

(Aus dem Universitätsinstitut für gerichtliche Medizin und naturwissenschaftliche Kriminalistik Breslau. — Direktor: Prof. Dr. *Buhtz.*)

## **Autoxydation von Oleinen und ihre katalytische Beeinflussung durch Metalle\*.**

**W. Specht und G. Scholtz.**

Mit 7 Textabbildungen.

### *Einleitung.*

Brände in Textilbetrieben zählen seit Jahren nicht zu den Seltenheiten, schienen sich aber — ohne daß von hier aus statistische Erhebungen zugrunde gelegt werden können — im Jahre 1937 gehäuft zu haben. Millionenwerte an Textilroh- und Halbfertigwaren wurden ein Raub der Flammen. Vielfach sind große Lagerbestände restlos niedergebrannt. Das scheinbar gerettete Material mag zudem in vielen Fällen durch Hitzeeinwirkungen um die Hälfte und mehr in seinem Gebrauchswert vermindert worden sein, da Wolle und Pflanzenfasern durch Hitzeeinwirkungen brüchig werden und ihre Festigkeit einbüßen.

Aus besonderen Gründen drängt sich dem Kenner der Verhältnisse die Frage auf, ob nicht Umstände gegeben sein können, welche gerade unter den heutigen Gesichtspunkten die Selbstentzündung von Textilwaren fördern können. Eine kritische Betrachtung in diesem Sinne erscheint notwendig, weil die Bestände deutschen Rohmaterials mit allen Mitteln sicherzustellen sind.

Die Selbstentzündung roher und halbfertiger Textilwaren hat in den in Frage kommenden Industriekreisen von jeher eine nicht ganz unbedeutende Rolle gespielt. Es wurde viel in Fachkreisen und in der Fachpresse über die Selbstentzündung gesprochen und geschrieben, aber wenig unternommen, um sie zu unterbinden. Es mag eben früher vielfach der Brandschaden durch die Versicherung gedeckt gewesen sein und für den Rückerstattungswert wurde wieder Neuware erworben.

Die Ursache für normale Selbstentzündungsbrände ist vorwiegend in der Verwendung ungeeigneter Schmelzmateriale zu suchen.

Als Schmelzen finden Zubereitungen von Ölen tierischer oder pflanzlicher Herkunft Verwendung. Es wird mit aus der Kerzenindustrie stammenden Oleinen, Erdnußölen, Olivenölen usw. gearbeitet. Diese Ölqualitäten sind an sich harmlos und gewährleisten bei normaler Aufbewahrung und Verarbeitung eine durchaus genügende Betriebssicherheit.

---

\* In Anlehnung an einen Vortrag, gehalten von *G. Scholtz* auf der 29. Tagung der Deutschen Gesellschaft für gerichtliche, soziale Medizin und Kriminalistik, Innsbruck 1940.

Vielfach kamen jedoch schon in früheren Jahren — sicher ist dies aber auch noch heute der Fall — Öle unter gleicher oder ähnlicher Bezeichnung in den Handel, die aber nicht der Bezeichnung entsprechende Reinöle, sondern Verschnitte mit anderen Ölen und Fetten darstellten. Unter den tierischen und pflanzlichen Ölen finden sich nun auch solche, die infolge ihres charakteristischen Aufbaues halbtrocknende oder trocknende Eigenschaften aufweisen. Der typischste Vertreter der letzteren Gattung ist das hinlänglich bekannte Leinöl, das durch sein Trocknungsvermögen u. a. für Farzubereitungen Verwendung findet.

Die trocknenden (hoch ungesättigten) Öle besitzen aber in feiner Verteilung auf der Faser feuergefährliche Eigenschaften. Zu den in diesem Sinne gefährlichen Ölen zählen auch die Trane.

Die Selbsterwärmung, welche sich bis zur Selbstentzündung steigern kann, beruht zum größten Teil auf dem Trocknungsvermögen der genannten Öle. Während der Trocknungsprozeß in Anstrichfarben normal verlaufen muß, kann die in geschmälzter Wolle und in Faserstoffen bei der Trocknung freiwerdende Wärme nicht entweichen; sie wird aufgestapelt bzw. gestaut, weil Wolle und auch andere Spinnfasern infolge ihres geringen Wärmeleitungsvermögens diese Stauung herbeiführen müssen.

Die Selbstentzündungsneigung von Schmälzölen soll weiter auch durch metallische Verunreinigungen gefördert und unter Umständen sogar hervorgerufen werden können, wobei die z. B. mit den Fettsäuren in Reaktion getretenen Metallspuren als Reaktionsbeschleuniger fungieren sollen. Gefahrenquellen bilden also Woll- und Faserstoffe, die mit Ölen unbekannter Zusammensetzung geschmälzt und anschließend sofort in Ballen verpackt oder gepreßt werden, weil beim Vorhandensein ungünstiger Öle durch starke Schichtung und Pressung die freiwerdende Oxydationswärme keinen Abzug mehr findet und die gestaute Wärme die weitere Reaktion immer mehr fördert.

Warenballen dieser Art tragen vielfach noch nach dem Versand den Brandkeim in andere Lager und Betriebe, wo es dann nur eines geringen Anstoßes, wie hoher Temperatur der Lagerräume, Lage eines Ballens an einem Dampfheizungsrohr usw. bedarf, um ein Schadenfeuer zur Entfachtung zu bringen.

Die Erfahrung bestätigt nun, daß in Textilkreisen zwar die Brandgefahr geschmälzter Ballen bekannt ist, weiter aber auch, daß beim Einkauf von Schmälzmitteln oft viel mehr die Preis- als die Sicherheitsfrage im Vordergrund steht.

Nur so ist es zu erklären, daß es Betriebe gibt, welche noch nie einen durch Ballenentzündung entfachten Brand zu verzeichnen hatten, während andere gleichartige Werke die Selbsterhitzung und -entzündung aus eigener Erfahrung bestens kennen und als notwendiges Übel hinnehmen.

Bestehen Möglichkeiten, daß das Auftreten von Textilbränden durch zeitweise ungünstige Rohstoffverhältnisse gefördert wird?

Diese Frage ist aus folgenden Gründen entschieden zu bejahen.

1. Aus Gründen der Sparsamkeit wird Altware der Weiterverarbeitung zugeführt.

Um das durch Gebrauch bereits geschwächte Altmaterial beim Reißprozeß möglichst zu schonen und den Erhalt einer langstapeligen Reißwolle bzw. Baumwolle zu gewährleisten, wird das Material vor dem Reißen besonders stark gefettet bzw. geschmälzt. In vielen Betrieben wird die Reißware in eigener Verarbeitung versponnen. Derartige Arbeitsstätten haben zwar ein begreifliches Interesse daran, daß ein brauchbares Textilgut geschaffen wird, besitzen aber als frühere Verwender von Neuware noch nicht genügend Erfahrung über die in dem Reißmaterial begründet liegende besondere Brandgefahr. Ausschließlich Reißbetriebe — also nicht Selbstverarbeiter — verkaufen die Reißware an die Spinnereien weiter.

Es wird auf die möglichen Folgen verwiesen, die daraus entstehen können, daß eine Reißerei eine gewisse Anzahl von Spinnereien mit einem Material beliefert, das durch sorg- und verantwortungslose Schmälzexperimente bereits den Brandkeim in sich trägt!

2. Einen weiteren Gefahrenherd bildet naturgemäß auch eine Verknappung von Fetten und Ölen, derzufolge chemisch nicht vorgebildete Produzenten ein zwar gut schmierendes, aber durch Beimischung billiger Mischöle hoch feuergefährliches Produkt in den Handel bringen.

3. Auch der eventuellen Mitverwendung von Tranen ist größte Aufmerksamkeit zu schenken, weil diese — ohne besondere Behandlung — dem brandgefährlichen Leinöl annähernd gleichzusetzen sind.

Wenn einem einwandfreien Schmälzöl nur etwa 20% eines trocknenden Öles oder Tranes beigemischt werden, kann das Mischprodukt schon als feuergefährlich bezeichnet werden, weil es bei einer Häufung ungünstiger Vorbedingungen (hohe Temperaturen der Lagerräume, starke Pressung der Ballen usw.) zu Erhitzungen und Entzündungen führen kann.

4. Da, wie schon angeführt worden ist, auch die Metallaufnahme ein Reaktionsvermögen von Textilölen auf der Faser begünstigen und hervorrufen kann, verdient auch das zum Versand dienende Faßmaterial Beachtung.

Die Oleine werden häufig noch in korrosionsunbeständigen Eisenfässern geliefert. Die Fettsäuren der Schmälzmittel lösen das Eisen aus den Faßwandungen und führen somit zur Aufnahme und Feinverteilung des Metalls im Öl, das in schädigender Hinsicht gemeinhin als einer der geeignetesten Reaktionsbeschleuniger angesehen wird.

*Kann der Selbstentzündungsgefahr entgegengewirkt werden?*

Diese Frage ist ebenso wie die obige zu bejahen.

Als notwendigste Maßnahme macht sich das Verlangen für eine nachhaltige Facherziehung in den Kreisen der Textilindustrie geltend. Es muß vom ethischen Standpunkt aus das Gefühl der Verantwortlichkeit für das gelieferte Textilgut gesteigert werden. Die Zahl der Selbstentzündungsbrände wird in dem Augenblick verringert, wenn diese Schäden nicht mehr als notwendiges Übel angesehen werden und sich die Schmelzprozesse unter dem Gesichtspunkt abspielen, daß die Verantwortlichkeit für die Feuergefährlichkeit des Textilgutes nicht nur für die Zeit gilt, in der es im eigenen Betrieb lagert, sondern auch für spätere Lagerverhältnisse nach dem Versand.

Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß sich die Selbstentzündlichkeit ungeeigneter Textilöle durch Zusätze von Antioxydationsmitteln (Reaktionsverzögerern) vermindern oder sogar aufheben läßt, wäre in zweiter Linie eine dahingehende Forderung an den Wollhandel zu richten, daß Öle ohne Zusätze von derartigen Mitteln nicht zum Handel zugelassen werden sollten.

Sofern weitere Forschungen nicht ergeben sollten, daß der Zusatz von Antioxydationsmitteln —  $\beta$ -Naphthol (sogar bei Leinöl), Hydrochinon (bei Tranen) — auch die Aktivierungsmöglichkeit von Schmelzölen durch Metallverbindungen unterbindet, wäre für die Lieferung der Öle an die Verbraucher trotz aller gegenteiliger Auffassungen die Verwendung von Holzgefäßen die ideale Lösung.

*I. Theoretischer Teil.*

Es interessierte zunächst das Metalllösungsvermögen, das verschiedene Textilschmelzmittel ihrer chemischen Natur nach entwickeln. Zu diesem Zweck wurden verschiedene industrielle Schmelzöle, und zwar solche, die auf Mineralölgrundlage basieren, und solche, die aus pflanzlichen bzw. tierischen Ölen bestehen, untersucht. Für letztere ist die Sammelbezeichnung „Oleine“ bekannt.

Bezüglich des Metalllösungsvermögens zeigte sich ein grundlegender Unterschied zwischen den beiden Schmelzmittelgruppen, der in dem neutralen Charakter der Mineralöle einerseits und der sauren Natur der Oleine andererseits begründet ist.

Die beiden zur Untersuchung gebrachten Schmelzmittel auf Mineralölgrundlage (mit Öl I und II bezeichnet) entwickelten infolge ihrer verschiedenen Zusammensetzung keine einheitliche Metalllösungstendenz. Öl I löste innerhalb 58 Tagen ungleich geringere Metallteile auf als Öl II in der gleichen Zeitspanne. Aluminium wurde von keinem dieser Öle angegriffen. Das Angriffsvermögen von Öl I auf Eisen ist nach einer Versuchsdauer von 58 Tagen noch nicht abgeschlossen; in dieser Zeit-

spanne sind 0,343 % Eisen abgelöst. Öl II löste in dem gleichen Zeitintervall ungleich weniger Eisen (0,047 %). Bereits vom 47. Tage an blieb im Versuch der an sich geringfügige Eisenverlust des Metalles konstant.

Für Öl I steigerte sich das Metalllösungsvermögen vom Messing (0,016 %) über Kupfer (0,068 %), verzinktes Eisen (0,179 %) und Blei (0,235 %) zum Eisen (0,343 %). Die Metallabgabe des Eisens an Öl II war — wie bereits gesagt — sehr gering (nach 47 Tagen bereits konstant 0,047 %). Demgegenüber war das Angriffsvermögen von Öl II auf Kupfer um ein vielfaches größer (nach 58 Tagen 1,045 %) und stieg über Messing (1,287 %) und Blei (1,735 %) auf 1,805 % für verzinktes Eisen an. Kupfer und Messing wurden sonach im Gegensatz zum Eisen bereits merklich vom Öl II angegriffen. Der Metallverlust für Zink (verzinktes Eisen) und Blei war unter analogen Versuchsbedingungen augenfällig am stärksten.

Der Unterschied im Angriffsvermögen der beiden Mineralölschmelzen dürfte auf den Harzölgehalt des Öles II zurückzuführen sein (Bildung von Metallresinaten).

Die von den beiden Mineralölgemischen abgelösten Metalle beeinflussten die für die Ausgangsschmelzmittel ermittelten, völlig einwandfreien Mackey-Teste während einer Erhitzungsdauer von 90—180 Minuten in keinem Falle ungünstig. Die Schmelzmittel zeigten bei der Mackey-Prüfung in keinem der Versuchsansätze eine Neigung zur Selbstentzündung. Verharzungen des geölten Fasermaterials waren nach Beendigung der Versuche nicht festzustellen; desgleichen traten keine unangenehmen Geruchsstoffe während der Versuche in Erscheinung.

Bei den zur Untersuchung gebrachten Mineralölschmelzen steht weder ein nennenswerter Angriff auf die üblichen, für Verpackungszwecke benutzten Metalle noch Korrosion an den Metallteilen von Spinnmaschinen oder Lagerungsbehältnissen zu befürchten. Als ideales Verpackungsmaterial würden auf Grund der Untersuchungen Gefäße aus Aluminium für die Lagerung in Frage kommen, doch dürften Transportgefäße aus Aluminium infolge ihres hohen Preises in der Praxis wohl ausscheiden.

Unter gleichen Versuchsbedingungen mit Metallen vorbehandelte, unter Zugrundelegung der Original-Mackey-Testvorschriften an sich feuerungefährlich zu bezeichnende Oleine (III und IV) entwickelten demgegenüber bei den entsprechenden Überprüfungen ein nicht unbeachtliches Reaktionsvermögen auf der Faser. Während das Lösungsvermögen des Oleins V für Eisen vom 47. Versuchstage an als abgesättigt zu betrachten war (0,333 %), war das Angriffsvermögen dieses Schmelzmittels auf verzinktes Eisen ebenso wie das der übrigen Oleine auf Eisen, verzinktes Eisen und Messing selbst nach 58tägiger Ein-

wirkungsdauer noch nicht abgeschlossen. Die Oleine zeigten nach der Metallaufnahme äußerlich Veränderungen in Färbung, Fluorescenz und Brechungsindex; teils war es auch zur Ausscheidung von Zinkseifen im Olein wie auf den entsprechenden Metallen gekommen.

Bei einem der untersuchten Oleine (VI), das auf Grund der Diskrepanz etwa 60% Linolsäure enthielt, stieg der Brechungsindex in bekannter Weise von 1,4712 für das unveränderte Produkt im Verlaufe der Luftoxydation über 1,4740 auf 1,4780.

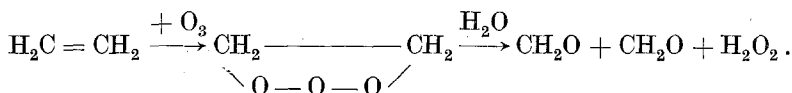
Die Oleine ließen nach Abschluß der Versuche keine bemerkenswerte Ranzidität, wohl aber — speziell nach der Behandlung mit Eisen und auch mit Kupfer, ölfremden Sauerstoffüberträgern — einen merklichen, teils starken *Peroxydgehalt* erkennen.

Über die Wirkungsweise des Eisens im Olein ist folgendes zu sagen.

*Oestermann*<sup>1</sup> führt aus, daß das zweiwertige Eisen im Olein molekularen Sauerstoff aufnimmt unter Übergang in die dreiwertige Stufe, die unter Abgabe des nunmehr aktiven Sauerstoffs mit der Ölsäure in Reaktion tritt und gleichzeitig reduziert wird, um dann in dieser Form durch erneute Aufnahme molekularen Sauerstoffs den Prozeß wiederum einzuleiten. Die Olefindoppelbindung — wie sie beispielsweise in der Ölsäure vorliegt — vermag unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln teils Sauerstoff  $R-CH=CH-R + O = R-CH-CH-R$ , teils



— steht Ozon zur Verfügung — das Ozonmolekül unter Bildung von Ozoniden zu addieren; diese Ozonide können weiterhin eine vollständige Spaltung der Kohlenstoffkette unter Bildung von Carbonylgruppen und Peroxyd erleiden:



Bei den diesseitigen Versuchen war es sonach in der Hauptsache offenbar zu einer Luftoxydation mit zum Teil peroxydisch gebundenem Sauerstoff in den Oleinen gekommen. Ungesättigte Oleinkomponenten, vornehmlich solche mit konjugierten Doppelbindungen, dürften besonders stark zu dieser Autoxydation neigen.

Der Peroxydgehalt gab Veranlassung, das Verhalten dieser Oleine beim Mackey-Test kennenzulernen; dies um so mehr, als die Seifen bestimmter Metalle wie solche des Eisens, Zinks, Kupfers, Mangans usw. und die nach unserer Überzeugung im Verlauf dieser Seifenbildung entstandenen Peroxyde die Selbstentzündungsneigung katalytisch beschleunigen und erhöhen sollen.

Wie die Abb. 1—3 erkennen lassen, zeigten die Oleine einheitlich einen anfangs beschleunigten Reaktionsverlauf. In keinem Falle

kam es jedoch zur Entzündung des Versuchsansatzes; es wurde vielmehr beobachtet, daß trotz Vorliegens verschiedener, auch hochfeuergefährlicher Oleinsorten (V und VI) die Temperaturkurven gemäß dem typischen Verlauf von Autoxydationskurven nach relativ steilem Anstieg (Versuche mit Eisen und verzinktem Eisen) im Bereich zwischen 160—220° ein Maximum erreichten und dann kontinuierlich ohne Nachreaktionen zur Badtemperatur wieder absanken.

In Abb. 4 zeigt die Kurve 1 den Mackey-Test des hochfeuergefährlichen Oleins V, die Kurve 2 den des mit verzinktem Eisen behandelten Oleins und Kurve 3 den desselben Oleins nach Absättigung mit reinem

Eisen. Während bei der Kurve 2 der Eisengehalt noch nicht ausreicht, um den Oxydationsvorgang völlig zu verhindern — eine gewisse, zeitlich begrenzte Abbremsung des Selbsterhitzungsvorganges bei 170° war

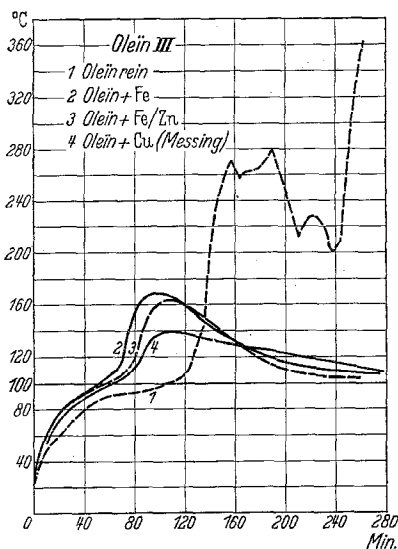


Abb. 1.

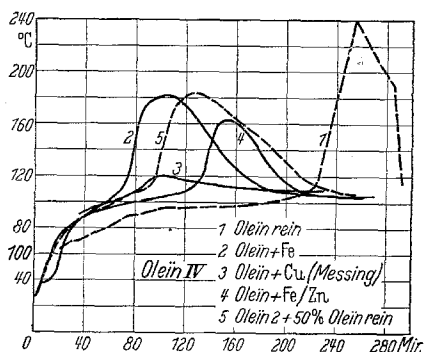


Abb. 2.

zwar bereits erzielt — ist im Eisenversuch (Kurve 3) bis 180° (wie bei Olein IV) offenbar das Peroxyd durch das Eisen bereits restlos zerstört worden; die Reaktion klingt plötzlich ab, ohne wieder aufzuleben. Entgegen früher gemachten Beobachtungen<sup>2</sup>, nach denen der katalytische Einfluß von Metallen durch Zusatz von Metalloleaten überprüft wurde, wobei sich die Gegenwart von Metallen als reaktionsfördernd erwies, zeigte sich bei unseren Versuchen, bei denen das Metall auf natürlichem, einem der Praxis entsprechenden Wege in Lösung ging, daß die Metalle infolge ihrer Peroxyd-zerstörenden Wirkung die Erreichung der Entzündungstemperaturen unter den Bedingungen des Mackey-Testes auch bei hochfeuergefährlichen Oleinen verhinderten

Es liegt der Gedanke nahe, daß die  $\overset{|}{\underset{|}{C}}=C$  Doppelbindung in den aktiven Bestandteilen der Oleine bei den teilweise durch die Lösung

der Metalle bedingten oxydativen Vorgängen (Peroxyd- und Aldehydbildung) soweit abgesättigt werden, daß der Mackey-Test derartig vorbehandelter Oleine im Gegensatz zum Test desselben Öls im frischen Zustande nicht mehr brandgefährlich verlaufen kann.

Zur Klärung dieser Frage wurde eine Probe des Oleins IV, das gelöstes Eisen enthielt, mit der gleichen Menge von frischem Olein IV (in verschlossener Flasche aufbewahrt) versetzt und unter den gleichen Bedingungen im Mackey-Test überprüft.

Kurve 2 (Abb. 2) zeigt den Testverlauf des eisenhaltigen Oleins, Kurve 5 den Testverlauf derselben Ölprobe mit 50% Frischöl. Kurve 5 zeigt gegenüber Kurve 2 eine zeitliche Verschiebung der Autoxydation um etwa 20 Minuten, während sonst der Verlauf fast identisch ist, abgesehen davon, daß das Kurvenmaximum um den an sich wohl bedeutungslosen Wert von 2° höher liegt.

Das Mischöl benötigt so nach eine um 20 Minuten längere Anlaufzeit für die Hauptreaktion, woraus man schließen kann, daß das stärker eisenhaltige ungemischte Öl (Kurve 2) gegenüber der gemischten Probe (Kurve 5) sich zwar in einer fortgeschrittenen Oxydationsstufe befindet, wobei jedoch die für die Selbsterhitzung wesentlichen Reaktionen noch nicht erfaßt sind.

Die beiden Versuche zeigen, daß der Vorgang der Metalllösung (auch beim Versuch mit Kupfer) das Öl zwar in gewisser Weise voroxydiert hat. Der wesentliche Reaktionsablauf jedoch wie die Ab-

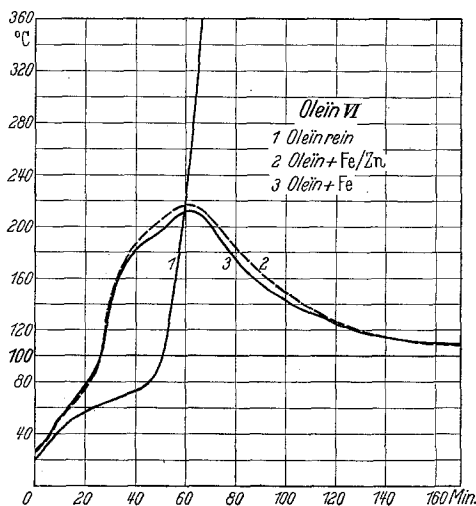


Abb. 3.

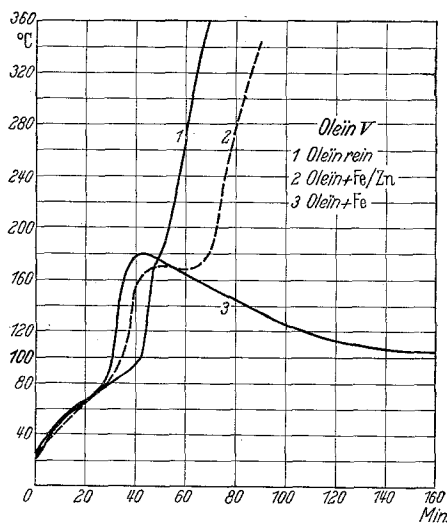


Abb. 4.



bremsung der Autoxydation durch den Eisengehalt sind, trotzdem ein Unterschied von 50% Eisen besteht, bei beiden Versuchen dieselben.

Oberhalb einer gewissen Eisenkonzentration scheint also die Größe des Eisengehaltes für die Intensität der reaktionshemmenden Wirkung belanglos zu sein. Eine gewisse Bestätigung dieser Auffassung liefert die Kurve 4, die sich auf das mit verzinktem Eisen gesättigte Olein IV bezieht. Der Eisengehalt in dieser Probe ist entsprechend dem hohen Zinkgehalt geringer als bei der Probe 5.

Zur Klärung der Frage, ob das Verhalten der Ölproben 5 und 4 wie auch das der übrigen mit Eisen vorbehandelten Oleine auf katalytische Wirkung des Eisens zurückzuführen ist, die sich zwar reaktionsfördernd, jedoch in einer anderen Richtung als erwartet äußerte, sind weitere Untersuchungen nötig und im Gange.

Wie auch bereits anderenorts<sup>3</sup> gefordert worden ist, können die Mackey-Teste nicht auf eine Prüfungsdauer von nur 90 Minuten beschränkt bleiben, die Erhitzungsdauer im Mackey-Apparat muß vielmehr solange ausgedehnt werden, bis keine Reaktionen im Versuchsansatz mehr zu erwarten sind, d. h. bis die Temperaturkurve vom Maximum jeweils zur Badtemperatur (100°) wieder abgesunken ist und daselbst konstant verharrt. Dieser Reaktionsablauf kann, braucht sich aber noch nicht innerhalb von 3 Stunden vollzogen zu haben. Schon die oft lange Anlaufzeit der Autoxydation läßt die 90 Minutengrenze nicht haltbar erscheinen.

Wie der Test des Original-Oleins (IV) — Abb. 2 — erkennen läßt, erhitzte sich das Schmälmittel erst nach Überwindung einer Induktionsperiode von 180 Minuten ziemlich stark. Für das Originalolein (III) — Abb. 1 — war die Induktionsperiode kürzer; es erfolgte bereits nach 130 Minuten ein steiler Temperaturanstieg bis zu dem Maximum 271,5°, dem nach einem scharfen kurzen Kurvenabfall ein zweites Maximum bei 280° folgte; nunmehr sank die Temperaturkurve beträchtlich, stieg aber wiederum auf 228° an, um nach erneutem Abfall schließlich in raschem Anstieg zur Entzündung des Versuchsansatzes zu führen.

Die Abb. 5 gibt schließlich Mackey-Teste verschiedener Schmälmittel (VII) wieder, die trotz zunächst teils beträchtlicher Reaktionsfähigkeit auf der Faser im Modellversuch doch nicht zur Selbstentzündung führten. Durch die Autoxydationen wurden Maxima erreicht, die unterhalb der Entzündungstemperatur des Fasergutes lagen.

Die beobachteten und reproduzierbaren Zwischen- und Nachreaktionen, die aller Wahrscheinlichkeit nach Reaktionen intermediär entstehender Spaltprodukte der Oleinkomponenten darstellen, dürften für die Beurteilung der Selbstentzündungsneigung eines Schmälmittels vor allem dann nicht ohne Belang sein, wenn entsprechend geschmolzenes Textilgut unsachgemäß — etwa in der Nähe ungeschützter Heizungs-

rohre — gelagert wird, so daß sich infolge kontinuierlicher Hitzewirkung unkontrollierbare Vorgänge in dem geschmolzenen Material abspielen können.

In diesem Zusammenhang seien auch die Emulgatoren und Netzmittel erwähnt, die allenthalben den Schmelzmischungen zugesetzt werden. Eines dieser Netzmittel wies größere Anteile Formaldehyd wie Peroxyd auf und entwickelte demgemäß als solches und in Mischung mit Olein auf der Faser eine nicht unbedeutende Reaktionsfähigkeit. Bedenkt man, daß Formaldehyd an sich polymerisiert, aber auch in der Lage ist, Kondensationsreaktionen einzugehen, die noch keineswegs

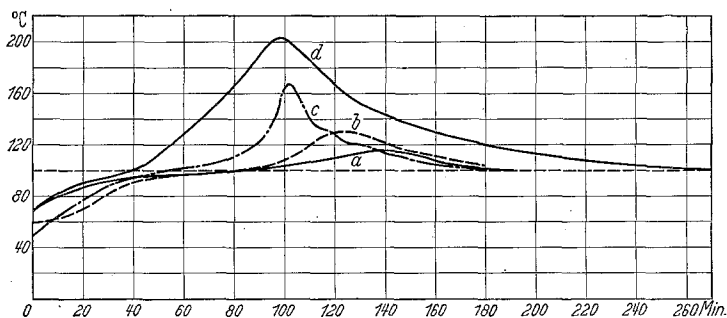


Abb. 5.

erschöpfend bekannt sind, so leuchtet ein, daß in derartigen Schmelzezusätzen noch unbekannt, wenig beachtete Gefahrenquellen verborgen sein können.

Für die Aufarbeitung und Beurteilung von Brandrückständen aus Textilbränden werden folgende Hinweise gegeben:

1. Will man sich davon überzeugen, welche Metalle in der Wolle eines durch Selbstentzündung in Brand geratenen Ballens als Katalysatoren gewirkt haben könnten, so empfiehlt es sich, zu der Aschenanalyse die Untersuchung eines Ätherextraktes durchzuführen; denn erst letztere Analyse gibt Aufschluß darüber, welche Metalle als Oleate und somit als mögliche Reaktionsbeschleuniger vorgelegen haben könnten.

2. Bei der Überprüfung von verbranntem Textilgut (Warenballen verschiedenster Qualität), das an der Brandausbruchsstelle gelagert hatte, wurde festgestellt, daß sich verschiedene Partien (u. a. Preßballen von Japancords, locker geschichtete Baumwolle) besonders fettig anfühlten, teils petroleumartig rochen und anderenteils einen Verbrennungsgeruch aufwiesen, der an Öle bzw. Fette fortgeschrittener Ranzidität erinnerte. Auch der Brandschutt zwischen diesen Ballen schien größere Mengen an Fetten und Ölen zu enthalten. Die zur Untersuchung entnommenen Proben enthielten im Mittel etwa 9% eines vorwiegend unverseifbaren Fettes (Verseifungszahl: 27,9). Der ex-

trahierte Fettkörper war dunkelbraun, aber noch flüssig. Die Tortelli-Jaffesche Reaktion verlief negativ und sprach für die Abwesenheit von Tranen. Eisen war im Fettauszug nur in Spuren vorhanden. Bei den Vorprüfungen im verschlossenen Pulverglas war nach längerem Stehen bei Zimmer- und Brutschranktemperatur ein an Mineralöldestillat erinnernder Geruch feststellbar. Durch Wasserdampfdestillation dieser Proben wurden in allen Fällen gerade noch meßbare Mengen eines wasserunlöslichen Körpers ölartigen Charakters isoliert, die Bestandteilen höher siedender Erdölfraktionen entsprachen. Farbstoffe (Rhodokrit, Sudan) wurden in den Fremdestillaten gelöst. Bei den ausgemittelten Ölen mußte es sich um höher siedende Anteile von Petroleum oder eines ähnlichen Destillates handeln. Hieraus kann aber weder für diesen noch für ähnliche Brandfälle ohne weiteres entscheidend geschlossen werden, daß diese Spuren Reste eines zur Brandlegung verwendeten Mineralöldestillates darstellen müssen. Abgesehen von der Möglichkeit, daß ölige Körper dieser Art von Dach- und Dachpappenaufstrichen stammen und als solche beim Brande abgetropft sein können, ist bei der Bewertung entsprechender Befunde vor allem zu berücksichtigen, daß in vielen Reißereien statt verseifbarer Öle billigere Mineralöldestillate verwendet werden, deren Rückstände nach einem Brande noch nachweisbar sind und zu Trugschlüssen Anlaß geben könnten.

Obwohl die Bestimmung des Mackey-Testes das heute einzig angewandte Verfahren zur technischen Überprüfung eines Schmälmittels auf Feuergefährlichkeit darstellt und daher auch den diesseitigen Untersuchungen noch zugrunde zu legen war, muß die Apparatur in Auswertung unserer Erfahrungen als unzureichend bezeichnet werden. Die Versuchsergebnisse sind zwar unter gleichen Bedingungen bis zu einem gewissen Grade reproduzierbar, lassen jedoch folgende wichtige, für die Beurteilung der Selbstentzündlichkeit unbedingt mit entscheidenden Faktoren außer acht:

1. Der durch Druck und mangelndes Wärmeableitungsvermögen bedingten Wärmestauung, wie sie in der Praxis in lagernden Ballen geschmälzten Textilgutes stattfindet, wird beim Mackey-Test nicht genügend Rechnung getragen.

2. Durch die Wasserbadbeheizung befindet sich der Testapparat in einer dauernden Atmosphäre maximaler Feuchtigkeit, ein Mangel, der um so schwerer ins Gewicht fällt, als die Luftfeuchtigkeit den Ablauf chemischer Vorgänge auf der Faser wesentlich beeinflusst. Nach den bis jetzt gesammelten Erfahrungen liegt der für die Autoxydation günstigste Feuchtigkeitsgehalt zwischen dem Maximum und Minimum.

3. Die Luftzirkulation, somit der Sauerstoffzutritt, ist in der Apparatur unkontrollierbar, auf keinem Fall aber konstant.

4. Die katalytische Beeinflussung der Autoxydationsvorgänge durch Lichteinwirkung bleibt unberücksichtigt.

5. Bei der Temperatur von 100° destillieren während der Versuche allenthalben flüchtige Bestandteile unkontrollierbar ab, die bei der Autoxydation ebenfalls im positiven oder negativen Sinne eine Rolle spielen könnten.

Schließlich ist darauf hinzuweisen, daß die für die Versuchsdauer gesetzte Grenze von 90 Minuten nicht haltbar erscheint. Die Versuche sind wenigstens über 3 Stunden in Gang zu halten, damit Nachreaktionen intermediär entstandener Spaltprodukte (Aldehyde?), die sich in der Praxis sehr wohl verhängnisvoll auswirken können, erfaßt werden.

#### *Zusammenfassung.*

1. Erwartungsgemäß wurde erwiesen, daß das Metalllösungsvermögen von Textilschmälzmitteln sauren Charakters (Oleine) ungleich ausgeprägter ist als bei neutralen Ölen (Mineralöle).

2. Die metallhaltigen Oleine wiesen Peroxyde auf, deren Entstehung auf die Lösung des Metalls im Öl zurückzuführen sein dürfte.

3. Die Annahme ist gerechtfertigt, daß die Peroxyde für die anfängliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit (Autoxydation) verantwortlich zu machen sind. Da in Gegenwart von Metallen, insbesondere Eisen, Peroxyde zerstört werden, erklärt sich die in den Versuchen einheitlich auftretende Umkehr der Temperaturkurven.

4. Entgegen früher gemachten Beobachtungen, nach denen der katalytische Einfluß von Metallen durch Zusatz von Metalloleaten überprüft wurde, wobei sich die Gegenwart von Metallen als reaktionsfördernd erwies, zeigte sich bei unseren Versuchen, bei denen das Metall auf natürlichem, einem der Praxis entsprechenden Wege in Lösung ging, daß die Metalle infolge ihrer teilweise peroxydzerstörenden Wirkung die Erreichung der Entzündungstemperaturen unter den Bedingungen des Mackey-Testes auch bei hochfeuergefährlichen Oleinen verhinderten. Somit kann nicht gemeinhin gefolgert werden, daß das Vorhandensein von Eisenseife in einem Olein das Schmälzmittel besonders feuergefährlich macht.

5. Die heute zur Bestimmung der Selbstentzündlichkeit von Textilschmälzölen gemeinhin benutzte Mackey-Apparatur sowie die Prüfungsvorschrift wurden einer kritischen Beurteilung unterzogen.

Die Methodik dürfte wissenschaftlichen Anforderungen und auch den von der Praxis an diese gestellten Bedingungen kaum voll genügen. Es erscheint daher fraglich, ob der Mackey-Test allein als Grundlage für eine zu fordernde reichseinheitliche Pflichtuntersuchung von Textilschmälzmitteln ausreicht.

## II. Experimenteller Teil.

1. Das *Angriffsvermögen der Öle auf Metalle* wird wie folgt geprüft<sup>4</sup>: Blanke, gewogene Platten der Metalle von etwa  $40 \times 15 \times 1$  cm werden einige Wochen mit dem Öl bedeckt (Bechergläser) und vor Staub geschützt bei Zimmertemperatur belassen. Von Zeit zu Zeit — nach 21, 35, 47 und 58 Tagen — werden die Gewichtsveränderungen der Platten nach Reinigung mit Fließpapier und Äther ermittelt. Die Gewichtsänderung der Platten entspricht dem Angriffsvermögen der Öle.

*Spektralanalytische Untersuchung der Metalle.*

Material	Nachgewiesene Metalle (= Spuren)	Material	Nachgewiesene Metalle (= Spuren)
Eisenblech . . . . .	Fe (Cu, Si, Co, Ni)	Kupfer . . . . .	Cu
Verzinktes Eisenblech	Fe, Zn (Cu, Si, Co, Ni)	Aluminium . . . . .	Al (Si, Ti, Fe, Cu)
Messing . . . . .	Cu, Zn	Blei . . . . .	Pb (Cu, Ag, Bi)

2a. Zum qualitativen Nachweis von peroxyartig gebundenem Sauerstoff<sup>5</sup> wurden jeweils 2 ccm des zu untersuchenden Öles in etwa 4 ccm Alkohol (96%) gelöst. Nach Zugabe von Hämoglobin-Guajak trat nach kurzem Durchschütteln bereits in der Kälte Blaufärbung auf. Je nach der Geschwindigkeit des Eintritts der Blaufärbung und deren Intensität wurden die Reaktionen als positiv oder stark positiv bezeichnet. Zur Bestätigung der Ergebnisse der Hämoglobin-Guajak-Reaktionen wurden die Öle auf Peroxyde mittels Luminol-Reagens (3-Aminophthalsäurehydrazid)<sup>6</sup> geprüft.

2b. Die Kreissche Reaktion<sup>7</sup> (zum Nachweis von Epiphydrinaldehyd) wurde in Anlehnung an die Modifizierung von *Täufel*, *Sadler* und *Russow* wie folgt durchgeführt: Ein mit 10proz. ätherischer Phloroglucinlösung getränkter Wattebausch wird mit 10 Tropfen mindestens 20proz. Salzsäure befeuchtet und in den oberen Teil eines Reagensglases eingeführt, das je 2 ccm Öl und konz. Salzsäure (1,19) enthält. Das Glas wird 1—2 Minuten geschüttelt, wobei eine Benetzung des Wattebausches mit dem Öl zu vermeiden ist und, falls noch keine Rötung zu beobachten ist, im Wasserbad bis auf 60° erwärmt. Bei Gegenwart von etwa 0,001 mg Epiphydrinaldehyd ist bereits eine Rötung der Watte zu bemerken.

3. Die unmittelbare Prüfung der Versuchsöle auf Feuergefährlichkeit erfolgte in dem Mackey-Apparat durch Bestimmung der Temperaturerhöhung, welche durch spontane Oxydation der auf Baumwolle verteilten Öle hervorgerufen wird. Der Mackey-Entzündlichkeitsprüfer besteht aus einem Metallluftbad, das durch einen mit Asbestwolle gefüllten, mit einem Thermometer versehenen Deckel verschlossen und durch ein Wasserbad heizbar ist (Abb. 6).

Durch den Deckel führt einerseits ein Belüftungsrohr bis fast auf den Boden des Gefäßes, andererseits ein Luftabführungsrohr ins Freie. Das durch die Mitte des Deckels geführte Thermometer taucht in den in einer Hülse befindlichen Versuchsansatz.

Die Prüfung der Öle erfolgte nach folgender Originalvorschrift: 14 g Öl werden auf 7 g Baumwolle möglichst gleichmäßig verteilt. Das so gefettete Fasermaterial wird durch das kochende Wasserbad 90 Minuten lang indirekt erhitzt. Steigt die Temperatur im Versuchsansatz innerhalb dieser Zeit nicht über  $100^{\circ}$ , so wird das zu beurteilende Schmälmittel gemeinhin als feuerungsfählich bezeichnet. Oleine, die auf Grund ihrer chemischen Struktur Selbstentzündungsneigung entwickeln, können unter den beschriebenen Versuchsbedingungen durch die bei der eintretenden Autoxydation entstehende Reaktionswärme verkohlen und an der Luft in Brand geraten (Abb. 7).

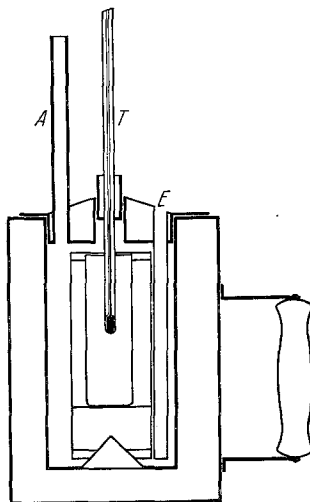


Abb. 6. Mackey-Entzündlichkeitsprüfer.

Wie die Abbildungen erkennen lassen, traten die Verkohlungen jeweils vom Kern der Versuchsansätze aus ein, gleichgültig, ob zur Aufnahme der gefetteten Baumwolle eine Nickeldrahtnetz-, Steifleinenhülle oder eine solche aus perforiertem Filtrierpapier (Stiepel) benutzt wurde. Eine grundsätzlich bedeutsame katalytische Beeinflussung des

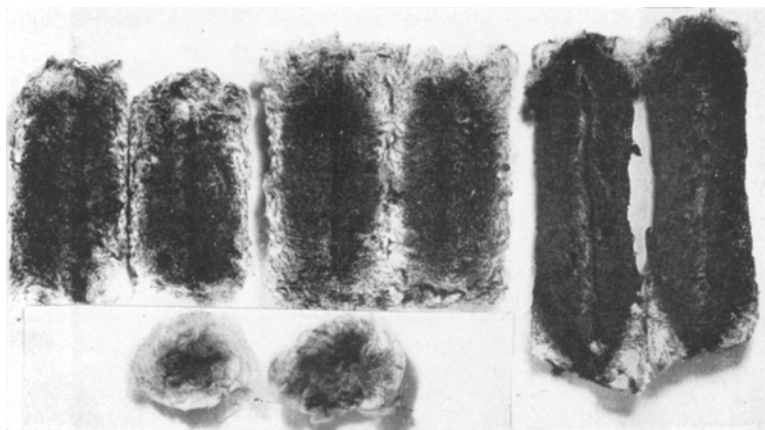


Abb. 7. Kohlungszonen in Versuchsansätzen.

Mackey-Testes durch die Nickeldrahtnetz­hülse wurde in den vorliegenden Untersuchungen wie in zahlreichen Kontrollbestimmungen diesseits nicht beobachtet. Die entsprechende Überprüfung der der Untersuchung zugrunde gelegten Schmä­lzöle wurde vor und nach der Metall­aufnahme gemäß der beschriebenen Vorschrift durchgeführt, jedoch mit der Abänderung, daß die Zeitdauer des Mackey-Testes so lange ausgedehnt wurde, bis entweder Entzündung des Fasermaterials erfolgte oder aber die Temperaturkurve sich kontinuierlich der Heiztemperatur näherte, d. h. keine Nachreaktionen mehr zu erwarten waren oder eintraten, was durchschnittlich nach 3stündiger Prüfdauer der Fall war.

*Schmälzmittel auf Mineralölgrundlage.*

*Öl I:* Dickflüssiges, nicht durchscheinendes Produkt mit angenehm esterartigem Geruch; olivgrüne Fluoreszenz. Es besteht vorwiegend aus einer Mischung von Vaseline- und Mineralöl, die einer energischen Sulfonierung unterworfen worden ist.

*Öl II:* Klares, flüssiges Öl von dunkel-orangegelber Farbe, durchscheinend.

Siedebeginn: 89° (geringer alkoholischer Vorlauf).

Hauptfraktion siedet über 250°.

Flammpunkt o. T.: 158,5°.

Brennpunkt: 178°.

Es handelt sich um ein Spezialprodukt für die Schmä­lze von kalkhaltigen Wollen, das zu einem hohen Prozentsatz aus unverändertem Paraffinöl mit Zusatz eines Harzölgemisches besteht.

**Öl I.**

*1. Löslichkeit von Metallen.*

Metallprobe	Metallverlust in Proz. nach			
	21 Tagen	35 Tagen	47 Tagen	58 Tagen
Eisenblech . . . . .	0,124	0,136	0,215	0,343
Verzinktes Eisenblech .	0,040	0,040	0,076	0,179
Messing . . . . .	0,010	0,013	0,016	0,016
Kupfer . . . . .	0,048	0,057	0,065	0,068
Aluminium . . . . .	negativ	negativ	negativ	negativ
Blei . . . . .	0,140	0,167	0,217	0,235

*2. Charakteristik.*

Probe	Äußere Beschaffenheit	Fluoreszenz im UV.-Licht	$n_D^{22,5}$
Öl I . . . . .	Dunkelbraun, olivgrüne Fluoreszenz, ohne Abscheidung	Pastellviolett, in dünner Schicht: milchig-gelb	1,4635
Öl + Eisen .	Dunkelbraun, olivgrüne Fluoreszenz, geringe flockige Ausscheidung	desgl.	1,4730

## 2. Charakteristik (Fortsetzung).

Probe	Äußere Beschaffenheit	Fluoreszenz im UV.-Licht	$\eta_{\text{D}}^{22,5}$
Öl + verzinktes Eisen .	Dunkelbraun, olivgrüne Fluoreszenz, glasige Abscheidungen	Pastellviolett, in dünner Schicht: milchig-gelb	1,4863
Öl + Messing . . . . .	desgl.	desgl.	1,4720
Öl + Kupfer . . . . .	desgl.	desgl.	1,4620
Öl + Aluminium . . . . .	Dunkelbraun, olivgrüne Fluoreszenz, geringe glasige Abscheidungen	desgl.	1,4840
Öl + Blei . . . . .	Dunkelbraun, olivgrüne Fluoreszenz, geringe flockige Abscheidung	desgl.	1,4900

## 3. Mackey-Teste.

Erhitzungs- dauer in Minuten	Öl I °C	Aufgenommene Metalle aus:					
		Eisen	Ver- zinktes Eisen	Messing	Kupfer	Alu- minium	Blei
		°C	°C	°C	°C	°C	°C
0	40	24	20	20	20	24	21
15	66	59	57	59	62	58	62
30	83,5	66	64	65	67	64	66
45	88	74	66	70	77	68	70
60	90	84	70	77	86	72	73
75	91	90	74	84	91	79	79
90	92	94	80	89	94	85	84
105	94	96	85	92	96	89	89
120	95	97	89	94	97	92	92
135	96	98	92	96	98	94	94
150	96	98	94	97	98	96	96
165	96	98	95	97	98	96	96,5
180	96	98	96	97,5	98	97,5	97

*Bemerkung:* Nach Abschluß der Teste wurde kein Versuchsansatz verharzt vorgefunden. Zersetzungsgeruch war nicht festzustellen.

## Öl II.

## 1. Löslichkeit von Metallen.

Metallprobe	Metallverlust in Proz. nach			
	21 Tagen	35 Tagen	47 Tagen	58 Tagen
Eisenblech . . . . .	0,028	0,039	0,047	0,047
Verzinktes Eisenblech .	0,763	0,984	1,305	1,805
Messing . . . . .	0,327	0,444	0,739	1,287
Kupfer . . . . .	0,396	0,510	0,658	1,045
Aluminium . . . . .	negativ	negativ	negativ	negativ
Blei . . . . .	1,064	1,272	1,540	1,735



## 2. Charakteristik.

Probe	Äußere Beschaffenheit	Fluorescenz im UV.-Licht	$n_{D}^{22,5}$
Öl II . . . . .	Dunkelorange gelb	Mattviolett, in dünner Schicht: mattblauviolett	1,4772
Öl + Eisen . . . . .	Dunkelorange gelb	Milchigviolett, in dünner Schicht: leuchtend weißviolett	1,4800
Öl + verzinktes Eisen . . . . .	Dunkelorange gelb, flockige Abscheidung	Milchigviolett, in dünner Schicht: leuchtend weißviolett	1,4800
Öl + Messing . . . . .	Dunkelolivbraun	Mattviolett, in dünner Schicht: mattblauviolett	1,4800
Öl + Kupfer . . . . .	Dunkelolivbraun	Mattviolett, in dünner Schicht: mattblauviolett	1,4801
Öl + Aluminium . . . . .	Dunkelorange gelb	Milchigviolett, in dünner Schicht: leuchtend weißviolett	1,4800
Öl + Blei . . . . .	Dunkelorange gelb	Milchigviolett, in dünner Schicht: leuchtend weißviolett	1,4800

## 3. Mackey-Teste.

Erhitzungs- dauer in Minuten	Öl II  °C	Aufgenommene Metalle aus:					
		Eisen	Ver- zinktes Eisen	Messing	Kupfer	Alu- minium	Blei
		°C	°C	°C	°C	°C	°C
0	50	21	21	20	23	21	27
15	65	60	63	60	54	63	60
30	79	81	83	78	74	80	80
45	87	89	92	87	86	88	90
60	94	94	96	92	92	93	94
75	95	96	99	95	96	96	96
90	96	97	100	97	97,5	97	98
105	97	98	100	98	98	98	99
120	97	98	100	98	99	98	99
135	97,5	98	100	98	99	98	99
150	97,5	98	100	98	99	98	99
165	97,5	98	100	98	99	98	99
180	98	98	100	98	99	98	99

*Bemerkungen:* Zersetzungseruch war während der Versuche nicht festzustellen. Nach Abschluß der Teste wurde kein Versuchsansatz verharzt oder verklebt vorgefunden.

## Oleine.

*Olein III: Spinnmolein*; klares gelbbraunes Öl. Asche: 0,058% (Fe, Spur Zn);  $n_D^{22,5} = 1,4628$ ; Peroxyd: negativ.

*Olein IV: Spinnmolein*; klares gelbbraunes Öl. Asche: 0,043% (Fe, Spur Zn);  $n_D^{22,5} = 1,4625$ ; Peroxyd: negativ.

*Olein V: Schmälzolein*; braunes, schwach durchscheinendes Öl von tranigleinöartigem Geruch. Asche: 0,29% (Fe);  $n_D^{22,5} = 1,4710$ ; Peroxyd: negativ. Jodzahl: 142,8; Rhodanzahl: 89,0; Diskrepanz: 53,8 (der Linolsäuregehalt des Oleins beträgt unter Zugrundelegung einer informatorischen Berechnung etwa 60%).

*Olein VI: Schmälzolein*; braunes, schwach durchscheinendes Öl von tranigleinöartigem Geruch. Asche: 0,29% (Fe, Spur Zn);  $n_D^{22,5} = 1,4712$  (nach Lufttrocknung 1,4780); Peroxyd: negativ. Jodzahl: 142,7; Rhodanzahl: 90. Diskrepanz: 52,7, daraus berechnet: Ölsäure: 41,49%, Linolsäure: 58,20%, Palmitinsäure: 0,31%.

*Oleine VII: a) Esteröl*;  $n_D^{22,5} = 1,4630$ ; Jodzahl 79.

b) *Schmälzolein*; aus einer betriebsfertigen Schmalze isoliert;  $n_D^{22,5} = 1,4649$ ; Jodzahl 88.

c) *Schmälzolein*;  $n_D^{22,5} = 1,4645$ ; Jodzahl 88.

d) *Erdnußöl*;  $n_D^{22,5} = 1,4696$ ; Jodzahl 92.

## Olein III.

## 1. Löslichkeit von Metallen.

Metallprobe	Metallverlust in Proz. nach			
	21 Tagen	35 Tagen	47 Tagen	58 Tagen
Eisenblech . . . . .	0,363	0,391	0,404	0,422
Verzinktes Eisenblech .	1,238	1,595	1,825	2,048
Messing . . . . .	0,164	0,230	0,284	0,370

## 2. Charakteristik.

Probe	Äußere Beschaffenheit	Fluorescenz im UV.-Licht	$n_D^{22,5}$	Peroxyd
Olein III . . . . .	Gelbbraun, klar (ohne Abscheidung)	Mattviolett	1,4628	negativ
Olein + Eisen . . . . .	Dunkelbraun, klar (ohne Abscheidung)	Mattviolett	1,4620	Stark positiv
Olein + verzinktes Eisen	Bräunlichorange, starker Bodensatz (Zinkseife)	Mattviolett	1,4615	Stark positiv
Olein + Messing . . . . .	Hellolivgrün (ohne Abscheidung)	Mattviolett	1,4618	Spuren

Die Prüfungen auf Epiphydrinaldehyd (Kreissche Reaktion) fielen im reinen Olein und in der mit Messing angesetzten Probe negativ aus, während die stärker peroxydhaltigen Oleine in den mit Eisen und verzinktem Eisen bereiteten Ansätzen schwach positive Befunde ergaben.

## 3. Mackey-Teste.

## a) Olein III.

Nach Minuten:		60	75	90	105 <sup>1</sup>	120	135 <sup>2</sup>	136				
Erreichte Temperaturen in Grad:		90	92	94	100	107	146	160				
137	138	139	140	141	142	143 <sup>3</sup>	144	145	146	147		
170	182	192	203	211	219	225	231	235	239	243		
148	149	150	152	153	154	158		163	164			
247	251	253	260	264	266	271,5 (1. Max.)	259	259 (1. Min.)				
165	180	189		195	210	218	224		227	230		
260	266	280 (2. Max.)	265	213 (2. Min.)	227	228 (3. Max.)	226	222				
231	233	235	238		240	242	244	245	246	247		
219	214	204	201 (3. Min.)	204	207	214	228	231	244			
248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258		
252	263	274	285	296	306	312	320	329	337	342		
259	260	261	262	} Versuch abgebrochen.								
342	352	359	364									

## b) Olein + Eisen.

Nach Minuten:		0	5	10	15	20	25	30	35	40			
Erreichte Temperaturen in Grad:		29	48	60	70	77	82	86	90	93			
45	50	55	60	65	70	71	72	73	74	75	76	77	
97	99	102	106	110	119	123	127	132	135	139	143	147	
	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
150	153	155	157	159	161	162	163	164	165	165	166	167	
	91	92	93	94	95	96 → 100	101 → 105	106 → 108	109	110			
167	167	168	168	168	<b>169</b>	169	168	168	167	167	166	166	
115	120	125	130	135	140	145	150	155	160	165	170	175	
164	160	156	151	147	144	140	137	135	132	130	128	125	
180	185	190	195	200	205	210	215	220	225	230 → 240	245		
123	121	119	118	116	115	114	113	112	112	111	111	110	
250	255	260	265	270	275	} bei Fortsetzung des Versuches kein erneuter Temperaturanstieg; Versuch abgebrochen. Keine Verkohlung des Versuchsansatzes.							
110	109	109	108	108	107								

<sup>1</sup> Von 110° an zunehmend beschleunigter Temperaturanstieg.<sup>2</sup> Penetranter Geruch der entweichenden Luft.<sup>3</sup> Penetranter Geruch und heftige Rauchentwicklung. Nach Beendigung des Versuches ist der Versuchsansatz im unteren Teil verkohlt und glimmt an der Luft lebhaft auf.

c) Olein + verzinktes Eisen.

Nach Minuten:													0	5	10	15	20	25	30	35	40
Erreichte Temperaturen in Grad:													27	45	60	70	76	82	86	90	92
45	50	55	60	65	70	75	80	85	86	87	88	89									
95	97	100	101	104	108	112	120	136	140	143	145	147									
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101										
150	151	153	154	156	157	158	159	160	160,5	161	161,5										
102	103	104	105	106	107	108	109	112	115	119	120										
162	162	162,5	163	163,5	163,8	<b>164</b>	163,8	163	162	161	160										
122	124	126	127	128	130	132	133	134	135	137	138	140									
159	158	157	153	155	154	153	152	151	150	149	148	146									
145	150	155	160	165	170	175	180	185	190	205	220	235									
143	139	136	131	128	124	121	118	116	113	109	107	106									
250	260	} bei Fortsetzung des Versuches kein erneuter Temperaturanstieg; Versuch abgebrochen. Keine Verkohlung des Versuchsansatzes.																			
105	104																				

d) Olein + Messing.

Nach Minuten:													0	5	10	15	20	25	30	35	40
Erreichte Temperaturen in Grad:													27	39	54	65	73	78	82	86	90
45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	91	92	93	94								
92	94	96	99	101	104	107	112	120	129	131	132	133	134								
95	96	97	98	99	100	101	102	103	→ 115	116	→ 120	125									
135	136	137	137	137	138	138	<b>139</b>	139	139	138	138	137									
130	135	140	145	150	155	160	165	170	175	180	185	190									
136	135	134	133	132	131	130	129	128	127	126	126	125									
195	200	205	210	215	220	225	230	235	240	245	250	255									
124	123	122	121	120	119	118	118	117	116	115	114	113									
260	265	270	280	} bei Fortsetzung des Versuches kein erneuter Temperaturanstieg; Versuch abgebrochen. Keine Verkohlung des Versuchsansatzes.																	
112	111	110	109																		

Olein IV.

1. Löslichkeit von Metallen.

Metallprobe	Metallverlust in Proz. nach			
	21 Tagen	35 Tagen	47 Tagen	58 Tagen
Eisenblech . . . . .	0,410	0,423	0,463	0,479
Verzinktes Eisenblech .	1,810	2,195	2,915	3,700
Messing . . . . .	0,182	0,401	0,568	0,693

## 2. Charakteristik.

Probe	Äußere Beschaffenheit	Fluorescenz im UV.-Licht	$n_D^{22.5}$	Peroxyd
Oleïn IV. . . . .	Gelbbraun, klar (ohne Abscheidung)	Leuchtend ultramarineblau	1,4625	Negativ
Oleïn + Eisen . . . .	Rotbraun (ohne Abscheidung)	desgl.	1,4630	Stark positiv
Oleïn + verzinktes Eisen	Braungelb, starker Bodensatz (Zinkseife)	desgl. Die Seife fluoresciert leuchtend blauweiß	1,4625	Stark positiv
Oleïn + Messing . . .	Intensiv grünblau (ohne Abscheidung)	Leuchtend ultramarinblau	1,4630	positiv

Die *Kreissche* Reaktion lieferte in den Ansätzen mit Eisen und verzinktem Eisen positive Befunde, während im Messingansatz nurmehr Spuren Aldehyd erkannt wurden.

## 3. Mackey-Teste.

## a) Oleïn IV.

Nach Minuten:	45	60	75	90	105	120	135	150		
Erreichte Temperaturen in Grad:	76	81	89	92	95	96	97	97		
165	180	195	210	225	240	255	270	285	290	} Temperatur
98	99	102	106	116	180	<b>240</b>	212	190	128	

sinkt stetig weiter ab; Versuch abgebrochen. Der Versuchsansatz zeigt im Kern braune Verfärbung, keine Verkohlung.

## b) Oleïn + Eisen.

Nach Minuten:		0	5	10	15	20	25	30	35	40			
Erreichte Temperaturen in Grad:	24	37	52	64	74	79	82	87	90				
45	50	55	60	65	70	75	76	77	78	79	80	81	
92	96	99	102	106	111	122	128	133	139	143	149	153	
	82	83	84	85	86	87	88	89	90	92	93	94 → 96	
	157	161	165	168	170	172	173	175	176	177	178	179	179
	97	98	99 → 101	102 → 107	108 → 110	112	114	115	117	118			
	180	180	181	181	<del>182</del>	182	181	181	180	179	178	177	176
	119	120	125	130	135	140	145	150	155	160	165	170	175
	175	174	168	161	154	148	142	136	131	125	122	118	115
	180	185	190	195	200	205	210	215	220 → 235	240 → 270			
	112	110	110	108	108	107	107	106	106	106	105	105	

keine Nachreaktion; Versuch abgebrochen, keine Verkohlung im Versuchsansatz.

## c) Olein + verzinktes Eisen.

Nach Minuten:		0	5	15	20	25	30	35	40	45			
Erreichte Temperaturen in Grad:		24	37	42	55	73	80	85	89	91			
50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105	110	115
93	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107
120	125	130	135	137	138	139	140	141	142	143	144	145	
109	112	116	125	136	139	143	147	151	153	156	157	158	
146	147	148	149	150 → 155	156 → 158	159	160	165	170	175			
160	161	162	163	<b>164</b>	164	163	163	162	161	157	152	145	
180	185	190	195	200	205	210	215	220	225	230 → 245	250		
138	130	124	118	114	112	109	108	106	106	105	105	104	
→ 260		} keine Nachreaktion; Versuch abgebrochen; keine Verkohlung des Versuchsansatzes.											
104													

## d) Olein + Messing.

Nach Minuten:		0	5	10	15	20	25	30	35	40		
Erreichte Temperaturen in Grad:		25	45	60	70	77	83	87	90	93		
45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105
95	97	99	101	102	104	106	109	112	116	119	<b>120</b>	120
110	115	120	125	130	135	140	145	150	155	160 → 170	175 →	
119	118	117	116	115	115	114	114	113	113	112	112	111
185	190 → 205	210 → 230	235 → 240	245 → 260	} keine Nachreaktion; Versuch abgebrochen; Versuchsansatz zeigt keine Verkohlung.							
111	110	110	109	109								

## e) Eisenolealthaltiges Olein (Versuch b) + Olein IV (Versuch a), gemischt im Verhältnis 1:1.

Nach Minuten:		0	5	10	15	20	25	30	35	40			
Erreichte Temperaturen in Grad:		28	32	50	61	70	76	82	85	89			
45	50	55	60	65	70	75	80	90	95	100	101	102	103
92	94	96	98	100	102	105	108	111	118	133	138	143	148
104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	
152	156	160	163	166	168	170	172	174	175	176	177	178	
117	118	119	120	121	122 → 124	125 → 130	131 → 133	134	135				
179	180	181	182	182	183	183	<b>184</b>	184	183	183	182	182	
140	145	150	155	160	165	170	175	180	185	190	195	200	
179	176	172	167	164	160	156	153	149	144	139	135	130	
205	210	215	220	225	230	235	240	245	250 → 260	} keine Nachreaktion; Versuch abgebrochen; keine Verkohlung des Versuchsansatzes.			
125	120	118	116	113	111	110	108	108	107				

## Oleïn V.

## 1. Löslichkeit von Metallen.

Metallprobe	Metallverlust in Proz. nach			
	21 Tagen	35 Tagen	47 Tagen	58 Tagen
Eisenblech . . . . .	0,311	0,311	0,333	0,333
Verzinktes Eisenblech .	0,451	0,624	0,794	0,974

## 2. Charakteristik.

Probe	Äußere Beschaffenheit	Fluoreszenz im UV.-Licht	$n_D^{22,5}$	Peroxyd
Oleïn V . . . . .	Braun, klar, schwach durchscheinend	matt grün- blau	1,4710	Negativ
Oleïn + Eisen . . . . .	Rötlichbraun, klar	Matt grün- blau	1,4745	Stark positiv
Oleïn + verzinktes Eisen	Rötlichbraun, schwacher Bodensatz (Zinkseife)	Matt grün- blau. Seife: leuchtend blauweiß	1,4739	Positiv

Die *Kreissche* Reaktion war in den mit Eisen und verzinktem Eisen bereiteten Ansätzen schwach positiv.

## 3. Mackey-Teste.

## a) Oleïn V.

Nach Minuten:	0	15	30	37,5	42	43	44	44,5			
Erreichte Temperaturen in Grad:	20	60	80	90	100	110	120	130			
45	45,5	46,5	47,5	50	52	53	54	55	56	57	58
140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250
59	60	61	61,5	62,5	63,5	64,5	65,5	66,5	68	69	
260	270	280	290	300	310	320	330	340	350	360	

Versuch abgebrochen; steter beschleunigter Temperaturanstieg. Der Versuchsansatz ist im Inneren verkohlt und brennt bei Luftzutritt hell auf.

## b) Oleïn + verzinktes Eisen.

Nach Minuten:	0	5	10	15	20	25	30	35	40			
Erreichte Temperaturen in Grad:	22	34	43	54	64	73	82	103	155			
45	50	55	60	65	70	72	73	74	75	76	77	78
168	171	169	168	171	184	200	210	220	230	240	250	260
79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	
270	279	284	292	299	306	312	319	326	332	338	344	

Versuch abgebrochen; steter beschleunigter Temperaturanstieg. Verkohlung des Versuchsansatzes wie unter a).

## c) Oleïn + Eisen.

Nach Minuten:	0	5	10	15	20	25	30	31	32			
Erreichte Temperaturen in Grad:	20	34	50	57	64	73	89	102	116			
33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	→ 45	46	47
133	147	158	164	170	174	176	178	179	180	180	179	178

48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
177	176	175	174	172	171	170	169	168	167	166	165	164
65	70	75	80	85	90	95	100	105	107	108	→ 110	111
159	154	150	145	140	136	131	126	122	121	120	120	119
112	114	116	118	120	122	125	128	131	135	→ 139	140	→ 144
118	117	116	115	114	113	112	111	110	109	109	108	108

145 → 150    151 → 160    161 } bei Fortsetzung des Versuches kein erneuter  
 107    107    106    106    105 } Temperaturanstieg; Versuch abgebrochen. Keine Verkohlung des Versuchsansatzes.

**Olein VI.**

1. Löslichkeit von Metallen.

Metallprobe	Metallverlust in Proz. nach			
	21 Tagen	35 Tagen	47 Tagen	58 Tagen
Eisenblech . . . . .	0,280	0,303	0,308	0,323
Verzinktes Eisenblech .	0,334	0,573	0,770	1,022

2. Charakteristik.

Probe	Äußere Beschaffenheit	Fluoreszenz im UV.-Licht	n <sub>D</sub> <sup>22,5</sup>	Peroxyd
Olein VI. . . . .	Braun, klar, schwach durchscheinend	Matt blau	1,4712	Negativ
Olein + Eisen . . . . .	Rotbraun, klar (ohne Abscheidung)	desgl.	1,4742	Stark positiv
Olein + verzinktes Eisen	Hell rötlichbraun, geringe Abscheidung (Zinkseife)	Matt blau Seife: leuchtend blauweiß	1,4740	Positiv

Die *Kreissche* Reaktion war in den mit Eisen und verzinktem Eisen bereiteten Versuchsansätzen schwach positiv.

3. Mackey-Teste.

a) Olein VI.

Nach Minuten:	0	15	30	45	49	51	52	53										
Erreichte Temperaturen in Grad:	20	51	65	79	90	100	110	120										
	53,5	54	55	56	56,5	57,5	58	58,5										
	59	60	61	61,5	62	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	240	250	260

62,5    63    63,5    64    64,5    65    65,5    66    66,5 } Versuch abgebrochen;  
 270    280    290    300    310    320    330    350    360 } steter beschleunigter Temperaturanstieg. Der Versuchsansatz ist im Inneren verkohlt und brennt bei Luftzutritt hell auf.



## b) Olein + verzinktes Eisen.

Nach Minuten:		0	5	10	15	20	25	26	27	28		
Erreichte Temperaturen in Grad:		26	35	50	62	75	91	100	111	124		
29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
136	144	152	158	164	168	172	176	179	181	184	186	189
42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
191	193	195	197	199	200	202	204	206	207	209	210	212
55	56	57	58	→ 60	61	→ 63	64	65	66	67	68	69
213	214	215	216	216	<b>217</b>	217	216	215	214	213	211	209
70	75	80	85	90	95	100	105	110	115	120	125	130
207	196	184	173	164	156	150	143	137	132	127	123	119
135	140	145	150	155	160	165	170	175	180	} steter Temperatur- abfall bei Fortsetzung des Versuches; Versuch abgebrochen; keine Verkohlungs- wohl aber Bräunung des Versuchsansatzes im Kern.		
117	115	113	111	110	109	109	108	107	106			

## c) Olein + Eisen.

Nach Minuten:		0	5	10	15	20	25	26	27	28		
Erreichte Temperaturen in Grad:		25	36	52	64	76	93	97	105	115		
29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
128	138	146	153	159	163	167	171	174	177	179	181	183
42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
185	186	188	189	191	192	194	196	197	198	200	202	204
55	56	57	58	59	60	→ 63	64	65	66	67	68	69
206	207	208	210	211	<b>212</b>	212	211	210	209	208	206	203
70	71	75	80	85	90	95	100	105	110	115	120	125
201	198	187	174	164	156	149	143	137	134	130	124	122
130	135	140	145	150	155	160	165	170	} steter Temperatur- abfall; Versuch abgebrochen; lediglich Bräunung des Versuchsansatzes im Kern.			
120	117	115	113	112	111	110	110	109				

**Oleine VII.***Mackey-Teste.*

## a) Esteröl.

Nach Minuten:		0	15	30	45	60	75	90	105	
Erreichte Temperaturen in Grad:		70	84	92	94,5	96,5	98	101,5	104	
120	130	135	140	145	150	155	160	165	170	175
110	113	114	<b>115</b>	114	113	111	107	106	104	103
180	185	190								
102	101	100								

## b) Schmälzolein.

Nach Minuten:	0	15	30	45	60	75	82	87	90
Erreichte Temperaturen in Grad:	60	65	82	93	97	99	100	102	103
102	105	107	110	113	120	122	130	135	140
110	113,5	115	120	125	129,5	<b>130</b>	128	124	121
155	160	165	170	175	180				
113	111	108	106	105	104				

## c) Schmälzolein.

Nach Minuten:	0	15	30	45	60	75	90	96
Erreichte Temperaturen in Grad:	50	72,5	89	97	102	108,5	123	142
97	98	99	100	102	105	110	120	125
146	155	160	165	<b>167</b>	159	139	128	123
150	155	160	165	170	175	180		
108	106	104	103	102	101	100		

## d) Erdnußöl.

Nach Minuten:	0	15	30	45	60	75	90	95
Erreichte Temperaturen in Grad:	70	87	96	105	130	156	192	201
98	100	105	110	120	130	140	150	160
<b>203</b>	202	195	185	165	152	143	136	130
190	200 → 270							
116	113	100						

*Untersuchung eines Netzmittels (Hydrozitol) als Schmälzekomponente (3—4%).*

Gelbes flüssiges Öl. Reaktion: stark alkalisch. Geruch: Formaldehyd. Nachgewiesen: Formaldehyd, aktiver Sauerstoff (Peroxyd).

*Mackey-Teste.*

## a) Schmälzolein ohne Hydrozitol.

Nach Minuten:	0	5	10	15	20	25	30	35	40
Erreichte Temperaturen in Grad:	56	64,5	71	77	82	86	88	90	91
45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
92	93	93,5	94	95	95	95,5	96	96,5	97
115	120	125	130	140	145	150	160 → 180		
99,5	100	100	100,5	<b>101</b>	101	101	100	100	

## b) Schmälzolein (wie a) + Hydrozitol (2:1).

Nach Minuten:	0	5	10	15	20	25	30	35
Erreichte Temperaturen in Grad:	60	62,5	68,5	74,5	82	89	95	101
40	45	50	60	75	90	105	120	135
108	117,5	126	132	155	169	183	198	212
							228	240
								260

abgebrochen.

Die Durchführung der Untersuchungen wurde durch die dankenswerte Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht.

### Literaturverzeichnis.

<sup>1</sup> *Oestermann*, Mschr. Textilind. **1928**, 162. — <sup>2</sup> *Levecke, H.*, Die Selbstentzündung von Fetten, Ölen und Wachsen, ihre Verhütung und Ermittlung. Schleswig-Holsteinische Landesbrandkasse Kiel 1939. (Dasselbst zahlreiche weitere Schrifttumshinweise.) — <sup>3</sup> *Christoph, H. M.*, dtsh. Forschgsinst. Textilind. Dresden **54**, H. 3 (1939). (Dasselbst eine sehr ausführliche Schrifttumszusammenstellung.) — <sup>4</sup> *Holde, D.*, Kohlenwasserstofföle und Fette sowie die ihnen chemisch und technisch nahestehenden Stoffe. Berlin: Julius Springer 1933. 7. Aufl. S. 334. — <sup>5</sup> *Vintilescu u. Popescu, J.* Pharmarcie **12**, 318 (1915) — Apoth.-Ztg **31**, 115 (1916). — *Prescher, Z.* Unters. Lebensmitt. **36**, 162 (1918). — <sup>6</sup> *Specht, W.*, Z. angew. Chem. **50**, 155 (1937). — <sup>7</sup> *Täufel, K., P. Sadler u. F. K. Russow*, Z. angew. Chem. **44**, 873 (1931).

*Aussprache zu den Vorträgen von Klauer und Scholtz über Selbstentzündung.*

Herr *Specht*-Breslau äußert sich skeptisch zur Frage der Selbstentzündung von Gerstenspreu. Der Tatortbefund beweist allerdings die Selbstentzündung, wenn alle anderen Zündungsmöglichkeiten auszuschließen sind.

Herr *Merkel*-München berichtet, daß der Gerichtskemiker *Sedlmeyer*-München bei einem Brandfall ähnliche mehrfache Herde von Selbstentzündung und beginnender Verkohlung in gelagerter Gerste nachgewiesen habe.

---

(Aus der chemischen Abteilung des Institutes für gerichtliche Medizin der Universität Wien. — Direktor: Prof. Dr. *Philipp Schneider*.)

## Die absorptionspektrographische Untersuchung von Arzneimitteln.

Von

Dipl.-Ing. Dr. **Franz X. Mayer**.

Mit 4 Textabbildungen.

In der forensischen Chemie sieht sich der Analytiker oft vor die Untersuchung von Arzneimitteln gestellt, wobei außer der Identifizierung des Präparates auch die Beantwortung der Frage bezüglich seiner quantitativen Zusammensetzung bzw. seiner Übereinstimmung z. B. mit den Angaben eines Rezeptes verlangt wird.

Die an sich schwierige Identifizierung eines Arzneimittels, die an die Fähigkeiten des Untersuchers hinsichtlich der Beherrschung der vielseitigen analytischen Hilfsmittel größte Anforderungen stellt, wird besonders durch die meist geringen Mengen der zu untersuchenden Substanz sowie durch das häufige Verlangen nach schnellster Erledigung weiter sehr erschwert.

Hier hat sich nun die Anwendung von auf physikalischen Grundlagen aufgebauter Analysenverfahren in vielen Fällen als sehr zweck-