

eingeführte Tropfenschwingungsmethode für viscose Öle unzureichend ist. v. Dallwitz-Wegner, welcher sich auf Veranlassung von Duffing und neuerdings auch unter Mitwirkung von Leonard eingehend mit den Beziehungen der Capillarkräfte zu den Schmierergiebigkeitseigenschaften der Schmieröle in äußerst fruchtbarer Weise beschäftigt hat<sup>4)</sup>, bedient sich daher anderer und zwar mehrerer Methoden zur Ermittlung der capillaren Eigenschaften der Schmieröle, nämlich der Filmabreißmethode von Procter-Hall, des capillaren Aufstiegs zwischen verschiedenen gegeneinander zu neigenden Metallplatten von auswechselbarem Material (weil die Art des Metalls die capillaren Eigenschaften beeinflusst) und endlich der direkten Bestimmung des Randwinkels mittels der Randwinkeltheorie. Es wird aber immerhin einige Zeit vergehen, bis diese, zum Teil verhältnismäßig kostspielige Geräte erfordernden Arbeiten und Methoden, deren Auswertung in chemischer Hinsicht noch in den Kinderschuhen steckt, Gemeingut der interessierten Chemiker geworden sind. Bei der oben erwähnten Stellungnahme kompetenter Physiker zu der von Tate begründeten, von Quincke, Traube, Ollivier, Livingstone und Morgan u. a. ausgeübten, in der Traubeschen Form apparativ einfachen Tropfmethode könnte man immerhin versucht sein, von den Bestimmungen nach dieser Methode bei viscosen Substanzen ganz abzusehen, wenn sich nicht tatsächlich bei den von mir vor etwa 2 Jahren nach dieser Methode ausgeführten Untersuchungen bemerkenswerte, den praktischen Erfahrungen und chemischen Charakteren der Öle entsprechende Beziehungen der gefundenen Zahlen, und auch beachtenswerte Übereinstimmungen der letzteren mit den früheren und neueren, auch nach anderen Methoden ermittelten Werten namhafter Physiker ergeben hätten, soweit solche Werte zum Vergleich herangezogen werden konnten. Durch diese, die Ansprüche des Chemikers zunächst recht befriedigenden Feststellungen an einem Gerät von denkbar größter Einfachheit und Billigkeit, wie es die Traubesche Tropföhre ist, wurde ich bewogen, Herrn N. Singalowsky um seine Mitarbeit bei einer Reihe von Kontrollprüfungen an Flüssigkeiten von bekannten Oberflächenspannungen, auch Glycerin, also einer viscosen Flüssigkeit zu bitten. Und auch hier ergaben sich wiederum gute Übereinstimmungen mit den Literaturwerten. Endlich wurde noch eine wertvolle Kontrolle der von uns ermittelten Werte dadurch erzielt, daß 4 Schmieröle, eines davon ein schweres Cumaronharzdestillat vom spez. Gew. 1,049, die anderen normale viscose Mineralschmieröle von den spez. Gew. 0,926—0,954 (letzteres von Pacura, also einem unraffinierten Erdölrückstand) bei 15°, nachdem ihre Oberflächenspannung nach der oben beschriebenen Tropfmethode von uns ermittelt worden war, in der Reichsanstalt für Maße und Gewichte auf freundliche Veranlassung von Herrn Regierungsrat Dr. Bein durch Herrn Dr. Hartmann nach zwei anderen Methoden, nämlich der Auswägung der Wulstgewichte der zu prüfenden Öle an Platten (Berührungs- und Abreißmethode) auf Oberflächenspannung bei Zimmerwärme geprüft wurden.

Die unter Berücksichtigung der spez. Gewichte der Öle umgerechneten Zahlen der Reichsanstalt stimmten, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt, ganz vorzüglich mit den von uns ermittelten Werten überein:

Ölarten	I aus Cumaronharz	Mineralschmieröle		
		II	III	IV
Werte für Reichsanstalt	3,97	3,30	3,26	3,19
α <sub>1</sub> mg/mm } Holde und Singalowsky	3,96	3,14	3,12	3,19

Im folgenden seien die von uns gefundenen und die in der Literatur verzeichneten Werte (in Klammern gesetzt) einer Reihe bekannter Stoffe angegeben: Oberflächenspannung  $\alpha$  mg/mm Benzol 3,04 (2,97—3,08), amerikanisches Leuchtöl ( $d = 0,772$ ): 2,48 (2,41 bis 2,45),  $d = 0,760/780$ , russisches Petroleum  $d = 0,830$ : 2,791 (2,69—2,71  $d = 0,82/84$ ), Anilin 4,43 (4,49), Nitrobenzol 4,44 (4,67), Chloroform 2,70 (2,64—2,72), Glycerin 6,50 (6,51/65), Essigsäureanhydrid 3,22 (3,29), Olein und Knochenöl 3,18 und 3,29 (nicht trocknende Öle, chemisch etwa dem Knochenöl entsprechend, wie Olivenöl, Mandelöl usw. 3,30—3,40), Cottonöl 3,23 (andere halbtrocknende, chemisch dem Cottonöl ähnliche Öle wie Sesamöl und Leindotteröl 3,24 und 3,36), Leinöl 3,27 und 3,32 (für die dem Leinöl chemisch ähnlichen trocknenden Öle Walnuß- und Hanföl 3,37 und 3,51<sup>5)</sup>). Da es sich bereits bei den fetten Ölen um immerhin

etwas viscose Produkte handelt, und die hier vermerkten Literaturwerte der unten angeführten neueren Arbeit von Grunmach und Bein entstammen, von denen der erstere durch seine Methode der Ermittlung der Oberflächenspannungen durch Stimmgabelschwingungszählung auf dem Capillaritätsgebiet lange bekannt ist, und diese Autoren nach der Capillarplattenmethode, also einer von der Tropfmethode wesentlich abweichenden Methode gearbeitet haben, so ist die gute Übereinstimmung ihrer Werte mit den von uns gefundenen besonders bemerkenswert. Recht beachtenswert ist der charakteristische Unterschied im Wert von  $\alpha$  bei den naphthenreichen Leuchtölen aus russischem Erdöl und den naphthenarmen aus amerikanischem Erdöl.

Für schweres Steinkohlenteeröl ( $d = 1,093$ ), sog. Anthracenöl, fand ich vor 2 Jahren  $\alpha = 4,37$ , für helle raffinierte Mineralschmieröle, auch eingedicktes Maschinenöl aus Braunkohlenteerparaffinöl der Riebeckischen Montanwerke 3,10—3,14, dagegen wiederum für die spez. schweren synthetischen Leinöl- und Leinölfirnisersatzstoffe von F. Bayer, Elberfeld, die hohen Werte 3,95 und 4,02. Bemerkenswert war, daß die Werte von  $\alpha$  für die verschiedenen Teerfettöle nach der Tropfmethode zwischen 3,78 und 3,88 gefunden wurden, also wesentlich höher als bei normalen Mineralschmierölen, aber immerhin auch merklich niedriger noch als bei unbehandeltem Anthracenöl. Die Bestimmung der Oberflächenspannung dürfte mithin einen Fingerzeig für die technische Richtung geben, nach welcher hin sich die Fabrikation aus Teeren usw. zu gewinnenden Mineralschmierölersatzstoffen zu bewegen hat. Andererseits ist es recht bemerkenswert, daß die reinen Mineralschmieröle, sowohl die hellen wie die dunklen weniger oder nicht raffinierten Öle, z. B. die rumänische Pacura IV (spez. Gew. 0,952), auch eingedicktes Braunkohlenteeröl sämtlich nahe beieinander liegende, den fetten Ölen sich sehr nähernde, keinesfalls aber größere, eher noch niedrigere Oberflächenspannungen als letztere zeigen, nämlich 3,10—3,19 (nach Bein und Hartmann bis 3,30).

In den von Duffing veranlaßten Arbeiten von Dallwitz-Wegner, zu denen der Chemiker Stellung zu nehmen genötigt ist, wurden bisher begreiflicher Weise, da die Autoren Ingenieure oder Physiker sind und ihre Arbeiten zunächst der Ausbildung der physikalischen Methodik galten, den zwischen der chemischen Zusammensetzung und  $\alpha$ , bestehenden Beziehungen, die z. B. bei Versuchen nach der Tropfmethode im Einklang mit der Literatur den physikalischen Unterschied zwischen amerikanischen und russischen (Naphthene) Leuchtölen zeigen, noch keine Beachtung geschenkt. In der letzten Arbeit des genannten Autors wird sogar Knochenöl, das bisher im neutralen Zustand als eines der besten Schmieröle galt, als ein schlechtes Schmieröl bezeichnet, ohne daß ersichtlich wäre, auf welche Eigenschaften des Öles sich dieses befremdende Urteil gründet. Vergleichende Untersuchungen der capillaren Eigenschaften und Schmierergiebigkeit der bislang als beste Schmieröle geltenden nicht trocknenden fetten Öle mit den Mineralölen, deren  $\alpha$  nach den von uns ermittelten Werten sich von denen der fetten Öle wenig oder höchstens zugunsten der Mineralschmieröle unterscheidet, fehlen leider vorläufig noch ganz in den schönen und bahnbrechenden Arbeiten von Dallwitz-Wegner. Wir möchten den Wunsch aussprechen, daß diese Lücken baldigst ergänzt werden und auch die Beziehungen der Öle auf Naphthenbasis zu denjenigen auf Paraffinbasis und ähnliche Fragen capillarimetrisch studiert werden. [A. 177.]

## Die Bedeutung des Brechungsvermögens für die Beurteilung von Ölen und Fetten.

Von Oberstabsapotheker Utz, Vorstand des chemischen Untersuchungsamtes München.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Hannover 1920 in der gemeinsamen Sitzung sämtlicher Fachgruppen.)

(Schluß von Seite 264.)

Die gleiche Wichtigkeit kommt der Bestimmung der Refraktion bei der Beurteilung von Margarine zu. Man kann in diesen Fettgemischen nicht nur die Refraktion berechnen, wenn deren Bestandteile nebst ihrer Refraktion bekannt sind, sondern man kann auch aus der Refraktion einer vorliegenden Mischung einen Schluß auf die chemische Natur der einzelnen Bestandteile ziehen. Auf die Einzelheiten des Verfahrens kann hier nicht eingegangen werden; es möge daher nur auf die wertvolle Zusammenstellung von W. Arnold in der Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1914, Bd. 27, Heft 4, hiermit aufmerksam gemacht werden, die alles Wissenswerte enthält. Hiernach besitzt eine Pflanzenmargarine, die außer Cocosfett nur Sesamöl oder Baumwollsamöl enthält, eine Refraktion zwischen 37 und 43 Skalenteilen; bei einer Margarine mit vorschriftsmäßigem Sesamölgehalt ist eine Refraktion unter 37 (und eine Jodzahl unter 17) niemals denkbar. Bei tierischer Margarine von vorschriftsmäßiger Zusammensetzung wird die Refraktion stets zwischen 49 und 54 liegen. Daraus ergibt sich ferner,

<sup>4)</sup> Über neue Wege zur Untersuchung von Schmiermitteln. 1919, München und Berlin, Verlag v. Oldenburg; das Wesen der Capillarität, ihre Beziehungen zur Schmierergiebigkeit der Schmieröle und zur Schmierfähigkeit der Metalle, Petroleum 16, 259 ff. u. 285 ff. [1920].

<sup>5)</sup> Die für fette Öle angegebenen Literaturwerte entstammen einer neueren Arbeit von L. Grunmach und W. Bein in den Wissenschaftl. Abhandl. der Kaiserlichen Normaleichungskommission 1919, Heft 9 (Methode Capillarplattenapparat).

daß Margarine, die außer Palmfett auch tierisches Fett enthält, eine Refraktion zwischen 38 und 53 zeigen muß, und zwar werden sich die gefundenen Werte mehr der Zahl 38 nähern, wenn vorwiegend Pflanzenfette zur Herstellung verwendet wurden; dagegen werden die Zahlen näher beim Skalenteil 53 liegen, wenn tierische Fette in der Margarine überwiegen.

Cocosfett besitzt von allen bis jetzt untersuchten Speisefetten den niedrigsten Brechungsindex. Daher kann in einem Speisefett, bei dem die Refraktion den Wert 35,5 nicht überschreitet, ohne weiteres die Abwesenheit anderer Fette als erwiesen angenommen werden.

Bei Kakao butter wird man oft schon durch die einfache Vorprobe der Bestimmung der Refraktion einen Fingerzeig bekommen hinsichtlich der Art der etwa vorhandenen Verfälschungen.

Die refraktometrische Untersuchung von Muskat butter läßt eine Reihe von Verfälschungen erkennen; so erniedrigt ein Zusatz von Schweinefett, Kakaofett, Cocosfett, Olivenöl, Rinds- und Hammeltalg den Brechungsindex, während dieser Wert durch Lanolin, Paraffin, Vaseline und Wachs erhöht wird. Auf den Unterschied in der Refraktion des Fettes aus Bandamacia (76—82 Skalenteile = 1,4760—1,4795) und aus Bom bay macis (48—49 Skalenteile = 1,4579—1,4586) sei besonders aufmerksam gemacht.

Durch die refraktometrische Untersuchung des Schweinefettes wird man häufig in die Lage versetzt, sofort zu unterscheiden, ob ein reines oder ein verfälschtes Erzeugnis vorliegt; nur bei geringen Zusätzen von Talg (Rinds- oder Hammeltalg) versagt das Verfahren. Die Refraktionszahl von reinem Schweinefett liegt zwischen 48,5 und 51,5 Skalenteilen bei 40°. Mit größter Wahrscheinlichkeit ist anzunehmen, daß diesen Refraktionswerten Jodzahlen von 48—69 entsprechen. Ganz besondere Beachtung verdient die bekannte Tatsache, daß bei reinen, aber ranzigen Schweinefetten die Jodzahl erheblich sinkt, die Refraktion dagegen steigt. Aus diesen Gründen darf man bei stark ranzigen Schweinefetten erst die erwähnten Werte bestimmen, nachdem sie durch entsprechende Behandlung entsäuert sind.

Ein Zusatz von Mineralölen zu den vorgenannten Fetten würde sich durch die Bestimmung der Refraktion in Verbindung mit der Verseifungszahl meistens leicht zu erkennen geben.

Aus einer großen Anzahl von Untersuchungen ergibt sich, daß das Brechungsvermögen der nicht trocknenden Öle niedriger ist als dasjenige der trocknenden Öle. Ferner ist diese Kennzahl abhängig vom Alter des betreffenden Öles und von der Art seiner Gewinnung. Die Refraktion der flüssigen fetten Öle schwankt zwischen 53 und 66 Skalenteilen (= 1,4613—1,4698); nur Leinöl und Holzöl haben einen höheren Brechungsindex, nämlich Leinöl von 73—74 Skalenteilen (= 1,4742 bis 1,4748), Holzöl über 1,50. Für die Beurteilung von Leinöl ist außer der Bestimmung der Refraktion auch die Ermittlung der Verseifungszahl usw. heranzuziehen. Durch Zufuhr von Sauerstoff, ebenso durch Polymerisation erhöht sich der Brechungsindex von Leinöl; auch ein Zusatz von Harz, Harzöl, Harzpräparaten, endlich von Holzöl oder Mineralöl zum Leinöl kann die Ursache für die Steigerung der Refraktion sein. Rüböl, das öfters als Zusatz zu Leinöl festgestellt wurde, setzt die Werte für die Refraktion des letzteren herab. Daß die Bestimmung der Refraktion für die Beurteilung von Leinölfirnis von Wert ist, ergibt sich aus vorstehendem ohne weiteres.

Im Gegensatz zu Leinöl und den übrigen fetten Ölen, bei denen durch Polymerisation eine Erhöhung des Brechungsindex hervorgerufen wird, nimmt dieser beim Holzöl ab. Diese Erscheinung erfolgt jedoch nur in der ersten Phase des Erhitzens, macht aber dann einer verhältnismäßig großen Steigerung Platz.

Für die Untersuchung von Harzöl ist die Refraktion recht gut zu verwenden, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

	Spez. Gewicht bei 15°	Refraktion bei 15°
Harzöl . . . . .	0,97 —0,98	1,535 —1,549
Mineralöl . . . . .	0,89 —0,92	1,500 —1,507
Rüböl . . . . .	0,911—0,917	1,4725—1,4740
Baumöl . . . . .	0,914—0,917	1,4689—1,4696

Behandelt man Holzöl mit konzentrierter Schwefelsäure und darauf mit rauchender Schwefelsäure und untersucht dann den nicht angegriffenen Anteil des Öles mit Hilfe des Refraktometers, so kann aus einem unter 1,5330 liegenden Brechungsindex der Schluß auf einen Zusatz der vorerwähnten anderen Öle gezogen werden.

Bekannt ist, daß man mit Hilfe des Refraktometers den Gehalt von Elain an Leinölsäuren, sowie an Wollfettsäuren ermitteln kann.

Zur Unterscheidung von Neufundland-Lebertran und norwegischem Tran leistet die Bestimmung der Refraktion gute Dienste. Bemerkte sei, daß durch eine längere Aufbewahrung von Lebertran die Refraktion nicht beeinflußt wird. Angefügt mag ferner werden, daß man in Zubereitungen aus Dorschlebertran und Malzextrakt den Gehalt

an Öl rasch und sicher durch die Bestimmung der Refraktion ermitteln kann.

Bei rohem und gereinigtem Wollfett kann durch die Ermittlung des Drehungsvermögens ein etwaiger Zusatz von fetten Ölen erkannt werden; dagegen würde sich Vaseline dem Nachteile bei diesem Untersuchungsverfahren entziehen.

Für die Beurteilung von Terpeninöl eignet sich die Bestimmung der Refraktion allgemein gut als orientierende Vorprobe. Zusätze von Petroleumdestillaten, die vielfach als Streckungs- und Verfälschungsmittel in größerem oder geringerem Maßstabe Verwendung finden, geben sich meistens schon hier zu erkennen durch die Erniedrigung der Refraktion. Einwandfreie Resultate erhält man aber, wenn man das betreffende Terpeninöl nach einem der bekannten Verfahren mit Schwefelsäure behandelt und den nicht angegriffenen Anteil des Öles im Refraktometer prüft. Der Brechungsindex des nicht angegriffenen Teiles des Öles muß höher sein, als derjenige des unveränderten Öles; sonst liegt ein Zusatz von Petroleumdestillaten vor.

Da die Paraffine einen niedrigeren Brechungsindex haben, als die wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe, die sog. Filtratöle, aus denen sie abgeschieden werden, kann ihre quantitative Bestimmung durch die Ermittlung der Refraktion erfolgen. Ceresine und Paraffine können durch die Bestimmung der Refraktion unterschieden werden; erstere zeigen nämlich bei 90° 10—17, technische Hartparaffine aus Erdöl- und Braunkohlenteer zwischen 2,6 und 1,5 Skalenteile. Die Paraffine besitzen mit steigendem Schmelzpunkt wachsende Brechungskoeffizienten. Löst man ein Gemisch von Ceresin und Paraffin in Chloroform und fällt mit Alkohol, saugt ab, dampft das Filtrat ein, nimmt wieder mit Chloroform auf und fällt nochmals mit Alkohol, so zeigt diese zweite Fraktion Zahlen, aus denen man auf die Menge des zugesetzten Paraffins schließen kann.

Für die Untersuchung und Beurteilung von Petroleum vermag die Bestimmung des Brechungsindex in den meisten Fällen recht wertvolle Fingerzeige zu geben, namentlich über die Herkunft eines Petroleums.

Das refraktometrische Verfahren ist ferner auch zur Untersuchung von Bienenwachs empfohlen worden. Zu beachten ist, daß die Refraktion durch die Natur- und Permanganatbleiche nicht verändert wird, daß sie aber nach der Chromatbleiche sinkt. Infolge des verhältnismäßig hohen Schmelzpunktes des Bienenwachses (über 60°) wäre Arbeiten bei höheren Wärmegraden erforderlich, die aber auf die Dauer nachteilig auf die Instrumente einwirken würden. Man benutzt daher in diesem Falle Gemische von gleichen Teilen Bienenwachs und Pfefferminzöl; aus dem Brechungsindex dieses Gemisches berechnet man dann in bekannter Weise den Brechungsindex des zu untersuchenden Bienenwachses.

Zum Schlusse möchte ich noch erwähnen, daß das Refraktometer noch Verwendung findet zur quantitativen Bestimmung von Fetten und Ölen, so z. B. zur Bestimmung des Fettes in der Milch, in Kakao usw. Ich möchte es heute schon als möglich bezeichnen, die Fettbestimmung in allen pflanzlichen und tierischen Stoffen mit Hilfe des Refraktometers quantitativ durchzuführen.

Es war selbstverständlich nicht möglich, auf die Einzelheiten der verschiedenen Verfahren und deren Ergebnisse hier näher einzugehen; es sollte vielmehr nur eine allgemeine Übersicht über die bisherigen Ergebnisse der Forschungen auf diesem Gebiete gegeben und damit die Wichtigkeit der refraktometrischen Untersuchung von Fetten und Ölen dargelegt werden. Wissenschaftliche Arbeiten auf diesem immerhin auch heute noch stark vernachlässigten Zweige der Untersuchung von Fetten und Ölen bieten nach den gemachten Erfahrungen ein dankbares Feld der Betätigung. Hierzu anzuregen, möge der Zweck dieses Vortrages sein. [A. 176.]

## Der Brechungsindex im Dienste der physiologischen Chemie.

Von Dr. PAUL HIRSCH, Privatdozent a. d. Universität Jena.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Hannover 1920, in der gemeinsamen Sitzung sämtlicher Fachgruppen.)

(Eingeg. 13./9. 1920.)

Eigentlich erst in den allerletzten Jahren hat die Refraktometrie in biologischer Hinsicht eine größere Anwendung gefunden. Bei biologischen Untersuchungen, wo man vielfach angewiesen ist, mit geringen Flüssigkeitsmengen oder, allgemeiner ausgedrückt, Substanzmengen zu arbeiten, stellt sie eine sehr brauchbare Untersuchungsmethode dar, deren Vielseitigkeit in der Anwendung sich immer mehr und mehr herausstellen wird.

Die meisten Untersucher, die sich bisher der Refraktometrie bedienten, verfolgten mehr praktische als theoretische Ziele und machten sie mehr klinischen Zwecken brauchbar. Es kann nicht im Rahmen dieses Referates liegen, auf alle diese Untersuchungen