

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1891. Heft 9.

## Paraffin und Bitumen des Braunkohlentheers.

Von

Edgar von Boyen.

[Fortsetzung v. S. 102.]

Der Versuch, aus dem Theer ohne Destillation Prima-Paraffin zu erzeugen, soll öfters, aber stets mit dem Resultat absoluter Unmöglichkeit ausgeführt worden sein. Da ich indessen niemals genau erfahren konnte, in welcher Weise derartige Versuche angestellt worden waren, so beschloss ich, mir selbst hierüber Gewissheit zu verschaffen.

An Bitumen arme und auf ungefähr 7° abgekühlte Theere lassen sich bei einiger Vorsicht noch pressen. Die Presskuchen sehen schwarzbraun aus und haben ein geringes Krystallisationsvermögen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Photogen, Solaröl und Paraffinöl werden dieselben heller, aber niemals weiss. Behandelt man die aus dem Theer gepressten Kuchen im geschmolzenen Zustand mit Schwefelsäure von 66° B., so erhält man grosse Verluste und stets graues Paraffin. Das günstigste Resultat wird erhalten, wenn man die Presslinge in 30 Proc. Photogen auflöst, mit 4 Proc. Schwefelsäure behandelt, mit Wasser wäscht, vergiesst und diese Behandlungsweise mehrmals wiederholt. Wenn ein solches Paraffin dann noch mit Kohlenpulver behandelt wird, erhält es eine annähernd weisse Farbe, dürfte deshalb aber den Anforderungen des Handels durchaus nicht genügen.

In ein günstigeres Licht traten die Versuche, als ich den Theer mit Natronlauge behandelte. Erwärmte man nämlich Theer auf 60°, mischt ihn mit 6 bis 8 Proc. Natronlauge von 40° B. und ebenso viel Wasser, so trennt sich derselbe nach einiger Zeit in zwei Schichten, eine untere schwarze, aus Kreosot und Harzsäure in Natronlauge gelöst bestehende und eine obere hellere, welche die neutralen Kohlenwasserstoffe enthält. Die obere Schicht eines in dieser Weise behandelten Theers aus der Schweelerei Teutschenthal wurde durch einfaches Abgießen von der unteren getrennt und zum Überfluss mit heissem Wasser gewaschen, welches sich indessen weder färbte noch

Emulsion hervorbrachte; die Masse, welche etwa 85 Proc. des angewandten Theers betrug, zur Krystallisation gebracht und bei +3° gepresst. Erhalten wurden 23,2 Proc. Rohparaffin vom Schmelzpunkt 52°, welches jedoch noch sehr dunkel und unkrySTALLINisch aussah. Auf das Pressöl, welches ein sp. G. von 0,871 hatte, wirkte Lauge nicht mehr ein. Das erhaltene Rohparaffin wurde mit 3 Proc. gereinigtem Kreosot (Siedepunkt 200°) verschmolzen und mit 3 Proc. Natronlauge von 40° B. kräftig gemischt. Nach dem Abstehen war die Masse unverkennbar heller geworden, so dass es nothwendig erschien, über die Grenze der Einwirkung des Kreosotnatrons auf den Theer Gewissheit zu erlangen. Zu diesem Zwecke wurde eine andere Probe mit 6 Proc. Kreosot und 6 Proc. Natronlauge in gleicher Weise behandelt. Beide Proben liessen einen wesentlichen Unterschied in der Farbe nicht erkennen. Es wurde nun noch eine dritte Probe dargestellt, bei welcher der Theer zweimal hintereinander mit je 3 Proc. Kreosotnatron behandelt worden war. Da auch diese keine Verbesserung des gepressten Paraffins erkennen liess, so schien offenbar die Wirkung des Kreosotnatrons nur eine einmalige und zwar in der Grenze von 3 Proc. zu sein. Diese Wirkung war allerdings sowohl bei dem Theer wie dessen Paraffinpresskuchen unverkennbar. Das Auswaschen nach der Behandlung mit Kreosotnatron war deshalb nutzlos, weil die Abscheidung desselben so vollkommen war, dass Wasser, wie schon erwähnt, weder kalt noch siedend nennenswerthe Mengen dieser Substanz aus dem Paraffin aufnahm und auch die Farbe des letzteren nicht heller machte.

Um die Einwirkung der Schwefelsäure von 66° B. auf dieses Rohparaffin zu prüfen, wurde eine Probe desselben in 40 Proc. Photogen gelöst und auf 45° erwärmt. Darauf mit 4 Proc. Säure (auf angewandtes Paraffin bezogen) so lange geschüttelt, bis die Masse auf den Erstarrungspunkt abgekühlt war und dickflüssiger zu werden begann. Es entstand hierbei ein voluminöser dunkler Niederschlag, den ich bei einer 2° über dem Erstarrungspunkt liegenden Temperatur absetzen liess und entfernte. Die Behandlung mit Säure wurde darauf noch

zweimal in gleicher Weise mit je 4 Proc. wiederholt, so dass im Ganzen 12 Proc. davon verbraucht worden waren. Je niedriger die Temperatur lag, bei welcher die Säuerung vorgenommen wurde, desto günstiger erschien der Ausfall. Die Säure wirkte dann fast garnicht auf das Paraffin, aber noch energisch auf das Bitumen ein. Es entstanden keine schwarze harzartige, sondern rothe bis rothbraune, flockige oder flüssige Ausscheidungen. Letztere wohl durch Mischung mit dem stets flüssigen Einwirkungsproduct der Schwefelsäure auf Photogen.

Die Lösung des Paraffins in Photogen sah nach dem Säuern hellroth aus, beim Waschen mit Wasser wurde sie fast farblos. Die Masse, welche nach dem Waschen vergossen, gepresst und dann nochmals mit 30 Proc. Photogen verschmolzen und gepresst wurde, lieferte selbst nach wiederholter Behandlung mit Entfärbungspulver kein Prima-Paraffin.

Aus einer weiteren Anzahl von abgeänderten Säuerungsversuchen stellte sich dann heraus, dass es weniger darauf ankam, mit viel Säure zu behandeln, als vielmehr gewisse Vorsichtsmassregeln dabei einzuhalten. Man erhält, sowie man solche unterlässt, ganz verschiedene Resultate bei gleicher procentischer Behandlung. So liess sich mit 8 Proc. Säure die gleiche Wirkung wie mit 12 Proc. erreichen, wenn folgendermassen verfahren wurde. Das aus dem gelaugten Theer gepresste Rohparaffin wurde, nachdem es mit Kreosotnatron behandelt worden war, mit 40 Proc. Photogen verschmolzen und bei möglichst niedriger Temperatur mit 4 Proc. Säure behandelt, gewaschen, vergossen und gepresst; die Presskuchen wiederum mit 40 Proc. Photogen verschmolzen und die Behandlung mit 4 Proc. Schwefelsäure wiederholt. War die Temperatur bis fast auf den Erstarrungspunkt der Masse gesunken, so fand die Trennung des Reactionsproductes vom unangegriffenen Theil plötzlich statt. Die flockige braune Säureausscheidung fiel schnell zu Boden, während die darüber stehende Paraffinlösung hell und durchsichtig erschien. Nach kurzer Zeit konnte man dieselbe fast quantitativ vom Reactionsproduct abgiessen. Sie wurde dann heiss gewaschen, nach der Krystallisation gepresst und die Presskuchen nochmals mit 40 Proc. Photogen gepresst. Bei jedesmaligem Lösen in Photogen schied sich eine kleine Menge eines weissen harzartigen Körpers ab, welcher entfernt wurde. Der Ausfall wurde schliesslich etwas besser, das Paraffin konnte jedoch auch diesmal den Anforderungen nicht entsprechen.

Wurde der gelaugte Theer vor dem Pressen gesäuert, die Presskuchen in der Photogenlösung nochmals gesäuert und schliesslich mit dem Lösungsmittel vergossen und gepresst, so war der Ausfall eher schlechter als besser zu nennen.

Nachdem dann noch die erfolgreichste Methode dieser Versuche fabrikatorisch geprüft worden war und die erhaltenen Muster tatsächlich „Muster ohne Werth“ waren, welche auch nicht annähernd mit dem durch Destillation erhaltenen Theerparaffin concurren konnten, so erschien das Fortarbeiten nach dieser Richtung für die Praxis nutzlos und ermüdend.

Die einmalige Destillation des Theers zur Gewinnung von Prima-Paraffin erscheint aus diesen Versuchen als unerlässlich. Da nun, so weit meine Erfahrung hierüber reicht, durch Behandlung und einmalige Destillation des Theers niemals diejenige Qualität des Paraffins erreicht werden kann, als wenn die aus dem Theer erhaltene Paraffinmasse gesäuert und nochmals der Destillation unterzogen wird, so erschienen Versuche, welche die Darstellung von Prima-Paraffin durch Behandlung und einmalige Destillation des Theers bezweckten, von Werth zu sein. Auch diesen Versuchen lag die Behandlung des Theers mit Natronlauge zu Grunde.

Ich wählte zu diesbezüglichen Versuchen eine Mischprobe verschiedener Theere. Dieselbe wurde bei 60° mit 3 Proc. Natronlauge (40° B.) und 5 Proc. Wasser, nach der Treunung der Laugenausscheidung nochmals mit 3 Proc. Natronlauge ohne Wasserzusatz gemischt. Hierdurch war der Theer soweit an sauren Körpern erschöpft, dass Natronlauge nicht mehr einwirkt. Nach dem Abkühlen auf 45° wurde derselbe mit 3 Proc. Schwefelsäure behandelt, nach Entfernung der Säureausscheidung gewaschen, mit 0,5 Proc. Lauge neutralisiert und 0,5 Proc. Staubkalk destillirt. Die Paraffinmasse sah hell, gleichmässig und grossschuppig aus. Sie wurde zur Krystallisation gebracht und dann gepresst, das Rohparaffin zweimal mit Photogen gepresst, abgeblasen und mit 2 Proc. Entfärbungspulver geschöpft. Das Muster war von Paraffin, welches durch zweimalige Destillation erhalten worden war, kaum zu unterscheiden.

Ein anderer Versuch unterschied sich von dem vorigen dadurch, dass die Destillation im Vacuum ausgeführt wurde. Das Muster fiel nicht unbedeutend gegen das des vorhergehenden Versuchs ab.

Der dritte Versuch geschah in analoger Weise wie der zweite, nur wurde das Roh-

paraffin statt zweimal dreimal mit Photogen gepresst. Das Resultat befriedigte, der Abfall gegen zweimal destillirtes Paraffin war äusserst gering, so dass diese Arbeitsmethode von Werth sein konnte, sobald sich die Kostenrechnung der Darstellung günstiger stellte als bei zweimal destillirtem Paraffin. Es blieb daher die Entscheidung dieser Frage noch übrig. Zunächst wurde der Verlust an Theer durch den Laugenprocess und der Verbrauch an Natronlauge festgestellt, so dann eine Regenerirung der laugenlöslichen Körper und geeignete Verwerthung derselben ermittelt. Dazu wurde die in Frage gezogene Methode der Paraffingewinnung mit anderen in dieser Industrie üblichen verglichen. Diesbezügliche Versuche wurden mit ein und derselben Mischprobe verschiedener Theere vorgenommen, welche ein spec. Gew. von 0,868 und einen Erstarrungspunkt von 40° zeigte. Folgende Tabelle (s. unten) zeigt die vergleichenden Resultate dieser Untersuchung, wobei zu berücksichtigen ist, dass bei sämmtlichen Versuchen mit je 200 g Theer möglichst gleiche Bedingungen eingehalten worden sind; dass z. B. die Behandlung mit 3 Proc. Säure bei einer Temperatur vorgenommen wurde, welche nicht mehr als 5° über dem Erstarrungspunkt der Masse lag, dass unter Zusatz von 1 Proc. Natronkalk destillirt, die Paraffinmasse auf Eis getrennt und bis zur Paraffinmasse stets unter dem Druck der Atmosphäre destillirt wurde.

#### I. Ergebnisse verschiedener Arbeitsmethoden zur Paraffingewinnung.

No.	Koks		Rothparaffin		Rohöl		Paraffinmasse		Rohöl		Paraffinmasse		Pressöl		Säur.-Verlust		Harte Schuppen	
	g	Proc.	g	Proc.	g	Proc.	g	Proc.	Sp. G.	Kreosot Proc.	Erstar- zungspunkt	Sp. G.	Kreosot Proc.	Proc.	g	Proc.	(Kryst. Temp. + 2°)	auf ange- wandten Theer berechnet in Proc.
1	4,0	2,0	0,50	0,25	49,5		141,5	71,5			39°	0,895	6,0		40,3	20,00	19,03	
1	4,0	0,50	0,50	0,25	48,0	24,1	144,5		0,864	9,0	39°	0,900	6,5	5,1	39,7	23,00	21,88	
2	3,5	1,9	0,50	0,25	48,0		144,5	72,8			38°				46,5			
2	4,0	0,50	0,50	0,25	47,0		146,5								45,5			
3	6,0		0,70		40,5		147,5											
3	5,6		0,90		41,5		146,5											
3	5,5		0,50		40,0		150,5											
	6,0		0,80	0,34	44,0	20,6	144,5	74,7	0,871	17,0	34°*)							
	5,0		0,75		40,5		149,5											
	5,5		0,75		44,0		145,5											
	4,0		0,50		37,0		157,0											
	4,0		0,50		42,0		150,0											
3a	1,0	0,4	0,25	0,13	36,0	18,4	162,0	80,6			36°	0,890	5,0		47,0	22,75	16,25	
3a	0,5	0,25	0,25	0,13	37,5		160,5		0,848	3,5				4,6	44,0			
3b	0,5	0,3	0,20	0,10	24,5	12,3	173,5	86,4			39°	0,896	4,0		56,5	27,88	19,91	
3b	0,8	0,3	0,20	0,10	24,5		172,0								55,0			
4	3,0	1,6	0,50	0,25	49,5	23,6	139,5	72,3			35°	0,884	2,0		40,0	19,88	16,14	
4	3,5	1,6	0,50	0,25	45,0	23,6	149,0	72,3	0,849	0,7				4,1	39,5			
5	1,5	0,30	0,18	0,18	53,5		142,0	72,5			40°	0,896	2,0		47,5	23,55	19,12	
5	2,5	1,0	0,40	0,18	49,0	25,6	148,0								46,7			
6	15,5	8,3	0,50	0,25	44,0	21,0	131,5	65,8	0,910	50,0				15,0	22,0	11,00	1,71	
6	17,5	8,3	0,50	0,25	40,0	131,5									22,0			

\*) Sp. G. = 0,846.

Bei No. 1 wurde der Theer mit Säure behandelt, nach der Scheidung des sauren Theils gewaschen und destillirt, die unter dem Druck der Atmosphäre erhaltene Paraffinmasse bei + 2° gepresst.

Bei No. 2 geschah die Behandlung wie bei No. 1, nur mit dem Unterschiede, dass die Paraffinmasse im Vacuum destillirt wurde.

Bei No. 3 wurde der Theer in Rohöl und Paraffinmasse getrennt, letztere gesäuert, gewaschen und bei a) unter dem Druck der Atmosphäre, bei b) im Vacuum destillirt.

Bei No. 4 gibt die Behandlung des Theers mit Natronlauge wieder. Der getrennte indifferente Theil wurde gesäuert, gewaschen und unter dem Druck der Atmosphäre destillirt.

Bei No. 5 geschah die Behandlung wie bei No. 4, die Paraffinmasse wurde jedoch im Vacuum destillirt.

No. 6 ergibt das Resultat der Regenerirung des Laugentheils, aus welchem die sauren Körper durch verdünnte Säure gefällt, entwässert und unter dem Druck der Atmosphäre destillirt wurden.

Der in Natronlauge gelöste Theil des Theers, welcher vorzugsweise aus Kreosot und Bitumen besteht, liess eine Trennung der beiden Körper durch partielle Fällung nicht zu. Durch Einleiten von Kohlensäure in die durch Wasser verdünnte und erwärmte Lösung wurde sowohl Kreosot wie Harzsäure gleichmässig gefällt. Gleichviel ob die Concentration, die Temperatur der Lösung und die Zeitspanne des Einleitens geändert wurden, das Reactionsproduct erwies sich stets als gleichmässiges Gemenge von Kreosot und Bitumen. Dasselbe fand bei Anwen-

dung von Mineralsäuren als Fällungsmittel statt.

Die Destillation des gefällten Productes ergab 21 Proc. Rohöl, welches zur Hälfte aus Kreosot bestand und einen geradezu infernalen Geruch, der von schwefelhaltigen Verbindungen herrührte, verbreitete, und 65,8 Proc. Paraffinmasse, aus welcher 11,0 Proc. harte Schuppen erhalten wurden. Die Destillation geht, sobald die Substanz wasserfrei geworden, gleichmässig von Statten bis zur Hälfte der Paraffinmasse; dann beginnt das Destillationsgut plötzlich stark zu schäumen und es ist so gut wie unmöglich, das Übersteigen der schäumenden Harzmasse zu verhindern. Beendet man bei diesem Punkt die Destillation, so erhält man nach dem Erkalten einen Blasenrückstand, der unverkennbare Ähnlichkeit mit Pech und auch muschligen Bruch zeigt.

Bei dem in der Tabelle wiedergegebenen Versuch wurde die Destillation mit grosser Mühe unter Zusatz poröser Körper bis zur vollständigen Verkokung getrieben und dabei 8,3 Proc. Koks erhalten. Es würde sich also zur Regenerirung des Laugentheils empfohlen, die sauren Körper durch heisse Kohlensäure auszufüllen, nach der Trennung vom kohlensauren Natron mit verdünnter Mineralsäure vollständig zu neutralisiren, durch Wärme zu entwässern und zu destilliren, das Rohöl als Rohkreosot zu verwerten und das kohlensaure Natron zu reinigen oder auf Natronlauge zu verarbeiten.

#### II. Behandlung des Theers mit Lauge bei 85°.

No.	Wasser	Lauge	Schmp.	Sp. G. des ausgefällten Theers	Verlust durch Lauge	Durch- schnittl. Verlust
	Proc.	Proc.				
1	10,0	5,0			39,0	
2	15,0	5,0			36,5	
3	14,0	7,0			14,5	
4	18,0	9,0	47,5°	0,900	15,8	
5	7,0	7,0			15,4	
6	7,0	7,0			15,6	15,5
7	7,0	7,0			15,2	

Bei der Behandlung des Theers mit Lauge zeigte sich die Eigenthümlichkeit, dass 5 Proc. Lauge von 40° B. vollständige Verseifung bewirkte, aus welcher selbst durch mehrstündigtes Kochen mit Wasser nur äusserst schwierig eine Trennung zu erreichen war. Wurde die mit der gleichen Menge Wasser verdünnte Lauge zum Theer gegeben, so fand nach kurzer Zeit Trennung statt. Die beste Trennung wurde erreicht, als soviel verdünnte Lauge zugegeben wurde, als gerade nothwendig war, um sämmtliche sauren Körper zu binden, bei dem Versuchstheer beiläufig 7 Proc. von 40° B. und

7 Proc. Wasser. Bei Anwendung von weniger Lauge zeigte sich die Eigenthümlichkeit, dass der Laugentheil grösser und der neutrale Theil kleiner wurde. Bei überschüssiger verdünnter Lauge wurde das gleiche Resultat erhalten wie bei der zur Bindung gerade genügenden Menge.

Die letzte Spalte der ersten Tabelle, (S. 263), welche das auf den angewandten Theer corrigirte procentische Ergebniss an harten Schuppen aufweist, spricht bezüglich der quantitativen Ausbeute zu Gunsten der in No. 1 und 2 wiedergegebenen Arbeitsmethode, nach welcher der gesäuerte Theer durch Destillation in Rohöl und Paraffinmasse getrennt und aus letzterer der Procentsatz an harten Schuppen bestimmt wurde.

Diese Methode, welche in der Industrie immer noch angewendet wird, hat den Vortheil der Einfachheit und Billigkeit. Das erhaltene Paraffin bleibt indessen, besonders wenn die Destillation der Paraffinmasse im Vacuum vorgenommen wurde, nur Secunda-Waare, selbst wenn es dreimal gepresst und wiederholt mit Entfärbungspulver behandelt worden war. Prima-Paraffin lässt sich auf diese Weise bei den mir vorgekommenen Theeren nicht darstellen. Die in No. 3, 3a, 3b wiedergegebene Methode, nach welcher der Theer durch Destillation in Rohöl und Paraffinmasse getrennt, letztere gesäuert, nochmals destillirt und aus der schliesslich erhaltenen Paraffinmasse der Procentsatz an harten Schuppen festgestellt wurde, ist langwieriger und theurer, gibt aber, selbst wenn die Destillation der Paraffinmasse im Vacuum vorgenommen worden war, bei sämmtlichen Theeren stets Prima-Paraffin. Die Ausbeute an harten Schuppen ist im Vergleich zu der in No. 1 und 2 wiedergegebenen Methode bei der Destillation unter atmosphärischem Druck um 2,78 Proc., bei der im Vacuum um 1,97 Proc. geringer. — Die dritte, in No. 4 und 5 der Tabelle wiedergegebene Methode, welcher die Behandlung des Theers mit Lauge, Säurung des indifferenten Theils und einmalige Destillation zu Grunde lag, steht bezüglich der Ausbeute an harten Schuppen in der Mitte zwischen der ersten und zweiten, wenn man das aus dem Laugentheil erhaltene Paraffin — aus Tabelle I No. 6 ersichtlich — zurechnet. Sie müsste, da sie Prima-Paraffin erreichen liess, der ersten Methode, und da sie billiger als die zweite ist, der letzteren vorgezogen werden. Trotzdem möchte ich dieselbe nur bedingungsweise als die rationellste der drei hinstellen und ihr nur dann den Vorzug geben, wenn Theere in Frage kommen, die arm an Bitumen sind. Bei bitumenreichen Theeren,

nämlich bei solchen, welche mehr als 5 Proc. Bitumen nach der von mir im I. Theil dieser Arbeit angedeuteten Untersuchungsmethode ergeben, — und diese dürften zweifellos in der Mehrheit sein — halte ich die Behandlung des Theers mit Lauge für unrationell, weil die Verarbeitung des Laugentheils zu umständlich und lästig, und der Verbrauch an Lauge ein zu grosser ist.

Für die grössere Anzahl der Theere kann ich, sowie es sich um Darstellung von Prima-Paraffin handelt, nur derjenigen Arbeitsmethode den Vorzug geben, welche den Theer unter atmosphärischem Druck und die behandelte Paraffinmasse im Vacuum nochmals destillirt.

Die Destillation des Theers hat neben der Trennung in Öl und Paraffinmasse die Umwandlung des Bitumens in Paraffin zur Aufgabe; sie muss das nachholen, was der Schweelprocess allein nicht zu leisten vermochte, sollte er nicht unrationell durchgeführt werden; denn man hat es zweifellos in der Gewalt, einen Cylindertheer zu erzeugen, welcher nicht mehr als 1 Proc. Bitumen enthält, man braucht hierzu den Theerdämpfen nur eine entsprechende Steigung zu geben, aber ist nicht im Stande, die durch diesen Überdruck bedingte Zersetzung des Paraffins zu verhindern; und dass die Zersetzung des Paraffins im Entstehungszustand eine grössere als nach demselben ist, bestätigt eine grosse Anzahl von Versuchen aus Laboratorium und Praxis.

dunklere Farbe vollständig verdeckt. Da diese Reaction von Morawsky abgeändert wurde, so blieb noch diese, dann die ursprüngliche und modifizierte Holde'sche Reaction auf ihre Empfindlichkeit zu untersuchen.

Morawsky<sup>1)</sup>) hat die Storch'sche Reaction derart umgeändert, dass er die mit Essigsäureanhydrid erhaltene Lösung statt der concentrirten Schwefelsäure mit einer Säure von 1,53 spec. G. versetzt. Die entstehende Färbung ist wie bei der Storch'schen Reaction violettrot. Holde (M. Vers. Berlin 1888, 88) verwendete ursprünglich eine Schwefelsäure von 1,53 spec. G., mit welcher Harzöl rothe Färbung gibt. Später änderte Holde (M. Vers. Berlin 1890, 19) diese Reaction, da er die Bemerkung machte, dass bei einigen Harzölen die Färbung nur nach längerem Schütteln entsteht; er verwendete daher eine stärkere Schwefelsäure von 1,624 spec. G.

Die von mir untersuchten Harzöle gaben sowohl die Morawsky'sche, als auch die ursprüngliche und verbesserte Holde'sche Reaction, es war nur bei letzterer der Unterschied zu bemerken, dass die Färbung sofort eintrat mit Schwefelsäure von 1,624 spec. G., während man mit Schwefelsäure von 1,53 spec. G. etwas schütteln musste. Ein ganz dunkles Harzöl, dessen Lösung in Essigsäureanhydrid stark dunkel war, gab die Morawsky'sche Reaction nicht so charakteristisch, als bei lichten Harzölen es beobachtet wurde.

Mischt man Rüböl mit verschiedenen Mengen von Harzöl, so ist die Empfindlichkeitsgrenze bei der ursprünglichen und abgeänderten Holde'schen Reaction bei ungefähr 1 Proc., während mit der Morawsky'schen Reaction 0,5 Proc. Harzöl noch sicher nachgewiesen werden kann, daher ist diese entschieden empfindlicher als die ersteren.

Schüttelt man Rüböl mit Schwefelsäure von 1,53 spec. G., so ändert sich die Farbe der absetzenden Säure wenig, höchstens wird sie schwach gelb, während dasselbe Rüböl mit Schwefelsäure von 1,624 spec. G. gelbe bis dunkelgelbe Färbung erzeugt. Hat man daher sehr kleine Mengen bis zu 1 Proc. Harzöl nachzuweisen, so erhält man bei Anwendung von Schwefelsäure mit 1,53 spec. G. rothe, während Schwefelsäure von 1,624 spec. G. orangerothe Färbungen erzeugt. Was daher die Charakteristik der Färbung anbelangt, so bevorzuge ich die Reaction mit Schwefelsäure von 1,53 spec. G. der modifizirten Holde'schen Reaction.

<sup>1)</sup> Mittheil. technol. Gewerbemus. No. III—IV S. 79; d. Z. 1889 S. 37.

### Nachweis von Harzöl in fetten und Mineralölen.

Von  
A. Grittner.

Bei Untersuchung von Thranen fand ich darunter einen, welcher mit Harzöl gefälscht war. Diese Gelegenheit benützte ich, die bis jetzt vorgeschlagenen Harzölreactionen auf ihre Empfindlichkeit zu prüfen.

Die ursprüngliche Storch'sche Reaction (Ber. österr. G. 1887, 93) hat eine beschränkte Anwendung, denn sowohl Thranen geben rothe Färbungen, als das in manchen fetten Ölen enthaltene Cholesterin violettrotte Färbung erzeugt, wenn man das Öl in Essigsäureanhydrid löst und mit concentrirter Schwefelsäure versetzt. Bei dunklen Mineralölen wird die violettrote Färbung durch die mit concentrirter Schwefelsäure erzeugte