

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXV. Jahrgang.

Heft 50.

13. Dezember 1912.

Die Destillate des Wollfetts.

(Mitteilung aus dem Königl. Materialprüfungsamt
Berlin-Lichterfelde.)Von Prof. Dr. J. MARCUSSON und
Dr. A. v. SKOPNIK.

(Eingeg. 5./8. 1912.)

Die Verarbeitung des rohen Wollfetts, das als Nebenprodukt beim Waschen der Schafwolle gewonnen wird, erfolgt hauptsächlich nach zwei verschiedenen Gesichtspunkten. Einerseits sucht man die freien Fettsäuren, welche in erster Linie den üblen Geruch bedingen, sowie Seifen und mechanische Verunreinigungen zu entfernen; man erhält so ein neutrales Wollfett, das für Schmierzwecke, sowie zur Herstellung von Lanolin Verwendung findet. Bei der zweiten Verarbeitungsweise geht man von dem entgegengesetzten Prinzip aus, man sucht nicht ein neutrales, sondern ein möglichst weit gespaltenes, für die Seifenfabrikation und verwandte Industriezweige verwendbares Fett zu gewinnen. Dies wird erreicht durch eine Destillation, welcher unter Umständen Verseifung mit trockenem Ätznatron bei höheren Wärmegraden und Zersetzung der zunächst gebildeten Seifen vorangeht. Die Destillation erfolgt mit überhitztem Wasserdampf bei 300–350°. Die Destillate erheischen ihrer technischen Verwendbarkeit und ihrer eigenartigen Zusammensetzung wegen besonderes Interesse. Man unterscheidet in der Technik flüssiges Wollfettdestillat oder Wollfettölein, salbenartiges Wollfettdestillat (Seifenfett) und festes Wollfettdestillat oder Wollfettstearin. Über Wollfettölein ist von dem einen von uns bereits an anderer Stelle berichtet worden¹⁾, die Untersuchungen sind aber inzwischen in wesentlichen Punkten ergänzt und, kurz zusammengefaßt, im nachfolgenden, unter besonderer Berücksichtigung der neueren Ergebnisse, den erst in letzter Zeit ausgeführten Untersuchungen über salbenartige und feste Wollfettdestillate gegenübergestellt.

Wollfettöleine.

Wollfettöleine werden aus dem destillierten Wollfett durch Abpressen der festen Bestandteile, also in ähnlicher Weise, wie Destillatöleine aus den für die Kerzenfabrikation bestimmten Fettsäuren gewonnen. Die Wollfettöleine bestehen zu 40–60% aus flüssiger Fettsäure, im übrigen aus unverseifbaren Stoffen, welche äußerlich ganz das Verhalten leichter Mineralmaschinenöle zeigen und infolgedessen schon häufig zu irrümlichen Analysen Anlaß gegeben haben. Die genannten unverseifbaren Stoffe sind der charakteristischste Bestandteil der

Wollfettöleine, sie sind daher etwas eingehender untersucht worden.

Die unverseifbaren Bestandteile der Wollfettöleine. Rohes Wollfett enthält 43–52% unverseifbare Anteile. Diese zeigen bei Zimmerwärme dicksalbige Beschaffenheit und bestehen aus höheren Alkoholen (Cholesterin, Isocholesterin, Cerylalkohol usw.). Bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf tritt tiefgreifende Zersetzung ein. Die im Wollfettölein sich findenden unverseifbaren Stoffe sind nicht mehr dicksalbig, sondern ölig (Flüssigkeitsgrad [nach Engler] 15 bis 20 bei 20°), sie bestehen nicht mehr aus höheren Alkoholen, sondern im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen. Die Kohlenwasserstoffe sind zum großen Teil ungesättigt. Ihre Jodzahl (nach Waller) beträgt 51–79, das spez. Gew. bei 15° 0,900 bis 0,917. Neben Olefinen²⁾ sind Grenzkohlenwasserstoffe zugegen. So konnten aus den unverseifbaren Anteilen eines deutschen Wollfettöleins 9% festes Paraffin abgeschieden werden.

Infolge teilweiser Entstehung aus Cholesterin und Isocholesterin geben die Kohlenwasserstoffe scharf die Liebermannsche Cholestolreaktion, sowie die Hager-Salkowskische Reaktion und zeigen starkes optisches Drehungsvermögen ($\alpha_D = +18$ bis 28° in 4%iger Benzollösung). Im doppelten Raumeile siedenden Essigsäureanhydrids sind die Kohlenwasserstoffe im Gegensatz zu gleich zähen Mineralölen leicht löslich, scheiden sich aber beim Erkalten fast völlig wieder aus.

Im luftverdünnten Raume sind sie unzersetzt destillierbar. Die Destillate zeigen mit steigendem Siedepunkte erhöhtes Drehungsvermögen, während die Jodzahl sich nicht wesentlich ändert, wie aus der Tabelle I hervorgeht.

Tabelle I.

Vakuumdestillation von 22 g unverseifbarer Anteile aus französischem Wollfettölein bei 0,1 bis 0,2 mm Druck.

Fraktion	Siedegrenzen	g	Drehungsvermögen bei etwa 20°	Jodzahl nach Waller
I	150–190°	2,6	+ 5,9°	—
II	190–210°	1,6	+ 12,3°	66,4
III	210–230°	2,3	+ 21,9°	58,1
IV	230–250°	3,3	+ 29,9°	59,5
V	250–275°	3,7	+ 37,4°	56,5
Destillationsrückstand	—	10,0	+ 32,0°	48,1

Bemerkenswert ist, daß keines der Destillate eine auf unverändertes Cholesterin hindeutende Linksdrehung zeigte. Daß die unverseifbaren Anteile frei von Cholesterin sind, geht auch aus ihrem

¹⁾ Marcusson, Mitt. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt 1904, 96.

²⁾ Vgl. Gill, Diese Z. 24, 1388 (1911).

Verhalten beim Kochen mit dem doppelten Raumteil Essigsäureanhydrid hervor. Die in Essigsäureanhydrid löslichen Anteile, in denen sich etwa vorhandenes Cholesterin hätte anreichern müssen, zeigten etwa gleich starke Rechtsdrehung, wie die nicht mit Essigsäureanhydrid behandelten unverseifbaren Stoffe.

In dünner Schicht auf Glasplatten ausgebreitet, zeigen die Kohlenwasserstoffe der Wollfettöleine starkes an Harzöle erinnerndes Eintrocknungsvermögen und nehmen leicht Sauerstoff aus der Luft auf. Beim Einleiten von Luft unter gleichzeitiger Erwärmung auf 120° tritt Polymerisation und Oxydation ein, dabei entstehen sehr dickflüssige wie Dampfzylinderöle aussehende Produkte.

Die verseifbaren Bestandteile der Wollfettöleine. Im rohen Wollfett kommen hochmolekulare, teilweise noch wenig bekannte Wachssäuren und Oxysäuren vor, z. B. Cerotinsäure, Carnaubasäure, Lanocerinäure und Lanopalminsäure. Die Säuren bilden zum Teil in Benzin lösliche Kalisalze. Infolgedessen ist es nicht möglich, die Wollfett Säuren von den unverseifbaren Bestandteilen nach dem sonst allgemein üblichen, auf einer Ausschüttung des Unverseifbaren mit Benzin beruhenden Verfahren von Spitz und Hönig zu trennen. Man ist vielmehr genötigt, den Umweg über die Kalksalze einzuschlagen und mit Aceton zu extrahieren. Bei der Wasserdampfdestillation erleiden nun außer den höheren Alkoholen zum Teil auch die Säuren des Wollfettes eine Spaltung. Infolgedessen sind die im Wollfettölein (und den übrigen weiter unten behandelten Wollfettdestillaten) enthaltenen Säuren nach Spitz und Hönig leicht vom Unverseifbaren zu scheiden. Aus einem französischen Wollfettölein sind hier die Säuren abgetrennt und etwas näher untersucht. Sie waren rotbraun, flüssig und enthielten nur wenige Prozente nach dem Varrentrapp'schen Verfahren abscheidbarer fester Säuren. Ihr spez. Gew. betrug bei 15° 0,913, die Jodzahl wurde zu 52,7, die Verseifungszahl zu 208,5 ermittelt. Aus letzterem Werte berechnet sich das mittlere Molekulargewicht zu 269,1.

In leichtsiedendem Benzin waren die Säuren bis auf Spuren löslich. Aus der niedrigen Jodzahl scheint in Verbindung mit dem niedrigen Molekulargewicht hervorzugehen, daß neben Ölsäure (Jodzahl 90, Molekulargewicht 282) noch flüssige gesättigte Säuren von niedrigem Molekulargewicht zugegen sind, was bei dem bekannten Vorkommen solcher Säuren im rohen Wollfett ja auch erklärlich ist.

Prüfung der Wollfettöleine auf Mineralöl, Harzöl und Harz. Wollfettöleine finden hauptsächlich als Wollspicköle, zum Einfetten der Wolle vor dem Verspinnen, Verwendung. Von Wollspickölen verlangt man, daß sie frei von Mineralöl, Harzöl und Harz sind, weil sich diese Stoffe aus der Wolle später nur schwierig auswaschen lassen und Anlaß zur Fleckenbildung geben können. Verdacht auf Gegenwart von Mineralöl in einem Wollfettölein liegt vor, wenn die unverseifbaren Anteile ein optisches Drehungsvermögen beträchtlich unter +18° und gleichzeitig eine Jodzahl unter 51 aufweisen. (Mineralöle haben ein Drehungsvermögen unter +3° und eine Jodzahl unter 15).

Häufig wird sich aber Abscheidung und Untersuchung des Unverseifbaren erübrigen, da sich schon durch eine einfache Vorprobe (Löslichkeitsprobe) wichtige Anhaltspunkte für die Reinheit eines Wollfettöleins gewinnen lassen. Schüttelt man 5 ccm des Oleins mit 5 ccm eines Gemisches von Äthyl- und Methylalkohol (im Verhältnis 9 : 1) bei 20° durch, so lösen sich die meisten mineralölfreien Wollfettöleine klar oder mit nur schwacher Trübung auf. Schon 10% Mineralölzusatz bedingt milchige Beschaffenheit der Flüssigkeit und, nach einigem Stehen, Abscheidung von Öltröpfchen³⁾. Bleibt bei der Löslichkeitsprobe die Lösung nahezu klar, so kann im allgemeinen auf Fehlen von Mineralöl geschlossen werden, bei eintretender Trübung wird sich eingehendere Prüfung nach den oben bereits angegebenen Gesichtspunkten (Prüfung des Unverseifbaren) empfehlen. Mittels der Methyl-Äthylalkoholprobe lassen sich auch Harzölzusätze erkennen, wenn auch die Empfindlichkeit der Probe in diesen Fällen geringer ist als bei Gegenwart von Mineralöl. Immerhin haben sich bislang 20% Harzöl noch in jedem Falle nachweisen lassen. Zur weiteren Stütze des Ergebnisses kann man wiederum die aus den Proben abscheidbaren unverseifbaren Bestandteile näher prüfen. Diese zeigen bei Fehlen von Harzöl den Brechungsexponenten 1,49 bis 1,51, verhalten sich also in diesem Punkte ebenso wie Mineralöle. Bei Gegenwart von Harzöl liegt der Brechungsexponent höher (Harzöle 1,535 bis 1,550). Durch Behandeln mit Alkohol kann das Harzöl in den löslichen Anteilen angereichert werden.

Harz ist nicht in üblicher Weise durch die Morawskische Reaktion nachweisbar, weil die unverseifbaren Anteile des Wollfettöleins ähnliche Färbungen wie Harz geben. Zur Erkennung einer Beimischung trennt man die unverseifbaren Stoffe nach Spitz und Hönig ab und prüft die aus der Seifenlösung abscheidbaren Säuren. Diese geben nur bei Gegenwart von Harz die charakteristische Blauviolett färbung. Quantitative Bestimmung von Harz kann nach dem Twitchell'schen Verfahren erfolgen.

Salbenartiges Wollfettdestillat.

Das salbenartige Wollfettdestillat (Graisso blanche de suint) wird erhalten, indem man die bei der Wasserdampfdestillation zwischen 300 und 310° übergehenden Anteile krystallisieren und die flüssigen Bestandteile, das Olein, ablaufen läßt. Man gewinnt so eine weiße bis hellgelb gefärbte Masse, deren Erstarrungspunkt unter 45° liegt.

Das salbenartige Wollfettdestillat besteht zu 16—33% aus unverseifbaren Stoffen, im übrigen aus freien Fettsäuren. Das Unverseifbare kommt in seinem Verhalten den unverseifbaren Anteilen der Wollfettöleine nahe, zeigt aber zum Teil geringeres optisches Drehungsvermögen (α_D geht von +20° bis auf +12,5° herunter) und etwas höheren Paraffingehalt. Die Jodzahl schwankt von 60—74.

Die im salbenartigen Wollfettdestillat enthaltenen freien Fettsäuren sind an zwei Proben französischen Ursprungs und einer englischen Probe et-

³⁾ Vgl. Winterfeld u. Mecklenburg, Mitt. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt 1911, S. 471.

was näher untersucht worden. Eine Zusammenstellung der festgestellten Eigenschaften gibt Tabelle 2, in der die Eigenschaften von Wollfettöleinen zum Vergleich angeführt sind.

Aus der Zusammenstellung geht hervor, daß unter den Fettsäuren die festen weitaus überwiegen.

(41 bis 59,7% gegenüber 18,6 bis 25,4% flüssigen Säuren). Der Schmelzpunkt der festen (nach V a r r e n t r a p abgeschiedenen) Säuren liegt zwischen 44 und 47°, das Molekulargewicht zwischen 258 und 267. Den festen Säuren haften ungesättigte Säuren an, wie aus der Jodzahl (9,9—15,1) hervorgeht.

Tabelle 2.

Untersuchung von salbenartigen Wollfettdestillaten französischen und englischen Ursprungs.

Herkunft	Lfd. Nr.	Unverseifbares			Feste Fettsäuren				Flüssige Fettsäuren		
		%	Jodzahl	optisches Drehungsvermögen bei mittlerer Zimmertemperatur $^{\circ}D$	%	Schmelzpunkt $^{\circ}C$	Jodzahl	Molekulargewicht, aus der Verseifungszahl berechnet	%	Jodzahl	Molekulargewicht
Frankreich	1	19,9	65,1	+ 12,5°	59,7	44,5—47,5	15,1	264	18,6	46,2	302
	2	20,7	60,3	+ 13,2°	51	41—45	12,6	267	25,4	48	284
	3—14	16,3—27,6	60—74	+ 13,5—19,7°	—	—	—	—	—	—	—
England	15	33,3	65,4	19,6°	41	44—46	9,9	258	24	42,8	270
Deutschland, England u. Frankreich	Wollfettöleine	39—57	51—79	+ 18—28°	—	—	—	—	—	53*)	269*)

*) An einer Probe französischen Ursprungs festgestellt.

Die flüssigen Säuren haben die Jodzahl 43 bis 48 und das mittlere Molekulargewicht 270—302.

Verwendet wird das salbenartige Wollfettdestillat hauptsächlich als Zusatzfett in der Seifenindustrie. Außerdem wird es in der Fabrikation von konsistenten Fetten und sonstigen Produkten verwendet, zu deren Herstellung ein Gehalt an Kohlenwasserstoffen neben Fettsäuren zulässig oder geradezu erwünscht ist. Das Destillat ist um so wertvoller, je geringer der Gehalt an Unverseifbarem ist.

Verfälschte Wollfettdestillate von salbenartiger Beschaffenheit sind hier bislang nicht beobachtet worden. Der Nachweis von Mineralöl, Harzöl oder Harz wäre gegebenenfalls in ähnlicher Weise wie beim Wollfettölein (siehe oben) zu erbringen. Dabei wäre aber zu berücksichtigen, daß das Drehungsvermögen der unverseifbaren Anteile, wie oben bereits ausgeführt, bis auf + 12° herab gehen kann, und daß die Probe mit Methyl-Äthylalkohol infolge der Gegenwart fester, die Löslichkeit herabsetzender Fettsäuren nicht ohne weiteres anwendbar ist.

Festes Wollfettdestillat (Wollfettstearin).

Wollfettstearin (Graisse jaune de suint) wird erhalten, indem man das bei der Wasserdampfdestillation oberhalb 310° übergehende Produkt für sich auffängt, in Wannen zum langsamen Erstarren abkühlt und dann in hydraulischen Pressen bei etwa 200 Atm. Druck abpreßt. Das in den Tüchern zurückbleibende Preßgut wird umgeschmolzen und in Formen gegossen. Es stellt eine dunkelgelbe über 45° schmelzende Masse von wollfettartigem Geruch dar. Bestandteile sind wechselnde Mengen ölgiger, mit paraffinartigen Ausscheidungen

durchsetzter unverseifbarer Anteile und Fettsäuren, unter denen die festen weitaus überwiegen. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Untersuchung von französischen und englischen Wollfettstearinen zusammengestellt.

Aus der Zusammenstellung geht hervor, daß die Jodzahl der unverseifbaren Anteile von Wollfettstearinen etwas niedriger liegt als bei Wollfettöleinen und salbenartigem Wollfettdestillat (47 gegenüber 51 und darüber). Andererseits ist das Drehungsvermögen recht hoch, es schwankte von + 23,6 bis + 30,5°. Letzteres Verhalten ist erklärlich, wenn man berücksichtigt, daß im Wollfettstearin die höchst siedenden Anteile des Wollfettdestillats enthalten sind, und daß gemäß Tabelle 1 das Drehungsvermögen der unverseifbaren Anteile mit steigendem Siedepunkt zunimmt.

Die Fettsäuren der Wollfettstearine sind durch hohen Schmelzpunkt (60—67°) ausgezeichnet; ihre Jodzahl liegt nahe bei 10, d. h., sie enthalten nur noch wenig ungesättigte Säuren, das Molekulargewicht schwankt zwischen 320 und 380, so daß auf Säuren mit 20—26 Kohlenstoffatomen zu schließen ist.

Bemerkt sei noch, daß in den unverseifbaren Anteilen der Wollfettstearine durch die W i n d a u s s e h e Digitoninprobe kein Cholesterin nachweisbar war. Dasselbe gilt für die oben aufgeführten flüssigen und salbenartigen Wollfettdestillate. Die Digitoninprobe ist so scharf, daß sich selbst 1% Cholesterin in einem Mineralöl nachweisen ließ. Es muß somit geschlossen werden, daß bei der in der Technik üblichen Destillationsart das im rohen Wollfett vorhandene Cholesterin völlig verändert wird.

Die Bezeichnung „Wollfettstearin“ hat vielfach zu der irrigen Annahme geführt, daß jenes Er-

Tabelle 3.

Untersuchung von Wollfettstearinen französischen und englischen Ursprungs.

Lfd. No.	Herstellungsland	Äußere Erscheinungen	Schmelzpunkt im Capillarrohr C°	Unverseifbares				Fettsäuren			
				Äußere Erscheinungen	%	Jodzahl	optisches Drehungsvermögen bei mittlerer Zimmertemperatur $^{\alpha}_D$	%	Schmelzpunkt im Capillarrohr	Jodzahl	Molekulargewicht, aus der Verseifungszahl berechnet
1	Frankreich	fest, dunkelgelb, in Riegelform, wollfettartiger Geruch	54—58,2	dicksalbig, mit paraffinartigen Ausscheidungen, dunkelgelb, schwach aromatisch riechend	37,6	47,3	+ 24,2°	62,4	60—62	10,2	318
2	desgl.	desgl.	59—65,5	desgl.	32,5	55,9	+ 23,6°	67,5	60,5—63	9,5	382
3	England	desgl.	39—59	desgl.	42	48,5	+ 30,5°	58	65—67	—	372,6
Wollfettöle	Deutschland, England, Frankreich	—	—	—	40	51	+ 18	43	flüssig	53*)	269*)
					57	79	+ 28°	60			

*) Nach Untersuchung einer Probe.

zeugnis ebenso wie Stearin als Kerzenstoff verwendbar sei, und es sind auch mehrfach entsprechende Angaben in die Fachliteratur übergegangen. Tatsächlich kommt Wollfettstearin für die Kerzenindustrie nicht einmal als Zusatzstoff in Betracht, da mit demselben hergestellte Kerzen infolge des beträchtlichen Gehaltes an öligen ungesättigten Kohlenwasserstoffen beim Brennen stark blaken, riechen und auseinander laufen würden.

Das Wollfettstearin findet Verwendung als Einfettungsmittel in der Leder- und Treibriemenfabrikation, zum Imprägnieren von wasserdichten Stoffen und Packpapier, zur Herstellung von Schlichtmassen für Webereizwecke, in der Sprengstofffabrikation zum Einfetten der Hülsen usw. Von dem eigentlichen „Stearin“ ist es leicht durch das Fehlen krystallinischer Struktur, sowie durch das Eintreten der Liebermannschen und Hager-Salkowskischen Reaktion zu unterscheiden. [A. 168.]

Fortschritte auf dem Gebiete der ätherischen Öle und Riechstoffe (Juli 1911 bis August 1912).

Von A. RECLAIRE.

(Eingeg. 21./8. 1912.)

Allgemeines.

Wie das Jahr 1910 war auch 1911 für die Entwicklung der deutschen chemischen Industrie recht günstig. Es wurden vielfach höhere Gewinne erzielt als 1910. Auch die Industrie der ätherischen Öle und Riechstoffe hat gute Resultate zu verzeichnen, obgleich hierüber kein Zahlenmaterial vorliegt. Nur eine Firma (Heine & Co.) hat sich

vor einiger Zeit in eine Aktiengesellschaft umgewandelt. Sie verteilte für das vergangene Jahr 12% Dividende. Einen Beweis für die günstige Entwicklung der Industrie der ätherischen Öle und Riechstoffe liefert die S. 2581 wiedergegebene Tabelle. Sie enthält statistische Angaben über den auswärtigen Handel in Riechstoffen und Erzeugnissen der Riechstoffindustrie während der Jahre 1910 und 1911, sowie der ersten Hälfte des Jahres 1912. Auffällig ist wiederum die Steigerung der Ausfuhr an Eau de Cologne, die beinahe das Doppelte von der des vorigen Jahres beträgt.

Von zollpolitischen Maßnahmen und Tarifänderungen der verschiedenen Länder sind folgende für die Industrie der ätherischen Öle von Bedeutung:

Zollpolitisches.

Deutschland. Zolltarifentscheidung. Lin-aloeholz T.-Nr. 74/75 L., das zur Gewinnung von ätherischen Ölen dient, ist wegen seines festen Gefüges und seiner hohen Dichte als hartes Nutzholz anzusehen. Es wird nach T.-Nr. 75 mit 0,50 M, v. 0,24 M für 1 dz oder 4 M, v. 1,92 für 1 fm verzollt¹⁾.

Kienölhaltiges Terpentinöl (T.-Nr. 353) ist zollfrei. Es wird in den Vereinigten Staaten von Nordamerika aus Baumstümpfen gewonnen und findet bei der Herstellung von Lacken und Farben Verwendung²⁾.

Die handelsüblich als Pâte de térébenthine bezeichnete Ware ist von dickflüssiger Beschaffenheit und weißlichgrauer Farbe. Der Geruch ist harzig. Nach einem Gutachten der Kaiserl. Technischen Prüfungsstelle kennzeichnet sich die Ware als ein mit Harzöl versetzter Terpentin. (W. V. Stichwort „Lacke“, Ziffer 1.) Verwendungszweck:

1) Chem.-Ztg. 36, 860 (1912).

2) Chem.-Ztg. 36, 912 (1912).