

die Chemiker so viel schweflige Säure gefunden hatten, daß nach der Theorie nichts darin hätte leben können, ein ganz reiches Tierleben vorhanden war. Überhaupt spielt die ganze schweflige Säure bei den Zellstoffabwässern praktisch nur eine geringfügige Rolle, da es ja leicht ist, die geringen Mengen, um die es sich dabei handelt, in Calcium-monosulfat umzuwandeln.

Die Bindung reiner freier schwefliger Säure in der Natur geht übrigens recht langsam vor sich und man hat oft hier mit reversiblen Erscheinungen zu tun, namentlich in kohlsäurerreichem Wasser.“

Diese Auffassung Hofers, dessen Urteil in allen die Fischerei und das Fischleben betreffenden Angelegenheiten ausschlaggebend ist, wird für die Zellstoffindustrie von hervorragender Bedeutung werden.

Ist aus allen diesen Gründen die umständliche und unangenehme Vorbehandlung der Kocherlaugen mit Ätzkalk und Kalksteinen überflüssig, so erscheint es mir übrigens auch nicht ausgeschlossen, daß gerade der Überschuß an Kalk in den Ablaugen die so lästigen Pilzwucherungen in den Flussläufen noch besonders fördert. Denn, m. H.! darüber müssen wir uns klar sein, daß, wenn auch nach Vorschrift die Abstumpfung der Säure nur bis zum Eintritt einer neutralen Reaktion erfolgen soll, in Wirklichkeit doch trotz besten Willens des Betriebsleiters recht oft in der Praxis ein Überschuß an Kalk gegeben wird, der übrigens unter Umständen für die Fische direkt schädlich wirken kann. Es ist mir aufgefallen, daß überall, wo ich in der Praxis zu tun hatte, die Pilzplage bei Einleitung saurer Ablaugen weniger in die Erscheinung trat als bei vorheriger Behandlung derselben mit Kalk. Ich gebe zu, daß ich mich irren kann, da die Vorbehandlung mit Kalk in der Regel nur an wasserreichen Vorflutern unterlassen werden darf. Immerhin wäre es der Mühe wert, zu prüfen, ob nicht die Übersättigung mit Kalk, also die Herbeiführung einer ausgesprochen alkalischen Reaktion das Wachstum der in Frage stehenden Pilzarten ganz besonders fördert. Ich vermute, man würde diese Frage auf Grund solcher Versuche im positiven Sinne beantworten können.

Wiederholt brachte ich zum Ausdruck, daß die organischen Substanzen der Kocherlaugen in Flußwasser als solche direkt keinerlei Schaden anrichten können, weil es sich nur um unschädliche Substanzen handelt, die zum Teil mit unseren Nahrungsmitteln identisch sind, und weil diese organischen Substanzen nicht zur Fäulnis neigen.

Es erübrigt nur noch zu zeigen, was aus diesen Stoffen wird. Sie verfallen ebenso wie die aus der schwefligen Säure entstandenen Salze und in der Hauptsache noch leichter und rascher als diese in einem an sich gesunden Wasserlauf sehr rasch der Oxydation. In einem sehr wasserreichen Fluß würde man z. B. unter sonst günstigen Verhältnissen schon 10 km unterhalb Einleitung solcher Kocherlaugengemengen, wie sie die größten Zellstofffabriken erzeugen, vergeblich nach den damit abgeleiteten großen Mengen organischer Substanz suchen. Nichts, absolut nichts würde davon übrig geblieben sein.

Lassen Sie mich zum Schluß kurz zusammenfassend wiederholen:

Die Faserstoffe der Ablaugen sind für die Verhältnisse im Vorfluter durchaus nicht so harmlos, wie vielfach angenommen wird. Die organischen

Substanzen in den Ablaugen sind dagegen an sich völlig unschädlich und können selbst bei nur ganz mäßiger Verdünnung keinen direkten Schaden im Vorfluter anrichten. Sie werden erst dadurch schädlich, daß sie in Vorflutern mit unzureichender Wasserführung zu massenhaften Pilzwucherungen Anlaß geben. Zur Bekämpfung dieser Pilzwucherungen scheint das früher bereits von Schreib und neuerdings wieder von Höfer empfohlene stoßweise Ablassen der Ablaugen — nötigenfalls in verhältnismäßig konzentrierter Form — vorläufig das empfehlenswerteste Mittel zu sein. Es sollte, wo die Verhältnisse im Vorfluter das irgend gestatten, dahin gestrebt werden, die Ablaugen, d. h. die Kocherlaugen, mit den zugehörigen Waschwässern nur ein bis zweimal am Tage möglichst rasch abzustoßen.

Die Neutralisierung der Kocherlaugen vor der Einleitung in den Vorfluter ist überall entbehrlich, und weil diese Operation eine Belastung der Industrie bedeutet, auch verwerflich. Es genügt, wenn dafür gesorgt wird, daß die Kocherlaugen bei ihrer Ableitung nicht mehr als 1 g freie schweflige Säure im Liter (= 0,1%) aufweisen, was nötigenfalls überall leicht durch Verdünnung erreicht werden kann. Jedenfalls dürfte, soweit die schweflige Säure in Frage kommt, im Vorfluter jede Gefahr für das Fischleben ausgeschlossen bleiben, wenn die Laugen im letzteren eine mindestens 50fache Verdünnung erfahren. Wo der Vorfluter bei stoßweisem Ablassen der Laugen zu wasserarm dazu ist, müßte nötigenfalls vor dem Ableiten noch weiter verdünnt werden, wie denn überhaupt alle einschlägigen Faktoren von Fall zu Fall sorgsam zu prüfen wären. Ich habe mit meinen Ausführungen kein Rezept geben wollen. Es muß vielmehr — wie auch die Verhältnisse liegen mögen — in jedem Einzelfall eine sorgsame Prüfung aller in Betracht kommenden Faktoren erfolgen. So kann ich mir, um nur eins zu erwähnen, Verhältnisse denken, unter denen es im Gegensatz zu dem vorhin gegebenen Ratschlag verkehrt sein würde, nicht jeden Tropfen in der Fabrik abfallenden Abwassers zur Verdünnung der Kocherlaugen und der Waschwässer heranzuziehen. Ich glaube aber, daß es Fabriken gibt, für welche die Befolgung meiner Vorschläge unter genauer Anpassung an die örtlichen Verhältnisse wohl eine Besserung jetzt bestehender Mißhelligkeiten mit sich bringen könnte.

Untersuchungen und Studien über das Verhalten von Mischungen aus Türkischrotölen oder ähnlichen Fettpräparaten mit Glyceriden und besonders Tournanteölen und deren Ersatzprodukten.

Von Dr. FRANZ ERBAN, Wien.

Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe des Herrn Prof. Dr. Wilh. Suida an der K. K. Techn. Hochschule in Wien.

(Eingeg. d. 19./11. 1908.)

Gemische von unverseiften Fetten und Ölen mit löslichen Ölpräparaten finden schon seit langer Zeit in vielen Zweigen der Textilindustrie, sowohl

zum Weichmachen loser Faserstoffe durch Schmelzen, wie auch zum Appretieren fertiger Waren und zur Herstellung von Ölbeizen in der Türkischrotfärberei vielseitige Anwendung; es spielt daher das Verhalten solcher Gemische für die damit erzielten Resultate eine wichtige Rolle.

Im allgemeinen zeigt sich, daß man durch Mischen von Türkischrotöl- oder Seifenlösungen mit freien Fettsäuren oder unzerlegten Glyceriden je nach der Natur der Komponenten durch intensives Durchröhren Gemische erhält, die sich entweder, wenn man mit dem Rühren aufhört, rasch wieder unter Abscheidung einer Ölschicht separieren oder aber durch längere Zeit im Zustand homogener Emulsionen bleiben, welche das unlösliche Fett in fein verteilt Zustande enthalten und es auch der damit behandelten Ware gleichmäßig zuführen, wohingegen erstere stellenweise Fettflecken erzeugen und abschmierende Färbungen ergeben würden. Setzt man solchen Gemischen nachträglich überschüssiges Alkali zu, so tritt bei Gegenwart freier Fettsäuren durch Verseifung derselben Umwandlung der Emulsion in eine Lösung ein, während dies bei Neutralfetten nicht der Fall ist. Es ist jedoch speziell bei den Rotfärbern eine alte Erfahrung, daß Öle, welche neben dem neutralen Glycerid noch freie Fettsäuren enthalten, wie dies bei den ranzigen Olivenölen, die unter dem Namen Tournanteöle bekannt sind, der Fall ist, sich zur Herstellung derartiger Emulsionen viel besser eignen, wie reine Triglyceride, besonders dann, wenn es sich um Gemische handelt, die größere Zusätze von Alkalicarbonaten brauchen, wodurch die Dichte der Flüssigkeit erhöht und die Abscheidung der Neutralfette noch mehr beschleunigt würde. Nachdem der Verbrauch an Tournanteölen für die Zwecke der Textilindustrie und speziell die Rotfärberei ein bedeutend größerer geworden war, als die Produktion durch Pressen der in Gärung übergegangenen Olivenrückstände liefern konnte, suchte man auf verschiedenen Wegen teils normales Olivenöl ranzig zu machen, teils durch Zusätze von freier Ölsäure usw. zu billigen Ölen geeignete Ersatzprodukte herzustellen.

Es ist daher leicht begreiflich, daß unter dem Kollektivnamen Tournanteöl Produkte im Handel sind, die in ihren Eigenschaften und Verhalten große Verschiedenheiten aufweisen, worauf wir noch eingehender zurückkommen werden.

Weiterhin hat man bei der Herstellung von Mineralölémulsionen die Beobachtung gemacht, daß es besser ist, anstatt das Mineralöl in fertige Seifenlösungen einzuröhren, die Seife erst in Gegenwart des Mineralöles entstehen zu lassen. Auch bei der Herstellung von Ölgemischen erzielt man meist noch bessere Resultate, wenn das zum Emulgieren dienende Präparat im sauren wasserunlöslichen Zustande verwendet wird, indem es sich dann mit dem fetten Öl viel inniger mischt, gewissermaßen eine gegenseitige Lösung bildet, welche man dann entweder sofort im konz. Zustande durch Neutralisation mit einem Alkali teilweise in wasserlöslichen Salze überführt, ehe man mit der erforderlichen Wassermenge verdünnt, oder man kann auch das konzentrierte, noch nicht neutralisierte Ölgemisch mit Wasser emulgieren und fügt erst zu der milchigen Flüssigkeit das Alkali hinzu. Mitunter ist der zweite Weg besser, da die Gemische oft beim Neu-

tralisieren in konz. Zustände sehr dickflüssig werden und sich dann besonders im kalten Wasser nur schwierig verteilen lassen, wodurch wieder der Zweck, eine gute, homogene Emulsion zu erzielen, vereitelt wird.

Auf Grund dieser Überlegungen und Erfahrungen bereitete ich behufs Herstellung einer Beize für bessere Neurotfarben folgenden Ansatz:

(1.) 1 kg Ricinusöl mit 250 g Schwefelsäure bei 35° sulfuriert und nach 20 Stdn. mit 2 l dest. Wasser und 500 ccm Kochsalzlösung 1:10 gewaschen, ergab 1304 g saures Öl, welches mit 500 g eines käuflichen Tournanteöls gemischt und durch Einröhren von 250 ccm Ammoniak neutralisiert, mit 5,5 l dest. Wasser verrührt 7,5 l einer sehr homogenen 20%igen Emulsion gab.

(2.) Bei einem zweiten Versuch wurden 15 kg Ricinusöl bei 10—15° mit 20% = 3 kg Schwefelsäure sulfuriert, blieben 24 Stunden bei 10° stehen und wurden dann durch Anröhren mit 20 l kaltem und Zugabe von 40 l heißem Kondenswasser gewaschen, 2 Tage geklärt und abgezogen, wobei nur 14,4 kg saures Öl resultierten. Eine Probe desselben wurde beim Neutralisieren mit Ammoniak anfangs dünn, fast klar, dann aber dick und weißlich, und gab auch verdünnt trübe, flockige Ausscheidungen enthaltende Lösungen, was für die Gegenwart von unzersetztem Ricinusöl in größeren Mengen spricht. Das saure Öl wurde wieder mit 7,5 kg Tournanteöl anderer Provenienz gemischt, dann mit 4,5 l Ammoniak und gleich viel Wasser neutralisiert, worauf mit Wasser auf 37,5 kg eingestellt wurde, um ein 60% Fett enthaltendes Öl herzustellen. Mit Wasser verdünnt, gab es eine milchige Emulsion, die zwar homogener war, wie die trübe Lösung des benutzten Rotöles allein, jedoch beim Stehen an der Oberfläche eine Ölschicht ausschied und stark abschmierende Farben gab, so daß ein Gehalt an unverändertem Ricinusöl für die Herstellung brauchbarer Emulsionen nicht günstig erscheint.

(3.) Ein dritter Versuch, wobei das Gemisch von saurem Öl und Tournanteöl zuerst mit 11 l dest. Wasser gemischt und dann mit 4,5 l Ammoniak neutralisiert wurde, ergab beim weiteren Verdünnen auch kein kesseres Resultat.

(4.) Bei einem vierten Versuch wurden wieder 15 kg Ricinusöl mit 3 kg Schwefelsäure, jedoch im Laufe von 1 Stunde sulfuriert, so daß die Temperatur von 15 auf 40° stieg. Nach 20ständigem Stehen in einem warmen Raume wurde gewaschen mit 25 l kaltem und gleichviel heißem Kondenswasser unter Zusatz von 1 kg Kochsalz in 12 l Wasser nach 3 Stdn.. Nach 24ständigem Stehen und Abziehen blieben 19,2 kg saures Öl, welches mit 7,5 kg einer anderen Sorte Tournanteöl gemischt, nach 2ständigem Stehen mit 90 l Kondenswasser verrührt und mit 3,75 l Ammoniak neutralisiert, auf 130 l einer 16,7%igen Emulsion gestellt, eine Brühe lieferte, die ziemlich rasch Ölaugen abschied. Doch waren die damit erzielten Färbungen in Reibechtheit bedeutend besser wie beim vorhergehenden Ansatz.

Die Fortsetzung der Versuche in einer anderen Färberei führte jedoch zu einem überraschenden Resultat.

(5.) Durch Sulfurieren von 50 kg Ricinusöl mit 11,25 kg Schwefelsäure in einem temperierten Raum.

24stündiges Stehen und Waschen mit 130 l Wasser, wurden 64 kg saures Öl gewonnen, welches mit Ammoniak neutralisiert und auf 70% eingestellt wurde, wobei es noch schwach saure Reaktion hat. Eine Mischung von 21,25 kg dieses Öles (entsprechend 15 kg Ricinusöl) mit 7,5 kg eines dort verwendeten Tournanteöles (L) wurde, um eine möglichst innige Mischung der beiden Öle zu erzielen, auf 40° angewärmt, dann bis zur deutlich alkalischen Reaktion 1,4 l Ammoniak eingerührt und zu der hierbei weißlich trüb gewordenen Ölmasse unter fortgesetztem Röhren 26 l Kondenswasser beigegeben, wobei das Öl anfangs noch dicker wurde und 56 l einer trüben, mit Wasser milchige Emulsionen liefernden Fettmasse ergab.

(6.) Ein zweiter Ansatz wurde mit einem Öl gemacht, das durch Sulfurieren von Ricinusöl mit 14% Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und 48stündigem Stehen hergestellt war. 17 kg des so erhaltenen sauren Öles wurden mit 7,5 kg desselben Tournanteöles L gemischt, dann nach einstündigem Stehen 3,75 l Ammoniak eingerührt, wobei die Ölmasse nicht weißlich wurde, und mit 28 l Kondenswasser auf 56 l eingestellt, auffallenderweise ein klares 40%iges Öl ergab, das auch nach mehrständigem Stehen keine Trübungen zeigte. Beim Passieren von Garnen in der auf 20% Fettgehalt eingestellten stark opalisierten, schwach warmen Brühe zeigte sich eine zunehmende Dickflüssigkeit, wahrscheinlich durch Ammoniakverlust, aber keine Ölaugenbildung.

Die damit gebeizten Garne zeichneten sich durch gute Egalität und einen sehr angenehmen weichen Griff aus, weshalb die Erscheinung der Löslichkeit von Tournanteölen in Rotöl weiter verfolgt wurde. Dabei zeigten sich folgende Erscheinungen:

(7.) Ein mit 14% sulfuriertes Ansatz, der jedoch schon vier Tage alt war, lieferte eine noch klare Lösung. Nun wurden von diesem vier Tage alten Ansatz 1370 g (entsprechend 1200 g Ricinusöl) mit 25 l Kondenswasser unter Zusatz von 100 g Kochsalz gewaschen, nach 24 Stunden 2250 ccm Waschwasser abgezogen und 1600 g separiertes saures Öl mit 600 g Tournanteöl L gemischt und mit 320 ccm Ammoniak neutralisiert, wobei die Ölmasse beim schwachen Anwärmern zwar ziemlich klar, mit 2 l Wasser verdünnt aber schon milchig war und auf 9 l eingestellt eine Emulsion gab, die schon nach 1 Stunde Ölaugen ausschied, so daß demnach das sulfurierte Ricinusöl durch das Waschen die Fähigkeit, Tournanteöl zu lösen, verloren hat. Dagegen ist ein längeres Stehen wie 48 Stunden günstig, indem sich zeigte, daß die verd. Lösung beim zweitägigen Ansatz viel stärker opalisiert, wie beim 3—4 Tage alten.

Diese im Großen gemachten Versuche fanden zunächst ihre Fortsetzung im Laboratorium unter Benutzung vorhandener Tournanteöle. Es wurden zunächst drei Sulfurierungen von 5 kg Ricinusöl mit 14, 17 und 20% Schwefelsäure gemacht, wobei die Temperatur von 16—40° stieg. Die Öle blieben dann 5 Tage bei Zimmertemperatur stehen und wurden zu folgenden Proben benutzt:

Öl I (14% Säure) 684 g saures Öl = 600 g Ricinusöl.

(9.) a) 684 g saures Öl (I) mit 300 g Tournanteöl gemischt, auf 35° angewärmt und mit 165 ccm Am-

moniak neutralisiert, gab mit 335 ccm Wasser 1450 g 60%iges Öl.

b) Die gleichen Mengen Rotöl und Tournanteöl mit 500 ccm Natronlauge 22° Bé. gaben ein dünnflüssiges Gemisch, das sich schon beim Stehen separierte und eine weiße Fettflockenschicht oben ausschied.

c) Ansatz wie b) mit 500 ccm Kalilauge 23,5° Bé. zeigte das gleiche Verhalten wie mit Natronlauge.

d) Ein Gemisch von 513 g saurem Öl (= 450 g Ricinusöl) mit 450 g Tournanteöl gemischt und kalt mit 165 ccm Ammoniak neutralisiert, gab mit 400 ccm dest. Wasser 1500 g 60%iges Öl, das sich beim Stehen in 3 Schichten, oben Tournanteöl, in der Mitte Rotöl, unten Salzwasser separierte.

Erwärmte man das Ölgemisch vor dem Neutralisieren auf 35°, so schied sich nur das salzhaltige Wasser am Boden ab.

e) Setzte man zu der auf 35° erwärmten Mischung von 513 g saurem Öl und 450 g Tournanteöl 400 ccm Natronlauge 22° Bé., so wurde die Masse erst dickflüssig, dann wieder dünner. Nach ca. einer halben Stunde zeigte sich abermals Tendenz zum Dickwerden, weshalb nochmals 100 ccm Lauge zugesetzt wurden. Man erhielt ein emulsionsartiges Gemisch, das beim Stehen oben eine Fettschicht abschied.

f) Wendete man statt Natronlauge Kalilauge von 23,5° Bé. an, so zeigte sich beim Neutralisieren das gleiche Verhalten; beim Stehen schieden sich außer einer Fettschicht noch Flocken aus.

(10.) Öl II (17% Säure) 702 g saures Öl = 600 g Ricinusöl.

a) 702 g saures Öl II mit 300 g Tournanteöl gemischt, auf 35° erwärmt, mit 200 ccm Ammoniak und 300 ccm Wasser vermischt, gab 1500 ccm 40%iges Öl.

b) Dieselbe Menge mit 200 ccm Natronlauge 40° Bé. bei 35° neutralisiert, blieb dünnflüssig, separierte sich aber und gab sowohl am Boden wie auch auf der Oberfläche eine Schicht weißer Flocken.

c) 530 g saures Öl (= 450 g Ricinusöl) mit 450 g Tournanteöl bei 35° mit 200 ccm Ammoniak neutralisiert und mit 350 ccm Wasser eingestellt, schied rasch unten salzhaltiges Wasser, später auch oben das Tournanteöl aus.

d) Dieselbe Mischung mit 200 ccm Natronlauge, 40° Bé und 300 ccm Wasser wurde dick und schied langsam emporsteigende Flocken aus.

(11.) Öl III (20% Säure) 720 g saures Öl = 600 g Ricinusöl.

a) 720 g saures Öl, III, mit 300 g Tournanteöl bei 35° mit 250 ccm Ammoniak neutralisiert, gab 1230 g eines dünnflüssigen Öles (73%).

b) Dieselben Mengen mit 240 ccm Natronlauge, 40° Bé und 240 ccm Wasser geben ein sehr dickes Öl, das sich separierte und oben das Tournanteöl ausschied.

c) 540 g saures Öl und 450 g Tournanteöl bei 35° mit 250 ccm Ammoniak und 285 ccm Wasser neutralisiert, schied erst unten Wasser, dann auch an der Oberfläche Tournanteöl aus.

d) Dieselben Mengen mit 240 ccm 40gräd. Natronlauge und 240 ccm Wasser gaben eine dicke, emulsionartige Ölmasse, die an der Oberfläche eine Fettflockenschicht abschied.

Die sämtlichen aus den drei Rotölen hergestellten Tournanteölgemische geben sowohl im frischen Zustande, wie auch nach 24 Stunden trübe, milchige Lösungen von alkalischer Reaktion.

Die konz. Ammoniaköle, welche anfangs ziemlich homogen erschienen, schieden schon nach kurzer Zeit eine dicke Fettmasse ab, welche beim Aufröhren das darüberstehende klare Öl wieder trübte und dick machte. Beim längeren Stehen traten dann die oben angegebenen Separationen ein. Das Verhalten des Ammoniaköls beim Verdünnen war folgendes

I. a. 1450 g mit 3 l warmem dest. Wasser und 100 ccm Ammoniak gab eine milchige Emulsion. Während Öl III. a. fast das gleiche Verhalten zeigte, trat bei Öl II. a., das schon vorher eine wässerige Schicht ausgeschieden hatte, nach dem Verdünnen sehr rasche Ölabscheidung auf. Um auch den Einfluß des Waschens zu studieren, wurde von den 6 Tage alten Ansätzen auch je 1500 g saures Öl mit 1 l kaltem und 2 l warmem Wasser und 0,5 l Kochsalzlösung 1 : 10 gewaschen, wobei 1680, 1760 und 1665 g gewaschenes saures Öl resultierten, indem sich das mit 17% Säure sulfurierte Öl II durch das Auftreten einer flockigen Mittelschicht schlechter abziehen ließ.

(12.) Während das gewaschene saure Öl (I w), 680 g entsprechend 540 Ricinusöl mit 100 ccm Ammoniak neutralisiert eine klarbleibendes Öl gab, zeigte die Kombination von 452 g saurem Öl I. w mit 180 g Tournanteöl und 100 ccm Ammoniak schon nach zwei Tagen oben eine ausgeschiedene Ölschicht, die beim Einröhren die Masse wieder trübte. Durch einen weiteren Zusatz von 50 ccm Ammoniak nach 48 Stdn. wurde die Masse dick, weißlich und erst mit 150 ccm Wasser wieder dünner.

(13.) Beim Öl II. w ergaben 735 g (= 540 Ricinusöl) mit 100 ccm Ammoniak ein anfangs klares Öl, das sich im Laufe von 48 Stdn. trübte, jedoch durch Nachsatz von 50 ccm Ammoniak wieder klärte.

Eine Mischung von 490 g saurem Öl II. w mit 180 g Tournanteöl und 100 ccm Ammoniak zeigte nach 48 Stunden etwas weniger Ölausscheidung wie I w und wurde mit 50 ccm Ammoniak und 150 ccm Wasser dünnflüssiger und milchig.

(14.) Bei Öl III. w gaben 725 g entsprechend 540 g Ricinusöl mit 100 ccm Ammoniak ein klar bleibendes Rotöl, während die Mischung von 480 g saurem Öl III. w mit 180 g Tournanteöl und 100 ccm Ammoniak auch wieder nach 48 Stdn. eine Ölschicht abschied und mit weiteren 50 ccm Ammoniak dickflüssig, mit 150 Wasser etwas dünner wurde.

Die Ansätze wurden dann alle auf einen Gesamtfettgehalt von 20% eingestellt; es zeigte sich dabei folgendes:

Bei den ungewaschenen Ölen war Ansatz I a kalt dünnflüssig, weiß, fast gallertartig; erhitzt erfolgte ziemliche Aufhellung zu einer stark opalisierenden Flüssigkeit, die, erkaltet, wieder trüb und dick wurde.

II a gab eine dickflüssige Emulsion, schied aber rasch Ölaugen ab. IIIa verhielt sich wieder fast wie I a.

Die aus gewaschenen Ölen hergestellten Mischungen gaben alle nur Emulsionen, wobei I u. II

rascher Fettaugen ausschieden wie III. Eine Klärung beim Erwärmten fand nicht statt.

Da diese Versuche also keine Erklärung für die beim früher ausgeführten Versuch (7) u. (8) gemachten Beobachtungen boten, wurde eine weitere Reihe mit dem dort benutzten Tournanteöl L durchgeführt.

(15.) Dazu wurde eine frische Sulfurierung mit 14% Schwefelsäure bei 12—35° bereitet, während die übrigen Ansätze (13) u. (14) noch vorläufig waren.

IR — 455 g saures Öl Is 3 Tage alt (= 400 Ricinusöl) mit 200 g Tournanteöl L wurden bei 30° eine halbe Stunde verrührt und 120 ccm Ammoniak zugesetzt, wobei die Masse Emulsionscharakter annahm und auch mit weiteren 75 ccm Ammoniak nicht durchsichtig wurde, dagegen mit 2,2 l warmem dest. Wasser und 25 ccm Ammoniak eine ziemlich klare, 20% Fett enthaltende Öllösung gab. Nach 24ständigem Stehen erhitzt, trat zuerst Klärung ein, dann schied sich unten eine trüb wässerige Schicht und oben Öl ab. Zusatz von etwas Alkohol befördert diese Separation, Glycerin verzögert sie, gibt aber dann eine stärkere Ölschicht.

(16.) II R — 470 g saures Öl IIs, 15 Tage alt (= 400 g Ricinusöl) mit 200 g Tournanteöl L gemischt, wurde mit 135 ccm Ammoniak emulsionsartig. Nach Zugabe von weiteren 75 ccm Ammoniak wurde mit 1 l heißem Wasser und 25 ccm Ammoniak verdünnt, wobei eine ziemlich klare Flüssigkeit entstand, die mit noch 1 l Wasser weißlich wurde, sich auch durch nochmalige Zugabe von 50—100 ccm Ammoniak kalt nicht klärte, dagegen sowohl frisch wie auch nach 24 Stunden erwärmt klar wurde und sich beim Erkalten wieder trübte, ohne jedoch irgend eine Ausscheidung zu geben.

(17.) III R — 480 g saures Öl III 15 Tage alt (= 400 g Ricinusöl) wurden mit 200 g Tournanteöl L gemischt, mit 150 ccm Ammoniak neutralisiert, emulsionsartig mit weiteren 100 ccm Ammoniak, 1 l Wasser und 25 ccm Ammoniak klar, mit nochmals 1 l Wasser und 75 ccm Ammoniak wieder weißlich und blieb auch beim Stehen und Erwärmen leicht getrübt.

Die drei Ansätze wurden dann auf 3 l von 20% Fettgehalt gestellt und erschienen in der Kälte weißlich und dick. Durch Erwärmen wurde IR bei 55°, IIR bei 65° ziemlich klar, während IIIR auch bei 75° noch trüb blieb. Es wurde nun versucht, auch entsprechende Natronöle herzustellen.

(18.) IV. R — 455 g saures Öl I (3 Tage alt) mit 200 g Tournanteöl L bei mäßiger Wärme gemischt, mit 100 ccm Natronlauge 40° Bé. versetzt, blieb dickflüssig, reagierte aber schon alkalisch, gab jedoch mit dest. Wasser 1,2 l klares, 50%iges Öl. Versuchte man jedoch, davon 180 ccm in 1,5 l heißem dest. Wasser zu lösen, so blieb die Lösung auch nach Zusatz von nochmals 25 ccm Lauge 40° Bé. milchig und schied nach 24 Stunden beim Erwärmen etwas Öl aus.

(19.) VR — 350 g saures Öl II s 15 Tage alt (= 300 g Ricinusöl) mit 150 g Tournanteöl L gemischt und mit 190 ccm Natronlauge 22° Bé. neutralisiert war schon alkalisch, aber noch nicht klar löslich, erst mit noch 30 ccm Lauge trat Klärung ein. Durch Zusatz von 180 ccm Wasser erhielt man 900 ccm eines ziemlich klaren, dickflüssigen,

50%igen Öles, das nach einem halben Jahre noch gut brauchbar war.

Über die Löslichkeit der so erhaltenen gemischten Öle wurden folgende Beobachtungen gemacht:

50 ccm Natronöl V R gaben mit 150 ccm dest. Wasser eine klare Lösung, die auch bei Zusatz von 50 ccm Pottaschelösung 34° Bé. nur schwach opalisierend wurde und selbst nach zwei Stunden nichts ausschied. 125 ccm Ammoniaköl II R 20%, das durch Erwärmung geklärt war, wurde mit 20 ccm dest. Wasser und 5 ccm Ammoniak verdünnt und blieb mit 35 ccm Pottaschelösung 34° Bé. noch ziemlich klar, wurde dabei mit 50 ccm derselben stark weißlich trüb. Ein nochmaliger Ammoniakkzusatz half nichts, aber selbst nach 24 Stunden trat noch keine Ausscheidung ein, die Brühe war kalt sehr dickflüssig, erwärmt opalisierend. Ein Zusatz von Diäthylamin wirkte ebenfalls klärend ein; es genügten für 100 ccm Öl II R 20% 11 ccm Diäthylamin 25%ig zur vollständigen Klärung. Bei Öl III R dagegen genügten 20 ccm in der Kälte nicht; es war auch noch Anwärmen erforderlich.

Auf Grund dieser Vorversuche wurden dann wieder Versuche im Großen ausgeführt.

(20.) Zu diesem Zwecke wurden Sulfurierungen von 30 kg Ricinusöl zweiter Pressung mit 45 kg = 15% und 60 kg mit 12 kg = 20% Schwefelsäure bei 10—35° vorbereitet, den nächsten Tag bei 25° R. und das 15%ige Öl am dritten Tage bei 20° R. geführt, blieben noch einen Tag stehen und wurden hierauf weiter benutzt.

(21.) Die 15%ige Sulfurierung blieb ungewaschen (R 15 s), zeigte am vierten Tage in warm. dest. Wasser mit Ammoniak eine klare Lösung, die sich beim Erkalten opalisierend trübe und beim Stehen eine schwache Fettschicht abschied, während die 20%ige Sulfurierung am dritten Tage mit 60 l kaltem Wasser angezeigt und mit 300 l Kondenswasser 80° durchgerührt 2 Stunden stehen blieb, dann wurde Kochsalz behufs besserer Ausscheidung zugesetzt und am nächsten Tage durch Abziehen 69 kg gewaschenes saures Öl (R 20 w) gewonnen.

(20a.) 3855 g R 20 w (= 3333 g Ricinusöl) wurden mit 1670 g eines Prima-Tournanteöles gemischt bei 30°, dann 1,5 l Ammoniak rasch eingerührt und die dicke Ölmasse mit 43 l heißem Kondenswasser verdünnt, wobei eine milchige Emulsion entstand.

(21a.) Beim zweiten Ansatz wurden gleiche Mengen R 15 w und wieder 1670 g Prima-Tournanteöl bei 30° gemischt, 1 Stunde stehen gelassen und dann neutralisiert, wobei mit 1 l Ammoniak die Masse sehr dick wurde, während sie sich auf 60° erhitzte. Auch mit noch 0,5 l Ammoniak wurde die Ölmasse nicht blank und beim Verdünnen mit 43 l heißem Kondenswasser entstand eine Emulsion mit Ölaugen.

Eine analoge Mischung mit einem Sekunda-Tournanteöl von gelber Farbe mit weißen Flocken ergab ebenfalls nur eine Emulsion.

Erst eine dritte Sorte Tournanteöl zeigte das Verhalten der zu Versuchen benutzten und von mir als Marke L bezeichneten Qualität.

(21b.) Eine Mischung von 383 g R 15 s (12 Tage alt) mit 167 g Tournanteöl L auf 30° angewärmt, brauchte zum Klären der Ölmasse 150 ccm Ammoniak, wobei das erhaltene Produkt in Wasser

klare 10, 20 und 40%ige Lösungen gab. Darauf wurden sofort zwei größere Ansätze bereitet:

(21c.) 3070 g saures Rotöl R 15 s mit 1333 g Tournanteöl L gemischt, auf 30° angewärmt und dann mit 1200 ccm Ammoniak neutralisiert, wobei die Temperatur auf 55° stieg, gaben nach Zusatz von 35 l warmen Wassers 40 l einer klaren 10%igen Beize, welche die angenehme Eigenschaft hatte, fast gar nicht zu schäumen.

(21d.) Ein zweiter Versuch mit 6,9 kg saurem Öl, 3 kg Tournanteöl L und 2,7 l Ammoniak ergab mit 17 l Wasser 30 l 30%iges Öl.

Obwohl durch die bisherigen Beobachtungen festgestellt war, daß sich zur Herstellung derartiger Lösungen nicht alle im Handel befindlichen Tournanteöle eignen, sondern nur einzelne Sorten, die eine Säurezahl von 53—54, entsprechend ca. 27% freier Ölsäure, eine Gesamtverseifungszahl zwischen 172—185 und eine Jodzahl der freien Fettsäuren von 90—90,5 zeigten, und daß auch der Gehalt an freier Ölsäure dafür nicht ausschlaggebend sei, da sowohl Öle mit niedrigerer, wie auch solche mit höherer Säurezahl als bei den günstig befundenen Marken stets nur Emulsionen gaben, so lag doch in der Arbeitsweise noch eine große Unsicherheit bezüglich der Manipulationen, so daß, nachdem bei den ersten Versuchen keine geeigneten Tournanteöle benutzt worden waren, eine systematische Studie über das Verhalten verschieden dargestellter Rotöle bezüglich ihres Lösungsvermögens notwendig schien.

(22.) Zunächst wurde wieder eine 15%ige Sulfurierung von Ricinusöl bei 14—34° vorgenommen und nach achttägigem Stehen im Laboratorium zu Lösungsversuchen benutzt.

(23.) Eine zweite Sulfurierung wurde aus 3 kg Ricinusöl und 750 g Schwefelsäure, also 25% zwischen 22 und 35° bereitet und nach zweitägigem Stehen mit 3 l kaltem und 3 l heißem Wasser gewaschen, dann nach 4 Tagen abgezogen, wobei 3420 g saures Öl R 25 w resultierten.

(22a.) Ein Versuch über das Verhalten von 690 g R 15 s mit 300 g eines Tournanteöl fixé und 270 ccm Ammoniak ergab ein Öl, das sich in konz. Zustände schon in drei Schichten, unten Salzwasser, in der Mitte Rotöl, oben ein hellgelbes Öl separierte und verdünnt eine rasch Öltropfen ausscheidende Emulsion lieferte.

(22b.) Dagegen ergab ein genau so bereiteter Ansatz unter Benutzung einer obiger Zusammensetzung entsprechender Sorte Tournanteöl L beim Neutralisieren des auf 30° angewärmten Gemisches eine spontane Erwärmung auf 54° und lieferte beim Verdünnen eine klare, grünlich schimmernde Lösung, die sich aber beim Stehen über Nacht unter Abscheidung weißlicher Flocken trübe. Durch vorhergehendes Erwärmen des konz. Ölgemisches wurde beim Verdünnen eine noch klarere Lösung erzielt, die sich aber auch nicht 24 Stunden klar hielt. Eine Erklärung dafür bot jedoch die Erscheinung, daß nicht nur das konz. Ölgemisch, sondern auch das saure Öl R 15 s allein an der Oberfläche eine gelbe Ölschicht ausschied, so daß der Grund der auftretenden Trübung der Lösungen wenigstens zum Teil im Gehalt des Rotöles an unersetzbarem Ricinusöl liegen konnte, dessen schädliche Wirkung ja schon bei den ersten Versuchen (2) und (4) erkannt wurde.

(23a.) Von dem gewaschenen Rotöl R 25 wurde ein Ansatz aus 685 g saurem Öl und 300 g Tournanteöl L bereitet, der, auf 30° erwärmt, mit 270 ccm Ammoniak sich auf 55° erwärmt. Man erhält eine dicke Masse, die sich in Wasser schlecht löst.

(24.) Da die bisherigen Versuche dafür sprachen, daß niedrig sulfurierte Rotöle, sofern sie kein unverändertes Ricinusöl enthalten, bessere Lösungsmittel sind, war es von Interesse, das Verhalten der reinen Ricinussäure zu prüfen.

Eine Mischung von 200 g Ricinussäure und 100 g Tournanteöl L gab bei 30° mit 90 ccm Ammoniak neutralisiert, eine dicke Ölmasse, die beim Lösen in Wasser Ölaugen abscheidet, so daß die Ricinussäure jedenfalls nicht die Fähigkeit zum Lösen von Tournanteölen hat und bei den geeigneten Rotölen auch nicht der wirksame Bestandteil sein kann.

(25.) Mit Rücksicht auf den im ersten Ansatz R 15 (Nr. 22) gefundenen Gehalt an unzersetztem Öl wurde mit einem sorgfältig gerührten frischen Ansatz R 15 nach zweitägigem Stehen ein Ansatz aus 260 g saurem Öl mit 200 g Tournanteöl L auf 30° erwärmt und mit 180 ccm Ammoniak neutralisiert, doch schied sich aus dem konz. Öl ebenfalls an der Oberfläche eine gelbe Ölschicht aus, und die Löslichkeit war entschieden schlechter wie beim Versuch mit 8 Tage altem Ansatz R 15 (Nr. 22).

(26.) Es wurde daher nochmals eine frische Sulfurierung bereitet, indem 1500 g Ricinusöl Ia mit 125 ccm Schwefelsäure bei einer bis 48° steigenden Temperatur sulfuriert und an zwei folgenden Tagen durch warmes Wasser auf 30—35° erwärmt und die am Rand sichtbare helle Ölschicht immer in die Masse eingerührt wurde. Nach 48 Stdn. wurden (26a.) dann 230 g von diesem sauren Öl mit 100 g Tournanteöl L auf 35° erwärmt und mit 90 ccm Ammoniak neutralisiert, wobei die Temperatur auf 60° stieg. Die Lösung in Wasser zeigte starkes Opalisieren, schied jedoch bei zweitägigem Stehen keine Öltropfen aus. Dagegen zeigte das saure Öl R 15 (Nr. 26) immer noch die Ausscheidung einer hellgelben Ölschicht auf der Oberfläche, war also trotz aller Vorsicht noch nicht vollständig zerlegt, während sich aus dem konz. Gemisch am Boden etwas salzhaltiges Wasser und oben eine grünliche Ölschicht separierte.

(27.) Gleichzeitig wurde auch ein Ansatz einer 22,5%igen Sulfurierung gemacht, indem 1500 g Ricinusöl Ia mit 185 ccm Schwefelsäure bei einer bis 45° steigenden Temperatur sulfuriert und an den folgenden zwei Tagen im Wasserbad auf 30 bis 35° angewärmt und durchgerührt wurden, wobei sich fast keine Ölabscheidung am oberen Rande zeigte. Nach 48 Stdn. wurde der Ansatz halbiert und ein Teil ungewaschen, der andere gewaschen benutzt.

(27a.) 245 g Öl R 22,5 sauer, ungewaschen, wurden mit 100 g Tournanteöl L gemischt, auf 35° erwärmt und mit 65 ccm Ammoniak neutralisiert, wobei die Temperatur auf 70° stieg. Das erhaltene konz. Öl war noch schwach sauer, gab aber in Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak klare, ganz schwach opalisierende Lösungen, die nach 48 Stdn. zwar etwas stärker opalisierten, aber nichts ausschieden. Das konz. Gemisch zeigte beim Stehen unten eine starke Schicht salzhaltiges Wasser, was dadurch erklärlieh ist, daß hier viel mehr Ammoni-

umsulfat entsteht, während sich auf der Oberfläche eine ganz schwache, grünliche Ölschicht zeigte. Auch das ungewaschene saure Öl R 22,5 zeigte nach 48 Stunden auf der Oberfläche eine schwache, grünlichgelbe Schicht von anscheinend unverändertem Öl. Nach 18 Tagen war oben eine gelbe Ölschicht, in der Mitte klares, braunes Öl, unten Salzkristalle. Die beiden Ölschichten gemischt, ergaben mit heißem Wasser eine schwach saure, milchig trübe, auch mit Alkalizusatz nicht ganz klare Lösung.

Die verd. Lösung des Gemisches wurde durch Soda zusatz zwar etwas stärker getrübt, schied aber nichts aus.

(27b.) 245 g ungewaschenes saures Öl R 22,5 s mit 100 g Tournanteöl L auf 30° erwärmt, mit 42 ccm Kalilauge 50° Bé. versetzt, erhitzte sich auf 77°. Die erhaltene Ölmasse war noch schwach sauer, löste sich aber in warmem Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak fast klar. Ein Zusatz von Kalilauge wirkte erst klarend, dann jedoch wieder trübend, vielleicht aussalzend. Das konz. Gemisch schied beim Stehen eine weiße Krallschicht — Kaliumsulfat — aus, dagegen war auf der Oberfläche keine Ölausscheidung merklich. Die Löslichkeit war nach 48 Stdn. unter Zusatz von etwas Ammoniak immer noch eine vollkommen.

Nach 18 Tagen waren nur am Boden Kristalle, darüber ein homogenes braunes, schwach sauer reagierendes, in Wasser mit etwas Ammoniak fast klar lösliches Öl.

Die zweite Hälfte des 42 Stdn. alten Ansatzes R 22,5 wurde mit 750 ccm kaltem und ebensoviel heißem Kondenswasser gewaschen und nach zwei Tagen abgezogen, wobei 1000 g saures Öl R 22,5 w blieben.

(27c.) 267 g R 22,5 w wurden mit 100 g Tournanteöl L gemischt, auf 30° erwärmt und mit Ammoniak versetzt. Bei 40 ccm war das Öl noch dünnflüssig, gab aber eine milchige Lösung, während mit 60 ccm Ammoniak die bereits dickflüssige Masse sich aber noch schlechter löste, so daß demnach wieder das Waschen als nachteilig erscheinen würde.

Das alkalische Ammoniaköl zeigte nach 18 Tagen in der Masse weiße Klumpen, oben eine gelbe Ölschicht. Mit Wasser gab es eine rasch Öltropfen abscheidende, auch mit mehr Ammoniak nicht klar werdende Emulsion.

(28a.) Von einem im Großen bereiteten Ansatz einer 25%igen Sulfurierung wurden 250 g 2 Tage altes, ungewaschenes, saures Öl mit 100 g Tournanteöl L gemischt, auf 35° angewärmt und mit 175 ccm Ammoniak (1 : 1) neutralisiert, wobei die Temperatur auf 53° stieg. Das erhaltene Produkt gab mit Wasser eine schwach opalisierende Lösung, die jedoch nicht so klar war, wie beim Kaliöl (27b.) aus R 22,5. Das konz. Gemisch schied nach 24 Stdn. etwas Salzwasser ab, löste sich jedoch mit Ammoniak ziemlich klar.

Nach 16 Tagen zeigte sich unter der schwach sauren homogenen Ölmasse eine konz. Salzlösung. Erstere gab mit warmem Wasser eine milchige, mit etwas Ammoniak fast klare Lösung.

Die bisherigen Versuche ergaben, daß man, um gute Lösungen zu erzielen, eine möglichst vollständige Sulfurierung mit wenig überschüssiger Säure anstreben soll, was Verwendung eines Mono-

hydrates voraussetzt, da durch das bei der Reaktion gebildete Wasser ohnedies eine Verdünnung der Säure stattfindet und die schwache Säure nur beim Neutralisieren Sulfate bildet und aussalzend wirkt.

(26b.) Der 6 Tage alte Ansatz von R 15 (Nr. 26) wurde nochmals im Wasserbade auf 30° erwärmt, die ausgeschiedene Ölschicht in die Masse eingerührt und davon 230 g mit 100 g Tournanteöl L gemischt, bei 30° mit 90 ccm Ammoniak neutralisiert, wobei die Temperatur auf 60° stieg. Das fertige Öl löste sich in dem heißen Kondenswasser klar, und diese Lösung blieb dann auch beim Eingießen in kaltes Wasser klar. Dagegen erhielt man beim direkten Einröhren des Öles in kaltes dest. Wasser nur trübe Lösungen. Nach 24stündigem Stehen war sowohl das konz. Gemisch, wie auch die verd. Lösung unverändert klar.

Nach 14 Tagen zeigte ersteres ein klares, braunes Öl mit einer gelben Ölschicht auf der Oberfläche, jedoch keine Wasserabscheidung. Die Reaktion des wieder durchgemischten Öles war alkalisch, und es gab mit Wasser eine milchige Trübung, die sich mit Ammoniak nicht klärte.

Daß das Gemisch im frischen Zustande klar löslich war, sieht man daraus, daß alkalische Öle beim Stehen in der Löslichkeit zurückgehen, während die schwach sauren Öle gut blieben.

Mit Rücksicht auf das Interesse, welches die Verwendung der Leinölsäure für manche Prozesse bietet, wurde nun auch versucht, ob man bei derartigen Tournanteöllösungen auch Leinölsäure, deren Darstellung an anderer Stelle — *Buntrocks Zeitschrift für Farbenindustrie, Jahrgang 1907, Heft 11, Seite 170* beschrieben ist, zusetzen könnte.

(26c.) 230 g R 15 s (6 Tage alt) mit 100 g Tournanteöl L und 50 g Leinölsäure gemischt, auf 35° erwärmt und mit 100 ccm Ammoniak neutralisiert, erhitzte sich auf 60°, war in heißem Wasser langsam, aber klar löslich, blieb auch in kaltem Wasser verdünnt klar, trübte sich zwar beim 24ständigen Stehen etwas, klärte sich jedoch wieder durch Erwärmen. Ebenso blieb das konz. Ölgemisch klar, dünnflüssig, zeigte auch nach 14 Tagen keine Ausscheidung, aber stark alkalische Reaktion und trübe, mit Ammoniak nicht klar werdende Lösungen. Auch hier zeigte sich Alkaliüberschuß für die bleibende Löslichkeit schädlich.

(26d.) Wendete man bei obigem Gemisch statt des Ammoniaks 55 ccm Kalilauge 50° Bé. an, so stieg die Temperatur von 30—75°. Das erhaltene Öl war heiß klar löslich, nach 24 Stdn. zeigte die kalte Lösung eine flockige Trübung, die beim Erwärmen verschwand. Das konz. Gemisch blieb homogen, schied nichts aus.

Das 14 Tage alte Kaliöl bildete eine gelbbraune, sirupartige Flüssigkeit von neutraler Reaktion, die sich in heißem Wasser trübe löste, mit Ammoniak aber klar und fluoreszierend wurde. Hier war kein Alkaliüberschuß und gute Löslichkeit geblieben.

Auf Grund dieser Beobachtungen wurden dann nochmals Versuche mit R 22,5 s (6 Tage alt, ungewaschen) (Nr. 27) gemacht.

(27d.) 245 g R 22,5 s mit 100 g Tournanteöl L und 50 g Leinölsäure auf 30° erwärmt und mit 100 ccm Ammoniak versetzt, schäumte sehr stark, so daß durch Ammoniakverlust die Masse deutlich sauer blieb und daher mit heißem Wasser eine

trübe Lösung gab, die sich aber mit Ammoniak sofort klärte. Nach 24 Stdn. war das konz. Gemisch klar, die verd. Lösung flockig, trüb, erwärmt wieder klar.

Die 14 Tage alte Mischung blieb vollständig homogen, gab mit warmem Wasser eine schwach saure, trübe Lösung, die sich mit Ammoniak langsam, aber vollständig klärte. Der saure Charakter ist also wieder günstig.

(27e.) Derselbe Ansatz mit 60 ccm Kalilauge 50° Bé. statt Ammoniak erhitzte sich trotz Kühlung von 30 auf 75°, gab in heißem Wasser eine trübe, mit etwas Kalilauge jedoch klare Lösung, die ebenso wie das konz. Gemisch auch nach 24 Stdn. klar blieb.

Das ebenfalls saure Kaliöl war auch nach 14 Tagen homogen, gab mit Wasser eine milchige Lösung, die sich mit Ammoniak sofort klärte.

Um den Einfluß des Stehens auf das Verhalten von 15%igen Sulfurierungen festzustellen, wurden folgende Versuche ausgeführt.

(29a.) 230 g R 15, mit Rührwerk sulfuriert, 2 Tage alt, mit 100 g Tournanteöl L gemischt, zwischen 30—55° mit 90 ccm Ammoniak neutralisiert, gab mit Wasser eine trübe Lösung.

Das alkalische Gemisch hatte nach 13 Tagen eine starke Ölschicht ausgeschieden und gab eine stark trübe Lösung.

(29b.) Derselbe ebenfalls alkalische Ansatz mit dem 3 Tage alten Öl R 15 s gab ebenfalls noch eine trübe Lösung.

Nach 12 Tagen war oben eine gelbe Ölschicht, unten eine Wasserschicht ausgeschieden und gleichfalls schlechte Löslichkeit.

(29c.) Bei abermaliger Wiederholung mit 4 Tage altem Ansatz R 15 s resultierte ein in Wasser klarlösliches Ölgemisch. Dagegen gab das 8 Tage alte Öl R 15 s schon wieder schwach trüb lösliche Mischungen.

Der 11 Tage alte Ansatz aus 4 Tage altem R 15 s hatte oben eine gelbe Ölschicht; ob unten auch Wasser, konnte im Porzellanbecher nicht beobachtet werden. Durchgemischt erhielt man mit heißem Wasser eine bereits alkalische, milchige, weiße Lösung, die sich durch Ammoniak nicht mehr weiter klärte.

(30a.) Ein neuerlicher Ansatz von R 15, das zwischen 30 und 35° sorgfältig sulfuriert und nach 6tätigem Stehen versucht wurde, ergab eine anfangs trübe, aber rasch klar werdende Lösung.

Der 8 Tage alte Ansatz verhielt sich wie der vorige.

(28b.) 250 g R 25, im Großen sulfuriert, drei Tage alt, ungewaschen, mit 100 g Tournanteöl L gemischt und bei 30° mit 90 ccm Ammoniak neutralisiert, erhitzte sich bis 75°, schäumte stark, gab daher mit Wasser eine trübe Lösung, die sich jedoch mit Ammoniak sofort klärte, nach 24 Stdn. aber wieder leicht trübe.

Der 8 Tage alte neutrale Ansatz zeigte nur am Boden eine Krystallabscheidung, gab mit Wasser eine trübe, mit Ammoniak sofort klare Lösung. Als neutrales Öl war die Haltbarkeit gut.

(31a.) Der im Großen bereitete Ansatz R 25 s (Nr. 28) wurde nach 3 Tagen mit 12 l Wasser pro 60 kg Ricinusöl gewaschen, abgezogen und am folgenden Tage davon 255 g gewaschenes saures Ö

mit 100 g Tournanteöl L gemischt, auf 30° erwärmt und mit 90 ccm Ammoniak neutralisiert. Dabei erhitzte sich die Masse nur auf 55°, das Gemisch blieb dünnflüssig und war im heißen Wasser mit etwas Ammoniak klar löslich, blieb auch beim Stehen klar. Der Versuch ist insofern interessant, als er zum erstenmal die Verwendung gewaschener Öle im Gegensatz zu den früheren Proben als möglich erscheinen ließ.

Der 7 Tage alte Ansatz bildete eine zähe, dicke Masse von alkalischer Reaktion mit ausgeschiedenem gelben Öl, die, gemischt mit warmem Wasser, eine trübe, durch Ammoniak nur wenig heller werdende Lösung gab. Obwohl der frische Ansatz gut löslich war, schadete die alkalische Reaktion beim Stehen.

(30b.) 415 g R 15 s nach 7 Tagen versucht, 230 g mit 100 g Tournanteöl L und 90 ccm Ammoniak gab ein klar lösliches Öl.

Das 7 Tage alte Gemisch zeigte alkalische Reaktion, oben eine gelbe Ölschicht, unten salzhaltiges Wasser, gab, durchgemischt mit Wasser, eine milchig trübe, auch mit Ammoniak nicht klare Lösung. Auch hier war das frische Öl gut löslich, somit das Stehen der alkalischen Masse schädlich.

(32a.) Der im Großen hergestellte Rotölausatz R 25 (Nr. 28/31) wurde inzwischen zum zweiten Male mit 10 l Wasser und 2 l Lauge 40° Bé. gewaschen und nach dem Abziehen des noch sauren Salzwassers wieder 250 g abgenommen. 250 g R 25 ww, mit 100 g Tournanteöl L gemischt und lauwarm mit 60 ccm Ammoniak neutralisiert, gab ein in Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak fast klar lösliches Öl, das aber dem nur einmal gewaschenen an Klarheit etwas nachstand. Die verd. Lösung blieb 7 Tage klar.

Der nach 7 Tagen fast neutrale, eher schwach saure Ansatz blieb klar und dünnflüssig, gab mit Wasser eine stark trübe, durch Ammoniak jedoch klare, gelbe Lösung.

(32b.) 250 g R 25 ww mit 100 g Tournanteöl L und 50 g Leinölsäure gab lauwarm mit 70 ccm Ammoniak ein in Wasser mit etwas Ammoniak fast klar lösliches Öl.

Die Mischung war nach 7 Tagen noch klar, aber etwas dickflüssiger wie die vorige, Reaktion schwach alkalisch, Lösung trüb, mit Ammoniak etwas klarer.

(32c.) Dasselbe Gemisch mit 40 ccm Kalilauge 50° Bé. erhitzte sich stark, löste sich mit etwas Lauge oder Ammoniak fast klar; die verd. Lösung blieb 7 Tage klar.

Das schwach saure Öl wurde in 7 Tagen sirupartig dick, gab mit Wasser eine stark trübe, bei Ammoniakzusatz klare, gelbe Lösung.

Um zu sehen, ob ein Gehalt an freier Ölsäure die Löslichkeit befördert, wurde folgender Versuch gemacht:

(33.) 100 g Elain mit 50 g Tournanteöl L gemischt, mit 30 ccm Ammoniak neutralisiert, wurde dick und zäh, löste sich in heißem Wasser auch bei Ammoniakzusatz schlecht und gab eine Emulsion mit Ölaugen.

(34.) Das Tournanteöl L allein gibt, mit Ammoniak gemischt, bei Zusatz von Wasser ebenfalls nur Emulsion.

Nun wurden Versuche gemacht über die Löslichkeit von Tournanteöl L in fertigen Rotölen.

(30c.) 115 g R 15 ungewaschen, 10. Tage alt, schwach erwärmt mit 45 ccm Ammoniak neutralisiert, löste sich auch unter Ammoniakzusatz trüb. Rührte man in das noch warme, bereits alkalische Öl 50 g Tournanteöl L ein, so war das Gemisch in warmem Wasser klar löslich. Beim Stehen und Erkalten schied sich eine geringe flockige Trübung aus.

Das 4 Tage alte alkalische Gemisch war in der Mitte trüb, grünlichgelb, oben eine gelbe Ölschicht, am Boden Krystalle. Durchgemischt gab es aber mit warmem Wasser noch eine klare Lösung.

Ein niedrig sulfuriertes ungewaschenes Öl liefert also auch nach vollständiger Neutralisation mit Ammoniak Tournanteölmischungen, die ihre Löslichkeit einige Tage behalten.

(35.) Von dem zweimal gewaschenen und mit 8 l Lauge neutralisierten, in Wasser noch nicht klar löslichen Rotöl R 25 (Nr. 32) wurden 170 g 60%iges Öl schwach erwärmt, mit 50 g Tournanteöl L gemischt, wobei in warmem Wasser eine bei Zusatz von etwas Lauge klare Lösung resultierte.

Das Gemisch blieb klar und flüssig, reagierte ziemlich stark sauer, gab nach 4 Tagen mit warmem Wasser eine opaliserende Lösung, die mit Ammoniak klar und gelb wurde.

(36.) Für diesen Versuch wurde ein fertiges Rotöl benutzt, das durch Sulfurieren von 20 kg Ricinusöl mit 5 kg Schwefelsäure bei 30—35°, 24stündigem Stehen im warmen Raume unter Durchrühren, dann Waschen mit 4,25 kg Soda in 30 l Wasser, fünftägiges Klären und Abziehen, als ein goldgelbes, ca. 70%iges schwach saures Öl hergestellt war. 170 g von diesem mit 50 g Tournanteöl L gab eine weiße, dickflüssige Mischung, die sich in warmem Wasser unter Zusatz von etwas Alkali klar löste und beim Erkalten stark opalisierte. Die verd. Lösung blieb 4 Tage klar, opalisierte aber stark.

Die Mischung zeigte nach 4 Tagen eine grünlich-weiße, salbenartige Masse mit darauf ausgeschiedener klarer Ölschicht, durch deren Eintrühen die ganze Masse weißlich wurde. Mit Wasser lieferte sie eine saure, milchig trübe Lösung, die sich mit Ammoniak vollständig klärte.

(37.) Von einem 60%igen Türkischrotöl, das durch Sulfurieren von 60 kg Ricinusöl mit 15 kg Schwefelsäure bei 15—35°, Waschen mit 110 l Wasser, 2 kg Glaubersalz und Neutralisieren mit 9 l Natronlauge 40° Bé. auf 100 l eingestellt, schon anfängt, dickflüssig zu werden, sich jedoch in Wasser noch milchig löst und zum Klären noch etwas Lauge braucht, gaben 170 g mit 50 g Tournanteöl L schwach angewärmt, eine dünnflüssige Mischung, die sich in warmem Wasser unter Zusatz von etwas Alkali klar löste und auch 4 Tage lang klar blieb.

Das Gemisch war nach 4 Tagen noch klar, reagierte sauer und gab mit Wasser eine weiße, trübe, mit Ammoniak klare, gelbe Lösung.

(38.) Auch das Verhalten fertiger Ricinusseife wurde nochmals geprüft. indem 100 g Ricinussäure mit 25 ccm Ammoniak neutralisiert und dann mit 50 g Tournanteöl L versetzt, keine klar lösliche Mischung gab und verdünnt Öltropfen abschied.

(39a.) 150 g gewaschenes R 22,5 (27c), 16 Tage alt, mit 30 ccm Ammoniak neutralisiert, war bereits alkalisch und zäh. Mit 50 g Tournanteöl L vermischt, erhielt man nur trübe Lösungen, die sich auch durch

Ammoniaküberschuß nicht klärten. Der Grund könnte jedoch auch in einer Veränderung der gewaschenen Ricinussulfosäure liegen.

Das anfangs alkalische Gemisch wurde durch Ammoniakverlust wieder schwach sauer, schied bei viertägigem Stehen oben etwas Öl ab, gab aber gemischt nur trübe Lösungen, die sich auch mit Ammoniak nicht klärten.

(39b.) 150 g R 22,5 w (27c) mit 20 ccm Kalilauge 50° Bé. wurde dick, zäh und schon alkalisch. Mit 50 g Tournanteöl L vermischt, erhielt man nur trübe, durch Alkalizusatz nicht klar werdende Lösungen.

Das anfangs alkalische Kaliöl zeigte nach vier Tagen wieder eine schwach saure Reaktion, die hier nur durch Zerfall einer Sulfosäure erklärliech ist, bildete eine trübe Masse mit oben ausgeschiedenem Öl und gab beim Lösen eine trübe, auch mit Ammoniak nicht klar werdende Flüssigkeit.

(39c.) 150 g R 22,5 w (27c) mit 50 ccm Natronlauge 22° Bé. wurde zwar dicker, aber nicht zäh, blieb aber noch schwach saurer und gab mit 50 g Tournanteöl L ein flüssiges Gemisch, das sich in Wasser mit etwas Ammoniak klar löste. Das saure Natronöl blieb 4 Tage klar und gab dann mit Wasser eine milchige, mit Ammoniak klare und nur etwas opalisierende Lösung.

(39d.) 150 g R 22,5 w (27c) mit nur 20 ccm Ammoniak neutralisiert, blieb noch dünn, gab mit 50 g Tournanteöl L eine flüssige Mischung, die sich in Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak klar löste, welche Lösung 4 Tage klar blieb. Beim Versuch (39a) war also nur die zu große Ammoniakmenge schädlich. Dasselbe Gemisch als schwach saures Ammoniaköl blieb ebenfalls 4 Tage klar und verhielt sich wie das Natronöl (39c.).

Aus diesem Versuche ergibt sich, daß ungewaschene niedrig sulfurierte Öle, selbst mit Alkaliüberschuß neutralisiert, ihr Lösungsvermögen für Tournanteöle wenigstens im frischen Zustande nicht verlieren.

Höher sulfurierte und gewaschene Öle müssen noch schwach sauer bleiben, dann spielt die Art des Waschens keine wesentliche Rolle, dagegen verlieren sie sofort die Fähigkeit, klare Lösungen mit Tournanteöl zu geben, wenn man sie alkalisch gemacht hat. Auch scheint es nach den früheren Versuchen schädlich zu sein, wenn man beim Mischen von Tournanteöl mit saurem, gewaschenem Rotöl das Ölgemisch mit Alkaliüberschuß neutralisiert, so daß nicht das Waschen als solches, sondern die alkalische Reaktion des konz. Ölgemisches der Löslichkeit schadet, während dies bei den niedrig sulfurierten, ungewaschenen Ölen, die auch alkalisch noch gut lösend wirken, wenig oder nichts ausmachte. Durch diese Versuche ist bereits eine Basis für das Arbeiten gewonnen.

Es war nun von Interesse, auch das Verhalten der neueren Produkte zu untersuchen.

M o n o p o l s e i f e (Stockhausen) für sich allein ist nicht befähigt, Tournanteöl zu lösen.

(40.) Eine Mischung von 15 g Monopolseife in 15 g Ricinussäure gelöst mit 10 g Tournanteöl L gab, mit Wasser verdünnt, milchige Emulsionen, die sich bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak, Ätzkalk oder Ätznatron in trübe, opalisierende Flüssigkeiten verwandeln, welche beim kurzen Stehen

mit Natronlauge eine weißflockige Haut abschieden oder sich mit Kalilauge stärker trübten. Beim längeren Stehen blieb die ammon. Lösung milchig, Kali- und Natronlösungen klärten sich, wahrscheinlich durch stattfindende Verseifung des Glycerins.

Setzt man dagegen zur obigen Ölmischung 10 ccm Ammoniak, so erhält man eine homogene Mischung, die beim Verdünnen eine flockig-trübe, beim Stehen in eine gut haltbare milchige Emulsion übergehende Flüssigkeit liefert.

Ein Lösungsmittel nach Art der Rotöle ist die Monopolseife also auch in Mischung mit Ricinusäure nicht.

Um nun auch noch das Verhalten der möglicherweise günstigeren freien Sulfosäuren zu studieren, wurden 250 g Monopolseife von 80% Fettgehalt in 750 ccm lauwarmem Wasser gelöst, mit 100 ccm fünffach normaler Schwefelsäure zerlegt, wobei sich nach 24 Stdn. 750 ccm schwach trübes, saures Wasser abschied, während bei weiterem dreitägigem Stehen nur noch 30 ccm Wasser abgeschieden wurden. Die Ausbeute betrug 278 g einer honigfarbigen, schwach trüben Säure, die am Boden etwas weiße Flocken absetzte. 14 g dieser allerdings auch noch natronhaltigen Sulfosäure entsprachen somit 10 g Fettgehalt.

In gleicher Weise wurde auch aus **M o n o p o l ö l I** (Schmitz) die Sulfosäure abgeschieden, indem 310 g 65%iges Ammoniakmonopolöl I mit 700 ccm lauwarmem Wasser gelöst und die etwas trübe Lösung mit 100 ccm fünffach normaler Schwefelsäure versetzt wurde, wobei sich eine mehr bräunlichgelbe Fettsäure etwas rascher abschied, so daß nach 24 Stdn. schon 850 ccm schwach trübes Wasser, aus dem sich aber mit Glaubersalz nichts mehr abscheiden ließ, abgezogen werden konnten. Nach weiteren drei Tagen setzten sich bloß noch 5 ccm Wasser ab. Die Ausbeute war 245 g einer auch noch etwas Ammoniak enthaltenden Säure von licht gelbbrauner Farbe. 12 g derselben entsprechen 10 g Fettgehalt.

Es wurden nun zwei Parallelversuche gemacht, einmal mit Ammoniak, das andere Mal mit Kalilauge, wobei stets 10 g von den alkalilöslichen Fettsäuren oder bei wasserhaltigen Präparaten entsprechend mehr mit 5 g Tournanteöl L gemischt und gut verrührt, dann mit 125 ccm lauwarmem dest. Wasser emulgiert wurden, worauf Alkali bis zur Klärung oder alkalischen Reaktion gegen Phenolphthalein zugesetzt wurde.

Bei den Lösungen mit Kalilauge wurden nur 110 ccm lauwarmes Wasser angewendet und zuletzt noch 18 ccm Pottaschelösung 38° Bé. zugesetzt, welche Menge durchschnittlich den in der Rotfärberei üblichen Passierbrühen entspricht, um zu sehen, ob nicht durch die Dichtenerhöhung eine Aussalzung des Öles erfolgt.

Zum Vergleich wurden auch Ricinussäure und zweierlei Türkischrotöle herangezogen. Dabei zeigten sich folgende Erscheinungen:

(41a.) 10 g Ricinussäure mit 5 g Tournanteöl L emulgiert sich mit Wasser schlecht, ist mit 6 ccm Ammoniak schon alkalisch, bleibt jedoch milchig und scheidet rasch Tournanteöltropfen aus. Erkaltet gibt es eine lichte Emulsion mit starker weißer Haut.

(41b.) Mit 6 ccm Kalilauge 41° Bé. ist ebenfalls

schon merklich alkalische Reaktion, und nach Pottaschezusatz hat man eine stark trübe Lösung, die eine dicke Ölhaut abscheidet.

(42a.) 10 g Monoxyricinussäure (Schmitz) mit 5 g Tournanteöl L emulgirt sich ebenfalls schlecht, ist mit 6 ccm Ammoniak bereits alkalisch, gibt eine weiße Emulsion, die etwas lichter ist, wie bei Ricinusöl, jedoch kein Öl abscheidet und kalt nur etwas weißen Schaum bildet.

(42b.) Mit 5 ccm Kalilauge 41° Bé. ist die Flüssigkeit alkalisch, schwach trübe, ebenso mit Pottaschezusatz. Erwärmt tritt Klärung ein, die auch beim Erkalten anhält (Verseifung?).

(43a.) 10 g Dioxyricinussäure (Schmitz) mit 5 g Tournanteöl L emulgirt sich schlecht, ist mit 6 ccm Ammoniak bereits alkalisch und gibt eine weiße Emulsion, die bezüglich der Trübung zwischen (41) und (42) steht und ebenfalls warm kein Öl ausscheidet, kalt etwas Schaum gibt.

(43b.) Bei Verwendung von Kalilauge ist schon mit 5 ccm stark alkalische Reaktion, die Flüssigkeit ist stärker trüb wie bei Monoxyssäure, klärt sich durch Zusatz der Pottasche nicht, durch folgendes Erwärmen auch nicht vollständig und gibt erkaltet etwas Schaum.

(44a.) 14 g Monopolseifensäure (Stockhausen) mit 5 g Tournanteöl L gibt eine weiße Emulsion mit Öltropfen, reagiert schon mit 5 ccm Ammoniak alkalisch und liefert eine gelblichweiße Emulsion, die warm Öltropfen abscheidet und kalt eine gelbe opalisierende Flüssigkeit mit weißer Haut wird.

(44b.) Mit 5 ccm Kalilauge 41° Bé. erhält man eine alkalische, gelblichtrübe Lösung, die mit Pottasche eher stärker trüb wird und Öl ausscheidet. Erkalten ist es eine milchige Emulsion mit Öl hant.

(45a.) 12 g Monopolölsäure (Schmitz) mit 5 g Tournanteöl L emulgirt sich milchig, scheidet rasch Fettropfen aus. Mit 6 ccm Ammoniak entsteht eine weiße alkalische Emulsion mit Ausscheidung von Öl beim Stehen, kalt eine opalisierende Flüssigkeit mit weißer Schaumschicht.

(45b.) Bei Verwendung von 5 ccm Kalilauge 41° Bé. ist die alkalische weiße Flüssigkeit etwas heller wie bei Dioxyricinussäure, nach Pottaschezusatz ziemlich gleich. Erwärmt erfolgt Ölabscheidung ebenso kalt.

(46a.) 12 g saures Rotöl R 20 s (10 Tage alt) mit 5 g Tournanteöl L gibt eine erst flockige, dann opalisierende Emulsion, die bei Zusatz von 5 ccm Ammoniak fast schon klar, aber noch nicht alkalisch ist. Mit 6 ccm Ammoniak ist sie gegen Phenolphthalein neutral, gegen Lackmus alkalisch, gibt eine klare und gelbe Lösung, die beim Erkalten opalisierend und schwach wolkig erscheint.

(46b.) Mit 5 ccm Kalilauge ist die Reaktion ebenfalls noch sauer, mit 6 ccm schon alkalisch, wobei die Lösung ganz klar wird. Bei Pottaschezusatz erfolgt vorübergehend Aussalzung, dann entsteht eine opalisierende, warm und kalt klare Lösung.

(67a.) Für diese Probe wurde eine aus 200 g Ricinusöl und 60 g Schwefelsäure bei 22—38° bereitete und nach fünf Tagen mit 750 ccm lauwarmem Wasser und 10 ccm Natronlauge 36° Bé. gewaschene Sulfurierung benutzt, die nach dem Abziehen von 680 ccm saurem Wasser 270 g gewasche-

ner Sulfosäure ergab, welche nach weiteren 5 Tagen verwendet wurde.

13 g R 30 w mit 5 g Tournanteöl L gibt eine weiße Emulsion mit Ölaugen, ist mit 6 ccm Ammoniak bereits neutral, aber noch trüb, mit 10 ccm Ammoniak schon stark alkalisch, bleibt aber trüb, gelblich und scheidet beim Stehen Öltropfen ab. Erkalten fast klare Flüssigkeit mit weißer Schaumhaut.

(67b.) Mit 5 ccm Kalilauge beginnt die alkalische Reaktion, mit 6 ccm ist sie schon deutlich, aber die Flüssigkeit bleibt trüb, 18 ccm Pottaschelösung klärt nicht, sondern befördert nur die Ölabscheidung. Kalt ist die Lösung trüb gelblich mit einer Öl hant.

Das 30%ige sulfurierte und gewaschene Öl ist also kein Lösungsmittel mehr.

(68.) Endlich wurde auch noch ein Versuch über das Verhalten des Tetrapols (Stockhausen-Griesheim) gemacht, indem man annehmen könnte, daß dasselbe durch das Kohlenstofftetrachlorid ohne weiteres das Tournanteöl in Lösung bringen werde. Der Versuch ergibt jedoch, daß bei dieser Konzentration schon das Gleichgewicht in der Lösung gestört ist, und daß bei Pottaschenzusatz starke Aussalzung der in der angewandten Marke enthaltenen Seife erfolgt.

Da, wie ich an anderer Stelle (Über die Herstellung von Färbungen nach gemischem Altrrotverfahren im Kleinen, Z. f. d. ges. Textilindustrie, Leipzig 1908, Heft 48—50) ausgeführt habe, in der Rotfäßerei auch Kombinationen von einem schwach sulfurierten ungewaschenen Öl mit einem höher sulfurierten, gewaschenen Rotöl angewendet werden, wurden auch derartige Gemische, sowie sulfuriertes Olivenöl mit in den Kreis der Untersuchung einzogen. Ein 13 Tage alter Ansatz von 200 g Ricinusöl und 50 g Schwefelsäure, der zwischen 22—38° sulfuriert war und kühl aufbewahrt wurde, gab, mit 750 ccm lauwarmem Wasser gewaschen, nach viertägigem Klären 715 ccm saures Wasser und 260 g saures Öl, welches ganz homogen, olivengrün war und keinen Geruch nach schwefliger Säure zeigte. Ein gleichzeitig bereiteter Ansatz von 200 g Olivenöl, der zwischen 20—36° sulfuriert, auch keine Entwicklung von schwefliger Säure gezeigt hatte, roch nach 13 Tagen deutlich und bestand aus einer olivengrünen Grundmasse mit braunen Körnern und einer graubraunen, bläsigem Haut. Beim Waschen bildet das saure Öl mit dem Wasser einen dicken, weißen Brei, der sich erst bei 50—60° langsam vom Wasser separiert und 625 ccm stark nach schwefliger Säure riechendes Wasser absetzt, während man 366 g einer schmutzig gelblichweißen, warm dickflüssig, kalt schmalzartig erstarrenden Fettsäuremasse erhält.

Außerdem waren Sulfurierungen von Ricinusöl mit 15% Schwefelsäure zwischen 30—42° und von Olivenöl zwischen 18—32° vorbereitet, die ungewaschen benutzt wurden.

(69a.) Ein Gemisch von 5,75 g R 15 s mit 6,5 g R 25 w und 5 g Tournanteöl L gibt mit Wasser eine Ölaugen abscheidende Emulsion, die bei Zusatz von 3 ccm Ammoniak gelb und stark opalisierend wirkt, mit 6 ccm noch schwach sauer ist, und mit 10 ccm eine alkalische, schwach trübe Flüssigkeit gibt, die beim Stehen klarer wird und nur etwas opalisiert.

(69b.) Mit 5 ccm Kalilauge 41° Bé. erhält man eine bereits alkalische, klare, gelbe Flüssigkeit, die mit Pottaschelösung erwärmt klar bleibt, beim Erkalten opalisiert und sich weißlich trübt.

70a. Die entsprechende Olivenölmischung aus 5,75 g 0,15 s mit 9 g 0,25 w und 5 g Tournanteöl L gibt eine weiße Emulsion mit Ölaugen, die mit 6 ccm Ammoniak noch schwach sauer reagiert und Opalisierung nebst flockigen Trübungen zeigt, während sie mit 10 ccm bei alkalischer Reaktion stark trüb ist und beim Stehen Emulsion bleibt.

(70b.) Mit 5 ccm Kalilauge ist die Emulsion noch sauer, mit 6,5 ccm schon alkalisch, bleibt aber trüb, ändert sich durch Pottaschezusatz nicht, scheidet aber beim Stehen etwas Öl ab.

Anscheinend besitzen die sulfurierten Olivenöle in diesem Falle das charakteristische Lösungsvermögen nicht.

Eine analoge Versuchsreihe wurde gleichzeitig auch unter Verwendung eines in manchen Rotfärberien als partiellen Ersatz des Tournanteöles benutzten Produktes durchgeführt, welches an sich leichter verseifbar, die Aufschließung des Tournanteöles erleichtert und von der Firma Schmitz unter dem Namen Öläther (wahrscheinlich ein nach DRP. 60 579 hergestelltes Oxysäureglycerid) in den Handel gebracht wird.

Ein Vorversuch mit ca. 1 Jahr altem, gewaschenem und unvollständig neutralisiertem Rotöl R 25 Na ergab mit Wasser und etwas Lauge eine trübe Lösung, dagegen zeigte sich mit nicht über 10 Tage alten Ölen, daß der Öläther sich darin löst, wenn die Sulfurierung nicht über 25% geht. Spätere Versuche ergaben, daß man bei frisch bereiteten Ölen jedoch weit höher gehen kann.

Bei den folgenden Versuchen waren die Mengenverhältnisse die gleichen wie bei den entsprechenden Versuchen mit Tournanteöl.

(71a.) Ricinussäure mit Öläther emulgirt sich schlecht im Wasser, scheidet Öltropfen aus und gibt mit 6 ccm Ammoniak eine weiße Emulsion, die nach 20 Stunden in eine trübe, opalisierende Flüssigkeit mit ausgeschiedener Schaumhaut übergeht.

(71b.) Mit 5 ccm Kalilauge 41° Bé. alkalische, milchige Flüssigkeit, die mit 18 ccm Pottaschelösung trüb bleibt und sich beim Stehen unter Abscheidung einer Ölhaut fast klärt.

(72a.) Monoxyricinussäure mit Öläther emulgirt sich gleichfalls schlecht, gibt Öltropfen, wird jedoch bei Zusatz von 6 ccm Ammoniak klar, gelb und bleibt auch nach 20 Stunden klar.

(72b.) Mit 5 ccm Kalilauge ist die Flüssigkeit bei alkalischer Reaktion noch schwach trüb, zeigt mit Pottaschelösung eine vorübergehende Aussalzung, worauf die Lösung fast klar, und erwärmt ganz klar wird und auch nach 20 Stunden noch klar ist.

(73a.) Mit Dioxyricinussäure gibt Öläther eine schlechte Emulsion mit Öltropfen, mit 6 ccm Ammoniak tritt vorübergehend eine weißflockige Ausscheidung ein, dann wird die Lösung klar, gelb und ist auch nach 20 Stunden noch klar.

(73b.) Mit 5 ccm Kalilauge alkalisch, schwach trüb, mit Pottasche vorübergehende Aussalzung, dann fast klar, erwärmt ganz klar und auch nach 20 Stdn. klar bleibend. — Öläther ist also in Mono- und Dioxyricinussäure löslich, während sich Tournanteöl darin nicht löst.

(74a.) Monopolseifsäure gibt mit Öläther ebenfalls eine weiße Emulsion mit Ölaugen, die mit 6 ccm Ammoniak trüb gelb bleibt und nach 20 Stunden eine starke Schaumhaut abscheidet.

(74b.) Mit 5 ccm Kalilauge schwach trübe alkalische Flüssigkeit, die auch mit Pottasche trüb bleibt und nach 20 Stunden eine Ölhaut abscheidet. Monopolseife ist also kein Lösungsmittel für Öläther.

(75a.) Monopolölsäure (5 Tage alt) gibt mit Öläther eine weiße Emulsion mit Ölaugen, die mit 6 ccm Ammoniak trüb, gelb bleibt und nach 20 Stunden eine flockige Haut abscheidet.

(75b.) Mit 5 ccm Kalilauge erhält man eine alkalische, milchig-trübe Flüssigkeit, die auch mit Pottaschelösung trüb bleibt und beim Stehen eine Schaumhaut abscheidet. Monopolöl ist also kein Lösungsmittel für Öläther.

(76a.) Ungewaschenes, saures Rotöl R 20 s (10 Tage alt) gibt mit Öläther eine weiße Emulsion mit kleinen Ölaugen, die mit 6 ccm Ammoniak eine klare, gelbe, auch nach 20 Stunden klare Lösung liefert.

(76b.) Mit 6 ccm Kalilauge erst weißflockig, dann fast klar, mit Pottasche vorübergehende Aussalzung, dann opalisierende Lösung, die erwärmt, ganz klar wird und auch nach 20 Stunden klar ist.

(77a.) Mit gewaschenem Rotöl R 30, das vor und nach dem Waschen 5 Tage stand, gibt Öläther eine Emulsion mit Ölhaut, die mit 6 ccm Ammoniak emulsionsartig gelblichweiß trüb bleibt und nach 20 Stunden eine starke Schaumschicht ausscheidet.

(77b.) Mit 5 ccm Kalilauge ist die Reaktion noch sauer, mit 7 ccm schwach alkalisch, die Flüssigkeit ist schwach trüb, bleibt es auch mit Pottasche und scheidet nach 20 Stunden eine Ölhaut aus.

Wie spätere Versuche zeigten, hat jedoch auch die 30 prozent. Sulfurierung im frischen Zustande ein Lösungsvermögen für Öläther.

(78a.) Tetrapol gibt mit Öläther eine Emulsion mit Ölschicht, die mit 4 ccm Ammoniak trüb bleibt und beim Stehen einen rötlichweißen Bodensatz gibt.

(78b.) Mit 3 ccm Kalilauge ist die Reaktion schon alkalisch, die Flüssigkeit bleibt weißlich trüb, mit Pottasche wird sie mehr gelblichweiß und gibt beim Stehen ebenfalls einen Bodensatz (ausgesalzene Seife).

(79a.) Das Gemisch von R 15 s und R 25 w gibt eine milchige Emulsion mit Öltropfen, die mit 4,5 ccm Ammoniak noch sauer, opalisierend und flockig, mit 7 ccm schon alkalisch, aber opalisierend, mit 10 ccm Spur trüb, beim Stehen weißlich wird.

(79b.) Mit 5 ccm Kalilauge noch sauer, gelb, fast klar, mit 6 ccm alkalisch, klar. Mit Pottasche klar bleibend, beim Stehen gelb, schwach trüb.

(80a.) In dem Gemisch der sulfurierten Olivenöle O 15 s und O 25 w ist Öläther milchig-emulgierbar mit Ölhaut, opalisierend, mit 10 ccm Ammoniak zwar schon alkalisch, bleibt aber eine trübe, gelblichweiße Emulsion, die sich beim zweistündigen Stehen noch stärker trübt.

(80b.) Mit 5 ccm Kalilauge 41° Bé. noch nicht alkalisch, mit 7 ccm alkalisch, bleibt trüb, ändert sich mit Pottaschelösung nicht, wird aber beim Stehen gelb und fast klar (Verseifung?).

(80c.) Mit 20 Tage altem ungewaschenen R 20

gaben sowohl Tournanteöl L wie auch Öläther mit 6 ccm Kalilauge fast klare, mit Pottasche stark opalisierende, dickflüssige Lösungen.

Um bezüglich der mit Monopolölsäure und Monopoleifensäure erhaltenen Resultate sicher zu sein, daß dieselben nicht durch eine bei der Abscheidung dieser Sulfosäuren möglichen Zersetzung beeinflußt sind, wurden die Versuche nochmals mit den im Handel befindlichen Natronölen wiederholt, wobei dieselben in konzentriertem Zustande mit verdünnter Schwefelsäure bis zur beginnenden Trübung angesäuert, dann mit den zu lösenden Ölen vermischt und in bekannter Weise mit Wasser emulgirt wurden.

(81.) 25 g Monopolseifenlösung 1 : 1, die mit 9,4 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Säure eingestellt wurde, mit 5 g Tournanteöl L gibt eine salbenartige Mischung, die sich mit 70 ccm Wasser gut emulgirt, mit 25 ccm n. Natronlauge zwar alkalisch ist, jedoch nicht klar wird und mit 18 ccm Pottaschenlösung (38°) eine gelbliche Emulsion gibt, die beim Stehen Ölaugen abscheidet.

(82.) 20 g Natronmonopolöl 50 proz. mit 14 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Schwefelsäure versetzt, mit 5 g Tournanteöl L gemischt, gibt ein ziemlich klares, grünlichgelbes Öl, das sich mit 70 ccm warmem destillierten Wasser gut emulgirt, jedoch mit 25 ccm Natronlauge normal zwar schon alkalisch ist, sich aber nicht klärt, und mit 18 ccm Pottaschelösung eine sehr gut haltbare gelbliche Emulsion gibt.

(83.) Auch mit Natrontürkonöl (Buch und Landauer) erhält man nur Emulsionen, keine Lösung.

Um das Verhalten höher sulfuriertener Öle bezüglich ihres Lösungsvermögens festzustellen, wurden Ansätze von Olivenöl und Ricinusöl mit 30 und 40% Schwefelsäure in bekannter Weise gemacht und nach 2 Tagen zu den folgenden Lösungsversuchen benutzt:

Die 10 g ursprünglichem Öl entsprechende Menge von 13 resp. 14 g sulfuriertem Öl wurde mit 5 g Tournanteöl L oder Öläther gemischt und sofort, ehe noch die darin enthaltene übrige Säure Zeit hatte, auf das zugesetzte Öl merklich sulfuriert einwirken zu können, mit destilliertem Wasser emulgirt und auf 100 ccm eingestellt. Eine Hälfte der Emulsion wurde mit Ammoniak neutralisiert und dann auf 75 ccm gebracht, die andere Hälfte wurde mit Kalilauge gesättigt, ebenfalls auf 75 ccm gestellt, erwärmt und dann noch 12 ccm Pottaschelösung 38° Bé. zugesetzt.

(84.) Mit sulfuriertem Ricinusöl R 30 s und Tournanteöl L Emulsionen ohne Geruch nach schwefeliger Säure:

a) Mit 5,6 ccm Ammoniak kalt klare Lösung.
b) Mit 3 ccm Kalilauge fast klar, noch sauer, mit 3,3 ccm schon alkalisch, kalt opalisierend, warm milchig. Auch mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, nicht mehr klar. Bei wiederholtem Versuch mit 2,25 ccm Kalilauge kalt flockig, warm klar, mit 2,75 ccm Kalilauge opalisierend, mit 1 Tropfen $\frac{1}{2}$ -n. Schwefelsäure wieder klar, nach 3 Tagen stark opalisierend, warm klar.

c) Klare Lösung b) mit Pottasche vorübergehend trüb, dann opalisierend, nach 3 Tagen stark opalisierend, warm fast klar.

(85.) Mit sulfuriertem Olivenöl O 30 s und Tour-

nanteöl L, Öl und Emulsion Eiechen nach schwefeliger Säure:

a) Mit 5,6 ccm Ammoniak alkalisch gegen Phenolphthalein, kalt dickflüssig, nach 3 Tagen auch warm nicht klar.

b) Mit 2,8 ccm Kalilauge 41° Bé. kalt dickflüssig, heiß klar, nach 3 Tagen trüb, dickflüssig, heiß gelblich, ziemlich klar.

c) Mit Pottasche vorübergehende Ausscheidung, dann klar, nach 3 Tagen trüb, dickflüssig, heiß klar, schwach opalisierend.

(86.) Mit sulfuriertem Ricinusöl R 30 s und Öläther:

a) Mit 5,6 ccm Ammoniak alkalisch, kalt klar, nach 3 Tagen weißflockige Ausscheidung, warm klar.

b) Mit 3,3 ccm Kalilauge noch schwach sauer, kalt flockig, warm klar, nach 3 Tagen opalisierend, warm klar.

c) Mit Pottasche vorübergehende Trübung, dann opalisierend, nach 3 Tagen unverändert.

(87.) Mit sulfuriertem Olivenöl O 30 s und Öläther:

a) Mit 5,6 ccm Ammoniak alkalisch, kalt milchige Emulsion, auch warm trüb, nach 3 Tagen milchig, heiß etwas lichter.

b) Mit 2,75 ccm Kalilauge alkalisch, kalt milchig, heiß Ölabscheidung, nach 3 Tagen ebenso.

c) Pottaschezusatz wurde als zwecklos nicht versucht.

(88.) Mit sulfuriertem Ricinusöl R 40 s und Tournanteöl L: (Kein Geruch nach schwefeliger Säure.)

a) Mit 5,8 ccm Ammoniak alkalisch, kalt klar, nach 3 Tagen einige Flocken, warm klar.

b) Mit 3,5 ccm Kalilauge noch sauer, flockig, mit 4,1 ccm noch nicht alkalisch, aber klar, opalisierend, kalt wie warm, nach 3 Tagen gelblichweiß, schwach trüb, erwärmt stärker trüb-flockig.

c) Mit Pottasche vorübergehend trüb, dann klar, opalisierend, nach 3 Tagen unverändert.

(89.) Mit sulfuriertem Olivenöl O 40 s und Tournanteöl L: starker Geruch nach schwefeliger Säure.

a) Mit 5,8 ccm Ammoniak alkalisch, kalt dick, heiß Ölabscheidung.

b) Mit 4 ccm Kalilauge kalt flockig, heiß trüb, mit 4,7 ccm schon alkalisch, wurde daher mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig neutralisiert, und wird dann beim Erwärmen ziemlich klar.

c) Mit Pottasche kalt schwach trüb, erwärmt klar, nach 3 Tagen alle drei Lösungen gelb, trüb.

(90.) Mit sulfuriertem Ricinusöl R 40 s und Öläther:

a) Mit 5,8 ccm Ammoniak kalt klar, nach 3 Tagen Spur trüb, warm klar.

b) Mit 4,1 ccm Kalilauge noch sauer, kalt flockig, warm klar, opalisierend, nach 3 Tagen schwach trüb, erwärmt milchig.

c) Mit Pottasche vorübergehend trüb, dann opalisierend, nach 3 Tagen unverändert.

(91.) Mit sulfuriertem Olivenöl O 40 s und Öläther:

a) Mit 5,8 ccm Ammoniak kalt dick, erwärmt nicht klar.

b) Mit 3,5 ccm Kalilauge noch sauer, flockig, mit 4,7 ccm schon alkalisch, nicht klar, auch durch wenig Schwefelsäure nicht besser, erwärmt trüb bleibend, nach 3 Tagen beide Lösungen weißlich.

c) Wurde nicht versucht, da eine klare Lösung nicht vorlag.

Aus diesen Versuchen folgt:

Auch hochsulfurierte Öle, bei denen man schon einen Zerfall der Glyceride annehmen kann, haben im frischen Zustande noch ein Lösungsvermögen für gewisse Tournanteöle und Öläther, und zwar löst sich letzterer in sulfurierten Olivenölen schlechter, in Ricinusölen besser wie Tournanteöl. Für Tournanteöl ist R 30 als Kaliöl, ein besseres Lösungsmittel wie R 40, für Öläther ist dagegen R 40 als Ammoniaköl besser wie R 30. In R 30 Ammoniaköl löst sich Tournanteöl besser wie Öläther.

Als bestes Verfahren wäre die Methode einzuhalten, die Öle im konzentrierten sauren Zustand zu mischen, mit lauwarmem Wasser zu emulgieren, dann bei Kali- oder Natronölen nur so viel Lauge zuzugeben, daß die Reaktion noch schwach sauer oder höchstens neutral ist, und nun mit Pottasche oder Soda fertig zu neutralisieren oder alkalisch zu machen. Ein Überschuß an freien Ätzalkalinen scheint schädlich zu sein.

Um nun auch noch festzustellen, von welchem Einfluß eine vorherige Oxydation der sulfurierten Öle auf das Lösungsvermögen ist, wurden die folgenden Versuche gemacht:

(92.) 60 g R 20 s, 1 Tag alt, brauchen zum Neutralisieren in verdünnter Lösung 20 ccm Natronlauge 36° Bé., was bezüglich Natron 7,5 g Natriumsperoxyd technisch entsprechen würde. Um daher keinen Überschuß hineinzubringen, wurde das mit 180 ccm kaltem destillierten Wasser angerührte Öl mit 5 g Natriumsperoxyd portionsweise versetzt, dann nach 1 Stunde mit 7 ccm Natronlauge 36° Bé. neutralisiert = 250 g 20%iges Öl.

(92a.) 50 g R 20 oxydiert, neutr. 20%ig, wird mit 5 ccm Schwefelsäure 1 : 10 milchig, mit 5 g Tournanteöl L gemischt, emulgiert, mit 6 ccm n. Lauge noch sauer, fast klar, schwach opalisierend, mit 10 ccm Lauge immer noch sauer, aber schon trüb, durch 1,5 ccm Säure 1 : 10 wieder lichter. Mit 18 ccm Pottaschenlösung 38° Bé. anfangs klar, trübt sich rasch, wird aber erwärmt wieder ziemlich klar und bleibt nach 24 Stunden klar.

(92b.) Mit Öläther statt Tournanteöl gibt die vorher erhaltene saure Emulsion Öläugen, wird jedoch mit 6 ccm Lauge normal opalisierend, mit 7 ccm ziemlich klar und ist auch mit 10 ccm noch nicht alkalisch. Mit der Pottaschenlösung vorübergehend trüb, dann klar, bleibt 24 Stunden klar.

(93.) In analoger Weise wurden 65 g R 30, 1 Tag alt, mit 180 ccm destilliertem Wasser und 5 g Natriumsperoxyd oxydiert, nächsten Tag 160 ccm saures Wasser abgezogen und die bleibenden 85 g saures Öl mit 150 ccm destilliertem Wasser zu einer schwach opalisierenden Emulsion angerührt, die noch sauer reagiert, jedoch mit 4,5 ccm Natronlauge 36° Bé. gegen Lackmus neutral und klar ist.

(93a.) 50 g Rotöl R 30 oxydiert, gew. 20%ig, mit 5 ccm Schwefelsäure 1 : 10 angesäuert, mit 5 g Tournanteöl L gemischt, gibt eine homogene Emulsion, die mit 10 ccm Lauge normal noch sauer und trüb, mit 12 ccm bereits alkalisch und auch nicht klar ist. Mit Pottasche auch erwärmt milchig, und beim Stehen trüb mit weißem Schaum.

(93b.) Bei Verwendung von Öläther statt Tour-

nanteöl scheidet die saure Emulsion eine Ölhäut ab, bleibt mit 10 ccm Natronlauge normal, bei saurer und auch mit 13 ccm Lauge bei alkalischer Reaktion trüb und wird durch den Pottaschezusatz nur wenig lichter, nach 24 Stunden trüb mit schwachen Öläugen.

Während bei R 20 der Vergleich ergibt, daß das oxydierte Öl noch klarere Lösungen liefert wie das nicht oxydierte und nur mit Lauge neutralisierte, ist bei R 30 das Gegenteil der Fall.

(94.) Bei Olivenöl wurde nur die 20%ige Sulfurierung und deren Oxydation versucht. 60 g O 20 s, 1 Tag alt, mit 180 ccm Wasser und 5 g Natriumsperoxyd oxydiert, scheidet nach 6 Stunden ein gelbes, dickes Öl aus. Durch Zusatz von 5 ccm Lauge 36° Bé. ist die Masse gegen Phenolphthalein noch nicht alkalisch, weißlich-salbenartig.

(94a.) 50 g O 20 oxydiert, 20%ig, mit 5 ccm Schwefelsäure 1 : 10 angesäuert, mit 5 g Tournanteöl L gemischt, gibt eine saure Emulsion, die eine weiße Fettschicht abscheidet, mit 10 ccm Lauge normal noch milchig und sauer, mit 12 ccm alkalisch und schwach trüb ist, mit Pottasche nach vorübergehender Trübung erwärmt lichter, aber nicht klar wird, nach 24 Stunden milchige Emulsion mit Ölhäut gibt.

(94b.) Mit Öläther statt Tournanteöl scheidet die saure Emulsion wieder rasch eine Fettschicht ab, wird mit 10 ccm normaler Lauge bei noch saurer und mit 12 ccm bei schon alkalischer Reaktion milchig und mit der Pottasche nur wenig lichter, nach 24 Stunden trüb mit weißer, harter Haut, heiß milchig.

Sulfuriertes Olivenöl ist somit in allen Fällen kein gutes Lösungsmittel, so daß auch hier die Oxydation nicht wesentlich wirkt.

Die beschriebenen Versuche liefern nach zwei Richtungen hin interessante Aufschlüsse einerseits über die Zusammensetzung der Rotöle, andererseits über die Natur der sogenannten Tournanteöle.

Während weder freie Ölsäure, noch Ricinusäure ein Lösungsvermögen für Glyceride besitzt, sind höhere Oxsäuren bereits befähigt, Öläther und wahrscheinlich auch andere analoge Glyceride von Oxsäuren löslich zu machen.

Bezüglich der Türkischrotöle zeigt sich, daß niedrig sulfurierte und ungewaschene Rotöle, sofern sie nicht zuviel unzersetztes Ricinusöl enthalten, unter allen Bedingungen die Fähigkeit haben, gewisse Glyceride, wie sie in manchen Tournanteölen und Oxyolestern enthalten sind, zu lösen. Mittlere Sulfurierungen haben diese Fähigkeit nur, solange man sie nicht mit Alkaliüberschüssen behandelt hat, während hoch sulfurierte Öle nur im frischen, ungewaschenen Zustande noch das Lösungsvermögen haben, es aber beim Waschen und Neutralisieren teilweise oder ganz verlieren. Es scheint demnach, daß diese Eigenschaft mit dem Gehalt der Rotöle an noch vorhandenen Glyceriden in direktem Zusammenhang steht und durch deren Zerfall unter Bildung der freien Fettschwefelsäuren verloren geht.

Daß es sich bei den beschriebenen Lösungen nicht um Verseifungen der noch vorhandenen Glyceride handelt, sieht man einerseits daraus, daß man meist klare Lösungen bekommt, solange die

Reaktion noch schwach sauer ist, und andererseits aus der schädlichen Wirkung, welche selbst kleine Alkaliüberschüsse beim Neutralisieren und Stehenlassen auf die Löslichkeit haben, wonach es eher anzunehmen ist, daß die Bildung von Oleinseifen der Löslichkeit der vorhandenen Glyceride nachteilig als förderlich ist. Auch der opalisierende Charakter der Lösungen und die Ausscheidung von Ölaugen oder einer Ölschicht bei Gleichgewichtsstörungen aus alkalischer Flüssigkeit zeigt, daß neben dem Rotöl und der aus der freien Fettsäure entstandenen Seife noch Glyceride vorhanden sind, die durch selbst beträchtliche Erhöhungen des Alkalizusatzes allein nicht mehr in Lösung zu bringen sind, während sich freie Fettsäuren nur aus einer sauren Lösung ausscheiden könnten und in überschüssigen Alkalien löslich sein müßten. Aus alkalischen Gemischen wäre nur eine Ausfällung der Seifen möglich, die aber durch Verdünnen und Erwärmen wieder in Lösung gehen müßte.

Was nun die Tournanteöle betrifft, so wurde bereits erwähnt, daß deren Löslichkeit durchaus nicht vom Gehalt an freier Ölsäure abhängt, indem Gemische von 73% Neutralfett mit 27% Ölsäure, die bezüglich Acidität den löslichen Tournanteölen entsprechen würden, immer nur Emulsionen geben, und man im Handel Tournanteöle mit teils höherer, teils geringerer Acidität findet, die ebenfalls nicht löslich sind. Über das Wesen des Prozesses, der beim Ranzigwerden der Öle stattfindet, sind die Ansichten immer noch geteilt, indem zwei Möglichkeiten bestehen: Beginnt der Vorgang mit einer Zersetzung des Glycerins, so zerfällt das betreffende Molekül Triglycerid in 3 Mol. freier Fettsäure, und es resultiert ein Gemisch aus dem noch übrigen Triglycerid mit freien Fettsäuren, das anscheinend in Rotölen unter den angegebenen Bedingungen ebenso wenig löslich ist, wie eine aus reinem Öl und freier Ölsäure bereitete Mischung.

Handelt es sich dagegen um eine Hydrolyse, so kann diese stufenweise verlaufen, indem aus dem Triglycerid zuerst durch Abspaltung eines Moleküls freier Fettsäure ein Diglycerid und weiterhin ein Monoglycerid entsteht, ehe alles zu freiem Glycerin und freien Fettsäuren zerfällt. Rechnet man die Zusammensetzung eines 27% freie Ölsäure enthaltenden Gemisches nach der ersten Annahme, so hätte man daneben ca. 73 Teile unverändertes Triglycerid, während im zweiten Falle ca. 60 Diglycerid und nur 13 Triglycerid vorhanden wären. Daß Gemische dieser Art, die unter Umständen neben freier Fettsäure nur Diglycerid, jedoch wenig oder gar kein Triglycerid enthalten, ein anderes Verhalten bezüglich Löslichkeit zeigen können, ist leicht erklärlich, besonders wenn man auch das Verhalten des Oxyölathers in Betracht zieht und berücksichtigt, daß beim Ranzigwerden Hydrolyse und Oxydation nebeneinander verlaufen und sowohl die abgespaltenen, wie auch die noch mit Glycerin verbundenen Fettsäuren Oxykörper bilden können. Da Diglyceride in manchen ranzigen Fetten nachgewiesen wurden, während bezüglich des freien Glycerins, welches ja auch durch nachträgliche Oxydation zerstört werden kann, die Untersuchungsergebnisse keinen sicheren Anhaltspunkt bieten, würde diese Annahme eine Erklärung für

die Verschiedenheiten im Verhalten der Tournanteöle bieten.

Sollte es der chemischen Industrie gelingen, Diglyceride im Großen leicht und billig herzustellen, so dürfte nicht nur unsere Erkenntnis über die Natur der Tournanteöle, sondern auch über Konstitution der Türkischrotöle und Verlauf des Sulfurierungsprozesses durch Verwendung dieser Körper als Ausgangsmaterialien eine wesentliche Förderung erfahren, da auch bei letzterem zweifellos Diglyceride und deren Sulfoderivate als Zwischenstufen eine wichtige Rolle spielen, wie dies schon Liechi und Suida bei ihren vor 25 Jahren durchgeführten Arbeiten über die Theorie dieser Prozesse angenommen haben und Bogaevsky im Jahre 1897 neuerdings ausgesprochen hat.

Zinnbestimmung in Weißblech.

Mitteilung aus DETLEFSEN & MEYERS
Laboratorium, Kopenhagen.

(Eingeg. d. 5/12. 1908.)

Von den in den letzten Jahren veröffentlichten Methoden zur Zinnbestimmung in Weißblech (Lunge und Marmier, diese Z. 8, 429 [1895], Mastbaum, diese Z. 10, 329 [1897], Angenot, diese Z. 17, 521 [1904]) gestattet eigentlich nur die Methode von Mastbaum, genügend große Mengen Material in Arbeit zu nehmen. Weil aber diese Methode ziemlich viel Zeit in Anspruch nimmt, hat Karl Meyer die folgende neue Methode ausgearbeitet, welche gestattet, die Arbeit in kürzester Zeit, höchstens 20 Minuten von Anfang bis Ende, und unter Verwendung einer großen Menge Weißblech zu vollenden.

20—50 g von Schmutz und Fett befreites Blech, entweder in Stücken von ca. 50 qcm oder in Schnitzeln, werden in einer geräumigen Schale mit so viel Wasser übergegossen, daß sie ganz davon bedeckt sind. Sodann wird bis ungefähr 80° erwärmt und nun unter fortwährendem Erhitzen für je 20 g Blech ca. 1 g Natriumperoxyd zugegeben, mit einem Glasstäbe umgerührt, und sobald das starke Aufbrausen ein wenig nachgelassen, noch 1 g Natriumperoxyd zugegeben. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört, wird die Flamme entfernt; man sieht dann leicht, ob alles Zinn gelöst ist. Sollte dies nicht der Fall sein, kann man noch ein wenig Na₂O₂ zugeben und unter Umrühren noch einen Augenblick kochen. Sodann wird mit Wasser und zuletzt mit Alkohol abgespült, getrocknet und gewogen. Es ist unbedingt notwendig, wirkliche Kochhitze anzuwenden, sonst löst sich das Zinn zu langsam.

Natürlich wird durch diese Methode auch das im Zinn etwa vorhandene Blei gelöst und als Zinn mitbestimmt, aber für gewöhnlich will man ja doch nur die Gesamtmenge des Überzuges bestimmen. Will man aber den wirklichen Zinngehalt bestimmen, dann geschieht dies sehr leicht nach Löenthal's Methode in der vom Eisen abgespülten und filtrierten Flüssigkeit. Nur muß der Kochprozeß dann in einem Kolben vorgenommen werden, um die sonst unvermeidlichen Verluste durch Spritzen zu verhindern.