

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXIV. Jahrgang.

Heft 28.

14. Juli 1911.

### Zusammensetzung und Untersuchung der Fettdestillationsrückstände.

Von Dr. J. MARCUSSON.

(Mitteilung aus dem Kgl. Materialprüfungsamt.)

(Eingeg. d. 9./5. 1911.)

Auf Grund früherer Untersuchungen von D. Holde und J. Marcusson<sup>1)</sup> lassen sich pechartige Rückstände der Fettdestillation mit Sicherheit von Erdölrückständen unterscheiden; ebenso kann auch Fettpech im Gemisch mit Erdölrückständen erkannt werden. Nicht möglich war bisher in den meisten Fällen der umgekehrte Nachweis von Erdölpech in Gemischen von Erdölpech und Fettpech, wie sie als Heißwalzenmassen ausgedehnte Verwendung finden.

Gerade dieser Nachweis ist aber einerseits für die deutsche Heißwalzenfettindustrie, andererseits auch für den Zollfiskus von Wichtigkeit. Die deutsche Heißwalzenfettindustrie hat schon vor Jahren Klage darüber geführt, daß sie gegenüber der englischen Konkurrenz stark benachteiligt sei, weil diese zollpflichtiges Erdölpech (10 M Zoll) in Mischung mit Fettpech (2 M Zoll) mangels jeder Möglichkeit, das hoch zu verzollende Erdölpech in der Mischung nachzuweisen, unter der Deklaration „Fettpech“ ungehindert zu niedrigem Zoll einführt.

Die durch diese Einfuhr bedingten Zollhinterziehungen bedeuten naturgemäß auch eine Schädigung der fiskalischen Interessen zugunsten des Auslandes.

Im Materialprüfungsamt sind daher schon seit längerer Zeit Untersuchungen zur Lösung der aufgeworfenen analytischen Frage im Gange. Zur Erbringung des erstrebten Nachweises schien es geboten, zunächst tiefer in die verwickelte Zusammensetzung der Fettdestillationsrückstände einzudringen. Auf Grund der gewonnenen Erkenntnis ist es dann schließlich gelungen, in der Fällung mit Quecksilberbromidlösung ein einfaches Verfahren zum Nachweis von Erdölpech in Fettpech aufzufinden. Die Ergebnisse sind im nachfolgenden zusammengestellt.

#### Die verseifbaren Anteile der Fettdestillationsrückstände.

Das von D. Holde und J. Marcusson früher ausgearbeitete Verfahren zur Unterscheidung von Fett- und Erdöldestillationsrückständen beruht auf geeigneter Anreicherung und Bestimmung der in den Fettpechen noch enthaltenen, zum Teil sehr geringfügigen Fettreste.

<sup>1)</sup> Mitteilungen aus den Kgl. Techn. Versuchsanstalten 1900, 147.

Destilliert man nämlich Fettpeche unter direkter Erhitzung oder mit überhitztem Wasserdampf, so erhält man in den ersten Destillatanteilen den weitaus größten Teil der Fettreste in Form von Fettsäuren, welche hohe Säurezahl dieser Destillate verursachen. Gleichartig gewonnene Destillate aus Erdölrückständen sind nahezu säurefrei. Weiterhin wurde früher festgestellt, daß man durch Lösen bzw. Suspendieren der Fettpeche in Äther (80 ccm Äther auf 20 g Pech), Zusatz des gleichen Raumteiles 96%igen Alkohols und Abfiltrieren der ausfallenden schwarzen Pechstoffe titrierbare Lösungen erhält, in denen die verseifbaren Bestandteile der Peches durch Bestimmung von Säure- und Verseifungszahl gekennzeichnet werden können.

Bei letzterer Bestimmungsweise wurde angenommen, daß die durch Alkohol ausgefällten Pechstoffe ebenso wie die in Erdölpechen in großer Menge vorkommenden, durch Alkohol aus ätherischer Lösung ausfällbaren Asphalte, im wesentlichen unverseifbar seien. Diese Annahme hat sich aber bei neuerdings ausgeführten Untersuchungen nicht bestätigt, es ergab sich vielmehr, daß die aus Fettpechen ausgefällten Anteile neben Asphalten beträchtliche Mengen verseifbarer Neutralstoffe (Ester und Anhydride) enthalten. Hiermit ist ein neuer wesentlicher Unterschied zwischen Fett- und Erdölpechen gegeben. Will man einen tieferen Einblick in die Zusammensetzung eines Fettpechs gewinnen, so muß man folgerichtig die Verseifungszahl nicht, wie es früher üblich war, mit dem Alkoholätherextrakt, sondern mit dem ursprünglichen Pech bestimmen. Dabei erhält man naturgemäß sehr dunkel gefärbte Lösungen, deren Titration anfangs Schwierigkeiten bereitete. Indessen führt nachfolgendes Verfahren glatt zum Ziele:

5 g Pech werden in 25 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst und mit 25 ccm  $\frac{1}{4}$ -n. alkoh. Kalilauge 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten versetzt man mit ca. 200 ccm 96%igem, neutralisiertem Alkohol und fällt so die Hauptmenge der dunkelfärbenden Pechstoffe aus. Zur Lösung setzt man, ohne abzufiltrieren, je 3 ccm 1%ige Phenolphthaleinlösung und 3%ige alkoh. Lösung von Alkaliblau 6b. Die Verwendung von 2 Indikatoren erleichtert die Rücktitration des überschüssigen Alkalis mit  $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure außerordentlich, weil in alkalischer Lösung das leuchtende Rot des Phenolphthaleins, beim Übergang zur sauren Reaktion die Grünfärbung des Alkaliblaus am schärfsten zu beobachten ist. Verwendet man statt der oben angegebenen Mengen nur einige Tropfen Indicatorflüssigkeit, wie sonst üblich, so ist scharfe Erkennung des Endpunktes der Titration schwierig.

Nach dem neueren Verfahren werden weit höhere Werte für die Verseifungszahl erhalten als

nach dem älteren, wie aus nachfolgender Tabelle 1 hervorgeht; die Bestimmung ist einfacher und schneller auszuführen. Zu bemerken ist freilich, daß auch Erdölpeche bei direkter Verseifung merkliche Verseifungszahlen ergeben (s. Tab. 2), hierauf ist bei der Beurteilung von Pechen auf Grund der Verseifungszahl Rücksicht zu nehmen. Da aber die Verseifungszahlen der Erdölpeche bei den bisherigen Prüfungen den Wert 21 in keinem Falle überstiegen, andererseits die Verseifungszahl der Fettpeche stets höher als 33 lag, ist eine Verwechslung von Fett- und Erdölpechen auf Grund der Verseifungszahl nicht zu befürchten. Die Frage, welche Stoffe die Verseifungszahl der Erdölpeche bedingen, bedarf noch weiterer Klärung.

Die Bestimmung der Säurezahl von Fettpechen wird durch die Beobachtung, daß aus der Ätherlösung durch Alkohol verseifbare Stoffe ausgefällt werden, nicht berührt; es wurde festgestellt, daß die freien Säuren der Pechе vollständig in die Äther-Alkohollösung übergehen. Man bestimmt die Säurezahl daher zweckmäßig nach dem früher von D. Holde und J. Marcusson angegebenen Verfahren durch Lösen von 20 g Fettpech in 80 cm Äther, Füllen mit 80 cm neutralisiertem, 96%igem Alkohol und Titrieren des Filtrates unter Zusatz von Alkaliblauf. Vergleichsversuche, bei denen die Bestimmung der Säurezahl einerseits in der beschriebenen Weise, andererseits durch mehrfach erneuertes erschöpfendes Auskochen mit Alkohol und Titration der erhaltenen Auszüge vorgenommen wurde, ergaben die gleichen Werte. Die Alkohol-auskochungen sind aber sehr langwierig, weshalb das Äther-Alkoholverfahren vorzuziehen ist.

Tabelle 1.

Verseifungszahlen von Fettpechen.

Art des Peches	Verseifungszahl bestimmt nach dem	
	älteren Verfahren	neueren Verfahren
Weiches Stearinpech . . . . .	37,1	106,2
Dgl. . . . .	34,6	37,6
Dgl. . . . .	—	91,2
Dgl. . . . .	—	49,8
Hartes Stearinpech . . . . .	9,7	33,3
Dgl. . . . .	—	102
Mittelhartes Wollfettpech . .	12,3	78,2
Weiches Woll- und Palmölpech . . . . .	—	104,3

Tabelle 2.

Verseifungszahlen von Erdölpechen.

Laufende Nummer des Erdölrückstandes	Verseifungszahl bestimmt nach dem	
	älteren Verfahren	neueren Verfahren
1 . . . . .	4,1	8,4
2 . . . . .	6,5	—
3 . . . . .	5,7	—
4 . . . . .	4,3	—
5 . . . . .	—	10,4
6 . . . . .	—	20,9

Die unverseifbaren Anteile der Fettdestillationsrückstände.

Der Nachweis von Fettresten durch Bestimmung von Säure- und Verseifungszahl liefert die

wichtigsten Anhaltspunkte zur Beurteilung der Frage, ob ein Rückstand von der Fett- oder Erdöldestillation herrührt. Aber auch in den unverseifbaren Anteilen der beiden Rückstandsarten haben sich Verschiedenheiten nachweisen lassen. Gießt man nach der direkten Bestimmung der Verseifungszahl (in der oben angegebenen Weise) die neutralisierte Flüssigkeit durch ein Filter, so bleibt, beim Vorliegen von Erdölpech, im Kolben stets ein pechartiger Rückstand, dessen Menge und Konsistenz fast völlig derjenigen des unverseiften Peches entspricht. Bei Fettpechen wurde in einigen Fällen ebenfalls ein pechartiger Rückstand erhalten, in anderen Fällen zeigte dagegen der beim Filtrieren auf das Filter übergehende Rückstand vollkommen pulverige Beschaffenheit. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Verseifungszahlen zeigt Tab. 3. Aus dieser geht hervor, daß pulverige Rückstände (Asphaltene) bei Fettpechen mit hoher, pechartige bei solchen mit niedriger Verseifungszahl gewonnen werden. Dieses Verhalten steht offenbar mit der Gewinnung der Fettpeche in nahem Zusammenhange. Die Fettdestillationsrückstände mit hoher Verseifungszahl verdanken ihre pechartige Beschaffenheit hauptsächlich den in ihnen enthaltenen dunklen Oxy-säuren, deren Estern und Anhydriden, unverseifbare Stoffe (Asphaltene und Kohlenwasserstoffe) sind dagegen bei der Herstellung nur in untergeordnetem Maße gebildet, die Zersetzung der Fettsubstanz ist also noch nicht weit vorgeschritten.

Bei der Verseifung werden die gesamten Fettreste in lösliche Alkaliseifen übergeführt, unlöslich bleiben die Asphaltene, aus denen im wesentlichen die pulverigen Rückstände bestehen. Die neben Asphaltenen durch Zersetzung der Fettreste gebildeten geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen gehen in die alkoholische Seifenlösung über und können dieser durch Ausschütteln mit Benzin nach dem Verfahren von Spitz und Hönig entzogen werden.

Tabelle 3.

Beziehungen zwischen Verseifungszahl und Unverseifbarem.

Lfd. Nr.	Art des Peches.	Verseifungszahl (direkt)	Bei der Verseifung unlöslich verbleibende Rückstände	
			%	Äußere Erscheinungen
1	Stearinpech	106,2	34	pulverig, braunschwarz
2	desgl.	91,2	49	pulver., schwarz
3	desgl.	49,8	64	weichpechartig
4	desgl.	37,6	90	weich- bis hartpechartig
5	Hartes Stearinpech	33,3	nahezu 100	hartpechartig
6	Weiches Woll- und Palmölpech	104,3	72	pulverig, braunschwarz
7	Wollpech	78,2	50	hartpechartig

Bei der Herstellung der Fettdestillationsrückstände mit niedriger Verseifungszahl ist starke Zersetzung der Fettsubstanz eingetreten unter reichlicher Bildung von Kohlenwasserstoffen und Asphal-

tenen. Diese beiden bedingen daher wesentlich den pechartigen Charakter, der infolgedessen auch nach der Entfernung der geringen Fettreste durch Verseifung ebenso wie bei Erdölrückständen in der ursprünglichen Art erhalten bleibt.

Um einen weiteren Einblick in die Zusammensetzung der Fettpeche zu gewinnen, wurde das vom Vf. 1908 in Gemeinschaft mit R. Eickman zur Unterscheidung der Erdölrückstände vom Naturasphalt ausgearbeitete, auf Abscheidung der öligen Bestandteile beruhende Verfahren<sup>2)</sup> für die Untersuchung der Fettdestillationsrückstände herangezogen: 10 g Fettpech wurden in 15 cm Benzol gelöst und die Lösung mit 200 cm Petroläther (bis 80° siedend) versetzt. Der Niederschlag wurde auf einer Nutsche abgesaugt, das Filtrat dreimal mit je 15 cm konz. Schwefelsäure behufs Entfernung der stark färbenden Anteile geschüttelt, dann mit Wasser und alkoholischer Kalilauge (Alkohol 50%ig) mineral säurefrei gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers hinterblieben dann die asphaltfreien öligen Anteile der Fettpeche, soweit sie bei der vorgenommenen Behandlung von der Schwefelsäure nicht zerstört wurden. Die Menge dieser Öle schwankte, wie aus Tab. 4 hervorgeht, bei den untersuchten Stearinpechen von 3,3—11,8, bei den Wollpechen von 15,4—40%, war also in jedem Falle geringer als die Menge der vergleichsweise aus weichpechartigen zollpflichtigen<sup>3)</sup> Erdölrückständen abgeschiedenen Anteile (40—60%). Äußerlich unterscheiden sich die aus den beiden Pecharten gewonnenen Öle nicht wesentlich, dagegen zeigen die aus Fettdestillationsrückständen gewonnenen

höhere Jodzahlen. Außerdem sind sie durch merkliche Verseifungszahlen gekennzeichnet, wie aus Tab. 5 hervorgeht. Offenbar enthalten die öligen Anteile der Fettpeche noch geringe Mengen von Fettresten.

Versuche meines früheren Mitarbeiters G. Winterfeld, die Brechungsexponenten der öligen Stoffe zur Unterscheidung von Fettpechen und Erdölrückständen heranzuziehen, führten ferner zu dem Ergebnis, daß die aus Stearinpechen gewonnenen Öle stets erheblich niedrigere Exponenten haben als die aus Erdölrückständen abgeschiedenen (1,501 bis 1,511) gegenüber 1,516—1,545. Die Öle aus Wollpech verhielten sich hinsichtlich des Brechungsvermögens in einem Falle wie die Öle aus Erdölphechen (Exponent 1,527), im übrigen zeigten sie aber das Verhalten der öligen Anteile von Stearinpechen (vgl. Tab. 4).

Bemerkenswert ist noch, daß die aus Fettpechen gewonnenen Anteile bei Zimmerwärme beträchtliche Paraffinausscheidung aufweisen. Bereits in der früheren Veröffentlichung von D. Holdo und J. Marcusson<sup>4)</sup> war darauf hingewiesen, daß bei der Destillation von Wollpech unter direkter Erhitzung stark paraffinhaltige Destillate erhalten werden; doch wurde keine Entscheidung darüber getroffen, ob das Paraffin erst bei der Destillation entsteht oder im Pech vorgebildet ist. Daß letztere Annahme die richtige ist, beweisen die neuerdings erhaltenen Ergebnisse, nach denen unter Vermeidung einer Destillation paraffinhaltige Öle aus Fettpechen abgeschieden wurden.

Tabelle 4.

Die öligen Anteile der Fett- und Erdölestillationsrückstände.

Art des Peches	Lfd. Nr.	Bezeichnung	Nach Behandeln mit Benzin und Schwefelsäure erhaltene ölige Anteile	
			Brechungs- % exponent bei 15°	
Fettpeche	1.	Weiches Stearinpech	3,3	1,511
	2.	Mittelhartes Stearinpech	5,6	1,506
	3.	Hartes Stearinpech	4,2	1,501
	4.	Dgl.	11,8	—
	5.	Weiches Wollpech	7	1,527
	6.	Mittelhartes Wollpech	40	1,507
	7.	Degl.	30	—
	8.	Hartes Wollpech	15,4	1,503
	9.	Weiches Woll- und Stearinpech	21	—
	10.	Dickflüssiger deutsch. Erdölrückstand	58,6	1,526
	11.	dgl. russ. Herkunft	49,6	—
	12.	Mittelweiches russisches Erdölpech	47,2	1,516
	13.	Weiches Erdölpech	60	—
	14.	Deutsches Erdölpech	40	—
	15.	Weich. Erdölrückst.	56	—
	16.	Hartes Erdölpech	37	1,545

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1908, Nr. 80.

<sup>3)</sup> Bei harten zollfreien Erdölrückständen kann freilich nach früheren Untersuchungen (Chem.-Ztg. 1908, Nr. 80) der Gehalt an öligen Anteilen bis auf 26% herabgehen.

Tabelle 5.

Art des Peches	Ölige Anteile, abgeschieden durch Behandeln der Pech mit Benzin und Schwefelsäure		
	%	Jodzahl	Verseifungszahl
Fettpeche	Weiches Stearinpech	2,4	2,8 11,7
	Dgl.	14,0	9,9 10,2
	Hartes Stearinpech	11,8	8,3 2,4
	Wollpech	12,9	22 17,4
Erdölpeche u. Naturasphalt	Weiches Woll- und Stearinpech	17,8	12,7 3,2
	Russisches Erdölpech	47,2	5,1 —
	Galizisches Erdölpech	29,5	4,2 —
	Ital. Naturasphalt	—	5,4 —
	Trinidadasphalt	21,7	2,9 —

#### Unterscheidung von Woll- und Stearinpech.

Nach Donath und Margosches<sup>5)</sup> unterscheiden sich Woll- und Stearinpeche wesentlich dadurch, daß beim Kochen mit alkoholischem Kali und nachfolgendem Abkühlen, falls Wollpech vorlag, ein an Cholesterinverbindungen reicher Niederschlag ausgeschieden wird, so daß die Flüssigkeit mitunter zu einem Brei erstarrt; bei Stearinpech soll dagegen diese Erscheinung des Festwerdens nicht eintreten. Die das Wollpech betreffende Beobachtung stützt sich, wie aus der angeführten Literaturstelle hervorgeht, auf die Untersuchung eines den Autoren von hier vor Jahren zur Verfügung

<sup>4)</sup> Mitteilungen aus den Kgl. Techn. Versuchsanstalten 1900, 152.

<sup>5)</sup> Chem. Ind. 1904, 224.

gestellten Wollpeches. Eine hier ausgeführte nähere Untersuchung des gleichen Peches ergab nun, daß Cholesterin und Cholesterinverbindungen nicht oder doch nur in ganz geringfügiger Menge in dem Pech zugegen sind, und daß der nach dem Kochen mit alkoh. Kalilauge in der Kälte ausfallende Niederschlag im wesentlichen aus dem Kalisalz einer hochmolekularen Fettsäure besteht. Das Salz ist in siedendem Alkohol löslich, in Wasser ist es sowohl in der Kälte wie in der Hitze schwer löslich. Durch Behandeln mit verd. Salzsäure wird es unter Abscheidung einer dunkel gefärbten Säure zerlegt, die sich durch Behandeln mit Alkohol und Blutkohle reinigen läßt. Nach mehrfachem Umkrystallisieren wurde die Säure schneeweiß vom Schmelzpunkte 80–82,5° erhalten. Zum Umlösen war zuerst 96%iger Alkohol, nachher Benzin vom spez. Gew. 0,7 verwandt. Anscheinend liegt ein Gemisch mehrerer schwer zu trennender Oxyssäuren vor.

Außer dem auch von Donath und Margosches untersuchten Wollpech sind hier noch zwei andere Wollpeche auf ihr Verhalten gegen alkoholisches Kali geprüft worden. Alle gaben das für Wollpech charakteristische Kalisalz. Sieben gleichartig geprüfte Stearinpeche ergaben dagegen keinerlei krystallinische Ausscheidung. Das Verfahren kann daher zur Unterscheidung der Woll- und Stearinpeche empfohlen werden. Es ist so empfindlich, daß sich noch 25% Wollpech in einem Stearinpech nachweisen ließen. Dies ist für die Kenntnis der im Handel vielfach vorkommenden Mischungen von Stearinpech und Wollpech von Bedeutung. Man verfährt zum Nachweise von Wollpech in Mischungen zweckmäßig so, daß man 10 g Pech mit 50 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. alkoholischer Kalilauge eine halbe Stunde am Rückflußkühler kocht und nach Erkalten (bei ruhigem Stehen) prüft, ob sich oberhalb der unlöslichen Pechanteile krystallinische Abscheidungen bemerken lassen. Bei unvermischten Pechen genügt oft schon ein Reagensglasversuch.

#### Nachweis von Erdölpech in Fettpech.

Nach den vorstehend ausgeführten Untersuchungen läßt sich in einzelnen Fällen bereits eine Entscheidung darüber treffen, ob in einer Probe unverfälschtes Fettpech oder eine Mischung von Fett- und Erdölpech vorliegt. Liegt die Verseifungszahl eines pechartigen Destillationsrückstandes beträchtlich unter 33 (niedrigste bei Fettpechen beobachtete Verseifungszahl), so kann auf Gegenwart von Erdölpech oder sonstigen fremden Zusätzen geschlossen werden. Bei einer nahe 100 liegenden Verseifungszahl (106 obere für Fettpeche beobachtete Grenze) ist dagegen an der Reinheit des Fettpeches nicht zu zweifeln. Naturgemäß lassen sich aber zahlreiche Mischungen von Fettpech und Erdölpech herstellen, deren Verseifungszahl zwischen 33 und 106 liegt. Bei solchen Proben vermag die Bestimmung der Verseifungszahl (und ebenso der Säurezahl) keinen Aufschluß über etwaige Gegenwart von Erdölrückständen zu geben, sie zeigt vielmehr lediglich das Vorliegen von Fettpech an.

Wertvollere Anhaltspunkte als die Verseifungszahl liefert für Beurteilung der Reinheit eines Fettpechs die Untersuchung der unverseifbaren Anteile in der oben bereits beschriebenen Weise. Sind die

nach Bestimmung der Verseifungszahl unlöslich verbleibenden Anteile nicht pechartig, wie das Ausgangsmaterial, sondern pulverig (vgl. Tab. 3), so liegt reines von Erdölrückständen freies Fettpech vor. Das Gleiche gilt dann, wenn die öligen nach dem Behandeln mit Benzin und Schwefelsäure erhaltenen Anteile nicht mehr als 15% des Peches ausmachen und bei 15° einen Brechungsindex unter 1,510 haben (vgl. Tab. 4).

#### Quecksilberbromidprobe.

Weit einfacher und zuverlässiger als nach den angegebenen Verfahren läßt sich der Nachweis von Erdölpech in Fettpech durch eine Fällungsprobe mit Quecksilberbromid erbringen, zu deren Auffindung die nachfolgenden Beobachtungen und Erwägungen führten: Es ist schon seit längerer Zeit bekannt, daß Naturasphalte beim Behandeln mit Quecksilberbromid in ätherischer Lösung Niederschläge geben. Diese Reaktion ist von Malencovic im Jahre 1906 zur Unterscheidung der Naturasphalte von Erdöl-asphalten vorgeschlagen worden<sup>6)</sup>. Eine von mir früher vorgenommene Nachprüfung<sup>7)</sup> hat jedoch ergeben, daß die Probe unzuverlässig ist. Unter geeigneten Bedingungen bilden alle Erdölrückstände mit Quecksilberbromid Niederschläge, wenn auch in geringerer Menge als Naturasphalte.

Die Entstehung der Niederschläge in den beiden Asphaltarten ist auf Gegenwart von Schwefelverbindungen zurückzuführen, welche den Schwefel in sulfidischer Bindung enthalten und demzufolge zur Bildung additioneller Doppelverbindungen befähigt sind.

Ebenso wie Natur- und Erdöl-asphalte enthalten auch viele Fettpeche Schwefelverbindungen; der Schwefel liegt aber nicht in sulfidischer Bindung vor. Die Schwefelverbindungen der Fettpeche rühren entweder von Verunreinigungen der Rohfette her, oder sie sind durch Verwendung von Schwefelsäure beim Spalten der Fette neu gebildet. Infolge des Fehlens organischer Sulfide vermögen Fettpeche in ätherischer Lösung mit Quecksilberbromid keine Doppelverbindungen zu bilden.

Zur Ausführung der Fällungsreaktion wurde eine Lösung von 5 g Quecksilberbromid in 250 ccm Äther verwandt. Das Quecksilbersalz löst sich bei einigem Erwärmen am Rückflußkühler in Äther leicht auf und bleibt auch beim Erkalten in Lösung. Von den Pechen andererseits wurden 10 g mit 100 ccm Äther am Rückflußkühler bis zur Lösung bzw. feinen Verteilung erwärmt, nach dem Erkalten wurde dann durch ein Faltenfilter filtriert; zum Filtrat wurden 25 ccm der Quecksilberbromidlösung hinzugefügt. Bei Erdölpechen trat sofort oder nach etwa einer halben Stunde ein brauner, flockiger Niederschlag auf, und zwar sowohl bei weichen wie auch bei harten stark abgetriebenen Pechen. Geprüft wurden insgesamt 8 verschiedene Erdölrückstände deutscher, russischer und galizischer Herkunft. Von den untersuchten 9 Fettpechen (5 verschiedene Stearinpeche und 4 Wollpeche) gab innerhalb der oben angeführten Beobachtungszeit keines einen Niederschlag. Bei längerem Stehen z. B. über Nacht schie-

<sup>6)</sup> Baumaterialienkunde 1906, 29.

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. 1908, Nr. 80.

den einige einen hellgefärbten, körnigen Niederschlag ab, der aber keine organische Quecksilberdoppelverbindung darstellte, sondern aus Quecksilberbromür bestand und durch Reduktion des zugefügten Quecksilberbromids entstanden war. Manche Fettpeche enthalten somit reduzierende Stoffe, welche sich in Erdölrückständen nicht vorfinden.

Eine Verwechslung des Quecksilberbromürniederschlags mit den aus Erdölpechen erhältlichen Doppelverbindungen ist nicht zu befürchten. Die Doppelverbindungen sind in warmem Chloroform oder Benzol leicht löslich, das Quecksilberbromür ist dagegen in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Erhitzen in Röhrchen sublimiert Quecksilberbromür sehr leicht, ohne Rückstand zu hinterlassen, beim Erhitzen der Doppelverbindungen bläht sich die Masse stark auf unter Ausscheidung sehr poröser Kohle.

Mischungen von Fettpech und Erdölrückständen verhalten sich beim Versetzen mit Quecksilberbromidlösung ebenso wie reine Erdölpeche, d. h. sie geben bei einigem Stehen einen flockigen Niederschlag, falls das Erdölpech sehr stark überwiegt. Im entgegengesetzten Falle tritt die Niederschlagsbildung sehr langsam ein. Es hat sich ergeben, daß die in den Fettpechen enthaltenen freien Fettsäuren den Reaktionsverlauf hemmen. Um die Quecksilberbromidprobe auch für den Nachweis geringer Mengen Erdölpech in Fettdestillationsrückständen brauchbar zu gestalten, mußte daher Entfernung der freien Fettsäuren vor Ausführung der Fällungsreaktion vorgenommen werden. Außerdem hat es sich als notwendig erwiesen, Wasser und Alkohol bei der Fällung möglichst auszuschließen, weil beide die Reduktion von Quecksilberbromid zu Bromür (durch gewisse noch näher zu kennzeichnende Bestandteile der Fettpeche) sehr erleichtern. Die Quecksilberbromidprobe gestaltet sich hiernach für den Nachweis geringer Mengen Erdölpech in Fettpech folgendermaßen:

Versuchsausführung: 10 g der zu prüfenden Mischung werden in 25 cm Benzol unter Erwärmen gelöst, die Lösung wird nach dem Erkalten mit 30 cm  $\frac{1}{2}$ -n. alkohol. Kalilauge versetzt, kurz umgeschüttelt und dann schnell mit ca. 200 cm 96%igem Alkohol verdünnt. Nach kurzem Stehen wird nunmehr die alkoholische Lösung, welche die in der Probe ursprünglich enthaltenen freien Fettsäuren als Alkalisalze enthält (die Lösung muß mit Phenolphthalein Rotfärbung geben), abgossen, der im Kolben verbleibende pechartige Rückstand wird noch mit wenig Alkohol nachgewaschen, dann durch Erwärmen im Wasserbade unter gleichzeitigem Aussaugen mit der Wasserstrahlpumpe von Alkohol tunlichst befreit und im Trockenschrank bei 105° getrocknet.

Nach dieser Vorbehandlung löst man den Rückstand, welcher infolge Entfernung der freien Fettsäuren das Erdölpech nun auch stark angereichert enthält, in 100 cm Äther unter Erwärmen am Rückflußkühler auf. Dabei empfiehlt es sich, behufs Ausschluß von Wasser etwas gekörntes Chlorcalcium zuzusetzen. Ist alles gelöst bzw. fein verteilt, so läßt man erkalten und filtriert, nach genügendem Absitzen der ungelösten Asphalten, durch ein Faltenfilter in ein geräumiges weites Reagensglas.

Die so erhaltene Lösung versetzt man mit 20 cm Quecksilberbromidlösung (5 g Quecksilberbromid in 250 cm Äther) und läßt über Nacht stehen. Ein etwa gebildeter Bodensatz, der sich am besten beim Neigen des Glases zu erkennen gibt, wird dann abfiltriert, mit Äther ausgewaschen und mit warmem Benzol vom Filter gelöst. Sollte sich Quecksilberbromür mit ausgeschieden haben, so bleibt dieses auf dem Filter zurück. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhält man die Quecksilberbromiddoppelverbindung als dunkelbraune bis schwarze spröde Masse.

Will man sich davon überzeugen, daß tatsächlich eine Quecksilberbromiddoppelverbindung vorliegt, so übergießt man die Masse in einem Porzellanschälchen mit einigen Kubikzentimetern rauchender Salpetersäure und verjagt nach Beendigung der zunächst einsetzenden lebhaften Einwirkung die Salpetersäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen; in der wässrigen Lösung kann man Schwefelsäure (durch Bariumchlorid), Brom (durch Silbernitrat) und Quecksilber (durch Ammoniak und Schwefelammonium) nachweisen.

Die Brauchbarkeit des beschriebenen Verfahrens ist durch Prüfung von 10 verschiedenen Mischungen erwiesen worden. Zur Anwendung kamen die verschiedenartigsten Erdöl- und Fettpeche. Von den Mischungen enthielt eine 50% Erdölpech, 4 je 30%, eine 25%, 3 je 20% und eine nur 10% Erdölpech. In jedem Falle konnte die Gegenwart von Erdölpech sicher nachgewiesen werden. 10% Erdölpech dürften sich übrigens nach weiteren Versuchen nur in vereinzelten Fällen nachweisen lassen, indessen wird die Möglichkeit des Nachweises von 20% vollkommen genügen, da Verfälschungen mit geringeren Mengen praktisch belanglos sind. Bei einem Gehalt von 20% an Erdölpech hat das Verfahren nur in einem Falle versagt, in dem ein sehr hartes schon stark verkocktes Erdölpech vorlag, wie es als Beimischung zu Heißwalzenmassen nicht in Frage kommt, außerdem schon an sich zollfrei ist.

Handelt es sich um den Nachweis überwiegender Mengen Erdölpech in Fettpech, so läßt sich in vielen Fällen das Prüfungsverfahren wesentlich vereinfachen, insofern eine Abscheidung der Fettsäuren nicht erforderlich ist. Es genügt, 10 g der Probe mit 100 cm Äther am Rückflußkühler bis zur Lösung bzw. feinen Verteilung zu erwärmen und die Lösung nach Erkalten und Filtrieren mit 20 cm der Quecksilberbromidlösung zu versetzen. Entsteht nach einigen Stunden ein brauner flockiger, in Benzol löslicher Niederschlag, so war Erdölpech zugegen.

Steinkohlenteerpeche verhalten sich bei der Quecksilberbromidprobe wie Erdölpeche. Sie werden aber Fettpechen kaum jemals zugesetzt, können übrigens auch nach den früher bereits angegebenen Gesichtspunkten<sup>8)</sup> in Mischungen sehr leicht gekennzeichnet werden. Braunkohlenteerpeche können gegebenenfalls mittels der Graefeschen Diazobenzolchloridprobe leicht in Mischungen erkannt werden.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich die beschriebene Quecksilberbromidprobe nicht allein

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. 1908, Nr. 80.

zur Kennzeichnung der Zusammensetzung von Heißwalzenmassen eignet, sondern auch für die Untersuchung von Dachpappen von Wert sein dürfte. Bekanntlich kommen zurzeit vielfach unbesandete Dachpappen in den Handel, welche als Imprägnierungsmasse nicht Steinkohlenteer, sondern Fettdestillationsrückstände oder Mischungen dieser mit Erdölrückständen enthalten. Das Fehlen von Steinkohlenteer erkennt man mit Sicherheit durch erschöpfendes Ausziehen der Pappe mit Benzol. Die so vom Bitumen befreite Pappe enthält nur bei vorheriger Gegenwart von Steinkohlenteer erhebliche Mengen fein verteilter kohliger Stoffe.

Das ausgezogene Bitumen zeigt bei Vorliegen von Fettpech dessen charakteristischen Geruch und bildet beim Erhitzen Acroleindämpfe, gibt außerdem eine beträchtliche Verseifungszahl. War neben Fettpech auch Erdölrückstand (oder Naturasphalt) zugegen, so tritt außerdem die Quecksilberbromidprobe positiv ein.

[A. 91.]

### Vorschlag zu einer maßstäblichen Bemessung der Lichtwirkung auf Farbstoffe nach „Bleichstunden“.

Von Dr. P. KRAIS in Tübingen.

(Eingeg. 2.6. 1911.)

Über die Versuche, die gemacht worden sind, um leicht handliche, objektiv zuverlässige Meßinstrumente und Meßverfahren auszubilden, die zu einer Bestimmung der chemischen Wirksamkeit des Lichtes dienen können, findet man Zusammenstellungen bei J. Wiesner: „Der Lichtgenuß der Pflanzen“ (W. Engelmann, Leipzig, 1907), und in E. Rübels Arbeiten über das photochemische Klima verschiedener Gegenden (Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich, Jahrg. 53 [1908], 54 [1909], und 55 [1910]). Es handelt sich hierbei in erster Linie um periodische Einzelbestimmungen der jeweiligen chemischen Intensität des Lichtes.

Über die spezifische Einwirkung der verschiedenen Strahlenarten des Lichtes hat K. Gebhard Untersuchungen angestellt (Lehnes Färb-Ztg. 1911, 28).

Im Jahre 1894 hat ein englisches Komitee eine Skala von Färbungen aufgestellt, nach deren Echtheitsverschiedenheiten die Lichtechtheit in fünf Grade eingeteilt werden sollte (J. Soc. Chem. Ind. 1894, 803; 1896, 798), aber diese Skala hat sich nicht in der Praxis einführen können. Neuerdings wird in englischen Veröffentlichungen wieder auf sie zurückgegriffen (ebenda 1911, 6 u. 96).

Im Jahre 1900 ist die Industrielle Gesellschaft in Mülhausen i. Els. bemüht gewesen, eine maßstäbliche Bemessung der Lichtwirkung auf Farbstoffe auszuarbeiten (Bll. Juli bis August, S. 201ff.), ohne aber zu einem befriedigenden Resultat zu gelangen. Emil Bechtel hat dann im Jahre 1909 eine aktinometrische Methode vorgeschlagen (Rev. mat. col. 147, 73 [1909]; diese Z. 22, 1038), die auf der von Maluschk (Chem.-

Ztg. 1901, 411) beobachteten Zersetzung von Ferro- und Ferricyaniden in wässriger Lösung am Licht beruht. Diese Zersetzung läßt sich aber deshalb nicht als Maßstab für die Lichtwirkung benutzen, weil, wie Maluschk ganz klar ausspricht, die Menge des durch das Licht ausgeschiedenen Ferrihydroxyds in arithmetischer Reihe zunimmt, wenn die Konzentration der Lösung in arithmetischer Reihe abnimmt.

Neuerdings hat Paul Dosne (Rev. mat. col. 1910, 194) vorgeschlagen, die Lichtwirkung mittels des Aktinometers von Besson & Thurneysen zu bemessen. Dieser Apparat beruht auf der Messung des Äthers, der in einem evakuierten Glasgefäß bei Bestrahlung durch die Sonne verdunstet. Dosne beobachtet aber ganz richtig, daß auch bei zerstreutem Tageslicht eine Bleichwirkung auf die Farbstoffe stattfindet, dabei aber das Aktinometer nicht arbeitet. Er verlangt deshalb, man solle, wenn die Sonne nicht scheint, die Belichtungsproben zudecken. Daß ein solches Verfahren in der Praxis nicht durchführbar ist, selbst wenn der Apparat durch seine geistreiche Konstruktion noch so verlockend erscheint, bedarf wohl keiner weiteren Begründung.

Einen für die Praxis wertvollen Vorschlag hat Eduard Valenta gemacht (Chem.-Ztg. 1906, 901 und 1909, 1165), indem er für die Lichtechtheit von Buchdruckfarben den Alizarinrotlack als Typ aufstellte, seine Echtheit = 1000 setzte und die anderen Farben nach diesem Typ bemaß. Dieses Verfahren wird sich wohl vielfach eingebürgert haben und wird auch neuerdings von A. Eibner (Farbenzeitung 1911, 1815) als die für praktische Zwecke noch am besten geeignete Methode empfohlen. Immer aber haftet ihr der Mangel an, daß ein willkürlich gewählter Farbstoff als Typ aufgestellt wurde, und daß sie nicht von allgemeiner Anwendbarkeit ist.

Diese kurze Zusammenstellung, die auf Vollständigkeit keinen Anspruch machen will, zeigt zur Genüge, daß es uns heute noch an einem befriedigenden Maßstab für die Bemessung der Lichtwirkung auf Farbstoffe fehlt. Ein weiterer Beweis hierfür sind ja die nach Richtung und Prinzip so verschiedenen und oft ganz phantastischen Echtheitsbezeichnungen und -normierungen, wie sie in der Industrie der Farben (im weitesten Sinne) gang und gäbe sind.

Für genaue Bestimmungen der Tonabschwächung und Nuancenveränderung der Farben durch das Licht gibt es heute eine ganz respektable Anzahl von Tintometern, Colorimetern, Farbenanalytoren und Chromoskopen und wie die Apparate alle heißen. Obwohl auch hier Einheitlichkeit zu erstreben ist, wird diese Frage erst dann wichtig, wenn ein einheitlicher Maßstab für die Lichtwirkung gefunden und akzeptiert worden ist.

Erst dann kann die jetzige durch alle mit Farben arbeitenden Produzenten- wie Konsumentenkreise gehende Unsicherheit und Unklarheit ausgeschaltet werden.

Es ist selbstverständlich, daß ein solcher Maßstab in erster Linie zuverlässig und allgemein anwendbar, in zweiter Linie einfach in der Handhabung sein muß. Komplizierte Apparate, die man