

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1899. Heft 13.

Öl- und Firnissanalyse mittels Refractometers.

Aus dem Laboratorium der chemischen Fabrik
Dr. F. Wilhelmi mitgetheilt

Von
Dr. Max Weger.

Bei der steigenden Beliebtheit, deren sich in der Öl- und Fettanalyse das Zeiss'sche Butterrefractometer seiner ausserordentlich einfachen Handhabung und der Kürze der Versuchsdauer wegen erfreut, musste es verlockend erscheinen, die Anwendbarkeit dieses Apparates auch in der speciellen Firnissanalyse einmal etwas eingehender zu prüfen, als dies bisher geschehen war.

Der erste Versuch, das Refractometer bei Firnissuntersuchungen zu benutzen, wurde von Hefelmann und Mann gemacht, welche in der Pharm. Centralhalle 1895, 685 neben anderen Constanten die Refraction einiger Handelsfirnisse und einiger Mischungen aus Leinöl und Harz, Harzöl oder Mineralöl angaben, auf Grund der hierbei erhaltenen Resultate eine Vorprüfung von Firnissen mittels Refractometers vorschlugen und einen hierauf bezüglichen Plan für die Firnissprüfung ausarbeiteten. Ich selbst war früher der Ansicht, dass auf Grund der Hefelmann-Mann'schen Versuchsergebnisse vom Refractometer sehr gute Dienste für die Firnissanalyse zu erwarten seien, habe aber seit einiger Zeit an der Hand eines weit umfangreicherem Materials, als es diesen beiden Chemikern zu Gebote stand, gegen Erwarten und zu meinem Bedauern in Erfahrung bringen müssen, dass die Prüfung der Firnisse und Firnissöle mittels Refractometers doch nicht so einwandsfreie Schlüsse zu ziehen gestattet, als es ursprünglich den Anschein hatte. Man hat — das soll vorweg gesagt werden — nicht nur betreffs der oberen von Hefelmann und Mann angegebenen Grenzzahl Concessionen zu machen, was einem Verzicht auf den Nachweis geringer Mengen Harzpräparate gleichkommt, sondern auch die Verwendbarkeit überhaupt zunächst und zum mindesten von der Abwesenheit von Mineralölen abhängig zu machen, wenn anders man nicht Gefahr laufen will, Irrtümer zu begehen. Das Refractometer gibt wohl eine Constante, die unter

Umständen von Werth sein kann, aber die übrigen Constanten, besonders die Verseifungszahl und die Menge des Unverseifbaren, sind mindestens coordinirt; man ist mithin nicht in den Stand gesetzt, der Refraction eine Vorentscheidung zuzugestehen, und man kann das Refractometer nicht recht wohl als zur Vorprüfung geeignet erachten.

Es liegt mir fern, das Verdienst Hefelmann's und Mann's im geringsten schmälern zu wollen, und ich möchte ausdrücklich bemerken, dass es hauptsächlich die anregende Arbeit dieser beiden Chemiker war, welche mir Veranlassung gab, die in der Firnisschemie in Betracht kommenden Verhältnisse mit Bezug auf die Refraction eingehender zu studiren. Hierbei haben sich denn verschiedene nicht uninteressante Beobachtungen machen lassen.

Es seien zunächst einige Versuche mit rohen und behandelten Leinölen angeführt (Tabelle I und II). Die Ablesung geschah in allen Fällen bei Natriumlicht. Neben der Refraction bei 25° ist bei einigen Ölen auch die bei 40° und in Spalte 3 bei einigen Ölen auch die Sauerstoffaufnahme angegeben, welch' letztere Zahlen einer grösseren Arbeit über diesen Gegenstand (Chem. Rev. 1898 No. 11 und 12) entnommen sind. Dieselben sind hier nochmals angeführt, weil sie gewisse Beziehungen zwischen Refraction und Sauerstoffaufnahme erkennen lassen.

Aus den Tabellen I und II erkennt man zunächst, dass alle Öle, die längere Zeit der Einwirkung der Wärme oder des Sauerstoffs ausgesetzt waren, stärker ablenken als die correspondirenden rohen. Längeres Erhitzen auf niedrige Temperatur hat betreffs Refraction denselben Effect wie kurzes Erhitzen auf hohe; freiwillige Sauerstoffaufnahme durch langes Stehen an der Luft denselben wie Einblasen von Luft.

Bekanntlich geht durch Erhitzen (d. Z. 1892, 173) oder durch spontane Sauerstoffaufnahme beim Altern (Ranzigwerden) im Licht und an der Luft (Ballantyne, J. Soc. Chem. Ind. 1891, 32; Späth, Z. anal. 1896, 471; von Hübl, Dingl. 253, 281) oder durch Oxydation mittels Sämischeders (d. Z. 1898, 782) oder durch Einblasen von Luft (Thomson und Ballantyne, J. Soc. Chem. Ind. 1892, 506) die Jodzahl der Fette und Öle

Tabelle I. Leinöle.

No.		Refr. bei 25°	Refr. bei 40°	Sauerstoffaufnahme nach dem Tafelverfahren (im Mittel) Proc.
1	Lackleinöl	81,5	72,5	—
2	Malerleinöl A	81,3	72,4	18,0
3	Leinöl aus indischer Saat	80,2	71,4	17,1
4	Malerleinöl N	80,8	—	—
5	Leinöl W, 3 Jahre nicht absolut verschlossen aufbewahrt	82,2	—	15,4
6	Leinöl englischen Ursprungs, 5 Jahre gut verschlossen aufbewahrt	85,1	76,1	19,8

Tabelle II. Behandelte Leinöle.

No.		Refr. bei 25°	Refr. bei 40°	Sauerstoffaufnahme nach dem Tafelverfahren (im Mittel) Proc.
1	„Naturgebleichtes“ Leinöl des Handels	81,5	—	—
2	Malerleinöl A (Tab. I, 2) 11 Monate im Becherglas an der Luft gestanden	83,0	—	—
3	Malerleinöl A, mit Bleicherde bei 80° behandelt	81,5	72,5	—
4	Leinöl mit überhitztem Dampf auf 250° erhitzt	81,5	72,5	15,3
5	Lackleinöl (Tab. I, 1) einige Minuten auf 150° erwärmt	—	72,5	—
6	Malerleinöl A, 6 Stunden auf 150° erwärmt	—	73,7	—
7	Malerleinöl N (Tab. I, 4), im Reagensglas bei etwa 280° entschleimt	81,0	—	—
8	Malerleinöl A im Literkolben bei 280° entschleimt	82,1	—	16,5
9	Malerleinöl im Literkolben bei 315° entschleimt	82,5	—	—
10	Malerleinöl 40 Stunden auf 180 bis 190° erhitzt	90,9	—	—
11	Malerleinöl fünf Minuten auf 360° erhitzt	102,3	—	5,4 (?)
12	Leinöl W (Tab. I, 5) im Grossen bei 100 bis 140° mit Luft geblasen, 3 Jahre nicht absolut verschlossen aufbewahrt	84,2	—	14,5
13	Leinöl in der Kälte geblasen, 3 Jahre aufbewahrt	83,4	—	—
14	Malerleinöl A in der Kälte geblasen	—	73,6	—
15	Malerleinöl A in der Wärme geblasen	—	74,2	—
16	Leinöl aus indischer Saat (Tab. I, 3) in der Kälte geblasen	80,2	—	16,7
17	Leinöl aus indischer Saat, 20 Stunden bei 150° geblasen	92,6	—	—
18	Leinöl aus indischer Saat, 25 Stunden bei 150° geblasen	95,0	—	8,7
19	Standöl des Handels A	99,3	—	11,1
20	Dicköl des Handels P	92,9	—	10,7

herunter. Allen in Tabelle II angeführten Ölen würde also eine niedrigere Jodzahl zu kommen als reinem frischen Leinöl. Die in Spalte 3 angegebenen Sauerstoffzahlen dürften im Allgemeinen den Jodzahlen entsprechen und scheinen, wie ich schon an anderem Orte (Chem. Rev. 1898, No. 11 u. 12) zeigte, ebenfalls durch jede Manipulation, die Polymerisation oder Oxydation hervorrufen kann, gedrückt zu werden. Der von Mansfeld (Forsch. Ber. I, 68) wohl zuerst aufgestellte Satz, wonach mit steigender Jodzahl auch die Refraction der Öle sich erhöht, der theilweise bestätigt wurde (Beckurts und Heiler, d. Z. 1895, 612; Hefelmann, Pharm. Centr. 35, 467), theilweise aber bereits eingeschränkt wurde (Hefelmann, Pharm. Centr. 1895 No. 47 und besonders Späth, Z. f. anal. Chem. 1896, 471), ist also,

wie aus obigen Tabellen I und II hervorgeht, durchaus nicht von allgemeiner Gültigkeit und kann höchstens mit Bezug auf frische, rohe Öle als zu Recht bestehend anerkannt werden. Man könnte eher für erhitzte oder oxydierte Leinöle und, wie auch Tabelle IV und V zeigen wird, für Firnis das Gegenteil behaupten, nämlich dass Sauerstoffaufnahme und Jodzahl im umgekehrten Verhältniss zur Refraction stehen, analog der Späth'schen Beobachtung an ranzigen Fetten.

Eine merkwürdige Ausnahme bildet das Tab. I, 6 angeführte, rohe Leinöl englischen Ursprungs, welches 5 Jahre von der Luft abgeschlossen, in einer kleinen Glasflasche aufbewahrt wurde, und welches eine außerordentlich hohe Jodzahl 191,3, eine sehr grosse Sauerstoffaufnahme und dennoch auch

eine sehr hohe Refraction zeigte. Das Öl war unverfälscht. Leider wurden vor fünf Jahren von den Constanten des Öls nur die Verseifungszahl und die Säurezahl bestimmt. Letztere war in der Zwischenzeit von 1,8 auf 2,7 gestiegen.

Bei der durch kurzes Erhitzen auf hohe Temperaturen bewirkten Entschleimung wird die Refraction der Leinöle schon eine Kleinigkeit erhöht. Eine grössere Anzahl Proben aus den verschiedenen Barrels einer Wagenladung des Tab. I, 4 genannten Leinöls ergaben eine Ablenkung von 80,3 bis 81,0, im Mittel 80,8° bei 25°. Nach dem Entschleimen im Reagensglase bei etwa 280° lagen die Grenzen auf 80,4 bis 81,2, das Mittel bei 81,0°. Die Erhöhung war 0,1 bis 0,6, im Mittel 0,2°. Da bei grösseren Quantitäten die Temperatur nicht so rasch gesteigert werden kann, geht hierbei die Refraction höher (Tab. II, 8 und 9).

Trennt man den Schleim durch Filtriren möglichst gut vom Öl und prüft ersteren, so zeigt er, wie das entschleimte Öl, ebenfalls eine höhere Ablenkung als das ursprüngliche Öl, z. B.

bei 25° = 83,8° gegen 81,3° des Öls und ein etwas festerer Schleim

bei 40° = 77,5° gegen 72,4° des Öls.

Bei längerem oder stärkerem Erhitzen reiner Öle kann, wie Tabelle II zeigt, die Refraction über 90, ja über 100° steigen.

Die Zahlen der Tabelle II lassen weiter folgende Schlüsse zu. Man kann gekochte, geblasene und lange bei Luftzutritt aufbewahrte Öle mittels Refractometers nicht von einander unterscheiden. Man kann, da alle die oben bezeichneten Öle eine erhöhte Refraction geben, aus dieser nicht die Anwesenheit von Harz, Harzöl oder Harzpräparaten, die ebenfalls sehr hoch ablenken, vermuten. Hiervon wird weiter unten ausführlicher die Rede sein. Ein stark ablenkendes Leinöl kann also sehr wohl unverfälscht sein; es kann sogar in manchen Fällen eine höhere Refraction das Kriterium für grössere Güte sein.

Man könnte aber vielleicht, wenn die Abwesenheit von Verfälschungen und die von harzsauren Verbindungen constatirt wäre, einen Schluss auf die Darstellungsweise eines Firnißes ziehen, indem eine hohe Refraction auf einen hoch erhitzten oder unter Zuhilfenahme eines Blasverfahrens hergestellten, bez. gealterten, eine niedrige Refraction auf einen kaltbereiteten Firniß deutet. Es wären jedoch zuvor noch die Grenzen der Refraction reiner, frischer Öle verschiedener Provenienz zu studiren.

Bei nicht trocknenden Ölen scheinen die

Verhältnisse ähnlich zu liegen wie bei trocknenden. Die Verdickung durch Sauerstoffaufnahme oder Polymerisation bewirkt auch hier eine Erhöhung der Refraction, wie aus Tabelle III zu ersehen ist. Dieselbe bedarf weiter keines Commentars.

Tabelle III.

	Refr. bei 25°	Refr. bei 40
1. Rohes Rüböl	69,2	—
2. Rohes Rüböl aus dem Kleinhandel	67,9	—
3. Rüböl mit überhitztem Wasserdampf auf 270° erhitzt	69,0	60,7
4. Rüböl 30 Stunden bei 135° mit Luft geblasen	74,7	66,3
5. Thickened Rape oil (dicker als 4)	78,2	69,6

Ich gehe nunmehr zu einigen Versuchen mit Firniß über (Tab. IV).

Tabelle IV.

Refr. bei 25°

1. Leinöl aus indischer Saat roh	80,2
2. Firniß aus 1 mit 1 Proc. harzsaurem Blei-Mangan, kalt bereitet	81,6
3. Firniß aus 1 mit 2 Proc. harzsaurem Blei-Mangan, kalt bereitet	82,8
4. Firniß aus 1 mit 3 Proc. harzsaurem Blei-Mangan, kalt bereitet	83,6
5. Firniß aus 1 mit 5 Proc. harzsaurem Blei-Mangan, kalt bereitet	85,8
6. Firniß 5, eine Stunde auf 150° erhitzt	86,7
7. Firniß aus 1 mit 1 Proc. leinölsaurem Mangan, bei 150° schnell gelöst und schnell gekühlt	81,1
8. Firniß 7, zwei Stunden auf 150° erhitzt	82,2
9. Firniß aus 1 mit 0,5 Proc. Bleiglätte und 0,2 Proc. Manganoxyhydrat zwei Stunden auf 230° erhitzt	etwa 85,5
10. „Elektrofirniß“ des Handels, siccativfrei	89,8
11. „Ozonisirter“ Firniß englischen Ursprungs, enthält 2 Proc. harzsaures Blei-Mangan	87,3

Zu Tabelle IV ist Folgendes zu bemerken: Firniß 2 bis 5 wurde in der Kälte dergestalt bereitet, dass 100 g Leinöl mit 3, 6, 9 und 15 Proc. einer Lösung von einem Theil Resinat in 2 Theilen Leinöl versetzt und gut durchgeschüttelt wurden.

Man sieht zunächst, dass 1 Proc. Resinat die Refraction um etwa 1° erhöht, in Übereinstimmung mit den Versuchen von Hefelmann (Pharm. Centr. 1895, 685) und Schick (d. Z. 1899, 29).

Man sieht ferner, dass 1 bis 2 stündiges Erhitzen auf 150° unter den hier obwalgenden Verhältnissen — das Erhitzen geschah bei 6 und 8 wie auch bei 9 im weithalsigen Becherkolben, also mit mässigem Luftzutritt — die Refraction ebenfalls um etwa 1° erhöht.

Besonders zu bemerken ist noch, dass alle diese Firniße 1 bis 9 mit rohem Öl ohne Luftblasen dargestellt sind. Anwendung eines Blasverfahrens würde diese Zahlen

Tabelle V.

	Refr. bei 25°	Sauerstoffaufnahme nach dem Tafel- verfahren	Trockendauer in Stunden	Consistenz	Farbe in 6 cm starker Schicht	Impr. sichtigkeit
<i>a) Firnisse mit 3 Proc. harzsaurerem Blei-Mangan, kalt bereitet</i>						
1.	96,0°	13,4 Proc.	etwa 10	6 1/2	hellgelb (mit Rothstich)	stark trüb
2.	84,1°	17,6 Proc.	etwa 10	6 1/2	hellgelb (mit Grünstich)	klar
3.	96,8°	10,9 Proc.	etwa 10	6 1/2	hellgelb (mit Rothstich)	stark trüb
4.	83,6°	17,2 Proc.	etwa 10	8 1/2	hellgelb (mit Grünstich)	klar
<i>b) Firnisse mit 3 Proc. harzsaurerem Blei-Mangan, erhitzt</i>						
5.	99,7°	11,8 Proc.	8 1/2	5 1/2	hellgelb (mit Rothstich)	opalesc.
6.	85,0°	16,2 Proc.	10	5 1/2	hellbraun	klar
7.	97,5°	—	—	5 1/2	hellgelb (mit Rothstich)	trüb
8.	85,0°	—	—	5 1/2	braun	klar
<i>c) Firnisse mit 4 Proc. harzsaurerem Mangan, kalt bereitet</i>						
9.	91,4°	—	—	7 1/2	hellbraun	klar
10.	85,2°	—	—	8 1/2	braun	klar
11.	89,6°	—	—	8 1/2	hellbraun	klar
12.	85,6°	—	—	7	braun	klar
<i>d) Firnisse mit 4 Proc. harzsaurerem Mangan, erhitzt</i>						
13.	94,0°	—	—	9	hellbraun	klar
14.	85,9°	—	—	9 1/2	dunkelbraun	klar
15.	91,1°	—	—	7	braun	klar
16.	85,7°	—	—	—	dunkelbraun	klar

ohne Zweifel noch stärker erhöht haben. Die Firnisse wurden sofort nach der Darstellung untersucht, die sub 10 und 11 angeführten Handelsfirnisse waren einige Zeit verschlossen aufbewahrt. Wie sich alte Firnisse verhalten, das sieht man aus Tabelle V.

Die in Tabelle V angeführten Firnisse sind alle aus reinem Malerleinöl ohne künstliche Luftzufuhr theils in der Kälte bereitet, theils unter 4 stündigem Erhitzen auf 150 bis 170° dargestellt und enthalten theils 3 Proc. geschmolzenes harzsaurer Blei-Mangan, theils 4 Proc. geschmolzenes harzsaurer Mangan allein. Dieselben hatten 18 bez. 12 Monate in 250 g fassenden Glasbüchsen theils offen, theils luftdicht verschlossen, theils im Tageslichte, theils im dunklen Schranken gestanden und wurden von Zeit zu Zeit auf ihre physikalischen Eigenschaften, d. h. Farbe, Klarheit, Consistenz und ihre Trockenkraft und neuerdings auch auf Refraction geprüft. Leider wurde die Refraction der Firnisse direct nach der Darstellung nicht bestimmt, da eine Beobachtung in dieser Richtung ursprünglich nicht in Aussicht genommen war. Es macht dies jedoch nicht viel aus, denn man kann die ursprüngliche Refraction in diesem Falle ungefähr berechnen: Das Öl war normal, wird also etwa 81° gezeigt haben, 3 Proc. Resinat erhöhen um etwa 3°, 4 Proc. um etwa 4°. Man wird also ohne grosse Fehler für die kalt bereiteten Firnisse 1 bis 4 und 9 bis 12 etwa 84° bez. etwa 85° und ferner für die erhitzten etwa 1° höher, also etwa 85° bez. etwa 86° annehmen können.

(Schluss folgt.)

Über einige Eigenschaften der verflüssigten schwefligen Säure.

Von
A. Lange, Nieder-Schöneweide.

(Schluss von S. 277.)

Über das specifische Gewicht der verflüssigten schwefligen Säure finden sich in Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie folgende Angaben:

Faraday fand 1,42; Bussy 1,45; Pierre bei — 20,5° 1,4911; Dufour bei — 20° 1,49. Andréef⁷⁾ hat die spec. Gewichte von — 10° bis + 40°, von 5 zu 5° steigend, berechnet, bei 0° fand er 1,4336. In Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie werden noch ohne Quellenangabe die Bestimmungen 1,4338 bei 0° und 1,3757

⁷⁾ Annalen der Chemie u. Pharm. 110, 1 bis 16.