliebenen Rückstand mit siedendem Wasser und bestimmt im ganzen Filtrat oder einem aliquoten Theil desselben einerseits das in Lösung gegangene, an Kohlensäure, Bor- oder Kieselsäure gebundene Alkali durch Titration mit Salzsäure, unter Verwendung von Methylorange als Indikator, andrerseits auf bekannte Weise diese Säuren selbst, ebenso schliesslich Sulfate und Chloride, die als Verunreinigungen oder auch als absichtliche Zusätze zugegen sein können. Die Analyse der anorganischen wasserunlöslichen Füllmittel erfolgt ebenfalls auf allgemein bekannte Weise.

Ist die zur Analyse vorliegende Seife stark wasserhaltig, so muss dem Auskochen mit absolutem Alkohol ein Trocknen des Materials bei 100° vorausgehen, da andernfalls in dem entstehenden verdünnten Alkohol auch Chloride etc. löslich wären. Bei dieser Procedur werden allerdings andrerseits flüchtige Bestandtheile verloren gehen können.

Ed. Spaeth[1]) empfiehlt einen etwas anderen Analysengang, der den Vortheil hat, das lästige Auskochen mit den grossen Mengen absoluten Alkohols zu vermeiden. Er wägt die Seife in einem von ihm schon früher[2]) näher beschriebenen Wägegläschen, einem kleinen mit

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, 5.
[2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, 513.

Deckel versehenen Gefäss, das im Boden und im Deckel je 3 Oeffnungen besitzt und so gearbeitet ist, dass es in einem Extraktionsapparat Platz findet. Man füllt das Gläschen mit einer ausgeglühten Asbestschicht, legt eine Scheibe Filtrirpapier und eine perforirte Glasplatte auf und wägt den Apparat zuerst trocken und leer, dann mit dem Analysenmaterial. Hierauf trocknet man die Seife erst bei niedriger, dann bei allmählich steigender Temperatur, so dass kein Schmelzen dabei stattfindet. Nach vollendeter Trocknung wägt man und bringt dann den ganzen Apparat ohne Deckel in einen Soxhlet'schen Extraktionsapparat, wo man ihn heiss mit absolutem Alkohol extrahirt. Nach Beendigung dieser Operation trocknet man das Wägegläschen, wägt und findet so das Gewicht des alkoholunlöslichen Füllmaterials, dessen weitere Behandlung, wie oben angegeben, erfolgt. In der alkoholischen Seifenlösung kann etwa vorhandenes freies Alkali oder freie Fettsäure direkt titrirt werden (s. unter 5). In Betreff des weiteren Analysengangs und einzelner Kunstgriffe für die Seifenanalyse sei auf die inhaltsreiche Originalarbeit verwiesen.

**4. Bestimmung des Gesammtfettes und des Gesammtalkali.** (Summe des freien und des gebundenen Alkali.) Diese Bestimmungen werden zweckmässig stets gemeinsam ausgeführt, indem man eine gewogene Seifenmenge mit einer gemessenen Menge gestellter Säure zersetzt, ein Lösungsmittel für die Fettsäuren hinzusetzt, und nun einerseits durch Rücktitration der wässrigen Lösung die durch das Alkali gebundene Säuremenge, andrerseits durch Verdunsten und Trocknen aliquoter Theile der Fettsäurelösung das Gesammtgewicht dieser Säuren bestimmt.

Fig. 44.

Von den für diesen Zweck vorgeschlagenen Apparaten empfiehlt sich am meisten die Huggenberg'sche Scheidebürette[1]). Dieser unten mit Glashahn, oben mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Apparat fasst etwa 160 ccm und erhält, um bei genauer Eintheilung nicht zu umfangreich zu werden, drei birnförmige Erweiterungen. Die Höhe beträgt 53 cm; die oberste Marke befindet sich 150 cm vom Hahn entfernt, so dass ein bequemes Schütteln der Flüssigkeiten möglich ist. Der Apparat ist an verschiedenen Stellen verengt, und zwar bei 2 ccm, von 60—64, 88—90 und 148—150 ccm. An diesen Stellen befindet sich eine Theilung in Zehntel ccm. Zur Ausführung der Bestimmungen löst man 3 — 5 g des Durchschnittsmusters in 36 bis 40 ccm Wasser unter Erwärmen auf und füllt die Flüssigkeit in die mit einer abgemessenen überschüssigen Menge

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1898, 163. Verkäufer des Apparats: Paul Altmann, Berlin N.W.

(25 ccm) N.-Schwefelsäure beschickte Scheidebürette. Durch leichtes Neigen und Schütteln des Apparats wird die Zersetzung der Seifenlösung rasch bewirkt. Nach dem Erkalten füllt man bis etwa zur Mitte der obersten Birne mit Aether und schüttelt gut um, so dass alles Fett in den Aether übergeht. Die Trennungsschicht beider Flüssigkeiten ist in der Regel, und stets jedenfalls bei ungefüllten Seifen, scharf begrenzt. Der eingeschliffene Stöpsel der Bürette besitzt seitlich ein kleines Loch, dem ein gleiches im Halse des Apparates entspricht, so dass durch eine bestimmte Stellung des Stöpsels der Gasdruck im Innern ausgeglichen und durch eine weitere Drehung dann wieder der hermetische Verschluss herbeigeführt werden kann. Das ist von besonderem Vortheil bei den meist stark sodahaltigen Seifenpulvern, von welchen man etwa 3 g abwägt und mit 30 — 40 ccm N.-Schwefelsäure versetzt. Durch leichtes Schwenken und allmähliches Abblasen der Kohlensäure wird ein Ueberschäumen der Flüssigkeit vermieden. — Man lässt jetzt aus der Bürette die saure, wässrige Flüssigkeit sorgfältig in ein Becherglas ab, spült 2 — 3 mal mit Wasser nach und titrirt die vereinigte Flüssigkeit mit $^1/_2$ N.-Alkali zurück. Man findet so die Summe des vorhandenen freien und gebundenen Aetzalkali, die man als $Na_2O$ oder $K_2O$ berechnet. Ist kohlensaures, kieselsaures oder borsaures Alkali in der Seife vorhanden, so darf zu dieser Bestimmung nur der alkohollösliche Theil (s. unter 3) herangezogen werden.

Die ätherische Flüssigkeit in der Bürette füllt man jetzt mit Aether bis 148 oder 149 ccm auf, mischt gut und liest die Gesammtmenge oben direkt auf Zehntel ccm genau ab. Alsdann verdrängt man das in der Spitze und Bohrung des Hahns befindliche Wasser durch Abfliessenlassen von ca. 1 ccm Fettsäurelösung und lässt nun ein beliebiges genau abgelesenes Quantum derselben — 25 oder 50 ccm — in ein tarirtes Kölbchen ab, verdunstet den Aether, trocknet den Rückstand zur Gewichtskonstanz und berechnet die gewogene Menge Fettsäurehydrat (das etwaiges Neutralfett in sich schliesst), auf das ganze Quantum und auf Procente der Seife. Bei Berechnung der Seife selbst darf natürlich nicht Alkali und Fettsäurehydrat einfach addirt werden, sondern es ist auf je 1 Mol. Fettsäurehydrate ein Mol. $H_2O$ abzuziehen, wozu bei Gegenwart freien Alkalis allerdings noch eine Säurezahl-Bestimmung der Fettsäuren (s. Beispiel nächste Seite) nöthig ist.

Enthält die Seife Fettsäuren, die leicht flüchtig (Kokosseifen) oder leicht oxydabel (Leinölseifen) sind, so trocknet man zweckmässig die Aetherlösung einige Stunden mit Chlorcalcium, giesst erst dann in den tarirten Kolben ab, wäscht das Chlorcalcium mit trockenem Aether aus, verdunstet nun bei einer 55° nicht übersteigenden Temperatur und wiegt nach kurzem Trocknen. Statt die Fettsäuren selbst zu wiegen, kann man

auch, in Verfolg einer Anregung von Hefelmann und Steiner[1]), sie in Form ihrer Alkaliseifen trocknen und wiegen, da diese weder so flüchtig noch so oxydabel sind, wie die Säuren selbst. Man dampft eine aliquote Menge der ätherischen Fettsäurelösung in einem kleinen Kolben ab, löst in wenig Alkohol und titrirt nun genau mit alkoholischer $^1/_2$ N.-Natronlauge[2]). Dann wird die alkoholische Seifenlösung vom grösseren Theil des Alkohols befreit, quantitativ in eine kleine gewogene Schale — mit oder ohne Sand — übergeführt, die Seifenlösung bei 100° zur Gewichtskonstanz gebracht und aus der gewogenen Seifen- und der gemessenen Alkalimenge die vorhandene Fettsäure selbst berechnet. Man erfährt so einerseits zugleich die mittlere Säurezahl der Seifen-Fettsäuren und deren mittleres Molekulargewicht, während die gewogene Menge an Natronseife andrerseits direkt den Gehalt der Untersuchungsprobe an reiner, wasserfreier Natronseife messen lässt.

Beispiel: Einwage: 3,530 g Seife. Erhaltene ätherische Fettsäurelösung 148,5 ccm. Davon 50 ccm titrirt mit 6,04 ccm $^1/_2$ N.-Na H O = 0,0664 g (Na — H). Gewogene Seife: 0,8984 g = Fettsäure: 0,8984 — 0,0664 = 0,8320 g.

$$\text{Ganze Fettsäure: } \frac{0{,}832 \,.\, 148{,}5}{50} = 2{,}4413 \text{ g} = 69{,}15\,\%.$$

$$\text{Mittlere Säurezahl der Fettsäure: } \frac{6{,}04 \times 28}{0{,}832} = 203{,}3.$$

$$\text{- Mol. Gew. - - : } = 275{,}5.$$

Weniger empfehlenswerth, wenn auch in der Praxis viel angewandt, ist das ältere Verfahren zur Bestimmung des Gesammtfettes der Seifen, darin bestehend, dass man eine gewogene Menge Seife mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure so lange erwärmt, bis die Fettsäuren in völlig klarer Schicht obenauf schwimmen, und dann erkalten lässt, wobei die Säuren meist erstarren. Ist dies nicht oder nicht völlig der Fall, so setzt man eine der Seifenmenge etwa gleiche gewogene Menge Stearinsäure oder Hartparaffin hinzu und lässt nach nochmaligem Schmelzen die Fettschicht erstarren. Alsdann giesst man die wässrige Lauge ab, schmilzt noch zweimal mit reinem Wasser um, entfernt dann das Wasser möglichst vollständig aus dem Fettkuchen (Abwischen mit Filtrirpapier), trocknet zur annähernden Gewichtskonstanz und wägt. Nach Abzug des Gewichts der Zusatzsubstanz erhält man die Menge des Gesammtfettes. — Das Verfahren giebt nur bei grossen Einwagen und sorgfältiger Vermeidung von Einschlüssen in den erstarrten Fettkuchen annähernd

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1897, 393.

[2]) Hefelmann und Steiner empfehlen alkoholische Kalilauge. Da Kalikarbonat in Alkohol nicht unschwer löslich ist, bevorzuge ich die stets karbonatfreie Aetznatronlauge.

richtige Resultate. — Nimmt man auch bei dieser Bestimmung die Zersetzung der Seife mit einer gemessenen Menge gestellter Säure vor, so kann das Gesammtalkali ebenso wie oben in den gesammelten wässrigen Laugen bestimmt werden. Das nach einer dieser Methoden bestimmte Gesammtfett ist nur dann als „Fettsäure" in Rechnung zu ziehen, wenn die Seife frei ist von Neutralfett (überfettete Seifen), Harz oder unverseifbaren Substanzen. Die eventuelle Trennung dieser Bestandtheile und die Bestimmung der freien Fettsäuren erfolgt nach den in der Fettanalyse bereits angegebenen Untersuchungsmethoden.

**5. Bestimmung von freiem Alkali und freier Fettsäure.** Ein Ueberschuss von Alkali in den Seifen giebt sich durch die Rothfärbung zu erkennen, die die mit absolutem Alkohol erhaltene Seifenlösung bei Zusatz von Phenolphtaleïn annimmt. Wässrige Seifenlösung färbt sich dagegen mit diesem Reagens stets roth, da mit Wasser stets partielle Dissociation der fettsauren Salze eintritt. Titrirt man die alkoholische filtrirte Seifenlösung unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit gestellter Säure, so lässt sich der Alkaliüberschuss direkt bestimmen. Die Differenz des Gesammt- und des freien Alkali ergiebt das an Fettsäuren gebundene Alkali. Reagirt die Alkohollösung im Gegentheil sauer (z. B. bei Seifenpulvern, die nicht durch Sieden, sondern durch Mischen hergestellt werden), so lässt sich die freie Fettsäure in derselben durch Titration mit $^1/_2$ N.-Kalilauge genügend genau bestimmen, da in der alkoholischen Seifenlösung diese stets in geringer Menge vorhandene freie Fettsäure sich unschwer löst. Wm. Waltke & Co.[1]) machen darauf aufmerksam, dass, wenn man das freie Aetzalkali der Seife in der alkoholischen Seifenlösung so titriren wolle, wie eben erwähnt, die Seife nicht vorher getrocknet werden dürfe, da sie sich sonst karbonisire. Sie empfehlen für die Bestimmung der gleichen Konstante eine etwas umständlichere Methode: 5 g Seife werden in einem geräumigen Kolben in heissem Wasser gelöst und unter gutem Rühren in ca. 100 ccm einer 5%-igen Chlorbaryum-Lösung allmählich eingetragen. Man filtrirt dann durch ein Faltenfilter die Barytseifen ab, wäscht sie aus und titrirt im Filtrat das überschüssige Na H O mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure.

**6. Bestimmung von Neutralfett.** Enthält eine Seife noch unverseiftes Fett (überfettete Seife), so bestimmt man auch dieses am bequemsten mit der schon erhaltenen ätherischen Fettsäurelösung in der Huggenberg'schen Bürette. Man nimmt hierzu einen frischen aliquoten Theil derselben und bestimmt nach den bekannten Methoden der Fettanalyse zuerst die Säure- und dann die Aetherzahl, welch' letztere der

[1]) Chem.-Ztg. 1897, 137.

Verseifungszahl des Neutralfetts entspricht. Die Menge des letzteren kann man alsdann genügend genau berechnen unter der Annahme, dass seine Verseifungszahl um 5% kleiner ist als die mittlere Säurezahl der Gesammtfettsäuren.

**7. Bestimmung organischer Zusatzstoffe.** Als organische Zusatzstoffe kommen in Seife vor: Zucker, Stärke, Dextrin, Alkohol, Glycerin (transparente Seifen), Gelatine (Karrageen-Seife), Pflanzenfaser (Ubrigin), Phenole und Theerkohlenwasserstoffe (medicinische Seifen). Die mikroskopische Betrachtung des alkoholunlöslichen Rückstandes wird schon manche dieser Substanzen entdecken lassen, wie Dextrin oder Cellulose.

Stärke wird durch die bekannte Jodreaktion nachgewiesen, Gelatine durch ihre Löslichkeit in heissem Wasser und die Fällung mit Tannin; sie giebt sich auch durch ihren Geruch beim Erhitzen zu erkennen.

Der Nachweis und die Bestimmung von freiem Glycerin wird im nächsten Kapitel („Kerzenmaterialien", s. S. 144 u. 156) ausführlich behandelt und kann daher hier übergangen werden.

Alkohol, der sich in gewissen transparenten Seifen findet, wird aus dem Oelbade bei 110 — 120° abdestillirt (zweckmässig leitet man gleichzeitig einen schwachen Luftstrom durch das Destillationsgefäss) und an der Jodoformreaktion erkannt. Man versetzt hierzu einige ccm des Destillats mit 5 ccm 10%-iger Kalilauge, erwärmt auf 40—50° und fügt eine mit Jod gesättigte 10—20%-ige Jodkaliumlösung hinzu. Sollte beim Schütteln die braune Jodfarbe nicht verschwinden, so fehlt es an Alkali. Bei Gegenwart von Alkohol scheidet sich Jodoform sofort oder nach kurzem Stehen in gelben hexagonalen, charakteristisch riechenden Blättchen aus. Kommt es darauf an, den Alkohol quantitativ zu bestimmen, so destillirt man diesen mit Hülfe eines Dampfstroms aus einer grösseren Menge der Seife ab und bestimmt das Volumen und specifische Gewicht des wässrig-alkoholischen Destillats, woraus sich die Menge des übergegangenen Alkohols auf einfache Weise berechnen lässt.

Rohrzucker, ebenfalls für transparente Seifen angewendet, wird nach dem Invertiren mit Säuren auf bekannte Weise mit Fehling'scher Lösung bestimmt, oder auch unter Benutzung des Polarimeters[1]).

Dextrin wird aus seiner koncentrirten Lösung in kaltem Wasser mit Alkohol ausgefällt und lässt sich nach der Verzuckerung mit Fehling'scher Lösung erkennen und bestimmen.

Zur Bestimmung der Phenole (Phenol, Kresol etc.) in medicinischen Seifen endlich sind eine grosse Reihe von nicht immer zuver-

[1]) J. A. Wilson, Chem. News 1891, 28.

lässigen Methoden vorgeschlagen worden (vgl. II, 755). Die besten dürften folgende zwei sein:

H. Fresenius und C. Makin[1]) unterwerfen die mit Mineralsäure angesäuerte Seife einer 1 stündigen Wasserdampf-Destillation und bestimmen im Destillat die Phenole nach der Methode von Koppeschaar[2]), (statt derer man auch diejenige von Messinger und Vortmann[2]) wählen kann) indem sie eine aliquote Menge Natriumbromat und Natriumbromid hinzugeben. Nach halbstündiger Einwirkung derselben versetzt man mit Jodkaliumlösung und titrirt das in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat zurück.

W. Spalteholz[3]) bemerkt dagegen mit Recht, dass die genannten beiden Methoden bei Gemischen von Phenolen, deren Mengenverhältnisse unbekannt seien, versagen muss. Er erhitzt in einem kleinen Eisenkessel die Seifen vorsichtig auf 200—220° und treibt bei dieser Temperatur die in freiem Zustand vorhandenen Phenole mit Wasserdampf ab. Sind Oleïnseifen zugegen, so darf die Temperatur nicht höher als bis auf 210° gesteigert werden, da sonst Oelsäure abgespalten wird und mit übergeht. In den Destillaten erhält man neben Wasser entweder nur Phenole, wie beim Lysol, oder Gemische von Phenolen und Theerkohlenwasserstoffen, wie beim Kreolin. Am besten extrahirt man beide mit Benzol, wobei auch die wasserlöslichen Phenole aufgenommen werden, scheidet das Wasser ab und trocknet mit Natronlauge die Kohlenwasserstoffe und die Phenole. Erstere können, da sie gewöhnlich einen hohen Siedepunkt haben, aus ihrer benzolischen Lösung durch Abdampfen des Lösungsmittels isolirt und gewogen werden. Letztere werden aus der alkalischen Lösung mit Säuren gefällt, mit Aether extrahirt und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ebenfalls gewogen.

**8. Prüfung der Fettsäuren.** Um über die Zusammensetzung eines Seifenansatzes Aufschluss zu erhalten, muss die Natur der in ihm enthaltenen Fettsäuren (resp. Harzsäuren) näher studirt werden. Die Schmelz- und Erstarrungstemperatur der Fettsäuren, ihre Säure- und Jodzahl geben die werthvollsten Anhaltspunkte zu ihrer Erkennung nach Maassgabe des in der allgemeinen Fettanalyse näher Ausgeführten. Gemische von Säuren verschiedener Fette sind allerdings nur selten mit voller Sicherheit neben einander zu erkennen oder gar quantitativ zu bestimmen. Die Bestimmung von Harz in Seifen geschieht am besten nach der Methode von Twitchell (s. S. 120). Um den Charakter eines Fettansatzes rasch zu erkennen, kann man sich auch hier sehr zweckmässig des

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1896, 325.
[2]) s. Band II, 748.
[3]) Chem.-Ztg. 1898, 58.

Butterrefraktometers bedienen. Huggenberg[1]) hat die refraktometrischen Konstanten einer Reihe der in der Seifenindustrie gebräuchlichsten Fette und deren Fettsäuren in folgender Tabelle zusammengestellt. Aus seinen Zahlen folgt auch, dass bei reinen Leinölseifen je 1% Harzzusatz die Ablenkung um etwa 1,1 Refraktometergrade ändert.

| Art des Fettes | Temperatur | Refraktometerzahl der Fette | Refraktometerzahl der Fettsäuren | Grenzlinie |
|---|---|---|---|---|
| Baumöl . . . . | bei 25° | 61·0—62·9 | — | blau breit |
| | - 40° | 52·7 | 40·5 | |
| Baum- und Sulfuröl | - 40° | — | 44—47 | |
| Cokosöl . . . . | - 25° | 43·2 | — | orangeroth |
| | - 40° | 35·2 | 17·9 | |
| Cottonöl . . . . | - 25° | 67·6 | — | blau |
| | - 40° | 60·0 | 47·0 | |
| Erdnussöl . . . | - 25° | 65·8 | — | blau schmal |
| | - 40° | 57·1 | 44·3 | |
| Leinöl . . . . . | - 25° | 81·2 | — | blaugrün breit |
| | - 40° | 72·0 | 57·8 | |
| 9,4% Harz, 90,6% Leinöl . . | - 40° | — | 67·8 | blau |
| 21,0% Harz, 79,0% Leinöl . . | - 40° | — | 81·6 | blau |
| Oleïn . . . . . | - 25° | — | 48·8 | blau breit |
| | - 40° | — | 40·6 | |
| Palmkernöl . . . | - 25° | 44·2 | 28·5 | orangebraun schmal |
| | - 40° | 36·5 | 21·0 | |
| Ricinusöl . . . . | - 25° | 76·3 | 65·0 | blau breit |
| | - 40° | 68·5 | 57·0 | |
| Rindstalg . . . . | - 40° | 45·5 | — | schwarz |
| | - 45° | 42·9 | 30·5 | |
| Sesamöl . . . . | - 25° | 67·3 | — | blau breit |
| | - 40° | 59·2 | 46·0 | |
| Rüböl . . . . . | - 25° | 66·6 | 54·8 | blau |
| | - 40° | 57·9 | 46·8 | |

Vgl. auch die Refraktometer-Angaben S. 125 u. 127 (Kapitel „Fette und Oele“).

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1897, 167.

## III. Kerzenmaterialien.

Nachdem die Talglichter aus dem täglichen Gebrauche so gut wie ganz verschwunden sind, kennt man nur noch Stearin-, Wachs-, Paraffin- und Ceresinkerzen, wobei jedoch zu bemerken ist, dass Mischungen dieser Materialklassen sehr häufig vorkommen: Stearinkerzen erhalten oft einen geringen Zusatz von Paraffin, Wachskerzen sind fast ausnahmslos mit Ceresin oder Paraffin verfälscht, und ebenso giebt man den Paraffinkerzen meist einen kleinen Zusatz von Stearinsäure. Reine Ceresinkerzen dürften kaum noch fabricirt werden.

### 1. Stearinkerzen.

Als Material zur Gewinnung der Stearinkerzen-Masse kommen in erster Linie Rinder- und Hammeltalg, Knochenfett und Palmöl in Betracht. Von weniger grosser Bedeutung sind andere feste Pflanzenfette, wie chinesischer Talg, Malabar-Talg etc. In den Kerzenfabriken werden die festen Fette in drei Theile zerlegt, in das Stearin genannte Gemenge der festen Fettsäuren, das eigentliche Kerzenmaterial, in Oleïn oder Elaïn, die technische Oelsäure, die der Fabrikation von Seifen zugeführt wird, oder als Wollspicköl, zum Appretiren u. s. w. mannigfache Verwendung findet, und in Glycerin. Die Spaltung der Fette in freie Fettsäuren und Glycerin findet nach verschiedenen Verfahren statt, durch Kalk- oder Magnesiaverseifung, durch Spaltung mit Schwefelsäure oder auch mit Wasser unter starkem Druck. Die nach diesen verschiedenen Verfahren gewonnenen und durch Pressen von den flüssigen Säuren befreiten festen Fettsäuren sind nicht ganz gleichwerthig, denn während sie bei der Kalk-, Magnesia- und Wasserverseifung lediglich aus den schon in den Fetten vorhandenen Bestandtheilen (hauptsächlich Palmitin- und Stearinsäure) bestehen, bildet sich bei der Schwefelsäurebehandlung aus der Oelsäure zum Theil feste und daher gut verwendbare Isoölsäure.

#### A. Prüfung der Rohmaterialien.

Für die Werthbestimmung der Fette, die zur Kerzenfabrikation Verwendung finden, sind maassgebend der Gehalt an Wasser und Nichtfetten, sowie namentlich der Erstarrungspunkt der Fettsäuren. In vielen Fällen empfiehlt sich noch die Bestimmung des Unverseifbaren, der freien Säuren, des Oelsäuregehalts und der zu erzielenden Ausbeute an Glycerin. Ueber alle diese einzelnen Bestimmungen ist das Nähere bereits im vorigen Kapitel angegeben. Zu bemerken ist noch Folgendes.

1. Fette, die grosse Mengen unverseifbarer Substanzen enthalten — wie Shea-Butter, die 3—15 % Unverseifbares enthält — sind

zur Kerzenfabrikation deshalb ungeeignet, weil das Gefüge und die Transparenz des aus einem solchen Material erhaltenen „Stearins“ ungenügend ist. Bei Fetten aber, die einen geringeren Gehalt unverseifbarer Substanzen enthalten, wie bei Knochenfetten, ist die vorhandene Menge Cholesterin für die Qualität des Kerzenmaterials durchaus nicht störend; hier ist man daher kaum berechtigt, für die Werthbestimmung diese Menge von dem Fettgehalt ohne Weiteres in Abzug zu bringen.

2. Der Erstarrungspunkt der Fettsäuren, nach Dalican's Vorschlag kurzweg „Talgtiter“ genannt, darf als wichtigste Konstante bei der Beurtheilung der Kerzen-Rohmaterialien dienen. Je höher der Titer liegt, desto werthvoller ist das Material. Da es bei der Titerbestimmung, nach der die Talge meist gehandelt werden, auf grösste Genauigkeit und auf möglichste Vermeidung selbst von Differenzen von Zehntel-Graden ankommt, so seien die beiden zuverlässigsten Titerbestimmungsmethoden hier ausführlicher geschildert.

Nach Wolfbauer[1]) werden 120 g Fett verseift, die Fettsäuren isolirt und 2 Stunden bei 100° getrocknet (bei Gegenwart von Feuchtigkeit erhält man nach Shukoff ungenaue Titer). Die geschmolzenen Fettsäuren werden in ein $3^1/_2$ cm weites und 15 cm hohes Reagensglas bis etwa $1—1^1/_2$ cm unter den Rand gefüllt und das Glas mit einem ein genaues Thermometer tragenden Korken derart verschlossen, dass die Fettsäuren beim Erstarren bequem mit dem Thermometer gerührt werden können. Mit diesem Rühren hört man auf, sobald die anfangs klare Masse undurchsichtig wird, und beobachtet jetzt das Thermometer, dessen höchster, mehrere Minuten konstant bleibender Stand als Erstarrungspunkt angegeben wird.

Shukoff[2]) hat einen kleinen Apparat konstruirt, mittelst dessen es möglich ist, erstens mit viel weniger Substanz auszukommen, und zweitens kleine persönliche Fehler zu vermeiden, die der Wolfbauer'schen Methode eigen sind.

Der Shukoff'sche Apparat besteht aus einem Gefäss, das von einem Dewar'schen Vacuummantel umgeben ist, d. h. derart in ein grösseres Gefäss eingeschmolzen wurde, dass zwischen beiden eine Crooke'sche Leere hergestellt ist. Hierdurch soll ein zu rasches Abkühlen der Fettsäure an den Wänden vermieden werden. Die Maasse des Apparats giebt die Fig. 45 an. Man giesst 30—40 g geschmolzene Fettsäuren in das innere Gefäss, schliesst dasselbe mit einem Kork, der ein in $^1/_5$ Grade getheiltes Thermometer trägt, und wartet, bis die Temperatur auf etwa 5° oberhalb des Erstarrungspunktes gefallen ist.

[1]) Mittheil. des k. k. Technol. Gewerbemuseums 1894, No. 1—4.
[2]) Chem. Revue 1899, 11.

Hierauf schüttelt man stark und regelmässig von oben nach unten und hört damit erst auf, wenn der Inhalt deutlich trüb und undurchsichtig geworden ist. Jetzt beobachtet man das Thermometer und notirt den höchsten Stand, den dasselbe erreichte.

Während die erwähnten Verfahren den Erstarrungspunkt der Fette in der bewegten Masse bestimmen, wird er nach anderen Autoren in der ruhig erstarrenden Masse abgelesen. Man findet auf diese etwas mehr Zeit erfordernde Weise gewöhnlich Zahlen, die um rund 1° C. niedriger liegen als die nach Wolfbauer und Shukoff er-

Fig. 45.

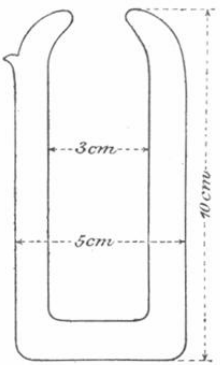
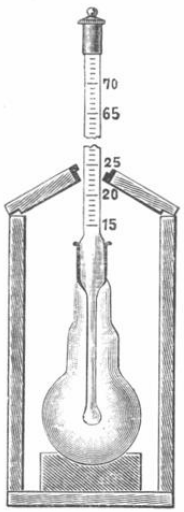



Fig. 46.




haltenen, ohne grössere Uebereinstimmung oder sonstige Vorzüge zu zeigen. Von den Verfahren, die hierher gehören, ist das bekannteste das von Finkener, welches in Deutschland zur zolltechnischen Prüfung von Kerzenstoffen vorgeschrieben ist. Den Finkener'schen Apparat zeigt Fig. 46; die ausführliche Beschreibung des Verfahrens s. Holde, Unters. d. Schmiermittel, S. 75.

Für die Fettsäuren verschiedener Rohmaterialien der Kerzenfabrikation geben de Schepper und Geitel folgende Talgtiter an:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Talg: | 40—46 | Knochenfett: | 40,3 |
| Margarine: | 38—44 | Baumwollöl: | 40,0 |
| Presstalg: | 50,5 | Baumwollsamenöl: | 34,0 |
| Hammeltalg: | 46,1 | Kokosnussöl: | 23,0 |
| Rindertalg: | 44,5 | Stearingrease: | 44,0 |
| Suif d'épluchures: | 40,7—42,3 | | |

3. Der Gehalt an freien Fettsäuren ist bei frischen thierischen Fetten ein ziemlich geringer. Doch kommen überseeische Talge vor, die 20 % und mehr freie Fettsäuren aufweisen[1]). Für diese kann die nach den früher beschriebenen Methoden auszuführende Säurezahlbestimmung deshalb von Wichtigkeit werden, weil sich in ihnen naturgemäss nicht nur die Ausbeute an Fettsäuren und Glycerin verschiebt, sondern auch die zur Verseifung nöthige Menge Kalk und Magnesia resp. Schwefelsäure.

4. Die zu erwartende Menge fester Fettsäuren kann zur Noth mit Hülfe einer von Dalican empirisch bestimmten, und darum nicht für alle Fälle zuverlässigen Tabelle[2]) festgestellt werden. Es empfiehlt sich aber für jede Fettgattung eine besondere Tabelle sich selbst anzufertigen, in der Weise, dass aus den festen und flüssigen Fettsäuren wie sie aus dem gleichen Fette technisch gewonnen sind, Mischungen von bekanntem Gehalt hergestellt und deren Titer bestimmt werden.

Genauere Resultate erhält man durch Bestimmung der Jodzahl und Berechnung derselben auf Oelsäure (theoretische Jodzahl für reine Oelsäure: 90,1). Es ist hier aber zu berücksichtigen, dass einerseits das technische Kerzen-Stearin nie ganz ölsäurefrei ist, andererseits, wie schon oben erwähnt, bei der Schwefelsäureverseifung durch Bildung von Isoölsäure brauchbares Kerzenmaterial aus ungesättigter Säure sich bilden kann.

5. Die aus einem Fette zu erhaltende Ausbeute an Glycerin kann entweder indirekt aus der Säure- und Verseifungszahl, oder aber direkt bestimmt werden. Auch hier ist aber zu berücksichtigen, dass praktisch nie eine Glycerinausbeute erzielt werden kann, die der theoretischen genau entspricht, weil einerseits das technische Stearin stets einige Procente unverseifte Glyceride enthält, andererseits Glycerin mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist, so dass schon hierdurch, von anderen Fabrikationsverlusten abgesehen, eine Minderausbeute zu erwarten ist.

Zur Berechnung des Glyceringehalts wird mit ca. 5 g Fett auf bekannte Art die Säurezahl a und die Verseifungszahl b bestimmt. b — a ist also die zur Zerlegung der Glyceride verbrauchte Menge Kalihydrat, in Zehntelprocenten ausgedrückt. Da zur Abspaltung von 1 Mol. Glycerin aus 1 Mol. Triglycerid 3 Mol. Kalihydrat erforderlich sind, so ergiebt sich die aus 100 Theilen Fett zu erhaltende Glycerinmenge g aus der Formel

$$g = \frac{92(b-a)}{10(3\times 56)} = 0{,}05476\,(b-a).$$

---

[1]) Ueber die Gründe dieser Erscheinung s. E. Dieterich, Chem. Revue 1899, 168 und 181.

[2]) s. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, p. 232.

Für die direkte Bestimmung des Glycerins findet sich eine grosse Anzahl von Methoden beschrieben. Die zuverlässigsten sind die folgenden:

*a) Methode von Benedikt und Zsigmondy*[1]). Glycerin wird durch Permanganat in kalter, stark alkalischer Lösung glatt zu Oxalsäure oxydirt, nach der Gleichung

$$C_3H_8O_3 + 6O = C_2H_2O_4 + CO_2 + 3H_2O.$$

Die entstandene Oxalsäure kann in Form ihres Kalksalzes isolirt und durch Titration bestimmt werden. Da die Methode nur dann gute Resultate liefert, wenn die gegebene Vorschrift genau befolgt wird, sei diese in der Originalfassung wiedergegeben.

2—3 g des Fettes werden mit Kalihydrat und ganz reinem Methylalkohol verseift, der Alkohol durch Abdampfen verjagt, der Rückstand in heissem Wasser gelöst und die Seife mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Dann erwärmt man, bis sich die Fettsäuren klar abgeschieden haben. Bei flüssigen Fetten setzt man zweckmässig etwas hartes Paraffin hinzu, um die obenauf schwimmenden Fettsäuren bei dem nun folgenden Abkühlen, welches durch Einstellen der Schale in kaltes Wasser bewirkt wird, zum Erstarren zu bringen. Man filtrirt in einen geräumigen Kolben, wäscht gut nach, neutralisirt mit Kalilauge und setzt noch 10 g Kalihydrat hinzu. Dann lässt man bei gewöhnlicher Temperatur so viel einer ca. 5 %-igen Permanganatlösung zufliessen, bis die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern blau oder schwärzlich gefärbt ist. Statt dessen kann man auch feingepulvertes Permanganat eintragen. Sodann erhitzt man zum Kochen, wobei Manganhyperoxyd ausfällt und die Flüssigkeit roth wird, und tropft so viel wässrige, schweflige Säure hinzu, als zur Entfärbung der Flüssigkeit nothwendig ist. Man filtrirt durch ein glattes Filter von solcher Grösse, dass es mindestens die Hälfte der ganzen Flüssigkeit auf einmal aufnehmen kann, und wäscht mit siedendem Wasser sehr gut aus. Die letzten Waschwässer sind häufig durch etwas Manganhyperoxyd getrübt, diese Trübung verschwindet aber bei dem nun folgenden Ansäuern mit Essigsäure, indem die dabei freiwerdende schweflige Säure zur Wirkung gelangt. Man erhitzt bis nahe zum Sieden und fällt mit 10 ccm einer 10 %-igen Lösung von Chlorcalcium oder essigsaurem Kalk. Der Niederschlag enthält ausser oxalsaurem Kalk stets noch Kieselsäure und häufig auch etwas Gyps. Man darf ihn deshalb nach dem Glühen nicht als reinen kohlensauren Kalk, beziehungsweise als Calciumoxyd ansprechen, sondern nimmt die Bestimmung des darin enthaltenen oxalsauren Kalks am besten mittelst Titration, ent-

[1]) Chem.-Ztg. 1885, 975.

weder mit Permanganat in saurer Lösung oder nach dem Glühen alkalimetrisch, vor. Schlägt man den letzteren Weg ein, so löst man den geglühten Niederschlag in ca. $^1/_2$-Normalsalzsäure und titrirt nach Zusatz von Methylorange als Indikator mit $^1/_2$-Normalnatronlauge zurück. Der Titer der Salzsäure ist meist auf kohlensaures Natron gestellt: 106 Th. kohlensaures Natron entsprechen 92 Th. Glycerin. Die Gegenwart von flüchtigen Fettsäuren stört die Bestimmung nicht, Aethylalkohol darf hingegen nicht vorhanden sein, deshalb wird Methylalkohol zur Verseifung verwendet. Ebenso giebt die Methode nur da zuverlässige Resultate, wo reine Glycerinlösungen vorliegen, da von den organischen Verunreinigungen des Rohglycerins viele bei der Oxydation ebenfalls Oxalsäure liefern.

***b) Methode von Legler und Hehner***[1]. Nach dieser Methode wird das Glycerin durch Kaliumbichromat in saurer Lösung oxydirt und der Verbrauch an Oxydationsmittel durch Titration bestimmt. Es werden folgende Titerflüssigkeiten verwendet:

1. Normal-Kaliumbichromatlösung. Dieselbe enthält 74,86 g Bichromat und 150 ccm reine Schwefelsäure im Liter. Der Titer wird auf übliche Weise mit Eisendraht oder Eisenammonsulfat bestimmt. Bei obiger Stärke entspricht 1 ccm genau 0,01 g Glycerin.

2. Verdünnte Kaliumbichromatlösung. 100 ccm der vorigen Lösung werden zu 1 l verdünnt.

3. Eisenammonsulfatlösung. Sie enthält ca. 240 g des Salzes im Liter und ist auf die erste Lösung eingestellt.

3—4 g Fett werden mit alkoholischem Kali verseift und die Seifenlösung mit Wasser auf ca. 200 ccm verdünnt, dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die Fettsäuren abfiltrirt und gewaschen. Das gesammte Filtrat wird auf etwa die Hälfte eingedampft. Alsdann fügt man 25 ccm Schwefelsäure und 50 ccm der Normal-Kaliumbichromatlösung hinzu, erhitzt 2 Stunden zum Sieden und titrirt hierauf den Ueberschuss an Bichromat mit der Eisenammonlösung so zurück, dass man diese zuerst in kleinem Ueberschuss zugiebt, und nun mit der dünnen Bichromatlösung unter Verwendung von Ferricyankalium als Indikator den Ueberschuss zurückmisst. Eine neuere Modifikation der Methode s. unter „Glycerin".

Eine dritte Methode, das Acetinverfahren, wird wohl ausschliesslich zur Gehaltsbestimmung von Roh- und Reinglycerinen verwendet und findet sich darum an späterer Stelle beschrieben (s. Kapitel „Glycerin").

6. Verfälschungen der Rohmaterialien. Als Verfälschungen

[1]) Journ. soc. chem. ind. 1889, 4.

des Talgs sind beobachtet worden: Kokosnuss- und Palmkernöl, destillirtes Wollfett, Kottonöl und Baumwollstearin, Harz, Harzöl und Paraffin.

Die Gegenwart von Kokosnuss- und Palmkernöl giebt sich durch einen niedrigen Talgtiter und eine hohe Verseifungszahl zu erkennen (Verseifungszahlen von Talg: 196, Kokosnussöl: 257,3—268,4, Palmkernöl: 247,6). Zugleich wird die Jodzahl erniedrigt (Jodzahlen von Talg: 36—40, Kokosnussöl: 8—9, Palmkernöl: 10—17).

Zum Nachweis von Kottonöl und Baumwollstearin sind die S. 110 u. 111 gegebenen Farbenreaktionen mit Salpetersäure oder nach Halphen geeignet. Zur Bestätigung dient die erhöhte Jodzahl und der niedrigere Talgtiter.

Wollfett wird durch die scharfe Reaktion auf Cholesterin (Chloroform und Schwefelsäure) sicher erkannt, die sowohl direkt mit dem Rohmaterial als auch, besser, mit dem unverseifbaren Theil desselben angestellt wird. Es ist indessen daran zu denken, dass Knochenfett ebenfalls kleine Mengen — bis 1,8 % — Cholesterin enthält. Destillirtes Wollfett hat ausserdem eine hohe Säurezahl.

Harz, Harzöl und Paraffin werden nach den früher erörterten Methoden leicht erkannt.

Es muss indessen darauf verwiesen werden, dass komplicirtere Fälschungen von Talg (gleichzeitige Verwendung mehrerer Verfälschungsmittel) keineswegs immer leicht zu entdecken sind.

Palmöl wird kaum je verfälscht. Ein Zusatz von Palmkernöl liesse sich wie beim Talg nachweisen. Mit Rücksicht auf die zu erwartende Glycerinausbeute ist bei Palmöl stets die Säurezahl zu bestimmen, die bei alten Proben bis auf 80 % steigen kann. Dasselbe gilt für Knochenfett, für das im Uebrigen die Untersuchung sich wie beim Talg gestaltet.

### B. Ueberwachung des Verseifungsprocesses und Prüfung der Endprodukte.

Um den Gang der Verseifung, sowohl bei der Autoklavenarbeit als auch bei der Spaltung mit Schwefelsäure zu kontroliren, bestimmt man von Zeit zu Zeit die Menge des noch unzersetzten Neutralfettes. Man zieht hierzu eine gute Durchschnittsprobe, kocht dieselbe bei der Schwefelsäureverseifung mit Wasser, bei der Kalk- und Magnesiaverseifung mit dünner Schwefel- oder Salzsäure gut aus, lässt erkalten, hebt den Fettkuchen ab und wäscht denselben säurefrei. Alsdann bestimmt man in ihm die Säure- und die Verseifungs-, resp. die Aetherzahl, die zum Schluss der Arbeit = 0 oder doch sehr gering sein soll. Das Verhältniss der festen zu den flüssigen Fettsäuren ermittelt man, wie oben, durch die Titer- oder Jodzahl-Bestimmung.

Von den Endprodukten werden im Handel die bei der Kalk- und Magnesiaverseifung erhaltenen als Saponifikat- oder Saponifikationsprodukte, diejenigen der Schwefelsäureverseifung, die stets zur Reinigung mit überhitztem Dampf destillirt werden müssen, als Destillat- oder Destillationsprodukte bezeichnet. Man spricht daher von Saponifikat- resp. Destillat-Stearin, -Oleïn und -Glycerin. Die Untersuchung des technischen Stearins (Kerzenmasse) erstreckt sich auf Bestimmung des Titers, der Säurezahl, sowie des Gehalts an Neutralfett, Paraffin oder Ceresin und Oelsäure. Zur raschen qualitativen Prüfung auf die Gegenwart von Kohlenwasserstoffen (Paraffin oder Ceresin) empfiehlt sich die im allgemeinen Theil angegebene Verseifungsprobe; auch die Methode, nach der man dieselben quantitativ bestimmen kann (direkt nach Buisine[1]), indirekt aus der Verseifungszahl), ist dort zu finden. Wie schon erwähnt, wird dem Stearinkerzenmaterial häufig eine kleine Menge Paraffin zugesetzt.

An Isoölsäure kann das technische Stearin bis 17 % enthalten. Man darf daher den Oelsäuregehalt nicht nach der Jodzahl berechnen, bestimmt denselben vielmehr richtiger, wenn auch nur annähernd, auf Grund der oben besprochenen Tabellen nach dem Talgtiter. Dagegen verräth die Anwesenheit von grösseren Mengen Isoölsäure, also eine erhöhte Jodzahl, die Gegenwart von Destillat-Stearin, da Saponifikat-Stearin diesen Körper nicht enthält. Ueber das Verhältniss von Palmitin- und Stearinsäure giebt die Säurezahl Aufschluss. Dieselbe beträgt für Palmitinsäure 218,8, für Stearinsäure 197,2.

Auch Carnaubawachs soll im technischen Stearin vorkommen (?). Die Gegenwart desselben erhöht den Schmelzpunkt bedeutend; ein Zusatz von nur 5 % schon um 10° C.

Die technische Oelsäure (Oleïn, Elaïn) kann auf ihren Gehalt an Neutralfett, gesättigten Fettsäuren und Kohlenwasserstoffen geprüft werden. Destillationsoleïn enthält häufig Kohlenwasserstoffe, die bei der Destillation der Fettsäuren erst entstanden sind, als künstliche Zusätze mithin nicht betrachtet werden können, doch kommt auch Destillationsoleïn vor, das von diesen Zersetzungsprodukten frei ist.

Zur Bestimmung der gesättigten Fettsäuren im Oleïn benutzt man die Muter-de Koningh'sche, resp. die Farnsteiner'sche Methode.

In vielen Kerzenfabriken wird der Rohtalg nicht direkt verseift, sondern durch Pressen bei mittleren Temperaturen in ungeschmolzen bleibenden Presstalg und in abfliessendes Oleomargarin zerlegt. Der erstere bildet ein verbessertes Material für die Kerzenfabrikation, während das letztere heutzutage fast ausnahmslos an die Margarine- und Speisefettindustrie übergeht. Die Untersuchung beider Antheile ist dieselbe wie die des Rohtalgs.

[1]) s. S. 151.

## 2. Wachskerzen.

Bienenwachs. Die Wachskerzen sollten stets aus reinem Bienenwachs gefertigt sein; für die Kirchenlichter Russlands (für die ein sehr bedeutender Theil der ganzen Wachsproduktion Verwendung findet) ist dies sogar gesetzliche Bestimmung. Trotzdem sind unverfälschte Wachskerzen im Handel kaum anzutreffen. Die gebräuchlichsten Zusätze sind Wachsarten des Pflanzenreichs, wie Carnaubawachs, ferner Stearinsäure, Talg und Harz, vor allem aber Ceresin und Paraffin. Bienenwachs enthält keine Glyceride, sondern neben freien hochmolekularen Fettsäuren (viel Cerotin- und wenig Melissinsäure) hauptsächlich Myricin (Palmitinsäure-Myricylester), Myricyl- und Cerylalkohol, daneben noch kleine Mengen Kohlenwasserstoffe und ungesättigte Säuren. Das rohe Wachs ist in der Regel gelb bis rothbräunlich gefärbt. Es besitzt den angenehmen Geruch des Honigs, eine feinkörnige Struktur und ist bei mittlerer Temperatur knetbar, bei niedriger spröde. Es enthält stets eingebettete Pollenkörner, die den Nachweis von Rohwachs mittels des Mikroskops leicht machen. Durch mehrmaliges Umschmelzen mit heissem Wasser gereinigt und durch Einwirkung der Sonne oder durch chemischen Agentien gebleicht verliert das Rohwachs seinen Farbstoff und bildet das weisse Wachs, das rein weiss oder schwach gelblich gefärbt, geruch- und geschmacklos, spröde und schwerer ist als gelbes Wachs auch zumeist einen glatten Bruch zeigt.

Ueber die Reinheit einer Wachssorte geben der Schmelzpunkt und das specifische Gewicht vorläufigen Aufschluss. Dieselben schwanken nach E. Dieterich in folgenden Grenzen:

| | gelbes Wachs | weisses Wachs |
|---|---|---|
| spec. Gew. | 0,960—0,967 | 0,962—0,970 |
| Schmelzpunkt | $63^1/_2$—66° C. | |

Auch die Jodzahl, die bei reinem gelben Wachs 9—11 beträgt, während sie für weisses Wachs niedriger liegt (rund 4), kann in Zweifelsfällen herangezogen werden.

Die wichtigsten Konstanten der Wachsanalyse sind indessen die Säure- und die Aetherzahl, sowie das Verhältniss dieser beiden Zahlen zu einander (Hübl'sche Verhältnisszahl). Die Säurezahl des gelben Wachses liegt zwischen 18 und 22 (zumeist 19—20), die Aetherzahl zwischen 73 und 79 (Verseifungszahl 91—99). Da die höheren und niedrigeren Zahlen gewöhnlich zusammen vorkommen, so schwankt der Quotient beider in engen Grenzen, nämlich zwischen 3,6—3,8 (sehr selten bis 4,1): Für weisses Wachs sind die zulässigen Grenzen etwas weiter zu stecken, nämlich für die

| | |
|---|---|
| Säurezahl | 17,2—24,3 |
| Aetherzahl | 70 —79,8 |
| Hübl'sche Verhältnisszahl | 2,9— 3,8 |

Die Ausführung dieser Konstantenbestimmung ist im Allgemeinen dieselbe wie bei den Fetten. Sie wird nur dadurch etwas modificirt, dass sowohl die Ester des reinen Bienenwachses als auch vor allem die üblichsten Verfälschungsmittel desselben (Ceresin und Paraffin) in Alkohol fast unlöslich sind. Dadurch, dass diese die löslichen Theile umhüllen und der Einwirkung entziehen, können leicht falsche Bestimmungen vorkommen. Es empfehlen sich daher die sub 2. beschriebenen Methoden, bei denen völlige Lösung des Wachses vorgesehen ist.

Säure- und Aetherzahl-Bestimmung: 1) 3—5 g Wachs werden mit 25 ccm 95 %-igem Alkohol einige Zeit gekocht und dann die freie Säure unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit alkoholischer $^1/_2$N.-Alkalilauge titrirt. Nachdem so die Säurezahl bestimmt ist setzt man 25 ccm $^1/_2$N.-Alkalilauge hinzu, kocht $^1/_2$—1 Stunde am Rückfluss und titrirt dann in bekannter Weise mit $^1/_2$ N.-Salzsäure zurück. Um ein Umhüllen unverseifter Theile durch die Kohlenwasserstoffe zu vermeiden, setzt man zweckmässig 10 ccm Petroleumbenzin (Schmp. 100—200°) hinzu. Berechnung der Säure- und Aetherzahl wie bei den Fetten.

2. Man löst 2 g Wachs in 25 ccm hochsiedendem Petroleumbenzin (Schmp. 100—200°) in der Wärme auf und titrirt in der klaren Lösung mit alkoholischem $^1/_2$ N.-Alkali die freie Säure. Alsdann setzt man 25 ccm N.-Alkali hinzu, erwärmt zweckmässig nochmals rasch zur klaren Lösung und lässt 12 Stunden (über Nacht) in der Kälte stehen, worauf zurücktitrirt wird. Natürlich kann man auch die Säurezahl und die Verseifungszahl nach beiden Methoden in getrennten Portionen bestimmen und daraus die Aetherzahl berechnen.

Folgende Tabelle enthält die Konstanten von reinem Bienenwachs und dessen üblichsten Verfälschungen (Durchschnittswerthe):

| | Säurezahl | Aether-zahl | Verseifungs-zahl | Verhältniss-zahl |
|---|---|---|---|---|
| Bienenwachs, gelbes . . . . | 18—21 | 73—78 | 91— 99 | 3,6 —4,1 |
| - weisses. . . . | 17—24 | 70—79 | 93—103 | 2,92—3,8 |
| Karnaubawachs . . . . . | 5 | 71 | 76 | 14,2 |
| Chinesisches (Insekten-) Wachs | 0 | 93 | 93 | |
| Japanwachs . . . . . | 20 | 200 | 220 | 10 |
| Myrthenwachs . . . . . | 3 | 205 | 208 | 68,3 |
| Walrath . . . . . | 3 | 130 | 133 | 43,3 |
| Talg und Presstalg . . . . | 10 | 185 | 195 | 18,5 |
| Stearinsäure (technisch) . . . | 200 | 0 | 200 | |
| Kolophonium . . . . . | 162 | 10 | 172 | 0,062 |
| Paraffin und Ceresin[1]) . . . | 0 | 0 | 0 | |

[1]) Käufliches Paraffin und Ceresin sind nicht immer ganz säurefrei.

Aus diesen Zahlen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Liegt die Verseifungszahl unter 92 und ist die Verhältnisszahl zugleich die des reinen Wachses, so ist Paraffin oder Ceresin beigemengt.

Ist die Verhältnisszahl grösser als 3,8, so sind Verfälschungen mit Talg, Japanwachs, Walrath oder fremden Wachsarten wahrscheinlich. Liegt zugleich die Säurezahl unter 20, so ist Japanwachs ausgeschlossen. Eine zu kleine Verhältnisszahl (grosse Säurezahl) lässt auf Zugabe von Stearinsäure oder Harz (Kolophonium) schliessen. Zugleich aber zeigen die mitgetheilten Zahlen, dass komplicirtere Fälschungen unter gleichzeitigem Zusatz mehrerer Surrogate möglich sind, die auf diese Weise nicht erkannt werden. So würde ein Gemisch von 37½ % Japanwachs, 6½ % Stearinsäure und 56 % Ceresin, das also überhaupt kein Wachs enthält, ganz normale Zahlen ergeben. In solchen Fällen verräth sich indessen die Fälschung nicht nur an den äusseren Eigenschaften (Bruch, Geschmack), sondern auch durch folgende qualitative Prüfungen:

Entdeckung von Glyceriden. Bienenwachs enthält keine Glyceride. Verseift man darum 5—10 g der Probe und prüft auf bekannte Weise (Bildung von Oxalsäure bei der Oxydation mit Permanganat) auf Glycerin, so ist bei positivem Ausfall auf die Gegenwart von Fetten (Japanwachs, Talg) zu schliessen.

Entdeckung von Stearinsäure. Die Stearinsäure ist in Alkohol leichter löslich als die freien Säuren des Wachses. Kocht man daher 1 g Wachs mit 10 ccm Alkohol von 80 Vol.-Proc., lässt erkalten, filtrirt und setzt zum Filtrat Wasser, so trübt sich die Flüssigkeit nur sehr wenig, falls das Wachs rein ist, während sich vorhandene Stearinsäure in Flocken abscheidet. Es wird auf diese Weise noch der Zusatz von 1 % Stearinsäure erkannt. Ein Parallelversuch mit reinem Wachs ist stets daneben anzustellen.

Erkennung von Karnaubawachs. Ein Zusatz von Karnaubawachs erhöht das specifische Gewicht und den Schmelzpunkt der Probe. In Chloroform ist Karnaubawachs nicht vollständig löslich im Gegensatz zu reinem gelben Wachs[1]).

Immerhin dürfte bei komplicirteren Fälschungen die Gegenwart fremder Wachsarten nicht immer leicht festzustellen sein[2]). — Nach einem nicht ganz einfachen, von Allen[3]) angegebenen Verfahren zur Erkennung

---

[1]) Weisses Wachs ist aber ebenfalls nur unvollkommen löslich in Chloroform.

[2]) Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, dass als „weisses, raffinirtes“ oder selbst „gebleichtes Karnaubawachs“ nicht etwa chemisch veränderte, sondern mit weissem Paraffin versetzte Präparate im Handel sind.

[3]) Commercial organ. Analysis, S. 187.

von Karnaubawachs neutralisirt man das Wachs, isolirt den neutralen, die Ester enthaltenden Theil, verseift diesen, fällt mit Bleizucker die Bleisalze aus, denen man die freien Alkohole durch Extraktion mit Petroläther entzieht, und zersetzt endlich die Salze mit Salzsäure. Reines Wachs liefert so bei 62° schmelzende Palmitinsäure, Karnaubawachs — und ebenso chinesisches Wachs — bei 78° schmelzende Cerotinsäure. Bei Gemischen beider dürfte aber der Schmelzpunkt wenig entscheidend und die Bestimmung der Säurezahl eher am Platze sein: diejenige der Palmitinsäure beträgt 218,8, die der Cerotinsäure 141,7.

Entdeckung von Harz. Mit Harz versetztes Wachs giebt sich leicht durch seinen Geschmack und seine Klebrigkeit zu erkennen. Es hängt sich, im Gegensatz zu reinem Wachs, beim Kauen an die Zähne. Zum Nachweise von Harz eignet sich ferner die im vorigen Kapitel besprochene Reaktion von Liebermann (S. 120), zur quantitativen Bestimmung die Methode von Twitchell.

Nachweis von Ceresin und Paraffin. Man verseift nach Weinwurm[1]) 5 g Wachs in einem offenen Kolben im siedenden Wasserbad mit 25 ccm alkoholischer $^1/_2$ N.-Alkalilauge unter gleichzeitigem Abdampfen des Alkohols, setzt dann zur koncentrirten Seifenlösung 20 ccm Glycerin und erwärmt weiter, bis Alles gelöst ist. Fügt man jetzt ca. 100 ccm kochendes Wasser hinzu, so erhält man bei echtem Bienenwachs eine mehr oder weniger klare, durchsichtige bis durchscheinende Lösung. Legt man ein mit normaler Letterngrösse bedrucktes Papier unter das Gefäss, so muss die Schrift vollkommen leserlich sein. Sind dagegen dem Wachs mindestens 5% Ceresin oder Paraffin beigemengt, so erhält man eine trübe Lösung oder einen stärkeren Niederschlag, der ein Lesen nicht zulässt. Ist die Trübung gering, so ist die Anwesenheit von etwa 3% Ceresin möglich. Um diese nachzuweisen, stellt man eine zweite Probe an und fügt vor der Verseifung dem Wachs 3% Ceresin zu. Erhält man jetzt eine starke Trübung, so waren schon vorher kleine Mengen fremder Kohlenwasserstoffe zugegen, wird die Trübung nicht wesentlich stärker, so ist deren Gegenwart nicht anzunehmen[2]).

Zur quantitativen Bestimmung des Ceresins oder Paraffins benutzt man die zuverlässige Methode von A. und P. Buisine[3]): Man schmilzt 2—10 g Wachs in einem kleinen Porzellantiegel, fügt das

[1]) Chem.-Ztg. 1897, 519.

[2]) Eine Vereinfachung dieser Methode, die von mir angegeben ist (Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1897, 274) kann ich als gleich zuverlässig nicht mehr anerkennen und rathe von ihrem Gebrauch ab.

[3]) Monit. scientif. 1890, 1134.

gleiche Gewicht feingepulverten Aetzkalis hinzu und rührt um. Die beim Erkalten entstandene harte Masse wird pulverisirt und mit 3 Theilen Kalikalk auf 1 Theil Wachs innig gemischt. Der Kalikalk wird aus 1 Theil Kalihydrat und 2 Theilen Kalk bereitet. Das Gemisch wird in eine Proberöhre oder in ein birnförmiges Kölbchen gebracht und dieses im Quecksilberbade erhitzt, wobei man die Temperatur 2 Stunden lang auf 250° erhält. Das Bad besteht aus einem eisernen Gefässe mit luftdicht aufzusetzendem Deckel, welcher drei Oeffnungen enthält: in die eine wird das Kölbchen, in die zweite ein Thermometer mittelst Korkes eingesetzt, während die dritte ein langes Eisenrohr zur Verdichtung der Quecksilberdämpfe trägt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten gepulvert, mit trocknem Aether extrahirt, der Auszug filtrirt, abdestillirt und der Rückstand, wenn nöthig, nach nochmaligem Lösen in Aether und Filtriren getrocknet und gewogen. Der Kohlenwasserstoffgehalt des gelben Bienenwachses schwankt zwischen 12,5 und 14 %; ein Zusatz von 3—5 % Ceresin oder Paraffin lässt sich schon mit Sicherheit erkennen.

Handelt es sich lediglich darum, die Reinheit eines Bienenwachses zu konstatiren, so kann man sich darauf beschränken, die Säure- und Aetherzahl zu bestimmen. Geben diese und also auch die Verhältnisszahl normale Werthe, so bestimmt man noch das specifische Gewicht und prüft qualitativ auf Ceresin und Paraffin. Sind letztere Kohlenwasserstoffe abwesend und liegt das specifische Gewicht in den oben angegebenen Grenzen, so kann die Probe unbedenklich als rein angesehen werden. Zur Sicherheit mag man noch den Schmelzpunkt und ev. auch die Jodzahl bestimmen.

### 3. Paraffinkerzen.

Paraffin. Das Paraffin besteht zumeist aus den höheren Gliedern der Kohlenwasserstoffreihe $C_n H_{2n+2}$. In gereinigtem Zustande ist es völlig weiss, durchscheinend, krystallinisch, geruch- und geschmacklos. Dagegen enthält das Rohparaffin (Paraffinschuppen) wechselnde Mengen Wasser, flüssiger oder doch niedrig schmelzender Kohlenwasserstoffe und Schmutz und ist mehr oder weniger intensiv gelb bis braun gefärbt. Die wichtigste Konstante für das Paraffin ist der Schmelzpunkt. Das zur Kerzenfabrikation benutzte Paraffin schmilzt meist zwischen 53 und 56° C. (Hartparaffin). Der Schmelz- und Erstarrungspunkt fallen beim Paraffin fast zusammen.

Da verschiedene Methoden der Schmelzpunktsbestimmung zu recht verschiedenen Angaben führen, so muss die zu befolgende Methode stets zwischen Käufern und Verkäufern vereinbart werden. In Deutsch-

land ist meist die folgende Vorschrift des „Vereins für Mineralöl-Industrie“ in Halle a. S. vereinbart.

„Ein kleines, mit Wasser gefülltes Becherglas von ungefähr 7 cm Höhe und 4 cm Durchmesser wird bis ungefähr 70° C. erwärmt, und auf das erwärmte Wasser ein kleines Stückchen des zu untersuchenden Paraffins geworfen, so gross, dass es nach dem Zusammenschmelzen ein rundes Auge von etwa 6 mm Durchmesser bildet. Sobald dies flüssig, wird in das Wasser ein Celsius'sches Thermometer (zu beziehen von Ferd. Dehne oder von Jul. Herm. Schmidt in Halle a. S.) von der durch den „Verein für Mineralöl-Industrie festgestellten Einrichtung so tief eingetaucht, dass das längliche Quecksilbergefäss des Thermometers ganz von Wasser bedeckt wird. In dem Augenblicke, wo sich auf dem Paraffinauge ein Häutchen bildet, wird der Erstarrungspunkt an der Skala des Thermometers abgelesen. Während dieser Operation muss das Becherglas durch eine Umgebung von Glastafeln sorgfältig vor Zugluft geschützt werden und darf der Hauch des Mundes beim Beobachten der Skala das Paraffinauge nicht treffen.“

Die in der organischen Chemie allgemein übliche Bestimmung des Schmelzpunkts in Glaskapillaren ist aber mindestens ebenso sehr zu empfehlen. Die Bestimmung des Erstarrungspunkts im oben beschriebenen Shukoff'schen Apparat giebt für Paraffin ebenfalls sehr gute, scharf abzulesende Vergleichswerthe.

Mit dem Schmelzpunkt steigt auch das specifische Gewicht. Weitere Bestimmungen werden mit dem Reinparaffin kaum ausgeführt; höchstens beobachtet man noch die Lichtbeständigkeit der mangelhaft raffinirten Paraffine. Betreffs Prüfung des Rohparaffins, vgl. Holde, Band III, S. 29 u. 35.

Paraffinkerzen. Die Paraffinkerzen erhalten meist einen Zusatz von 2—15 % Stearinsäure. Derselbe wird bestimmt, indem man 5—10 g der Probe in Petroläther oder Aether löst, einige Kubikcentimeter Alkohol und einen Tropfen Phenolphtaleïn hinzufügt und mit $^1/_2$ N.-Alkali titrirt. Aus der so ermittelten Säurezahl findet man den vorhandenen Gehalt an Stearinsäure in Procenten mit genügender Genauigkeit unter der Annahme einer Säurezahl von 200 für die technische Stearinsäure (Mol.-Gew. 280).

Der Schmelzpunkt der Paraffin-Stearinsäuregemische liegt tiefer als der des verwendeten Paraffins. Folgende Tabelle giebt nach Scheithauer die Schmelzpunkte einer Anzahl Gemische von Komponenten von bekanntem Schmelzpunkt:

| Paraffin % | Schmelzpunkt ° C. | Stearinsäure vom Schmelzpunkt 54° C. % | Schmelzpunkt der Mischung ° C. |
|---|---|---|---|
| 90,0 | 36,5 | 10,0 | 36,5 |
| 66,6 | | 33,3 | 39,0 |
| 33,3 | | 66,6 | 45,75 |
| 10,0 | | 90,0 | 51,75 |
| 90,0 | 37,5 | 10,0 | 36,5 |
| 66,6 | | 33,3 | 35,5 |
| 33,3 | | 66,6 | 47,0 |
| 10,0 | | 90,0 | 52,0 |
| 90,0 | 40,75 | 10,0 | 39,75 |
| 66,6 | | 33,3 | 40,50 |
| 33,3 | | 66,6 | 47,50 |
| 10,0 | | 90,0 | 52,0 |
| 90,0 | 45,0 | 10,0 | 44,0 |
| 66,6 | | 33,3 | 40,75 |
| 33,3 | | 66,6 | 48,0 |
| 10,0 | | 90,0 | 52,5 |
| 90,0 | 48,5 | 10,0 | 47,5 |
| 66,6 | | 33,3 | 45,0 |
| 33,3 | | 66,6 | 47,75 |
| 10,0 | | 90,0 | 52,50 |
| 90,0 | 50,0 | 10,0 | 49,0 |
| 66,6 | | 33,3 | 47,0 |
| 33,3 | | 66,6 | 47,5 |
| 10,0 | | 90,0 | 52,5 |
| 90,0 | 54,0 | 10,0 | 53,0 |
| 66,6 | | 33,3 | 49,0 |
| 33,3 | | 66,6 | 47,0 |
| 10,0 | | 90,0 | 52,5 |
| 90,0 | 56,5 | 10,0 | 55,5 |
| 66,6 | | 33,3 | 52,0 |
| 33,3 | | 66,6 | 47,5 |
| 10,0 | | 90,0 | 52,5 |

### 4. Ceresin.

Ceresin ist das aus dem rohen Ozokerit (Erdwachs) hergestellte gereinigte Produkt. Ozokerit ist ein bituminöses Naturprodukt, das sich, meist in der Nähe von Petroleumfundorten, an vielen Punkten der Erde vorfindet. Die ergiebigsten Lagerstätten finden sich zur Zeit in

Galizien. Das gereinigte Ceresin variirt in der Farbe von fast reinem Weiss bis zum dunklen Orangengelb. Es hat das specifische Gewicht 0,918—0,922, schmilzt höher als das typische Paraffin, bei 61—78° C., zeigt muscheligen Bruch, ist nicht krystallinisch und soll möglichst geruchlos sein. Es wird verfälscht mit Paraffin und mit Kolophonium. Auch Zusätze von Karnaubawachs zur Erhöhung des Schmelzpunktes sollen vorkommen. Zum Nachweis von Paraffin in Ceresin findet sich folgendes Verfahren angegeben: Man erwärmt die Probe mit Alkohol, lässt erkalten, filtrirt und lässt einige Tropfen des Filtrats auf dem Uhrglas verdunsten. Paraffin giebt sich unter dem Mikroskop durch die krystallinische Natur des Verdunstungsrückstandes zu erkennen. — Das Verfahren ist aber vollkommen unzuverlässig, und Paraffin-Zusätze sind mit Sicherheit in Gemischen bisher nicht erkennbar. Ceresin ist mehr wachsartig und undurchsichtiger als Reinparaffin, letzteres mehr bröckelig und krystallinisch.

Der Schmelzpunkt des Ceresins wird durch einen grösseren Paraffinzusatz bedeutend herabgedrückt. Für zollamtliche Zwecke ist daher zum Nachweis von Paraffin die Bestimmung des „Tropfpunktes" vorgeschrieben. Es ist dies diejenige Temperatur, bei welcher ein an einem Glasstab von 3 mm Dicke hängender Tropfen der zu untersuchenden Masse beim langsamen Erwärmen in einem nicht luftdicht verschlossenen, 30 mm weiten, 50 mm hohen Reagensglas abfällt. Für die Feststellung des Tropfpunktes ist das Reagensglas zu vier Fünfteln in Wasser einzutauchen, dessen Temperatur von Minute zu Minute um 1° C. steigen soll. Neben dem Glasstab ist das Thermometer in der Weise anzubringen, dass die Kugel in gleicher Höhe mit dem Tropfen 20 mm vom Boden des Glases absteht, und dass Glasstab und Thermometer sich gleich weit von den Wandungen des Glases befinden. Die Grösse des Tropfens ist bei der Herstellung durch etwa 10 mm tiefes Eintauchen des Stabes in die auf einem Wasserbade schmelzende Masse so zu bemessen, dass der erstarrende Tropfen unter der ebenen Endfläche des Stabes nahezu eine Halbkugel bildet. Betreffs Zuverlässigkeit dieser Vorschrift s. Holde (Mittheil. d. k. techn. Versuchsanst. zu Berlin 1899, 103).

Bei Anwesenheit von Kolophonium zeigt das Ceresin eine Säurezahl. Zwar kommen unverfälschte Handelsprodukte vor, die von der Raffination mit Schwefelsäure her einen kleinen Säuregehalt aufweisen (Säurezahl bis 4), doch rentiren sich Verfälschungen mit Harz nur bei Zusätzen, die weit höher sind, als es diesen Zahlen entspricht. Uebrigens lässt sich Kolophonium auch im Alkoholauszug auf früher beschriebene Art nachweisen und bestimmen.

Im rohen Ozokerit kommen als Verunreinigungen mineralische Bestandtheile (Thon, Lep genannt), Wasser und Mineralöle vor. Zur

Untersuchung bestimmt man einerseits den Lösungsrückstand in Petroläther (Asche), andrerseits den Gewichtsverlust bei 150°, der 5% nicht übersteigen soll, endlich den Schmelzpunkt. Verfälscht wird auch das Ozokerit mit Kolophonium, sowie mit Theer oder Asphalt, die man auf bereits geschilderte Art nachweist. Zur Werthbestimmung des Ozokerits verfahre man nach den Angaben von E. von Boyen[1]).

## IV. Glycerin.

Man unterscheidet im Handel chemisch reines, Dynamit- und rohes Glycerin.

Das chemisch reine Glycerin, durch wiederholte Destillation gereinigt, muss völlig farblos, annähered aschefrei, von rein süssem Geschmack und Geruch (frei von Akroleïn und von flüchtigen Säuren) sein. Es wird nach dem specifischen Gewicht (1,26—1,25 etc.) gehandelt. Kalk, Blei, Arsen und Chlor dürfen sich qualitativ nicht darin nachweisen lassen, ebensowenig freie Säuren und Akroleïn.

Dynamitglycerin[2]) ist ebenfalls ein destillirtes und demgemäss wenig Asche enthaltendes Produkt. Kalk, Magnesia, Thonerde und freie Säuren sollen nicht nachweisbar sein, Chlor und Arsen nur in Spuren. Das specifische Gewicht darf nicht unter 1,261 (30° Bé.) bei $15^1/_2{}^0$ C. sinken. Die Farbe braucht nicht rein weiss zu sein, sondern spielt ins Gelbliche.

Das rohe Glycerin ist, je nach seiner Herkunft, Saponifikations-, Destillations- oder Laugenglycerin. Das Saponifikationsglycerin, bei der Kalk- oder Magnesiaverseifung in der Stearinfabrikation gewonnen, enthält etwa $^1/_2$% Asche, darunter ziemlich viel Kalk oder Magnesia, hat rein süssen Geschmack und variirt in der Farbe von hellgelb bis dunkelbraun. Es wird gewöhnlich auf 28° Bé. koncentrirt. Mit Bleiessig giebt es einen geringen, sich langsam absetzenden Niederschlag, mit Salzsäure keine Trübung.

Destillationsglycerin, von der Schwefelsäure-Verseifung herstammend, hat einen scharfen, adstringirenden Geschmack und unreinen Geruch. Der Aschengehalt kann bis 3,5% steigen, auch organische Verunreinigungen sind zu mehreren Procenten vorhanden. Bleiessig giebt einen starken Niederschlag, Salzsäure eine starke Trübung (Fettsäuren). Die Farbe ist strohgelb bis dunkelweinfarben. Die Koncentration ist

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, 383.

[2]) Vergl. auch Bd. II, S. 468.

dieselbe wie die des Saponifikationsglycerins, der Glyceringehalt beträgt 84—86%.

Das Laugenglycerin, aus der Unterlauge der Seifenfabrikation gewonnen, ist die unreinste Sorte. Es enthält durchschnittlich etwa 10% Asche, meist Kochsalz, aber auch Soda, Aetznatron, Schwefel- und Rhodannatrium, ferner häufig Leim, Harz, Kohlenwasserstoffe und andere organische Verunreinigungen. Die Farbe variirt zwischen hellbraun und braunroth.

Der Geschmack ist salzig. Das specifische Gewicht soll 1,3 (34° Bé.) betragen; der Glyceringehalt beläuft sich auf 80—82%. Erkannt wird es leicht an seinem hohen Aschengehalt, der starken Chlorreaktion und dem hohen spec. Gewicht, während Saponifikations- und Destillationsglycerine sich durch ihr Verhalten zu Bleiessig und Salzsäure unterscheiden.

### 1. Qualitative Untersuchung.

Die Prüfungen auf Kalk, Blei, Arsen, Eisen und Chlor sind die auch in anderen Fällen üblichen. Nichtflüchtige organische Substanzen werden durch Bleiessig gefällt. In reinem und Dynamitglycerin dürfen derartige Fällungen nicht eintreten; wieweit es bei den Rohglycerinen der Fall ist, wurde oben erwähnt. Freie Säuren werden durch Lackmuspapier angezeigt. Eine schärfere Probe besteht darin, etwa 10 ccm Glycerin einen Tropfen Phenolphtaleïn zuzusetzen und zu sehen, ob nun ein Tropfen $^1/_2$N.Alkali bleibende Röthung hervorruft; bei reinem und Dynamitglycerin muss dies der Fall sein. Aus den verseiften Fetten stammende flüchtige Fettsäuren, wie Buttersäure, werden an dem angenehmen Ananasgeruch erkannt, der beim Erwärmen der Probe mit Alkohol und konc. Schwefelsäure auftritt.

Akroleïn und andere reducirende Substanzen werden am besten so nachgewiesen, dass man einige Tropfen Silbernitrat zur wässrigen Lösung des Glycerins fügt und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Es darf bei reinem Glycerin keine Reduktion des Silbers erfolgen. Die Pharm. Germ. schreibt vor, 1 ccm Glycerin mit 1 ccm Ammoniak zum Sieden zu erhitzen und hierauf 3 Tropfen einer 5% Silbernitratlösung hinzuzufügen. Die Flüssigkeit darf innerhalb 5 Minuten nicht gefärbt werden. Die Probe ist indessen in dieser Ausführung unbrauchbar.

Die eventuelle Gegenwart von Rohrzucker giebt sich am besten im Polarisationsapparat zu erkennen, während Traubenzucker durch die Reduktion Fehling'scher Lösung, Dextrin durch seine Unlöslichkeit in Alkohol erkannt wird.

## 2. Quantitative Bestimmung der Fremdkörper.

Asche und nichtflüchtige organische Substanzen. Den Gesammtgehalt des Glycerins an fremden nichtflüchtigen Bestandtheilen ermittelt man nach Leopold Meyer derart, dass man eine gewogene Menge Glycerin in einer flachen Platinschale auf eine Asbestplatte stellt und mit einer ganz kleinen Flamme auf 150—200° erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Der Rückstand wird gewogen, verascht und wieder gewogen. Während die letzte Wägung den Aschengehalt ergiebt, entspricht die Differenz beider Gewichte dem Gehalt an organischen Verunreinigungen. — Aehnlich lautet die „Hamburger Methode", die Vorschrift der Dynamit-Aktiengesellschaft-Hamburg: In einem tarirten, mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Kölbchen werden 20 g Glycerin 8—10 Stunden auf 100° erhitzt, gewogen und noch einige Stunden weiter erhitzt. Die Differenz zwischen den beiden Wägungen beträgt meist nur einige Centigramme, der Gesammtverlust wird als Wasser bezeichnet. — 5 g Glycerin werden in einer flachen Platinschale auf 180° erhitzt, bis sich keine Dämpfe mehr zeigen. Man wägt und erhitzt nochmals, wobei man meist schon Gewichtskonstanz erzielt. Die Differenz zwischen dem Rohglycerin und der Summe von Wasser und Rückstand wird als „Reinglyceringehalt" bezeichnet. Endlich bestimmt man den Glührückstand.

Chemisch reines Glycerin darf höchstens 0,03% Asche und ebensoviel organische Fremdstoffe enthalten; beim Dynamitglycerin soll die Summe beider 0,35% nicht überschreiten.

Die anorganischen Bestandtheile werden wie gewöhnlich in der Asche bestimmt. Chlor lässt sich nicht direkt in dem mit Wasser verdünnten Glycerin bestimmen, da dieses nach Allen nicht unbedeutende Mengen Chlorsilber in Lösung hält. Man lässt vielmehr die gewogene Menge Substanz ruhig abbrennen, extrahirt den kohligen Rückstand mit Wasser, filtrirt und bestimmt das Chlor im Filtrat durch Titration oder Fällung. Zur Entfernung des Kalkes wird dem Glycerin häufiger Oxalsäure zugesetzt. Ein etwa vorhandener Ueberschuss dieser Säure wird durch Neutralisation mit Ammoniak, Ansäuern mit Essigsäure und Fällen mit Chlorcalcium bestimmt.

Rohr- und Traubenzucker werden kaum je in einem Glycerin quantitativ zu bestimmen sein — Fälschungen mit diesen Substanzen dürften heutzutage überhaupt kaum mehr vorkommen —, im Bedarfsfall bedient man sich der gewöhnlichen in der Zuckeranalyse üblichen Verfahren.

### 3. Gehaltsbestimmung von Glycerin.

Zur Bestimmung des Glyceringehalts wässriger Glycerinlösungen kann man sich physikalischer oder chemischer Methoden bedienen. Die ersteren bestehen in der Bestimmung des specifischen Gewichts oder des Brechungsexponenten.

Folgende Tabellen enthalten die hierher gehörigen Konstanten:

Specifische Gewichte wässriger Glycerinlösungen.

| Gewichts-Proc. Glycerin | Lenz Spec. Gewicht bei 12—14° Wasser v. 12°=1 | Strohmer Spec. Gewicht bei 17·5° Wasser v. 17·5°=1 | Gerlach Spec. Gew. bei 15° Wasser von 15°=1 | Gerlach Spec. Gew. bei 20° Wasser von 20°=1 | Gewichts-Proc. Glycerin. | Lenz Spec. Gewicht bei 12—14° Wasser v. 12°=1 | Strohmer Spec. Gewicht bei 17·5° Wasser v. 17·5°=1 | Gerlach Spec. Gew. bei 15° Wasser von 15°=1 | Gerlach Spec. Gew. bei 20° Wasser von 20°=1 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 1·2691 | 1·262 | 1·2653 | 1·2620 | 69 | 1·1858 | 1·179 | — | — |
| 99 | 1·2664 | 1·259 | 1·2628 | 1·2594 | 68 | 1·1826 | 1·176 | — | — |
| 98 | 1·2637 | 1·257 | 1·2602 | 1·2568 | 67 | 1·1795 | 1·173 | — | — |
| 97 | 1·2610 | 1·254 | 1·2577 | 1·2542 | 66 | 1·1764 | 1·170 | — | — |
| 96 | 1·2584 | 1·252 | 1·2552 | 1·2516 | 65 | 1·1733 | 1·167 | 1·1711 | 1·1685 |
| 95 | 1·2557 | 1·249 | 1·2526 | 1·2490 | 64 | 1·1702 | 1·163 | — | — |
| 94 | 1·2531 | 1·246 | 1·2501 | 1·2464 | 63 | 1·1671 | 1·160 | — | — |
| 93 | 1·2504 | 1·244 | 1·2476 | 1·2438 | 62 | 1·1640 | 1·157 | — | — |
| 92 | 1·2478 | 1·241 | 1·2451 | 1·2412 | 61 | 1·1610 | 1·154 | — | — |
| 91 | 1·2451 | 1·239 | 1·2425 | 1·2386 | 60 | 1·1582 | 1·151 | 1·1570 | 1·1550 |
| 90 | 1·2425 | 1·236 | 1·2400 | 1.2360 | 59 | 1·1556 | 1·149 | — | — |
| 89 | 1·2398 | 1 233 | 1·2373 | 1·2333 | 58 | 1·1530 | 1·146 | — | — |
| 88 | 1·2372 | 1·231 | 1·2346 | 1·2306 | 57 | 1·1505 | 1·144 | — | — |
| 87 | 1·2345 | 1·228 | 1·2319 | 1·2279 | 56 | 1·1480 | 1·142 | — | — |
| 86 | 1·2318 | 1·226 | 1·2292 | 1·2252 | 55 | 1·1455 | 1·140 | 1·1430 | 1·1415 |
| 85 | 1·2292 | 1·223 | 1·2265 | 1·2225 | 54 | 1·1430 | 1·137 | — | — |
| 84 | 1·2265 | 1·220 | 1·2238 | 1·2198 | 53 | 1·1403 | 1·135 | — | — |
| 83 | 1·2238 | 1·218 | 1·2211 | 1·2171 | 52 | 1·1375 | 1·133 | — | — |
| 82 | 1·2212 | 1·215 | 1·2184 | 1·2144 | 51 | 1·1348 | 1·130 | — | — |
| 81 | 1·2185 | 1·213 | 1·2157 | 1·2117 | 50 | 1·1320 | 1·128 | 1·1290 | 1·1280 |
| 80 | 1·2159 | 1·210 | 1·2130 | 1·2090 | 45 | 1·1183 | — | 1·1155 | 1·1145 |
| 79 | 1·2122 | 1·207 | 1·2102 | 1·2063 | 40 | 1·1045 | — | 1·1020 | 1·1010 |
| 78 | 1·2106 | 1·204 | 1·2074 | 1·2036 | 35 | 1·0907 | — | 1·0885 | 1·0875 |
| 77 | 1·2079 | 1·202 | 1·2046 | 1·2009 | 30 | 1·0771 | — | 1·0750 | 1·0740 |
| 76 | 1·2042 | 1·199 | 1·2018 | 1·1982 | 25 | 1·0635 | — | 1·0620 | 1·0610 |
| 75 | 1·2016 | 1·196 | 1·1990 | 1·1955 | 20 | 1·0498 | — | 1·0490 | 1·0480 |
| 74 | 1·1999 | 1·193 | 1·1962 | 1·1928 | 15 | 1·0374 | — | — | — |
| 73 | 1·1973 | 1·190 | 1·1934 | 1·1901 | 10 | 1·0245 | — | 1·0245 | 1·0235 |
| 72 | 1·1945 | 1·188 | 1·1906 | 1·1874 | 5 | 1·0123 | — | — | — |
| 71 | 1·1918 | 1·185 | 1·1878 | 1·1847 | 0 | 1·0000 | — | 1·0000 | 1·0000 |
| 70 | 1·1889 | 1·182 | 1·1850 | 1·1820 | | | | | |

Tabelle über das specifische Gewicht und den Brechungsindex wässriger Glycerinlösungen. Nach Lenz.

| Wasserfreies Glycerin | Spec. Gewicht bei 12—14° C. | Brechungsindex bei 12·5—12·8° N. | Wasserfreies Glycerin | Spec. Gewicht bei 12—14° C. | Brechungsindex bei 12·5—12·8° C. | Wasserfreies Glycerin | Spec. Gewicht bei 12—14° C. | Brechungsindex bei 12·5—12·8° C. | Wasserfreies Glycerin | Spec. Gewicht bei 12—14° C. | Brechungsindex bei 12·5—12·8° C. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 1·2691 | 1·4758 | 74 | 1·1999 | 1·4380 | 49 | 1·1293 | 1·3993 | 24 | 1·0608 | 1·3639 |
| 99 | 1·2664 | 1·4744 | 73 | 1·1973 | 1·4366 | 48 | 1·1265 | 1·3979 | 23 | 1·0580 | 1·3626 |
| 98 | 1·2637 | 1·4729 | 72 | 1·1945 | 1·4352 | 47 | 1·1238 | 1·3964 | 22 | 1·0553 | 1·3612 |
| 97 | 1·2610 | 1·4715 | 71 | 1·1918 | 1·4337 | 46 | 1·1210 | 1·3950 | 21 | 1·0525 | 1·3599 |
| 96 | 1·2584 | 1·4700 | 70 | 1·1889 | 1·4321 | 45 | 1·1183 | 1·3935 | 20 | 1·0498 | 1·3585 |
| 95 | 1·2557 | 1·4686 | 69 | 1·1858 | 1·4304 | 44 | 1·1155 | 1·3921 | 19 | 1·0471 | 1·3572 |
| 94 | 1·2531 | 1·4671 | 68 | 1·1826 | 1·4286 | 43 | 1·1127 | 1·3906 | 18 | 1·0446 | 1·3559 |
| 93 | 1·2504 | 1·4657 | 67 | 1·1795 | 1·4267 | 42 | 1·1100 | 1·3890 | 17 | 1·0422 | 1·3546 |
| 92 | 1·2478 | 1·4642 | 66 | 1·1764 | 1·4249 | 41 | 1·1072 | 1·3875 | 16 | 1·0398 | 1·3533 |
| 91 | 1·2451 | 1·4628 | 65 | 1·1733 | 1·4231 | 40 | 1·1045 | 1·3860 | 15 | 1·0374 | 1·3520 |
| 90 | 1·2425 | 1·4613 | 64 | 1·1702 | 1·4213 | 39 | 1·1017 | 1·3844 | 14 | 1·0349 | 1·3507 |
| 89 | 1·2398 | 1·4598 | 63 | 1·1671 | 1·4195 | 38 | 1·0989 | 1·3829 | 13 | 1·0332 | 1·3494 |
| 88 | 1·2372 | 1·4584 | 62 | 1·1640 | 1·4176 | 37 | 1·0962 | 1·3813 | 12 | 1·0297 | 1·3480 |
| 87 | 1·2345 | 1·4569 | 61 | 1·1610 | 1·4158 | 36 | 1·0934 | 1·3798 | 11 | 1·0271 | 1·3467 |
| 86 | 1·2318 | 1·4555 | 60 | 1·1582 | 1·4140 | 35 | 1·0907 | 1·3785 | 10 | 1·0245 | 1·3454 |
| 85 | 1·2292 | 1·4540 | 59 | 1·1556 | 1·4126 | 34 | 1·0880 | 1·3772 | 9 | 1·0221 | 1·3442 |
| 84 | 1·2265 | 1·4525 | 58 | 1·1530 | 1·4114 | 33 | 1·0852 | 1·3758 | 8 | 1·0196 | 1·3430 |
| 83 | 1·2238 | 1·4511 | 57 | 1·1505 | 1·4102 | 32 | 1·0825 | 1·3745 | 7 | 1·0172 | 1·3417 |
| 82 | 1·2212 | 1·4496 | 56 | 1·1480 | 1·4091 | 31 | 1·0798 | 1·3732 | 6 | 1·0147 | 1·3405 |
| 81 | 1·2185 | 1·4482 | 55 | 1·1455 | 1·4079 | 30 | 1·0771 | 1·3719 | 5 | 1·0123 | 1·3392 |
| 80 | 1·2159 | 1·4467 | 54 | 1·1430 | 1·4065 | 29 | 1·0744 | 1·3706 | 4 | 1·0098 | 1·3380 |
| 79 | 1·2122 | 1·4453 | 53 | 1·1403 | 1·4051 | 28 | 1·0716 | 1·3692 | 3 | 1·0074 | 1·3367 |
| 78 | 1·2106 | 1·4438 | 52 | 1·1375 | 1·4036 | 27 | 1·0689 | 1 3679 | 2 | 1·0049 | 1·3355 |
| 77 | 1·2079 | 1·4424 | 51 | 1·1348 | 1·4022 | 26 | 1·0663 | 1·3666 | 1 | 1·0025 | 1·3342 |
| 76 | 1·2042 | 1·4409 | 50 | 1·1320 | 1·4007 | 25 | 1·0635 | 1·3652 | 0 | 1·0000 | 1·3330 |
| 75 | 1·2016 | 1·4395 | | | | | | | | | |

Bei Ermittlung des specifischen Gewichts ist darauf zu achten, dass das Glycerin frei ist von Luftblasen. Da diese aus koncentrirten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur nur schwer entweichen, thut man gut, eine grössere Probe in einem Kolben mit warmem Wasser anzuwärmen, durch Schütteln die Luftbläschen zum Steigen zu bringen, schliesslich erkalten zu lassen und das specifische Gewicht des so vorbereiteten Glycerins in üblicher Weise zu bestimmen. Hat man dasselbe bei einer Temperatur gemessen, die den beiden Normaltemperaturen von Gerlach, 15 und 20°, naheliegen, so kann man die Reduktion auf die Zahlen obenstehender Tabelle nach der Formel vornehmen

$$S_t = S_1 + \frac{t-15}{5}(S_2 - S_1),$$

worin $S_1$, $S_2$ und $S_t$ die specifischen Gewichte einer Glycerinlösung bei 15, 20 und t Graden, bezogen auf Wasser derselben Temperatur, bezeichnen.

Sehr einfach gestaltet sich die Gehaltsbestimmung mittelst des Refraktometers, zu der schon wenige Tropfen der Flüssigkeit genügen. Die von verschiedenen Autoren gefundenen Werthe zeigen gute Uebereinstimmung auf mindestens $^1/_2$ %. Da genaue Bestimmungen die Innehaltung der angegebenen Normaltemperatur voraussetzen, so schlägt Lenz vor, direkt hintereinander die Refraktion der betreffenden Glycerinlösung und diejenige von reinem Wasser derselben Temperatur zu beobachten. Man macht sich so von dem Einfluss der Temperatur und zugleich auch von kleinen Schwankungen in der Justirung des Index unabhängig. Die Differenzen finden sich mit den ihnen entsprechenden Procentgehalten der Glycerinlösungen in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle über die Differenzen zwischen den Brechungsindices wässriger Glycerinlösungen und reinen Wassers. Nach Lenz.

| $D_n$ Glycerin $D_n$ Wasser | Gewichts-% Glycerin | $D_n$ Glycerin $D_n$ Wasser | Gewichts-% Glycerin | $D_n$ Glycerin $D_n$ Wasser | Gewichts-% Glycerin | $D_n$ Glycerin $D_n$ Wasser | Gewichts-% Glycerin |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·1424 | 100 | 0·1046 | 74 | 0·0645 | 48 | 0·0288 | 22 |
| 0·1410 | 99 | 0·1032 | 73 | 0·0630 | 47 | 0·0275 | 21 |
| 0·1395 | 98 | 0·1018 | 72 | 0·0616 | 46 | 0·0261 | 20 |
| 0·1381 | 97 | 0·1003 | 71 | 0·0601 | 45 | 0·0238 | 19 |
| 0·1366 | 96 | 0·0987 | 70 | 0·0587 | 44 | 0 0225 | 18 |
| 0·1352 | 95 | 0·0970 | 69 | 0·0572 | 43 | 0·0212 | 17 |
| 0·1337 | 94 | 0·0952 | 68 | 0·0556 | 42 | 0·0199 | 16 |
| 0·1323 | 93 | 0·0933 | 67 | 0·0541 | 41 | 0·0186 | 15 |
| 0·1308 | 92 | 0·0915 | 66 | 0·0526 | 40 | 0·0173 | 14 |
| 0·1294 | 91 | 0·0897 | 65 | 0·0510 | 39 | 0·0160 | 13 |
| 0 1279 | 90 | 0·0889 | 64 | 0 0495 | 38 | 0·0146 | 12 |
| 0·1264 | 89 | 0·0861 | 63 | 0·0479 | 37 | 0·0133 | 11 |
| 0·1250 | 88 | 0·0842 | 62 | 0·0464 | 36 | 0·0120 | 10 |
| 0·1235 | 87 | 0·0824 | 61 | 0 0451 | 35 | 0·0108 | 9 |
| 0·1221 | 86 | 0·0806 | 60 | 0·0438 | 34 | 0·0096 | 8 |
| 0·1206 | 85 | 0·0792 | 59 | 0·0424 | 33 | 0·0083 | 7 |
| 0·1191 | 84 | 0·0780 | 58 | 0·0411 | 32 | 0·0071 | 6 |
| 0·1177 | 83 | 0·0768 | 57 | 0·0398 | 31 | 0·0058 | 5 |
| 0·1162 | 82 | 0·0757 | 56 | 0·0385 | 30 | 0·0046 | 4 |
| 0·1148 | 81 | 0·0745 | 55 | 0 0372 | 29 | 0·0033 | 3 |
| 0·1133 | 80 | 0·0731 | 54 | 0·0358 | 28 | 0·0021 | 2 |
| 0·1119 | 79 | 0·0717 | 53 | 0·0345 | 27 | 0·0008 | 1 |
| 0·1104 | 78 | 0·0702 | 52 | 0·0332 | 26 | 0·0000 | 0 |
| 0·1090 | 77 | 0·0688 | 51 | 0·0318 | 25 | | |
| 0·1075 | 76 | 0·0663 | 50 | 0·0315 | 24 | | |
| 0·1061 | 75 | 0·0659 | 49 | 0·0302 | 23 | | |

Eine dritte physikalische Methode, die Bestimmung der Dampfspannung, findet in der Praxis kaum je Anwendung.

Die indirekte Glycerinbestimmung durch Abdampfen ist bereits früher erwähnt worden (Hamburger Methode).

Eine andere von B. Jaffé[1]) angegebene direkte Methode zur Glycerinbestimmung in Rohglycerinen schliesst sich der fabrikatorischen Reindarstellung eng an. Sie besteht in der Probedestillation des Glycerins mit Hülfe von wasserdampfreichen Verbrennungsgasen.

Die rein chemischen Methoden der Gehaltsbestimmung kommen bei destillirten Glycerinen nur für sehr verdünnte Lösungen in Betracht, für welche die physikalischen Methoden an Genauigkeit verlieren, sind aber vor Allem für die Rohglycerine von Wichtigkeit.

Unter denselben sind die zuverlässigsten die Oxydationsmethode mit Permanganat in alkalischer Lösung (Benedikt und Zsigmondy), mit Bichromat in saurer Lösung (Hehner), sowie in erster Linie das Acetinverfahren von Benedikt und Cantor. Die beiden ersteren Methoden sind bereits früher (s. Kerzenfabrikation) beschrieben worden. Von denselben ist aber diejenige von Benedikt und Zsigmondy nur bei reinem Glycerin anwendbar, da die Rohglycerine organische Verunreinigungen enthalten, die ebenfalls zu Oxalsäure oxydirt werden können, weshalb die Methode hier zu hohe Resultate ergeben würde.

Bei dem Hehner'schen Verfahren fällt diese Fehlerquelle weg. Man modificirt dasselbe aber für Rohglycerin nach Richardson und Adolf Jaffé[2]) wie folgt: 25 g werden zu 50 ccm mit Wasser verdünnt und davon 25 ccm mit 7 ccm officineller Bleizuckerlösung gefällt. Man filtrirt dann in ein 250 ccm-Gefäss, wäscht mit etwa 150 ccm kaltem Wasser aus, fällt mit Schwefelsäure den geringen Bleiüberschuss aus, füllt zur Marke auf und filtrirt durch ein trockenes Filter. 20 ccm des Filtrats, entsprechend 2 g Ausgangssubstanz, werden dann oxydirt und im Uebrigen weiter verfahren, wie bei dem Originalverfahren bereits früher angegeben wurde.

Das Acetinverfahren beruht darauf, dass Glycerin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid quantitativ in Triacetin übergeht. Die hierbei gebundene und durch Verseifen wieder abzuspaltende Essigsäure giebt mithin ein genaues Maass für das vorhandene Glycerin. Das Verfahren ist selbstverständlich nur für hochprocentige — rohe oder reine — Glycerine verwendbar, nicht aber für dünne Lösungen.

Zur Ausführung werden etwa $1^1/_2$ g Glycerin abgewogen und in einem Rundkolben von etwa 100 ccm Inhalt mit 7—8 ccm Essigsäure-

---

[1]) Ber. Chem. Ges. 26, 123.

[2]) Journ. soc. chem. ind. 1898.

anhydrid und 3 g entwässertem Natriumacetat auf dem Sandbad $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Man fügt nach kurzem Stehen dann 50 ccm heisses Wasser vorsichtig hinzu und erwärmt, ohne zum Sieden kommen zu lassen, bis zur völligen Lösung. Auch diese Operationen müssen am Rückflusskühler geschehen, da Triacetin mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Hat sich das Oel gelöst, so filtrirt man in einen Kolben von 500—600 ccm Inhalt ab, wobei ein weisser, flockiger Niederschlag zurückbleibt (organische Verunreinigungen des Rohglycerins), lässt vollständig erkalten und neutralisirt unter Schütteln und eventuellem Kühlen vorsichtig mit einer etwa 2 %-igen Natronlauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator. Dabei darf nicht bis zur eigentlichen Rothfärbung gegangen werden, die Neutralität ist vielmehr erreicht, wenn die schwach gelbe Farbe der Flüssigkeit in Röthlichgelb umschlägt. Der Punkt ist bei einiger Uebung leicht zu treffen, eine partielle Verseifung findet so nicht statt.

Man fügt nun genau 25 ccm einer gestellten 10 %-igen Natronlauge hinzu, kocht eine Viertelstunde oder lässt über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen und titrirt den Alkaliüberschuss mit $^1/_2$-N.- oder N.-Salzsäure zurück. Andrerseits wird die Stärke von 25 ccm der starken Natronlauge durch Titration mit der Salzsäure bestimmt. Ueber Aufbewahrung und Abmessen der Natronlauge gilt dasselbe, was bei der Bestimmung der Verseifungszahl S. 93 über die alkoholische Alkalilauge ausgeführt ist.

Beispiel: Abgewogen 1,324 g Rohglycerin.

25 ccm Natronlauge = 60,5 ccm N.-HCl
zurücktitrirt 21,5 - -

Mithin zur Abspaltung der Essigsäure verbraucht 39 ccm N.-HCl

$$1 \text{ ccm N.-HCl} = \frac{0{,}092}{3} = 0{,}03067 \text{ g Glycerin.}$$

Die Probe enthält also $39 \times 0{,}03067 = 1{,}196$ g Glycerin = 90,2 %.

Zur Werthbestimmung von Dynamitglycerin ist folgendes Verfahren, das sich dem Verwendungszweck eng anschliesst, allgemein vorgeschrieben.

Man stellt ein Nitrirungsgemisch her aus 1 Gewichtstheil Salpetersäure (spec. Gewicht 1,5) und 2 Gewichtstheilen Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,845). Von der kalten Mischung werden 375 g in ein dünnwandiges Becherglas von 500 ccm Inhalt eingewogen und dieses in ein geräumiges, mit Wasser, nöthigenfalls mit Eis gefülltes Gefäss gestellt, in dem durch entsprechende Schläuche ein konstantes Zu- und Ablaufen von kaltem Wasser ermöglicht ist. Zum Rühren bedient man sich eines Thermometers. Man kühlt nun das Säuregemisch auf 12—15° C. ab

und lässt dann 50 g des Glycerins langsam aus einem Tropftrichter einfallen, indem man beständig rührt und die Temperatur beobachtet, die stets unter 25° bleiben muss. Sollte durch einen unglücklichen Zufall die Temperatur bei der Nitrirung so hoch steigen, dass eine Explosion zu befürchten wäre, so stösst man das Becherglas ein. Durch die sofort erfolgende Verdünnung mit der grossen Menge Wasser ist jede Gefahr ausgeschlossen. Nachdem alles Glycerin eingeflossen ist, wird noch kurze Zeit gerührt, bis die Temperatur auf 15° gefallen ist, und dann die Masse in einen zuvor mit konc. Schwefelsäure ausgespülten Scheidetrichter gebracht. Bei gutem Ausgangsmaterial muss sich dann das Nitroglycerin rasch als ölige, etwas trübe Schicht oben absetzen. Zeigen sich dabei Flocken und ist die Schichtenbildung eine undeutliche, so ist das Dynamitglycerin für seine Zwecke untauglich. Zur quantitativen Bestimmung lässt man die Nitrirungssäure sorgfältig ab, wäscht das Nitroglycerin einmal mit Wasser und darauf 1—2 mal mit einer 20-proc. Lösung von Soda und endlich wieder mit Wasser, füllt dasselbe schliesslich in eine Bürette, in der das anhaftende Wasser allmählich hoch steigt, liest das Volumen ab und findet daraus das Gewicht durch Multiplikation mit 1,6. Da Nitroglycerin nicht ganz unlöslich in Wasser ist, so giebt die Methode nur annähernde Resultate. Gutes Dynamitglycerin soll mindestens 207—210 Proc. Nitroglycerin geben.

Selbstverständlich muss das Arbeiten mit der so gefährlichen Substanz mit grösster Vorsicht geschehen. Diese muss auch auf die alsbaldige Vernichtung des Nitroglycerins nach vollendeter Bestimmung gerichtet sein. Man vertheilt zu diesem Zwecke dasselbe gleichmässig auf eine nicht zu dicke Schicht von Sägespähnen, die im Freien ausgebreitet werden, und brennt die getränkten Spähne an einer Ecke an. Alsdann verbrennt alles völlig ruhig. Auf ähnliche Weise wird auch die gebrauchte Nitrirungslauge vernichtet.

## V. Türkischrothöl.

Türkischrothöl ist eine dicke ölige, dunkelgelbe Flüssigkeit, die beim Drucken und Färben der Baumwolle Verwendung findet. Die Rolle, die dasselbe bei der Fixirung der Farbstoffe spielt, ist noch nicht völlig aufgeklärt. Das echte Türkischrothöl entsteht durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf das Ricinusöl, Isolirung des so entstehenden Oels, das als wesentlichsten Bestandtheil Ricinolschwefelsäure enthält, durch Aussalzen und schliessliche Neutralisation desselben mit Alkalien.

Die Ricinolschwefelsäure ist ein in Wasser in allen Verhältnissen lösliches Oel, das aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren und die

meisten Salze ausgeschieden wird, und das durch Kochen mit verdünnten Säuren sich leicht in Schwefelsäure und Ricinolsäure spaltet. Neben der Ricinolschwefelsäure enthält das Türkischrothöl auch Ricinolsäure und Anhydride derselben, sowie unverändertes freies Oel (Neutralfett). Die Prüfung des Türkischrothöls zerfällt in die Vorprüfung, deren wesentlicher Theil die Probefärbung ist, und in die Bestimmung der chemischen Konstanten.

Vorprüfung. Türkischrothöl muss mit Wasser eine lange andauernde Emulsion geben, aus der sich erst bei längerem Stehen Oeltröpfchen ausscheiden dürfen. Auf Lackmus muss die Emulsion schwach sauer reagiren; ist ein Ueberschuss von Alkali vorhanden, so muss dieses vorher durch tropfenweisen Zusatz verdünnter Essigsäure abgestumpft sein. In Ammoniak soll sich ein gutes Oel in jeder Koncentration annähernd klar lösen, höchstens darf bei starker Verdünnung eine leichte Trübung eintreten.

Zur Probefärbung verdünnt man nebeneinander das zu prüfende Oel und ein als Type dienendes, als gut erkanntes Muster mit 15—20 Theilen Wasser und tränkt gleich grosse Stücke desselben Baumwollstoffs auf ganz gleiche Art mit den beiden verdünnten Oelen. Alsdann trocknet man die Stoffe, beizt sie mit Thonerde an und färbt mit Alizarin aus. Neuerdings bevorzugen Praktiker zur Beurtheilung ein Ausfärben mit Paranitranilinroth. Doch sind alle Mittheilungen, die man von Fachleuten über die Art des Färbens und die Beurtheilung der Oele auf Grund des Probefärbens erhält, so widersprechender Art, dass jedenfalls ohne viel praktische Erfahrungen ein richtiges Urtheil schwer zu fällen sein dürfte.

Bestimmung der Konstanten. Der Werth eines Türkischrothöls ist in erster Linie abhängig von dem Gehalt an Gesammtfett, das ist von der Menge unlöslicher Fettsäuren, die bei der Zersetzung des Oels mit verdünnten Säuren in der Wärme entstehen. Man bestimmt dieselben wie folgt.

Gesammtfett. Man wiegt eine kleine Porzellanschale (tiefe Form) von 100—150 ccm Inhalt mit Glasstab, wiegt alsdann 3—4 g Türkischrothöl ein und rührt dieselben mit 20 ccm Wasser an, das man allmählich hinzufügt. Trübt sich hierbei die Flüssigkeit, so versetzt man sie mit einem Tropfen Phenolphtaleïn und darauf mit Ammoniak bis zur bleibenden Rothfärbung, wobei sich alles löst. Nun setzt man 30 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 4), sowie 5—8 g technische Stearinsäure (auch Hartparaffin thut dieselben Dienste) hinzu und erhitzt so lange zum schwachen Sieden, bis sich die Oelschicht klar abgeschieden hat. Man lässt dann erkalten, hebt den erstarrten Fettkuchen sammt dem Glasstabe ab und stellt ihn auf Filtrirpapier. Schwimmen noch einzelne

Fettpartikelchen auf der Lauge, so bringt man diese durch Erwärmen der Lauge zu grösseren Tropfen zusammen, die man dann leicht durch Neigen der Schale an die Gefässwand bringen kann, wo sie erstarren. Man giesst jetzt die Lauge ab, wäscht die Schale aus, tupft anhaftende Wassertropfen mit Fliesspapier ab und bringt dann den Fettkuchen in die Schale zurück. Hierauf erhitzt man diese unter dauerndem Rühren mit dem Glasstab so lange auf einer ganz kleinen Flamme, bis das knatternde Geräusch entweichenden Wasserdampfs aufgehört hat und eben weisse Dämpfe aufzutreten beginnen. Man lässt erkalten, wägt und erhält so nach Abzug des Gewichts von Schale, Glasstab und Stearinsäure dasjenige des Gesammtfettes. — Die beschriebene Art des Trocknens ist keine übermässig exakte und schliesst geringe Verluste nicht aus, sie ist aber immerhin noch ebenso sicher, wie ein Erwärmen im Trockenschrank auf 100—110°, wobei Gewichtskonstanz nie zu erreichen ist, da Ricinolsäure unter Bildung von Anhydriden Wasser abgiebt.

Ausser dem Gesammtfett können noch das Neutralfett, die anorganisch und die organisch gebundene Schwefelsäure, sowie die Alkalien — Ammoniak und Natron — bestimmt werden.

Neutralfett. Etwa 30 g der Probe werden in 50 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm Ammoniak und 30 ccm Glycerin versetzt und 2—3mal mit je 60 ccm Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten Aetherextrakte werden mit Wasser gewaschen, der Aether aus einem gewogenen Kölbchen abdestillirt und der Rückstand in demselben bei 100—105° getrocknet und gewogen.

Schwefelsäure, 1. anorganisch gebundene. Zur Bestimmung der in Form von Natron- oder Ammoniumsulfat vorhandenen Schwefelsäure fügt man zu 5—10 g der Probe etwa das Doppelte an Aether und schüttelt dann einige Male mit je 10 ccm reiner koncentrirter Kochsalzlösung aus. Die so erhaltenen Auszüge werden vereinigt, mit Wasser verdünnt, filtrirt und dann die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

2. Organisch gebundene. Neben dem Gesammtfettgehalt ist der Werth eines Türkischrothöls wesentlich abhängig von der Menge der vorhandenen Ricinolschwefelsäure, oder, was dasselbe sagt, von dem Gehalt an organisch gebundener Schwefelsäure. Um diesen zu bestimmen, werden 5—10 g der Probe in einem Druckfläschchen mit 50 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 1) versetzt und eine Stunde im Oelbad auf 130—150° erhitzt. Man verdünnt dann mit Wasser, entleert in eine Schale und filtrirt die Fettschicht auf dieselbe Art ab, wie dies bei der Bestimmung der Hehner'schen Zahl zu geschehen pflegt. Im Filtrat wird alsdann die Gesammtschwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt und auf übliche Weise bestimmt. Zieht man von der Gesammtschwefelsäure

die anorganisch gebundene ab, so erhält man die organisch gebundene (Fettschwefelsäure). Soll dieselbe auf Ricinolschwefelsäure $C_{18}H_{33}O_2.OSO_3H$ umgerechnet werden, so multiplicirt man den Procentgehalt an $SO_3$ mit dem Faktor 4,725.

Weit einfacher und ebenso genau bestimmt man indessen den Gesammtschwefelgehalt durch direktes vorsichtiges Verschmelzen der Probe mit Soda-Salpetergemisch und Fällung der so gebildeten Schwefelsäure in der angesäuerten Schmelzlösung in Form von schwefelsaurem Baryt, aus dessen Gewicht sich die Gesammtschwefelsäure ergiebt. Zieht man hiervon die anorganisch gebundene Schwefelsäure ab, so ergiebt der Rest die an Fettsäuren gebundene.

Ammoniak und Natron. 10—20 g Oel werden in etwas Aether gelöst und 4mal mit je 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) ausgeschüttelt. Die vereinigten sauren Auszüge werden zu 50 oder 100 ccm aufgefüllt und in aliquoten Theilen das Natron und das Ammoniak bestimmt, jenes durch Eindampfen und Glühen als Sulfat, dieses durch Destillation mit Aetzkalk, Auffangen in titrirter Schwefelsäure und Rücktitration, nach bekannten Methoden. In vielen Türkischrothölen kommen Ammoniak und Natron nebeneinander vor.

Abstammung des Oels. Nicht immer wird das Türkischrothöl aus reinem Ricinusöl erzeugt, vielmehr werden billigere, aber auch geringer werthige Produkte durch ganzen oder theilweisen Ersatz desselben durch Oleïn, Olivenöl, Kottonöl und andere Oele hergestellt. Um die Abstammung des Oeles zu bestimmen, stellt man eine grössere Menge des Gesammtfettes dar (natürlich ohne Beimischung von Stearinsäure) und bestimmt von demselben die Jod- und die Acetylzahl. Erstere muss um 70 herum liegen, letztere über 120. Ist dies der Fall, so besteht das Gesammtfett im Wesentlichen aus Ricinolsäure. Waren dagegen ölsäurehaltige Fette verwendet, so enthält das Gesammtfett einen mehr oder weniger grossen Gehalt an Oxystearinsäure, $C_{18}H_{36}O_3$, die sich beim Zersetzen aus den Sulfirungsprodukten jener Fette bildet, und die als gesättigte Säure kein Halogen zu addiren im Stande ist.

## VI. Firnisse und Lacke.

Es ist eines der schwierigsten und undankbarsten Gebiete der ganzen Technologie, das Feld der Firnisse und Lacke, und um den analytischen Theil steht es keineswegs besser als um den fabrikatorischen — unser bisheriges Wissen ist nur Stückwerk.

Lediglich weil die fetten Oele eine der wichtigsten Grundlagen für diese komplicirt zusammengesetzten Gemische bilden, mögen einige

Angaben über die analytische Prüfung der Firnisse und Lacke hier Platz finden.

Man versteht unter Firnissen und Lacken Flüssigkeiten, die die Eigenschaft besitzen, auf glatte Oberflächen dünn aufgestrichen rasch zu erhärten und einen elastischen, widerstandsfähigen Ueberzug zu bilden, der die überzogenen Oberflächen gegen Luft und Feuchtigkeit nach Möglichkeit abschliesst. Das kann geschehen, indem entweder ein vorhandenes flüchtiges Lösungsmittel entweicht und den gelösten Stoff — es handelt sich dabei wohl ausnahmslos um Harze — als Oberflächenschicht zurücklässt, oder indem ein fettes Oel sich in seinen Eigenschaften so verändert, dass es aus dem flüssigen allmählich in den festen und zugleich elastischen Zustand übergeht. Man unterscheidet die eigentlichen Firnisse, nur aus fetten Oelen resp. deren Umwandlungsprodukten bestehend, und die Lacke. Die letzteren theilt man ein in „flüchtige" Lacke (vernis volatils) — auch als Spiritus-, Amylacetat-, Terpentinöl-Lacke etc. unterschieden — und in fette Lacke (vernis gras), auch Oellacke oder Lackfirnisse genannt. Die Oellacke enthalten ausser der Harzbasis trocknendes Oel und flüchtiges Lösungsmittel; sie stellen danach Mischungen der beiden ersten Gruppen vor.

Als wichtigster Firniss sei der Leinölfirniss ausführlicher besprochen. Das Leinöl und mehr oder weniger alle trocknenden Oele besitzen die Eigenschaft, in dünnen Schichten der Luft ausgesetzt einzutrocknen und eine immer härter werdende Haut zu geben, zu deren Entstehung die Oele durch den gleichzeitig oxydirenden und polymerisirenden Einfluss des Luftsauerstoffes veranlasst werden. Ueber die freiwillige Ueberführung der trocknenden Oele in Firnisse ist das eigentlich alles, was wir wissen, trotz des klassischen Werkes von Mulder[1]) und der neueren interessanten und belehrenden Arbeiten von Fahrion, Weger, Lippert, Treumann u. A. Nur selten aber kann sich die Technik mit der freiwilligen Bildung solcher fetten Firnisse begnügen, sie muss vielmehr diese langsame Arbeit mit Hilfe wirksamer Agentien — der sog. Sikkative — selbst in die Hand nehmen und so die trocknenden Oele in den Firniss überführen, ein Produkt, das in Stunden das zu leisten vermag, wozu die Oele selbst nur langsam kommen können, sich in einen festen, elastischen Ueberzug zu verwandeln. Die wichtigsten Rohmaterialien der Firnissfabrikation sind somit einerseits die trocknenden Oele, andererseits die Sikkative.

Unter den Oelen steht in erster Linie das Leinöl, dem sich das japanische Holzöl (Tungöl), das Mohnöl, Nuss-, Hanf- und Kottonöl an-

[1]) Die Chemie der austrocknenden Oele. Berlin, J. Springer, 1867.

schliessen. Die analytische Prüfung dieser Oele erfolgt nach den im vorigen Kapitel dargelegten Methoden.

Von besonderer, wenn auch vorsichtig zu beurtheilender Wichtigkeit ist die Bestimmung der Jodzahl. Beim Leinöl darf man wohl im Allgemeinen annehmen, dass es um so geeigneter zur Firnissbereitung ist, je höher seine Jodzahl liegt, die bis über 200 steigen kann und bei guten, frischen Oelen fast immer über 180 liegt. Alte, aber sehr brauchbare Oele können indessen auch niedrigere Jodzahlen aufweisen. Nach Wijs soll mit der Jodzahl auch das spec. Gewicht steigen; ebenso giebt die Refraktion Anhaltspunkte für die Menge der ungesättigten Glyceride[1]). Nebenbei muss das Leinöl auf Klarheit, auf Abwesenheit unverseifbarer Oele (Mineral- und Harzöle) und auch von Kolophonium geprüft werden.

Mit diesen Prüfungen begnügt sich der Lackfabrikant aber nicht. Er verlangt ein sogenanntes „Lackleinöl", ein Oel, das „nicht bricht". Die rohen, nicht abgelagerten Leinöle enthalten stets noch sogenannte Schleimsubstanzen (Eiweisskörper oder ähnlich komplicirte Gebilde), die bei gewöhnlicher Temperatur jahrelang in den Oelen gelöst bleiben können, es aber verhindern, dass aus ihnen klare, gleichmässige Lacke entstehen. Man prüft auf die Abwesenheit von Schleim durch rasches Erhitzen der Oelprobe in einem Reagensglas auf 280—320°, wobei ein schleimfreies Oel nicht brechen, d. h. gelatinöse Ausscheidungen zeigen darf. Auf diese wenigen Bestimmungen beschränkt sich zumeist die Prüfung des Leinöls. Diejenige der übrigen trocknenden Oele erfolgt nach bekannten Methoden; eine Besprechung einzelner speciell technischer, von der Praxis bevorzugter Methoden (Probekochen etc.) verbietet leider der Raum. Das zweite Rohmaterial der Firnissfabrikation sind die Sikkative, Körper, mittelst deren die Oele rasch in die Firnisse verwandelt werden, und zwar giebt es hierfür zwei wesentlich verschiedene Methoden, deren ältere gewöhnlich als das „Kochen" des Oeles mit Sikkativ, die jüngere als die „kalte" Behandlung mittelst der Resinate und Linoleate bezeichnet wird, obgleich genau genommen weder dort vom Kochen noch hier vom Behandeln in der Kälte die Rede ist. Nach dem alten Verfahren erhitzt man das Leinöl unter Zugabe von anorganischen Blei- oder Mangansalzen und gutem Rühren einige Stunden lang auf Temperaturen, die meist über 200° liegen, bis die nöthige Konsistenz erreicht ist. Die wichtigsten Sikkative dieser Art sind: Bleiglätte, Mennige und andere Bleioxyde einer- und eine grössere Anzahl von Mangansalzen (Oxydhydrat, Superoxydhydrat, Braunstein, Borat u. s. w.)

[1]) Ueber die Grenzen dieser Bestimmung s. M. Weger, Zeitschr. angew. Chem. 1899, 297.

andererseits. Eine ausführlichere Liste derselben giebt M. Weger (Zeitschr. angew. Chem. 1897, 401). Eine wesentliche Anforderung macht man bei allen diesen Stoffen an den Feinheitsgrad, der für die Schnelligkeit ihrer Einwirkung von höchstem Werth ist. Sonst bietet ihre Untersuchung keine weitere Schwierigkeit.

Nach dem neueren Verfahren wird dagegen das Leinöl mit organischen Blei- oder Mangansalzen behandelt, die sich bei mässiger Temperatur in den Oelen schnell und vollkommen lösen und bei 120 bis 150° rasch die Umwandlung in Firniss zu bewirken vermögen; durch gleichzeitiges Blasen mit Luft und die damit erreichte Sauerstoffaufnahme wird die Firnissbildung zumeist befördert. Die technisch wichtigsten Salze dieser Kategorien sind das harzsaure Blei, Manganoxydul oder -Oxyd, das leinölsaure Mangan, sowie vor allem die gemischten Salze, harzsaures und endlich leinölsaures Blei-Mangan. Nach M. Weger (Zeitschr. angew. Chem. 1896, 535) sind zur Zeit am beliebtesten: harzsaures Manganoxydul, bis zu 6—7% lösliches Mn enthaltend, ferner geschmolzenes leinölsaures Mangan (9—9½% lösliches Mn), sowie vor allem geschmolzenes harzsaures Blei-Mangan mit 8—9% löslichem Pb und 1½—2% löslichem Mn. Die löslichen Sikkative sind im Allgemeinen um so besser, je mehr lösliche und je weniger unlösliche Metallsalze sie enthalten. Man prüft hierauf quantitativ durch Extraktion einer gewogenen Menge Substanz mit kaltem wasserfreien Aether oder Chloroform (bei Präparaten aus harzsaurem Blei). Diese Lösungsmittel lösen dieselben Antheile, wie Leinöl bei 120—150°.

Ferner führt man Metallbestimmungen einerseits im Rückstand aus, andererseits in der Asche der Ausgangssubstanz; die Differenz ergiebt den Mineralgehalt der löslichen Antheile. Gute Präparate sind heutzutage aber meist völlig löslich. Will man, was in der Regel kaum nöthig, freies Harz in den Resinaten bestimmen, so kann man weder durch Extraktion mit Alkohol, noch durch Titration des alkoholischen Extrakts zu brauchbaren Zahlen kommen, da man stets zu hohe Resultate erhält. Bei Gegenwart geschmolzener Resinate geht neben Harz auch harzsaures Salz in Lösung, das auch die richtige Titration unmöglich macht. Vorläufig ist nur eine indirekte Methode zur annähernd richtigen Harzbestimmung bekannt, auf die hier nur verwiesen werden kann (Ztschr. angew. Ch. 1897, 403). Man verlangt ausserdem von einem Sikkativ, dass es das Oel nicht, oder doch möglichst wenig dunkler färbe, dass es weder Trübung noch Satz im Oel erzeuge (eine Bedingung, der die Bleisikkative meist nicht völlig entsprechen), sowie dass der mit ihnen erhaltene Leinölfirniss rasch (in 8 bis höchstens 12 Stunden) trockne, auch nach längerem Stehen in der Trockenzeit nicht nachlasse und klebrig werde. — Als flüssiges Sikkativ wird eine

Lösung bezeichnet und gehandelt, die durch Auflösen von 1—2 Theilen der „geschmolzenen" Sikkativsorten in 2—3 Theilen Terpentinöl hergestellt wird. Den Terpentinölgehalt bestimmt man annähernd genau durch $^1/_2$-stündiges Trocknen im Trockenschrank bei 160—170° im offenen Schälchen (wobei freilich die nicht flüchtige Oxydationsprodukte des Lösungsmittels unbeachtet bleiben). Ferner bestimmt man Blei und Mangan und prüft auf Harz und Leinöl. Auch hier ist die praktische Prüfung die wichtigste.

Weit schwieriger als die analytische Prüfung der Rohprodukte ist diejenige des fertigen Leinölfirnisses. Alle bekannten Konstanten variiren hier in weitem Verhältniss, was nicht Wunder nehmen kann, wenn man sich überlegt, dass Zahlen, wie Jod-, Säure-, Verseifungszahl, wesentlich davon abhängen müssen, ob bei der Herstellung stark oder schwach, lange oder kurze Zeit erhitzt wurde, ob unter gleichzeitiger Mitwirkung der Luft oder ohne dieselbe gearbeitet wurde. Es dürfte darum fast unmöglich sein, aus derartigen Konstanten auf die Reinheit oder Art der den Firnissen zu Grunde liegenden verseifbaren Oele sichere Schlüsse zu ziehen. Dagegen kann man die eventuelle Anwesenheit unverseifbarer Oele (Mineralöl, Harzöl) in Firnissen mit Leichtigkeit nach den üblichen Verfahren der Fettchemie erkennen, da bei der Firnissbildung selbst eine Zunahme des Unverseifbaren nicht erfolgt. Es gilt dies nicht nur für die Firnisse, die mit Hilfe von Sikkativen gewonnen werden, sondern auch für die als Standöl, Dicköl und unter anderen Namen bezeichneten Produkte, die durch warmes Blasen mit Luft oder durch Erhitzen in Schalen aus Leinöl gewonnen werden, sowie für alle geblasenen Oele (Kotton-, Rüb-, Maisöl), die allmählich immer weitere Verwendung in der Firniss- und Lackindustrie finden. Geringe Mengen Harz sind in Firnissen mit Sicherheit nicht nachzuweisen.

Zur Unterscheidung ungekochten Leinöls von gekochten Oelen empfiehlt F. Evers[1]) eine zuerst von G. Morpurgo angegebene Methode: 5 g Oel werden mit etwa $1^1/_2$ g Aetzkali in wässrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad völlig verseift, dann der Alkohol verdampft und die Seife mit viel Wasser aufgenommen. Die klare erkaltete Seifenlösung wird dann allmählich mit Kochsalz versetzt, bis keine Fällung von Seife mehr erfolgt. Nach dem Absetzen der Seife wird filtrirt und das Filtrat mit Essigsäure stark angesäuert. Leinöl, welches ohne Sikkative für sich gekocht ist (Standöl etc.), giebt hierbei eine starke Trübung, während die Seife aus frischem Oel durch Kochsalz völlig gefällt wird, so dass bei der geschilderten Operation keine Trübung erfolgt.

Das wichtigste Prüfungsverfahren für Firnisse dagegen ist das-

[1]) Chem.-Ztg. 1899, 334.

jenige, das über die Schnelligkeit des Auftrocknens und die Eigenschaften des dabei gebildeten trocknen Ueberzuges Aufklärung giebt. Ein guter Firniss muss, dünn auf eine Glastafel gestrichen, in 8—12 Stunden, spätestens im Verlauf eines Tages, zu einer harten, durchsichtigen, sich nicht werfenden Haut eintrocknen, an der der prüfende Finger bei mässigem Druck nicht haften bleibt. Diese Schicht soll bei längerem Liegen an geschützter Stelle an Härte eher zunehmen, jedenfalls aber kein nachträgliches Kleben zeigen.

Die mit grosser Sorgfalt von Weger[1]) und von Lippert[2]) durchgeführten Versuche, die allmähliche Sauerstoffaufnahme dünner Anstriche mit Hülfe der Wage näher zu studiren (Tafelverfahren), haben leider zu einer praktischen Analysenmethode einstweilen noch nicht geführt. — Man verlangt ferner von den Firnissen, dass sie völlig klar und salzfrei sind; endlich sollen sie eine gewisse Konsistenz aufweisen, die zumeist von der Luftzufuhr und der Temperatur bei der Herstellung abhängig ist, während die Art der Sikkative darauf wenig Einfluss übt.

Die sog. „flüchtigen Lacke" bestehen, wie bereits erwähnt, zumeist aus Harzlösungen in einer grösseren Reihe von Flüssigkeiten, unter denen Alkohol und Terpentinöl die gebräuchlichsten sind. Die Prüfung des Alkohols kann als bekannt vorausgesetzt werden. Aber auch das Terpentinöl bedarf der analytischen Kontrolle, seit unter der Bezeichnung „Patent-Terpentinöl" Verschnitte mit leichten Mineralölen in den Handel kommen. Die neuestens vorgeschriebene zolltechnische Prüfung desselben mit Anilin wird ebenso, wie die frühere mit rauchender Salzsäure von F. Ewers[3]) verworfen, der statt dessen empfiehlt, das Bromadditionsvermögen des Terpentinöls zu prüfen, das auf 1 ccm mindestens 1,8 g Brom in wässriger Lösung zur Sättigung verbraucht. Diese Angaben werden von C. Schreiber und F. Zetzsche[4]) bestätigt, die statt des Bromwassers nur eine der Koppeschaar'sche Lösung entsprechende haltbare Flüssigkeit empfehlen: 15 g Kaliumbromat und 50 g Kaliumbromid in 1 l Wasser (Bromgehalt 40—40½ g im Liter). 1 ccm des zu prüfenden Terpentinöls wird mit Alkohol auf 50 ccm verdünnt und 20 ccm der gut gemischten Lösung mit 20 ccm der Bromsalzlösung, sowie 20 ccm Schwefelsäure (1 : 3) ½ Minute kräftig geschüttelt. Bei reinem Oel tritt alsdann vollständige Entfärbung ein; ist dies nicht der Fall, so muss eine genauere Untersuchung (fraktionirte Destillation etc.) des Oels erfolgen.

---

[1]) Ztschr. angew. Chem. 1897, 401; 1898, 490; 1899, 300. Chem. Revue 1897, 285; 1898, 1 u. 213.

[2]) Ztschr. angew. Chem. 1898, 412; 1899, 513; 1900, 133.

[3]) Chem.-Ztg. 1899, 312.

[4]) Chem.-Ztg. 1899, 686.

Neben den genannten Lösungsmitteln werden aber auch Methyl- und Amylalkohol, Aether, Aethyl- und Amylacetat, Aceton, Mineral-, Harz- und Steinkohlentheeröle zur Lackfabrikatien herangezogen. — Die Menge der flüchtigen Lösungsmittel kann man durch geeignetes Abtreiben und Wägen des Rückstands meist annähernd genau bestimmen, ebenso ist ihre Natur durch Bestimmung der Siedepunkte und auf den übrigen üblichen Wegen leicht zu erkennen. Die Harze, wie Schellack oder Sandarak, ebenso Nitrocellulose, Asphalt und ähnliche Produkte werden, falls nur eines die Grundlage eines Lackes bildet, an ihren Konstanten und Reaktionen meist erkannt. Schwierig ist es schon, wenn eine Mischung verschiedener Harze zur Verwendung kam.

Liegen aber gar Oellacke zur Untersuchung vor, so ist eine analytische Erkenntniss so gut wie unmöglich. Zu den bereits besprochenen Rohmaterialien: trocknenden Oelen resp. Firnissen, Terpentinöl und direkt löslichen Harzen, kommen noch solche Harzkörper, die vor der Verwendung einem Schmelzprocess resp. einer partiellen Destillation unterzogen werden (Zanzibar-, Mozambique- oder Madagaskar-Kopal, Kauri etc.), so dass jeder Oellack eine Kombination von mindestens 3 sehr variablen Bestandtheilen ist; auch auf harzsaure Salze und auf Harzester ist Rücksicht zu nehmen! Bedenkt man schliesslich, dass die Produkte, die wir „fette Lacke“ nennen, oft nicht nur einen, sondern mehrere frische oder veränderte (Kopal) Harze enthalten, dass sie in verschiedenen Verhältnissen mit verschiedenen Firnissen gemischt sind, die ihrerseits wieder die verschiedenste Herstellung gefunden haben, so wird man leicht einsehen, dass hier unsere analytischen Fähigkeiten versagen müssen. Eine analytische Trennung von fettem Oel und geröstetem Kopal ist heutzutage so wenig möglich, wie die verschiedener Harzkörper. Die chemische Analyse eines fetten Lackes beschränkt sich daher in der Hauptsache auf Folgendes: Der Gehalt an Terpentinöl lässt sich annähernd bestimmen (s. oben unter „flüssiges Sikkativ“). Man bestimmt den Glührückstand und in ihm die Trockenstoffe (Pb, Mn) und eventuell alkalische Erden. Sind letztere in grösserer Menge zugegen, so kann man ziemlich sicher schliessen, dass kein reiner Kopallack vorliegt, sondern ein Harzkalk-Lack oder ein Mischlack. Ueber den Werth oder Unwerth eines solches Produktes giebt lediglich die praktische Prüfung Aufschluss. Die Gesichtspunkte aber, nach denen ein Lack zu beurtheilen ist, sind wieder völlig vom Verwendungszweck abhängig und deshalb nicht allgemein zu präcisiren. Auch physikalische Prüfungen des getrockneten Lackanstrichs sind vorgeschlagen und Prüfungsapparate hierfür konstruirt worden — meist ohne weiteren Erfolg. Die wichtigste Prüfungsmethode bleibt vorläufig der versuchsweise Gebrauch[1]).

[1]) Vgl. J. Treumann, Zeitschr. öffentl. Chem. 1897, 601 ff.; 1898, 529.