

in gleicher Weise wie Naphthensäure, auch die Kupfersalze von Cottonöl- und Sesamölseitensäuren veranlassen Grünfärbung. Man sollte derartigen Farbenreaktionen nicht zuviel Gewicht beimessen. Durch eine kleine Abänderung läßt sich aber die Kupfersalzreaktion zu einer sehr brauchbaren gestalten. Zu diesem Zwecke saugt man die gefärbte Kupferseife ab, wäscht mit Wasser aus, trocknet bei gelinder Wärme und schüttelt dann mit Benzin. Naphthensäure Kupfer löst sich nunmehr mit Leichtigkeit völlig auf, während fett-säures, selbst leinölsäures Kupfer, fast gänzlich ungelöst bleibt. Nur ein kleiner Teil des Linoleats geht in das Benzin über und erteilt diesem eine Grünfärbung.

Bezüglich der *Davidssohnschen* Probe, welche auf der verschiedenen Löslichkeit von naphthensaurer und fett-saurer Magnesia in heißem Wasser beruht, hat sich gezeigt, daß zwar Ölsäure bei der vorgeschriebenen Behandlung nur eine schwache Trübung gibt, daß sich Leinölsäure jedoch, infolge der größeren Löslichkeit ihres Magnesiumsalzes, ganz ähnlich wie Naphthensäure verhält. Eine allgemeine Unterscheidung zwischen Fett- und Naphthensäuren ist daher auf diesem Wege nicht möglich, immerhin wird man bei negativem Ausfall der Reaktion auf Abwesenheit beträchtlicher Mengen Naphthensäure schließen können.

Wertvolle Anhaltspunkte zur Beurteilung der Natur der Säuren gibt die Bestimmung der Jodzahl, die bei technischer Ölsäure 75—85 beträgt, bei Naphthensäuren jedoch, soweit sie aus Petroleum her-rühren, nur einige Einheiten ausmacht und bei Säuren aus Schmieröl nach Untersuchungen von *F. Schwarz* und dem *Vf.*¹⁰⁾ nicht über 30 hinausgeht. Naphthensäuren sind ferner im Gegensatz zu den Fettsäuren meistens schwefelhaltig und zeigen merkliche optische Aktivität. So fand *Rakusin* für Naphthensäuren aus Petroleumraffinationslaugen $[\alpha]_D = +0,2^\circ$, vom *Vf.* wurde für Säuren aus Laugen der Schmierölverarbeitung $[\alpha]_D$ zu $+0,77^\circ$, für eine höher siedende Probe zu $1,02^\circ$ gefunden. Naphthensäuren haben ferner erheblich höheres spezifisches Gewicht als Fettsäuren, wie aus nachfolgender Tabelle hervorgeht:

Art der Säure	Spezifisches Gewicht bei 15°
Ölsäure	0,898
Leinölsäure	0,920
Naphthensäuren	
aus Kerosin	0,908
desgl. gereinigt	0,963

Dem höheren spezifischen Gewicht der Naphthensäuren entsprechend, sind auch die Lichtbrechungszahlen größer.

Ein sehr charakteristisches Unterscheidungsmerkmal wurde endlich noch in der Anwendung der Formolitreaktion aufgefunden. Naphthensäuren geben auf Grund ihrer cyclischen Struktur schwerlösliche feste Formolite.

Behufs Ausführung der Reaktion übergießt man die zu prüfende Säure in einem Reagensglas vorsichtig mit dem gleichen Raumteil konz. Schwefelsäure, setzt dann $\frac{1}{2}$ Vol. 40%ige wässrige Formaldehydlösung hinzu und schüttelt einige Zeit um, wobei beträchtliche Erwärmung eintritt, die durch Kühlung mit Wasser gemildert werden kann. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen wird nunmehr mit Wasser verdünnt und mit Äther behandelt. Die Umsetzungsprodukte von Ölsäure und anderen Fettsäuren gehen völlig in Lösung, Naphthensäure bildet einen unlöslichen festen Niederschlag. Inwieweit sich auch Mischungen von Naphthen- und Fettsäuren in dieser Weise kennzeichnen lassen, bedarf noch der Prüfung. Harzsäuren (Kolophonium) bilden ebenso wie Naphthensäure hochschmelzende, in Äther wenig lösliche Formolite, sie können aber als solche durch ihre äußere Beschaffenheit, in Mischung mit Naphthensäure durch die *Morawskische* Reaktion und ihre Fähigkeit, unter dem Einfluß alkoholischer Salzsäure unverestert zu bleiben, leicht nachgewiesen werden.

Nach Kennzeichnung der Seifen, welche aus der Petrolätherlösung des ursprünglichen Bohröls durch Ausziehen mit 50%igem Alkohol gewonnen waren, erübrigt sich noch die Untersuchung des im Petroläther verbliebenen Anteils. Dieser kann unverestbare Öle wie Mineralöl, Harzöl, Teeröl, ferner Neutralfett und freie Fett-

¹⁰⁾ Chem. Revue 13, 165 [1908].

säuren enthalten. Die Untersuchung erfolgt nach bekannten Verfahren¹¹⁾.

Schließlich ist noch auf flüchtige Bestandteile wie Wasser, Alkohol, Benzin, Ammoniak, Rücksicht zu nehmen.

Wasser kann in völlig klar erscheinenden und in Petroläther vollständig löslichen Ölen bis zu 50% enthalten sein. Die Löslichkeit wird durch die Gegenwart der Seife verursacht. Der Wassergehalt macht sich beim Erhitzen der Öle durch Schäumen und Stoßen bemerkbar. Quantitative Bestimmung erfolgt nach dem Xyolverfahren durch Destillation.

Alkoholzusatz erleichtert erheblich die Herstellung wasserlöslicher Mineralöle. An Stelle von Äthylalkohol werden nach *D. R. P. 174 908* (*F. W. Klever*, Köln) hochsiedende Alkohole, wie z. B. Amylalkohol, verwendet. Letzterer löst Mineralöle erheblich leichter als Äthylalkohol, infolgedessen braucht man zur Herstellung der wasserlöslichen Mineralöle der Patentschrift gemäß weniger Seife, was durch Vergleichsversuche des *Vf.* bestätigt wurde.

Zur Prüfung auf Alkohol destilliert man 50—100 g Bohröl in einem geräumigen Kolben, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Kaliumbisulfat. Letzteres zersetzt die vorhandene Seife, welche anderenfalls übermäßiges Schäumen bewirken würde. Der Alkohol wird im Destillat durch Siedepunkt und Jodoformprobe qualitativ, durch das spezifische Gewicht (nach nochmaliger Destillation über Ätzalkali befreit Entfernung flüchtiger Säuren) quantitativ bestimmt. Amylalkohol würde sich durch seinen charakteristischen Geruch zu erkennen geben. Benzin verrät sich ebenfalls im Destillat. Quantitativ wird es am sichersten bestimmt durch Wasserdampfdestillation des zuvor mit Schwefelsäure angesäuerten Bohröls.

Ammoniak war namentlich früher ein häufiger Bestandteil wasserlöslicher Mineralöle, weil mittels desselben die Gewinnung der Öle am besten gelang. Löst sich doch Ammoniakseife weit leichter als Kali- oder gar Natronseife in den Ölen auf. Die ammoniak-haltigen Öle haben aber den großen Nachteil, daß sie Metalle anzugreifen vermögen, und daß infolge allmählichen Entweichens von Ammoniak das Emulgierungsvermögen allmählich zurückgeht.

Bestimmung des Ammoniakgehaltes erfolgt durch Destillation von 20—30 g Öl mit konz. wässriger Natronlauge, Auffangen des übergehenden Ammoniaks in $1/10$ -n. Schwefelsäure und Zurücktitrieren der unverbrauchten Säure.

[A. 109.]

Die Chemiker und die sogenannte Sprachreinigung.

Bei der Schriftleitung der Chemiker-Zeitung ist eine Reihe von Äußerungen zu Prof. *Holde*'s Aufsatz¹⁾ eingegangen. Die Schriftleitung hat diese nicht abgedruckt, sondern Herrn Prof. *Holde* zur Bearbeitung übergeben; ein etwas ungewöhnliches Verfahren, da auf diese Weise die Ansicht der Verfasser nicht ungeschminkt zutage tritt, sondern in Prof. *Holde*'s zusammenfassenden zweiten Aufsatz²⁾ nur die Stellen erwähnt werden, die entweder seiner Auffassung entsprechen oder mit denen er leicht fertig zu werden glaubt.

Mit meinem Aufsatz über den gleichen Gegenstand³⁾ befaßt sich Prof. *Holde* sehr ausführlich, wenn auch nicht eben sehr glücklich. Prof. *Holde* versteht nicht einmal richtig zu zitieren, da er bei dem Abdruck eines Satzes aus meinem Aufsatz willkürlich einzelne Worte oder Gruppen in Anführungsstriche setzt, ohne hinzuzufügen, daß diese Zeichen von ihm stammen!

Aber auch in sachlicher Beziehung entsteht Herr Prof. *Holde* den Sinn meiner Ausführungen vollständig. Ich kann daher nichts Besseres tun als die Leser, die die Zeit dazu haben, zu bitten, beide Aufsätze zu vergleichen; sie werden mit Leichtigkeit erkennen, daß Prof. *Holde* das Errichten von Windmühlen, gegen die er fechten möchte, munter fortsetzt. Daß ich nicht zu den einseitigen Sprachreinigern gehöre, habe ich für jeden, der die Zeitschrift für angewandte Chemie in den vierzehn Jahren meiner Schriftleitung verfolgt hat, zur Genüge dargetan.

Rassow.

¹¹⁾ Vgl. *Marcusson*, Laboratoriumsbuch für die Industrie der Öle und Fette 1911, S. 87.

¹⁾ Chem. Ztg. 41, 617 [1917].

²⁾ Chem. Ztg. 41, 823 [1917].

³⁾ Angew. Chem. 30, I. 215 [1917].