

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 289—292

Aufsatzteil

4. Dezember 1917

## Über Verwendungsmöglichkeiten, Materialbegriffe, Echtheitsbegriffe und Echtheitseigenschaften der Pigmente, insbesondere solcher, die aus Teerfarbstoffen hergestellt sind.

Von Dr. PAUL KRAIS, Tübingen.

(Eingez. 26./10. 1917.)

Aus den Arbeiten für ein geplantes größeres Werk, das erst in späterer Zeit erscheinen kann, werden im nachfolgenden drei Abschnitte veröffentlicht, die nur allgemeine Fragen betreffen. Wenn sie dazu beitragen, dem Farbentechniker die Notwendigkeit einer Vereinheitlichung der Material- und Echtheitsbegriffe klarzumachen und dem Fernerstehenden zu zeigen, wie viel und wie gut auf dem Farbengebiet gearbeitet wird, so ist der Zweck dieser Zeilen erfüllt. Fruchtbar kann der Inhalt erst werden, wenn auf dem Gebiet der Pigmentfarben eine „Echtheitskommission“ arbeitet, wie auf dem der Färbereifarben. Die Ansätze hierzu waren in der Kommission für das „Deutsche Farbenbuch“ vorhanden, für das aber die nachfolgende Arbeit nicht geschrieben wurde, wie ich ausdrücklich bemerke.

Der Farbenbuchkommission haftete leider ein Grundfehler an, der zu bitterer Enttäuschung führen mußte. Man hatte nämlich die eigentlichen Erzeuger der Farben teils überhaupt nicht zugezogen, teils von vornherein verärgert, so daß sie die Mitarbeit ablehnten. Kein Wunder also, daß der lediglich aus Zwischenfabrikanten, Verbrauchern und Farbensachverständigen bestehende Ausschuß beim ersten Anstoß seine Arbeitsfähigkeit einbüßen, beim nächsten in feindliche Lager und beiseitstehende Untätige zerfallen mußte. Der erste Anlaß war der Weltkrieg, der zweite — bezeichnend für die praktische Lebensfähigkeit der Kommission — die Farbentheorie! Oben habe ich gesagt, daß die Kommission „Verbraucher“ enthält. Wenn ich nun weiter sage, daß die beiden maßgebenden und bestimmenden Mitglieder und Vorsitzenden Maler sind, der eine ein gewerblicher, der andere ein künstlerischer, so brauche ich jeden, der sich noch näher für die Frage interessiert, nur zu bitten, die drei letzten Jahrgänge der Technischen Mitteilungen für Malerei zu lesen, was allerdings eine Zumutung ist. Aber nur wer sie kennt, „weiß, was ich leide“. Gerade für die Verbraucher aber ist es schlimm, wenn über einer solchen Sache so viele Jahre, soviel Arbeit und Papier unnütz verloren gehen. Noch viel schlimmer aber wäre es, wenn die gute Sache im Wust versinken sollte.

### I. Verwendungsmöglichkeiten.

Die Teerfarbstoffe haben ursprünglich den Zwecken der Textilfärberei und -druckerei gedient. Diesen Industrien gilt auch noch heute weitaus die größte Zahl der im Handel befindlichen Marken und die Hauptmenge der erzeugten Farbstoffe. Daneben aber hat sich eine immer rascher wachsende Anzahl von anderen Verwendungsarten ergeben, so die Färbung von Nahrungsmitteln, Süßigkeiten, Schnüpsen, Seifen und wohlriechenden Körpern, von Papier, Holz, Leder und Lederwiche, von Tinten, Gelatinefolien, Celluloid, Streichhölzern, Arzneimitteln, Pelzen, Federn, Stroh, Blumen, mikroskopischen und anatomischen Präparaten, Stempelpressen, Schreibmaschinenbändern und Kopierpapieren, photographischen Platten, Lichtfiltern usw., auch als Arzneimittel an sich sind einige Teerfarbstoffe im Gebrauch.

Zwischen all diesen kleineren Zweigen und dem textilen Hauptstamm steht in der Mitte und in zweiter Linie die Verwendung der Teerfarben für Malerei, Buch-, Stein- und Tapetendruck und für Buntpapierfabrikation. Dazu kommt, daß viele Erd- und Mineralfarben mit kleinen Mengen von Teerfarbstoffen eingestellt und geschönt werden.

Die unvergleichlich vielseitige chemische und physikalische Natur der Teerfarbstoffe hat all diese Anwendungen ermöglicht, denn ihre Reihe geht von der ausgeprägten Säure über das saure, neutrale und basische Salz bis zur ausgeprägten Base, vom in großen Kry-

stallen anschließenden über den feinkristallinen bis zum amorphen Körper, vom unbegrenzt löslichen über den halbkolloidalen zum kolloidalen und schließlich bis zum schwer- und ganz unlöslichen Stoff, und endlich — was für die Verwendung zwar nebensächlich ist — vom explosiven (Pikrinsäure) bis zum unzersetzbar sublimierbaren Körper (Indigo).

Bei der gewerblichen Anwendung der Farbstoffe spielt selbstverständlich ihr Preis eine gewichtige Rolle. Ganz natürlich sind die Preise sehr verschieden, je nachdem es sich um alteingeführte Waren handelt, deren Preis in der textilen Verwendung schon auf ein Mindestmaß herabgedrückt ist, oder um neue eingeführte und dann oft aus kostspieligen Ausgangsmaterialien hergestellte Farbstoffe.

Die Preisfragen gehören eigentlich nicht hierher, sondern in das Gebiet des Handels. Immerhin ist es nicht uninteressant, einmal die Frage aufzuwerfen, warum eigentlich die Teerfarbstoffe nicht schon auf manchen Gebieten die Erd- und Mineralfarben gänzlich oder beinahe ganz verdrängen konnten, wie sie dies auf dem Textilgebiet mit vielen älteren Farbstoffen getan haben. Wer denkt heute noch daran, Garne mit auf der Faser erzeugtem Berlinerblau, Chromgelb, Manganbraun zu färben oder mit Wurzelkrapp, Naturindigo oder Kreuzbeersaft? Ja auch die billigen Holzfarbstoffe wie Blau-, Rot- und Gelbholz sind, wenigstens bei uns, fast ganz von der Bildfläche verschwunden. Warum sollte es nicht gelingen, so giftige und untereinander zum Teil recht unverträgliche Farben wie den Zinnober, die Bleifarben, das Schweinfurtergrün, durch Teerfarbstoffe zu ersetzen? Neben den Preisfragen spielt hier wohl noch zweierlei mit: 1. Die Teerfarbstoffe an sich lassen sich mit wenigen Ausnahmen nicht direkt, wie sie sind, in der Malerei usw. verwenden, sondern die gebrauchsfertigen Farben müssen aus ihnen erst fabriziert werden. 2. Eben deshalb ist der Weg, den der Teerfarbstoff bis zum eigentlichen Verbraucher machen muß (also bis zum Maler, Drucker usw.) länger, als der, den er zum Färber macht, welcher die Farbstoffe, wenn er einigermaßen geschäftskundig ist, direkt von der Teerfarbenfabrik kauft. Dieses Zwischenstadium, das der Farbstoff in den Farben- und Lackfabriken, in den Buch- und Steindruckfarbenfabriken erst durchlaufen muß, verteuert ihn naturgemäß. Ob sich darin in der Zukunft allmählich eine Änderung vollziehen wird, läßt sich heute noch nicht sagen.

Doch ist es auch möglich, daß die Zwischenfabrikanten ihre Fabrikation in der Kriegszeit um ein gutes Stück zu verbessern und verbilligen gelernt haben, so daß allzugroße Unterschiede, wie sie heute wohl noch bestehen, sich ausgleichen. In dieser Richtung wird die Konkurrenz der Zwischenfabriken untereinander und auch das Bestreben der Teerfarbenfabriken, ihren Absatz zu vergrößern, ausgleichend wirken.

### II. Materialbegriffe.

Es dürfte angebracht sein, zu versuchen, möglichst klare und eindeutige Begriffe für alles das, was sich farbig unserem Auge darbietet, zu finden. Daran hat es bisher in vieler Beziehung gemangelt. Man wird am besten gehen, wenn man mit Wilhelm Ostwald den Eindruck „Farbe“ als einen psychophysischen auffaßt und fürs praktische Leben von den Spekulationen der theoretischen Physik einen gewissen Abstand nimmt. Ostwald<sup>1)</sup> teilt zunächst die Farben ein in bunte und unbunte. Die unbunten verlaufen von Schwarz nach Weiß (oder umgekehrt) über alle Stufen des Grau in einer stetigen Linie; die bunten bilden einen Kreis, der, beliebig begonnen, z. B. vom Gelb über Gold (statt Orange), Rot, Veil (statt Violett), Blau, Grün wieder nach Gold, also in sich selbst zurückläuft. Damit hat Ostwald auch gleich den alten Streit, ob Weiß und Schwarz „Farben“ seien, aufgelöst.

Weiter teilt man bekanntlich die Farben ein in Licht- und Körperfarben, d. h. in solche, die uns im durchfallenden und in solche, die im zurückscheinenden (reflektierten) Licht erscheinen. Ferner spricht man in einem ähnlichen Sinn von Lasur-

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. seine „Farbenfibel“, Leipzig 1917.

und Deckfarben. Bei der Lasurfarbe tritt gewissermaßen das gleiche ein, wie bei der Lichtfarbe, wir sehen sie im durchfallenden Licht, dessen Quelle in diesem Fall der durchscheinende Untergrund ist. Daneben aber sind die Begriffe „Lasur- und Deckfarbe“ technischen Inhalts und gehen allmählich ineinander über, indem z. B. die Deckkraft abnehmen oder verschieden stark sein kann, oder indem die „Lasur“, immer stärker aufgetragen, schließlich doch zur deckenden Farbe werden kann, wenn das Durchscheinen des Untergrundes aufhört. Der technische Begriff, „Deckfarbe“ hängt nicht direkt mit der Farbkraft eines Farbstoffes zusammen, wie wir später sehen werden, wohl aber steht die Farbwirkung einer Lasur in direktem Verhältnis zu der färbenden Kraft des angewandten Farbstoffes.

Gehen wir einen Schritt weiter, zum farbigen Körper. Er kann in zweierlei Weise bereitet sein:

- a) indem er von einer Farbe durchdrungen ist, sei es ganz und gar, wie gefärbte Textilfasern, oder nur bis zu einem gewissen Grad, wie gebeiztes Holz;
- b) indem er die Farbe lediglich oder vorwiegend an der Oberfläche trägt, wie das Gemälde auf dem Malgrund, den man nicht mehr sieht.

In beiden Fällen können sowohl Deck- als Lasurfarben angewandt sein. Dann können wir endlich zu der „Farbe“ selbst, im technischen Sinn, bei der wir bis zu 5 Bestandteilen unterscheiden:

1. Farbstoffe,
2. Farbstoffträger,
3. Bindemittel,
4. Flußmittel,
5. Trockenmittel.

Diese fünf spielen in der Praxis so durcheinander, daß es recht wertvoll ist, wenn man sich im einzelnen Fall klar macht, wo die Bestandteile eines oft recht verwickelten Gemisches eigentlich hingehören, d. h. welchen Zweck oder Doppelzweck sie erfüllen sollen.

Deshalb müssen (während der 5. Bestandteil ohne weiteres verständlich ist, und nur der Vollständigkeit wegen eingesetzt wurde) die vier anderen noch näher gekennzeichnet werden.

#### 1. Der Farbstoff kann auftreten:

- a) als fester, einheitlicher Körper, amorph oder mikrokristallinisch, oder als Krystalltrümmer, ungelöst (Ultramarin, Schwärzen, Chromgelb);
- b) als Farblack, also als mehr oder weniger komplizierte und vollkommene Verbindung des eigentlichen Farbstoffes mit einem oder mehreren Bestandteilen wie Tonerde, Tannin, Baryt, Kalk usw., ungelöst (Krapplack, Teerfarblacke);
- c) als ganz oder teilweise gelöster oder gelöst gewesener Farbstoff, der nach Verdunstung des Lösungsmittels zurückbleibt oder in dem Bindemittel in fester Lösung verharzt (Lasurfarben);
- d) als ein Mittelding zwischen b und c, halbdurchsichtig, z. B. als teilweise lasierender Teerfarblack.

#### 2. Die Farbstoffträger sind:

- a) die unter 1 b genannten Bestandteile;
- b) die in vielen Fällen zur technischen Verwendbarkeit nötigen Zusätze zum reinen Farbstoff (insbesondere a), um seine Farbkraft auszunutzen, seinen Farbton zur höchsten Wirkung zu bringen und damit seine Verwendung allgemeiner möglich zu machen. Als solche kommen in erster Linie Schwerspat, Barytweiß und Lithopon zur Anwendung, aber auch Gips, Kreide, Ton.

#### 3. Die Bindemittel sind entweder

- a) feste Körper, d. h. solche, die beim Trocknen als solche zurückbleiben, wie Leim, Stärke, Casein, Gummi, Harz, Nitrocellulose oder
- b) solche, die zugleich als Flußmittel wirken, also die trocknenden Öle, in erster Linie das Leinöl;
- c) solche, die erst nach chemischer Umsetzung mit dem Untergrund oder mit dem Farbstoff oder Farbstoffträger erhärten, wie das Wasserglas. (Auch bei diesem wirkt zwar von außen her die Kohlensäure der Luft mit, wie beim Leinöl der Sauerstoff.)

#### 4. Die Flußmittel teilen wir ein:

- a) in völlig flüchtige, die auf die zurückbleibende Farbe keinen Einfluß ausüben, wie Wasser, Alkohol, Terpentinöl.

Sie haben nur den Zweck, die Farbe mit ihren sonstigen Zusätzen verteilbar, flüssig, streichfähig zu machen;

- b) in solche, die zugleich Lösungsmittel für den Farbstoff sind, die also für Lasurfarben in erster Linie in Betracht kommen. Sie können sowohl der Klasse a als c angehören;

- c) nicht oder kaum flüchtige: die trocknenden Öle, in erster Linie das Leinöl.

Mit wenigen Ausnahmen kommen die Teerfarbstoffe nach viererlei Art zum Verkauf:

1. wasserlöslich (bei weitem die Hauptmenge),
2. löslich in organischen Mitteln wie Spirit, Öl, Fett,
3. unlöslich in Wasser (dann meist in Teigform),
4. unfertig, d. h. so, daß die Komponenten geliefert werden, aus denen der Farbstoff erst hergestellt wird (Nitranilinrot, Anilinschwarz).

Die Farbenfabriken im weiteren Sinn verwenden die obengenannten vier Klassen und stellen aus ihnen gebrauchsfertige Farbstoffe meist in Pulver oder Stücken her, wofür sie die Teerfarbstoffe in der verschiedensten Weise benutzen:

1. in kleinen Mengen zum „Schönen“, d. h. um die bunten Erd- und Mineralfarben in ihrem Farbton gleichmäßig herauszubringen, oder um ihnen einen klareren, volleren, leuchtenderen Farbton zu geben, als sie von der Natur haben;

2. in großen Mengen zur Herstellung von Gebrauchsfarben, indem die Teerfarbstoffe, wenn sie unlöslich sind, mit Substrat vermahlen werden oder, wenn sie löslich sind, verlackt werden.

Die Spezialfarbenfabriken, wie die für Künstlerfarben, Buch- und Steindruckfarben, ferner die Fabriken, die ihre Farben teilweise für den eigenen Verbrauch herstellen, wie die Tapeten- und Buntpapierfabriken, sie machen die Farben vollends ganz gebrauchsfertig, indem sie sie mit Binde- und Flußmitteln vermischen.

Natürlich lassen sich diese Vorgänge nicht streng nach Fabriken trennen, sondern spielen durcheinander.

### Farbkraft und Deckvermögen.

Diese beiden Begriffe sind nicht gleicher Natur; denn während die meisten Teerfarbstoffe im Vergleich zu den Mineralfarben eine ganz ungeheuer große Farbkraft besitzen, ist das Deckvermögen der aus ihnen hergestellten Farben meist gering, sie sind vorwiegend Lasurfarben oder nur sogenannte halbdeckende Farben.

Gerade weil die Farbkraft so groß ist, erfordert ihre Bestimmung bei diesen Pigmenten besondere Sorgfalt und Sachkenntnis, weil man sich sonst in große Irrtümer verlieren kann. Bei der Schätzung der Farbkraft kommt für den Verbraucher gewöhnlich das fertige Pigment in Frage. Hierzu dient entweder das Nebeneinanderschichten der Vergleichsproben, am besten auf einem dunklen Grund, oder das Vergleichen von Aufstrichen. Letzteres wird insbesondere dann als genauer vorzuziehen sein, wenn das Pigment im Bindemittel nicht ganz unlöslich ist.

Man wird also zunächst die Stammprobe und die Vergleichsprobe mit je gleichen Teilen eines andersfarbigen Verdünnungsmittels trocken anreiben, sei dies nun ein Weiß, ein Schwarz oder z. B. Ultramarinblau, und dann bis zu gleicher Farbstärke oder zu gleichem Farbton einstellen und aus den verbrauchten Gewichten auf die Farbkraft schließen.

Aber gerade das trockene Anreiben erfordert größte Sorgfalt und Geduld. Erstens soll man niemals zu stark reiben, d. h. zu hart mit dem Pistill auf den Mörser drücken, weil man sonst Gefahr läuft, den Farbstoff „totzureiben“; es kann vorkommen, daß bei solchem Vorgehen der Farblack schmierig wird und den größten Teil seiner Farbkraft einbüßt. Das richtige Maß ist Sache der Erfahrung und hängt auch von der Härte und Feinheit des Substrats ab.

Zweitens soll man nicht etwa denken, es sei genug, wenn man eine bestimmte Zeit gerieben hat, sondern man muß alle paar Minuten eine Probe nehmen, sie neben die vorige schichten und erst dann mit dem Reiben aufhören, wenn man sich überzeugt hat, daß die Färbung nicht mehr kräftiger wird.

Über das Deckvermögen gehen die Ansichten noch vielfach auseinander, und diese Frage ist auch heute noch nicht ganz geklärt.

Wilh. Ostwald<sup>2)</sup> erklärt die Deckfähigkeit der weißen Farben durch Spiegelung, die an den Grenzen von Körpern verschieden starker Lichtbrechung stattfindet, also z. B. Glaspulver 1,53 und Luft 1,00; Bleiweiß 2,00 und Öl 1,48. Je feiner die Verteilung, und je größer der Unterschied, desto vollkommener die Deckung. Ferner sagt er<sup>3)</sup> „eine Deckfarbe gibt nur solches Licht aus, welches durch Verschlucken und Zurückwerfen in den Körnchen des Farbstoffes selbst seinen Charakter erhalten hat. Eine Lasurfarbe wirkt dagegen wie ein auf Papier gelegtes farbiges Glas: sie läßt die Farbe des Untergrundes durchwirken und entzieht diesem Lichte nur noch die Strahlen, die sie selbst verschluckt.“ (Fortsetzung folgt.)

## Bohröle und ihre Untersuchung.

Von Professor Dr. J. MARCUSSON.

(Schluß von S. 288.)

Ein vom Verfasser untersuchter, aus Pflanzenschleim hergestellter Bohrölersatz zeigte bei einem praktischen Bohrversuch unter Verwendung eines Spiralbohrers von 23 1/2 mm Durchmesser (etwa 150 Umdrehungen in der Minute) hinsichtlich Lockenbildung und Schmierfähigkeit günstiges Verhalten. Die gewonnenen Späne hatten jedoch nach 2 Tagen Rostflecken angesetzt. Beim Gewindeschneiden wurden ähnliche Ergebnisse erhalten. Da zu vermuten war, daß die Rostbildung auf ungenügenden Alkaliüberschuß zurückzuführen sei, wurde der Alkaligehalt erhöht. Nunmehr traten die Rostflecken nicht mehr auf. Nach Untersuchungen von E. Heyn<sup>4)</sup> und O. Bauer<sup>5)</sup> ist zur sicheren Verhütung der Rostbildung von Wasser ein Alkaligehalt von etwa 1% erforderlich, was bisher bei der Herstellung von Bohröl-Ersatzmitteln nicht genügend berücksichtigt zu sein scheint.

Leim setzt, wie die meisten Kolloide, die Oberflächenspannung des Wassers herab, erhöht also die Benetzbarkeit, was für die Verwendung als Bohrölersatz nach dem oben Gesagten von Wichtigkeit ist. Empfohlen wird<sup>6)</sup>, 40 Teile tierischen Leim in einer siedenden Lauge aus 50 Teilen Wasser und 10 Teilen Kalilauge von 50° Bé zu lösen, wobei der Leim nach und nach eingetragen werden soll. Kennzeichnend für Leimlösungen ist die Fällbarkeit durch Tannin, welche fast quantitativ verläuft. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß auch einzelne Pflanzenschleime durch Tanninlösung gefällt werden.

Pflanzenschleime enthalten aber, im Gegensatz zum Leim, Stickstoff nicht oder nur zu wenigen Prozenten gegenüber 15% im Leim. Auch geben sie nicht die Biuretreaktion, welche von Leim deutlich hervorgerufen wird. Andererseits tritt die Bleiessigreaktion der Pflanzenschleime (gallertartige Fällung) beim Leim nicht ein, konzentrierte Leimlösungen geben höchstens Trübungen.

Mit diesen Reaktionen lassen sich die aufgeführten als Bohrölersatzmittel hauptsächlich in Betracht kommenden Produkte ohne Schwierigkeiten unterscheiden, ja selbst in Mischungen nachweisen.

Die zweite Gruppe der neueren Bohrölersatzmittel ist ölhaltig. Sie werden unter anderem aus den bereits erwähnten Mitteln durch geeignete Einverleibung von Mineralöl oder Teeröl gewonnen. So wird z. B. ein Gemisch von 80 Teilen Sulfitalauge (mindestens 28° Bé.), 5 Teilen Ätzkalilauge (40° Bé.) und 15 Teilen Teerfettöl oder Mineralöl empfohlen<sup>6)</sup>. Durch den Ölzusatz soll erreicht werden, daß die Produkte mit Wasser eine milchige Emulsion bilden. Der Abnehmer wird hierdurch bisweilen in den Glauben versetzt, ein normales Bohröl zu erhalten. Eine Unterscheidung ist indessen leicht möglich durch Behandeln der Proben mit Äther. In diesem lösen sich die wasserlöslichen Mineralöle glatt auf, Ersatzmittel von der Art der gekennzeichneten Ölsulfitalaugenmischung bilden dagegen zwei Schichten, eine untere wässrige und eine obere ätherische, welche letztere das Öl aufnimmt. Vielfach emulgieren auch die Ersatzmittel mit Wasser nicht weiß, sondern gelb bis braun, die Emulsion ist zudem weniger haltbar als bei Vorliegen wasserlöslicher Mineralöle. Man prüft die Haltbarkeit der wässrigen Emulsionen derart, daß man in einem Schüttelmeßzylinder von 100 ccm Inhalt 5 oder 10%ige Gemische gut durchschüttelt und nach mehrstündigem bis eintägigem Stehen den Rauminhalt des sich oben absetzenden Öles an der Graduierung abliest.

Empfehlenswert ist, in jedem Falle auch das Rostschutzvermögen der Öle zu ermitteln. Zu diesem Zwecke übergießt man blanke Schmiedeeisenstücke, deren Gewicht man zuvor feststellt, in einer Schale mit dem Bohrölersatz bzw. mit einer Öl-Wasseremulsion und beobachtet nach längerer, z. B. einwöchiger Einwirkung, ob sich Rostflecken auf dem Metall gebildet haben, und ob sich das Gewicht verändert hat.

Die Prüfung der Emulgierbarkeit und des Rostschutzvermögens sollte nicht nur bei Ersatzmitteln, sondern auch bei wasserlöslichen Mineralölen vorgenommen werden, da im die-özüglichen Verhalten erhebliche Verschiedenheiten vorkommen. Diese sind naturgemäß in der stark wechselnden Zusammensetzung der Öle begründet. Die Prüfung der Zusammensetzung ist mitunter recht verwickelt. Zur raschen Orientierung hat sich die nachfolgende Arbeitsweise bewährt:

10 g Öl werden in 100 ccm Petroläther gelöst, die Lösung wird mehrfach mit 50%igem Alkohol ausgeschüttelt. Die alkoholischen Lösungen, welche nunmehr die vorliegenden emulgierend wirkenden Seifen enthalten, werden eingedampft, getrocknet und gewogen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß sich Ammoniakseife beim Eindampfen unter Abgabe von Ammoniak zersetzt, so daß in diesem Falle nur die Fettsäure der Seife zur Wägung gelangen würde. Ob Kali- oder Natronseife zugegen ist, stellt man durch Zerlegen des gewogenen Materials mit verdünnter Salzsäure und Behandeln der sauren Lösung mit Platinchlorid fest. Die sich gleichzeitig abscheidenden Säuren dienen zur Feststellung, ob Fettsäure (insbesondere Ölsäure), Fettschwefelsäure, Harzsäure oder Naphthensäure zur Herstellung des Bohröls verwendet wurde. Harzsäure gibt sich durch ihre äußere Beschaffenheit, das über 1 liegende spezifische Gewicht und die Morawski'sche Reaktion, welche auch in Gemischen scharf eintritt, zu erkennen. Quantitative Bestimmung erfolgt neben Fettsäure nach dem Veresterungsverfahren von Titchell unter Berücksichtigung der in Betracht kommenden Fehlerquellen<sup>7)</sup>. Fettschwefelsäuren haben hohen Schwefelgehalt, scheiden sich, sofern sie in größerer Menge vorhanden sind, beim Ansäuern ihrer Lösung mit Mineralsäuren als schwere Öle am Boden ab und bilden schon für sich, ohne Basenzusatz, haltbare Emulsionen. Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure spalten sie leicht Schwefelsäure ab. Ob zur Herstellung der Fettschwefelsäure Rizinusöl oder ein anderes Fett (z. B. Olivenöl oder Olein) gedient hat, wird durch Bestimmung der Jod- und Acetylzahl des mit Salzsäure erhitzten Materials festgestellt. Liegt die Jodzahl nicht merklich unter 70, die Acetylzahl über 125, so war reines Ricinusöl verwendet.

Behufs Unterscheidung von Fett- und Naphthensäuren hat Charitschkoff schon vor etwa 10 Jahren vorgeschlagen<sup>8)</sup>, die zu prüfenden Säuren in Kupfersalze zu verwandeln und letztere mit Benzin zu behandeln. Naphthensaures Kupfer soll tiefgrüne Färbung des Benzins verursachen. Zur Ausführung der Probe werden 5 g der aus der Säure herstellbaren Alkaliseife in 100 ccm Wasser gelöst, mit einer 10%igen Kupfersulfatlösung gefällt, das Ganze in einen Meßzylinder gegeben und mit 10 ccm Benzin geschüttelt. Nach Davidsohn<sup>9)</sup> erhält man aber auch bei Verwendung naphthensäurefreier Fettsäure grüne, wenn auch weniger intensive Färbungen.

Davidsohn hat dann gefunden, daß naphthensaure Magnesia in Wasser leichter löslich ist als fettsaure, und hat auf dies Verhalten die nachfolgende Probe gegründet:

Eine kleine Menge des Alkalisalzes der zu untersuchenden Säure wird in Wasser gelöst, mit einer 10%igen Magnesiumchloridlösung im Überschuß versetzt, gekocht und filtriert. Das Filtrat wird auf ein kleines Volumen eingengt und mit einigen Tropfen gewöhnlicher Salzsäure versetzt. Tritt eine deutlich weiße Ausscheidung ein, so soll der Nachweis von Naphthensäure erbracht sein.

Die Unterscheidung von Naphthen- und Fettsäuren hat zurzeit, mit Rücksicht auf die Beschlagnahme der Fettsäuren, eine gewisse Bedeutung. Diese Frage ist daher einer näheren Prüfung unterzogen worden, die folgendes ergeben hat: Die Beobachtung Davidsohns, daß auch fettsaures Kupfer Grünfärbung des Benzins zu bewirken vermag, hat sich durchaus bestätigt. Die Angabe Charitschkoffs gründet sich offenbar auf das Verhalten der Ölsäure, deren Kupfersalz tatsächlich das Benzin (—50° siedend) beim Schütteln ungefärbt läßt. Leinölsaures Kupfer färbt jedoch fast

<sup>2)</sup> Malerbriefe, Leipzig 1904, S. 46 ff.

<sup>3)</sup> l. c. S. 67.

<sup>4)</sup> Mitteilg. Materialprüfungsamt 26, 88 [1908].

<sup>5)</sup> Seifensieder-Ztg. 43, 920 [1916].

<sup>6)</sup> Seifensieder-Ztg. 44, 635 [1917].

<sup>7)</sup> Vgl. Holdemarcusson, Mitteilg. Materialprüfungsamt 20, 40 [1902].

<sup>8)</sup> Vgl. Seifensieder-Ztg. 34, 509 [1907].

<sup>9)</sup> Seifensieder-Ztg. 36, 1591 [1909].