

Kohlenwasserstofföle und Fette

sowie die ihnen chemisch und technisch
nahestehenden Stoffe

von

Professor Dr. D. Holde

Dozent an der Technischen Hochschule Berlin

Sechste
vermehrte und verbesserte Auflage

Mit 179 Abbildungen im Text
196 Tabellen und
einer Tafel



Berlin
Verlag von Julius Springer
1924

ISBN 978-3-642-89873-0 ISBN 978-3-642-91730-1 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-642-91730-1

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1924 by Julius Springer in Berlin.
Reprint of the original edition 1924

Professor C. Engler, Karlsruhe

in Verehrung zugeeignet

Vorwort.

Seit Januar 1922 war die Ende 1918 erschienene, inzwischen Juni 1922 in englischer Übersetzung von Prof. Edward Müller Mass. herausgegebene 5. Auflage vergriffen.

Die verspätete Fertigstellung der neuen Auflage wurde, abgesehen von den begreiflichen Hemmungen, welche die erschöpfenden Nachwirkungen der verhängnisvollen Jahre 1914—1918 zunächst einer schnelleren Neubearbeitung entgegensetzten, durch verschiedene Umstände bedingt:

Mit dem Abklingen der schweren Kriegspsychose in den von dieser mehr oder weniger schwer heimgesuchten europäischen „Kulturländern“ schlug die von vielen Forschern auch während des Tobens der Kriegesfurie im stillen Laboratorium in bescheidenem Maße ohne Vernichtungszwecke weitergepflegte wissenschaftliche Arbeit der Hochschul- und Industrielaboratorien, amtlichen und privaten Forschungsinstitute ein lebhaftes, sich fortgesetzt steigerndes Tempo ein — ein erfreuliches Zeichen der Abwendung von sittlich und ökonomisch destruktiv wirkender geistiger Einstellung und gleichzeitig die Quelle zahlreicher, zum Teil bemerkenswerter Arbeitsergebnisse und Publikationen.

Diese Arbeiten, soweit sie den Gesichtskreis des vorliegenden Buches berührten, sowie die Erfahrungen, welche der Verfasser in einem ihm vor 4 Jahren von der Hochschulverwaltung in dankenswerter Weise überwiesenen Unterrichtslaboratorium an der Berliner Technischen Hochschule bezüglich der an ein Hand- und Lehrbuch für Studierende vorgeschrittener Semester zu stellenden Anforderungen inzwischen sammelte, beeinflussten Inhalt und Charakter des Buches wiederum im Sinne einer weitgehenden Veränderung und Bereicherung seines Inhaltes. Hierbei wurde aber, wie in früheren Fällen, alles daran gesetzt, durch Beseitigung überholter Verfahren, von Textlängen, durch vermehrten Petidruck und andere redaktionelle Maßnahmen die räumliche Umfangsvermehrung bei einer Erhöhung der Figuren- und Tabellenzahl von 136 bzw. 134 auf 179 bzw. 196 in möglichst mäßigen Grenzen zu halten. Recht erheblich wurden auch die Literaturhinweise vermehrt und besonders wichtige oder interessante technologische, theoretische und analytische Abschnitte über neuere Forschungsgebiete wie Urteergewinnung und -prüfung, Stroh- und Holzzellstoffteer, Dynamik der Schmiermittel, insbesondere Capillaritätsfragen und die wichtigen Viewegschen Arbeiten betr. die Messung der Schmierichten, hydrierte Teerprodukte, Kunstharze, Emulsionsschmiermittel, Voltole, Fettchemie

und Fettsynthese, Konstitution, Physiologie und Pharmakologie der Fette usw., Fettsäureanhydride, Vitamine, Speisefette, Beziehungen zwischen den Fettkonstanten (Lund) usw. neu eingefügt oder ausgestaltet. Die Tabellen, welche die Eigenschaften der Fette und ihrer Bestandteile darstellen, und viele andere Tabellen wurden wesentlich erweitert.

Das bei kleineren Spezialhandbüchern begreiflicherwise betonte Bestreben, möglichst nur ein Prüfungsverfahren zur Feststellung bestimmter Eigenschaften (Jodzahl, Acetylzahl usw.) zu bringen, ließ sich bei dem umfassenderen Charakter und Zweck des vorliegenden Buches nicht in gleichem Maße durchführen, indessen wurden die einzelnen Verfahren in ihrer Leistungsfähigkeit möglichst kritisch gegeneinander abgewogen.

Als letztes Kapitel wurde eine kurze Orientierung über die Aufgaben der Öle bei der Schwimmaufbereitung der Erze (Flotation) gebracht — auch die Verwendung von Ölen und Glycerin in der Keramik wurde kurz geschildert —, so daß, wie ich hoffe, nunmehr die meisten technischen Verwendungsgebiete der Öle und Fette Berücksichtigung gefunden haben dürften. Alle sonstigen Versäumnisse der früheren Auflagen wurden, soweit ich und meine Mitarbeiter oder andere Förderer des Buches sie feststellen konnten, durch entsprechende neuere Einfügungen und Nachträge gutgemacht. So ist zu hoffen, daß die Inhaltsbereicherung des Buches und seine größere Aktualität eine gewisse Entschädigung für die stark verzögerte Herausgabe bieten werden.

Diese Verzögerung wurde noch dadurch etwas verstärkt, daß der von mir vor 4 Jahren aufgenommene, erweiterte Hochschulunterricht größere Ansprüche an meine Arbeitskraft stellte, sowie dadurch, daß mein langjähriger früherer Mitarbeiter Meyerheim infolge Übernahme einer verantwortungs- und arbeitsreichen Vertrauensstellung in einem angesehenen großen Privatlaboratorium seine bewährte Beihilfe bei der Vorbereitung des Manuskriptes und bei den Korrekturen nur in den ersten Anfängen der Bearbeitung des Buches zur Verfügung stellen konnte.

Erfreulicherwise fand ich alsbald durch die Unterstützung neu hinzukommender Förderer und Freunde des Buches die notwendige Entlastung. Ein in der Beurteilung der Produkte der Erdöl- und Braunkohlenteerindustrie sehr erfahrener Fachmann, W. Manasse-Berlin übernahm die weitere Prüfung der Fahnenkorrekturen auf diesen Gebieten und bearbeitete zugleich die Abschnitte Treiböle, Heizöle und Turbinenöle von neuem. Durch H. v. Schönthan-Berlin wurde das die Technologie des Benzins behandelnde Kapitel unter Berücksichtigung der neueren Crackverfahren umgestaltet. Von jüngeren Kräften des von mir geleiteten Laboratoriums bereitete K. Rietz, Sekretär der deutschen wissenschaftlichen Kommission zur Vereinbarung einheitlicher Analysenmethoden auf dem Gebiete der Fettindustrie, eine Reihe von Manuskripten für den fettanalytischen und -technologischen Teil, u. a. auch den Abschnitt „Glycerin“, sorgfältig vor; er und W. Bleyberg prüften, z. T. gemeinsam mit F. Zadek, die Korrekturen

des mittleren und zweiten Teiles des Buches, wobei mit anderen maßgebenden Laboratorien der Wissenschaft und Industrie ständig Fühlung genommen wurde. Die beiden letztgenannten Mitarbeiter unterstützten mich auch bei der Vorbereitung der Abschnitte „Prüfung von Braunkohlenteer“, „Steinkohlenteer“, „Fetthärtungsprodukte“, „Beziehungen zwischen den Fettkonstanten“, „Vitamine“ und Jos. Ripper bei den Manuskripten „Entstehung der Fette“ und „Fettsynthese“.

E. Eichwald und H. Vogel-Hamburg (Ölwerke Stern-Sonneborn) wirkten beim Kapitel „Vollteer“, v. d. Heyden (Transformatorfabrik der A.E.G. Berlin) und K. H. Schünemann-Hamburg (E. Schliemanns Ölwerke) beim Kapitel „Transformatoröl“ mit.

Einige, speziell in Amerika übliche Verfahren der Zähigkeitsprüfung von Benzin und Petroleum, der Flammprüfungsprüfung nach Cleveland, wurden auf Veranlassung von Albert E. Miller eingefügt. Auf Anregung von W. Manasse wurden, außer dem Doktor- und Corrosionstest, die amerikanische Kälteprüfungsprüfung sowie in Rücksicht auf den internationalen Handelsverkehr Vergleichstabellen zwischen den Zähigkeitsprüfern der verschiedenen Länder und auch die französische Zähigkeitsprüfung nach Barbey aufgenommen.

Die Abschnitte „Seifentechnologie“, „Seifen- und Seifenpulveranalyse“ wurden von I. Davidsohn-Berlin, die kolloidchemischen Kapitel der Seifenuntersuchung und des Waschprozesses von W. Bachmann-Göttingen, die Abschnitte „Firnisse, Lacke und Anstrichfarben“ von H. Wolff-Berlin, das Kapitel „Wollfett“ von I. Lifschütz-Hamburg, der auch zwei ganz kurze Abschnitte über Blut- und Leberfett lieferte, kontrolliert und berichtigt. K. Stephan-Berlin prüfte wiederum das Kapitel „Destillationsprodukte von Balsamen (Terpentinöl, Kienöl usw.)“.

Der von mir häufig beobachteten ungenügenden Berücksichtigung der Korrekturen und Thermometerfehler bei Temperaturmessungen seitens der jüngeren Chemiker versuchte ich auf Anregung von K. Scheel (Physikalisch-Technische Reichsanstalt) durch einen von diesem verfaßten kurzen Abschnitt über Temperaturmessung zu begegnen, den ich den „Allgemeinen Prüfungsmethoden“ des ersten Teils vorausschickte. Sonst ist die grundsätzliche Disposition der 5. Auflage beibehalten worden.

Das Sach- und Namenregister, das naturgemäß bei dieser großen Vermehrung des Buchinhaltes sehr wachsen mußte, wurde in sorgfältiger Weise von meinen schon oben erwähnten Mitarbeitern W. Bleyberg und K. Rietz vorbereitet und wird die Benutzung des Buches voraussichtlich sehr erleichtern.

Sehr gefördert wurde schließlich die Arbeit durch einen von meiner Frau für das Buch angefertigten handlichen Katalog meiner Sammlung von etwa 1200 Sonderabdrücken der einschlägigen Publikationen.

Allen vorgenannten Freunden und Förderern des Buches, auch denen, welche ihr Interesse durch vielfache mündliche oder schriftliche Mitteilungen ihrer Wünsche bekundeten und noch nicht genannt wurden,

gilt mein herzlicher Dank, insbesondere aber auch — last not least — dem Herrn Verleger, welcher die Drucklegung und Ausstattung des Buches in bekannter mustergültiger Weise leitete, und seiner nie versiegenden verständnisvollen Nachsicht gegenüber der oft nur zögernd erfolgenden Manuskriptabgabe und den vielfachen umfangreichen „Korrekturen“ in den „Korrekturen“.

Die bekannten, recht störenden Widersprüche in der Fachliteratur zwischen „wissenschaftlicher“ und „volkstümlicher“ Schreibweise technischer und wissenschaftlicher Ausdrücke habe ich im vorliegenden Buch zugunsten der ersten nunmehr im Anschluß an den Gebrauch in den „Berichten“ und im „Zentralblatt“ beseitigt. Dagegen habe ich das Buch ebenso wie die früheren Auflagen von der Sprachreinigungsmanie freigehalten.

Der verdienstvolle Übersetzer der 5., Ende 1918 erschienenen Auflage (englische 2. Ausgabe) Edward Müller weist am Schluß seiner Vorrede, Juni 1922, darauf hin, daß die vielfachen, in dem Buch vorkommenden Mitteilungen über Öl- und Fettersatzstoffe und die in Deutschland während der Blockade 1914—1918 an diese Materialien gestellten geringen Anforderungen das Wirkungsvolle der Blockade gerade gegen Ende des blutigen Ringens (war) gezeigt hätten. „Die Blockade hätte also zum erfolgreichen Abschluß des großen Ringens wesentlich beigetragen.“

Ich möchte nicht verfehlen, der vorstehenden Äußerung meines verehrten Übersetzers zum Schluß die nachfolgenden, von Rabindranath Tagore im Mai ds. Js. zu den Studenten in Peking gesprochenen Worte ¹⁾ entgegenzustellen, welche einen gewiß höher zu veranschlagenden, von allen Wissenschaftlern zu beherzigenden Geist der Zeit — ex oriente lux — zum Ausdruck bringen:

„Wir aus dem Osten haben niemals Generale und lügenhafte Diplomaten verehrt, sondern geistige Führer. Durch sie werden wir gerettet werden oder überhaupt nicht. Physische Kraft ist am Schluß nicht die stärkste. Die Mächte zerstören sich selbst. Maschinengewehre und Flugzeuge zerschmettern lebende Wesen, und der Westen sinkt zu Staub. Wir wollen mit dem Westen nicht wetteifern in Grausamkeit und Selbstsucht.“

Berlin - Friedenau, August 1924.

Holde.

¹⁾ Voss. Ztg. vom 25. Mai 1924. Bericht E. v. Salzmanss.

Inhaltsverzeichnis.

Erstes Kapitel.

Allgemeine Prüfungsmethoden.

A. Physikalische und physikalisch-chemische Prüfungen.	Seite
1. Temperaturmessung	1
2. Spezifisches Gewicht	4
3. Ausdehnungskoeffizient	8
4. Zähigkeit (Bestimmung mittels Capillaren, Kugelfallapparat, Zähigkeitswerte, Bezugseinheit, Viscosimeter)	10
5. Oberflächenspannung (Flüssigkeit/Gas, feste Grenzflächen, capillare Steighöhe)	34
6. Erstarrungseigenschaften flüssiger Öle	38
7. Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, Tropfpunkt	40
8. Flammpunkt (Pensky-Martens, Abelprober, offener Tiegel nach Marcusson, Unterschiede im geschlossenen und offenen Prober)	42
9. Brennpunkt	46
10. Wärmetechnische Prüfungen (spezifische Wärme, Wärmeleitung, Verdampfungswärme, Schmelzwärme, Heizwert)	46
11. Optische Prüfungen (Drehung der Polarisationssebene, Brechungs-exponent)	60
12. Elektrische Prüfungen (Leitfähigkeit, Elektrische Erregbarkeit, Dielektrizitätskonstante)	65
B. Chemische Prüfungen.	
1. Säuregehalt und freies Alkali	71
2. Wassergehalt	74
3. Mechanische Verunreinigungen und Salze	75
4.—5. Aschengehalt, Leim und andere wasserlösliche Stoffe	76
6. Entscheidungs- und Parfümierungsstoffe	77
7. Gehalt an verseifbaren Fetten, Wachsen und unverseifbaren Ölen	78
8. Gehalt an Stickstoff, Schwefel und Chlor	79

Zweites Kapitel.

Erdöl und seine Verarbeitungsprodukte.

A. Erdöl (Rohpetroleum).	
I. Vorkommen, Verarbeitung, Verwendung	82
II. Chemische Zusammensetzung	85
III. Entstehung des Erdöls	89
IV. Physikalisch-chemische Eigenschaften	92
1. Spezifisches Gewicht und Ausdehnungskoeffizient	92
2. Spezifische Wärme	93
3. Verdampfungswärme	94
4. Heizwert	94
5. Entflammbarkeit (Feuergefährlichkeit)	95
6. Optische Eigenschaften	95

	Seite
V. Chemische Prüfungen	95
1.—2. Wassergehalt, Mechanische Verunreinigungen	95
3. Ausbeute an Benzin, Leuchtpetroleum, Schmieröl usw.	95
4. Gehalt an Asphaltenen und Asphaltharzen	105
5. Paraffingehalt	108
6. Aromatische und ungesättigte Kohlenwasserstoffe	110
7. Schwefelgehalt	115
VI. Physiologische Eigenschaften	116
B. Benzin.	
I. Technologisches	118
II. Eigenschaften und Anforderungen	123
III. Physikalische und chemische Prüfungen	125
1.—2. Spezifisches Gewicht, Verdampfungsprobe	125
3.—4. Fraktionierte Destillation, Dampfdruck	126
5. Flammpunkt und Brennpunkt	127
6. Explosionsgefahr (Bestimmung des Explosionsbereiches nach Bunte, Prüfung der Explosivität gegebener Benzin-Luftmischungen)	127
7. Elektrische Erregbarkeit (Brandgefahr) und Leitfähigkeit	129
8. Brechungsexponent und Dispersion	132
9. Spezifische Wärme	132
10. Verbrennungswärme	132
11. Prüfung auf aromatische Kohlenwasserstoffe	132
12. Nachweis von Terpentinöl oder Kienöl	133
13. Raffinationsgrad	134
14. Löslichkeit in Alkohol	134
15. Löslichkeit in Anilin	134
16. Prüfung auf Schwefelkohlenstoff	134
17. Normalbenzin	135
18. Lackbenzin (Terpentinersatz)	135
C. Leuchtpetroleum.	
I. Definition	137
II. Physikalische und chemische Prüfungen	137
1. Colorimetrische Prüfung	137
2. Spezifisches Gewicht	141
3. Zähflüssigkeit und Capillarität	141
4. Erstarrungspunkt	142
5. Flammpunkt	143
6. Brennpunkt	145
7. Fraktionierte Destillation (Apparat zur gleichzeitigen Destillation von mehreren Leuchtöl- oder Benzinproben)	147
8. Raffinationsgrad (Schwefelgehalt, Schwefelsäureester, Säurebestimmung, naphthensaure und sulfosaure Salze, Aschengehalt, Brechen des Petroleums)	148
9. Gehalt an Carbiären	152
10. Löslichkeit in Alkohol	152
11. Brennprobe und Leuchtwertbestimmung (Photometereinrichtung, Ausführung der Prüfungen)	152
12. Heizwert	159
13. Unterscheidung von Petroleumsorten verschiedener Herkunft	159
III. Lieferungsbedingungen	160
D. Putzöle.	
I. Technologisches	161
II. Lieferungsbedingungen	162

	Seite
E. Gasöle.	
I. Technologisches	161
II. Beurteilungsgrundsätze	163
III. Bestimmung des Vergasungswertes	164
F. Heizöle.	
I. Gewinnung und Verwendung	169
II. Anforderungen	173
G. Treiböle.	
I. Technologisches	173
II. Die an Treiböle gestellten Anforderungen (nach J. C. Allen)	175
III. Untersuchung (Verkokungsrückstand, Zündpunkt)	175
IV. Lieferungsbedingungen für Treiböle	178
H. Transformatoren- und Schalteröle.	
I. Technologisches	179
II. Spezielle Anforderungen an Transformatorenöle	180
III. Anforderungen an Schalteröle	181
IV. Elektrische Prüfung von Transformatorenölen	181
V. Sonstige Prüfungen und Anforderungen	182
VI. Schlammbildungsprobe (sog. Sludge Test)	185
I. Staubbundene Öle	187
K. Mineralschmieröle.	
I. Herstellung	188
II. Allgemeine Anforderungen	189
III. Versuche über die Dicke des Ölfilms im Lager	194
IV. Bimolekulare Schichten der Schmiermittel	203
V. Schmierergiebigkeit und Capillarkräfte	203
VI. Schmiervorrichtungen (örtlich angebrachte, zentral verteilende und Umlaufschmierungen)	205
VII. Physikalische Prüfungen	206
1. Äußere Erscheinungen (Farbe, Konsistenz, Geruch, Trübungen, mechanische Verunreinigungen)	206
2. Fettfleckprobe	208
3. Spezifisches Gewicht	209
4. Ausdehnungskoeffizient (α)	210
5. Zähigkeit (Bedeutung, Veränderungen, Bestimmung)	211
6. Capillaritätskonstanten (Proctor Hallsche Filmabreißmethode, Alphameter, Capillarimeter und Thetameter nach v. Dallwitz - Wegener)	217
7. Praktische Erprobungen von Schmierölen und Prüfung auf Ölprobiermaschinen von A. Martens u. a.	224
8. Prüfung auf Fließvermögen in der Kälte	230
9. Entflammbarkeit und Verdampfbarkeit	233
10. Optische Eigenschaften	237
VIII. Chemische Prüfungen	237
1. Säuregehalt und freies Alkali	257
2. Gehalt an natürlichen Harzen und Harzzusätzen (Nachweis von Kolophonium)	237
3. Verharzungsvermögen und Sauerstoffaufnahme in dünner und dicker Schicht (freier, in Öl gelöster Sauerstoff)	239
4. Angriffsvermögen auf Metalle (Maschinen- und Wagenöle, Dampfzylinderöle)	241
5. Angriffsvermögen auf Zement und Beton	244
6. Prüfung auf Wasser	244
7. Gehalt an Asche und Seifen	244
8. Gehalt an fettem Öl und unverseifbarem Öl (Harzöle und Destillate aus Steinkohlen-, Braunkohlen-, Buchenholz-, Kien- und Schieferter)	245

	Seite
9. Gehalt an Asphaltharzen, Paraffin, Ceresin	252
10. Raffinationsgrad	252
11. Bedingungen für Schmieröllieferungen (tabellarisch geordnete Anforderungen)	253
12. Gebrauchte Schmieröle	261
13. Sog. Rückstandsbildungen	261
14. Prüfung von Kondenswasser auf Ölgehalt	265
L. Spezielle Schmieröle und Schmierfette.	
I. Dampfturbinenöle (Anforderungen, Prüfung, Verteerungszahl, Emulsionsprobe)	265
II. Wasserturbinenöle	270
III. Voltole	271
1. Gewinnung	271
2. Chemischer Charakter der Voltole	271
3. Viskositätskurve der Voltole	273
4. Praktische und Reibungsversuche mit Voltolen	273
IV. Dampfzylinderöle (Anforderungen, chemische Zusammensetzung und Formolitzahl, Emulsionszylinderöle)	274
V. Leitfähige Schmiermittel und Rostschutzöle	276
VI. Kautschukhaltige Schmieröle	277
VII. Konsistente Fette und ähnliche Stoffe (Zusammensetzung, Herstellung, Prüfung, Lieferungsbedingungen und Anforderungen)	279
VIII. Graphitschmiermittel	288
1. Allgemeine technologische Erfahrungen (kolloidaler Graphit, reibungstheoretisches)	288
2. Untersuchungsgang (trockene Graphite — Feuchtigkeit, Asche, Kohlenstoffgehalt; Hydrosole; Oleosole — Unterscheidung von kolloidalem und nichtkolloidalem Graphit, Stabilitätsprüfung, Gehalt an Graphit)	292
M. Härteöl (Vergüteöl) (Anforderungen, Wärmeleitfähigkeit)	295
N. Bohröle, Gleitöle, Füllflüssigkeiten für hydraulische Pressen, Textilöle.	
I. Technologisches	296
II. Untersuchung wasserlöslicher bzw. emulgierbarer Bohröle (Prüfung der Zusammensetzung)	300
III. Bohrölersatzstoffe	302
O. Paraffinmassen und Paraffinerzeugnisse aus Erdöl.	
I. Definition und Vorkommen	302
II. Herstellung	303
III. Verwendung und Eigenschaften	304
IV. Prüfungen	305
1.—3. Probeentnahme zur Prüfung. Äußere Erscheinungen und Klang. Flammpunkt	305
4.—5. Spezifische Wärme. Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt (Capillarrohr, Hallesche Methode, rot. Thermometer)	306
6. Kontraktion	308
7.—8. Schmelzwärme. Beständigkeit gegen Licht und Wärme	309
9.—11. Mechanische Verunreinigungen. Schuppengehalt der Paraffinmassen. Reinparaffingehalt der Massen und Schuppen (Fällungsmethoden, Schwitzverfahren)	310
12.—14. Ölgehalt. Schwefelgehalt. Sonstige Prüfungen des Paraffins	312
P. Vaseline, Vaselineöl, Paraffinöl und Paraffinum liquidum.	
I. Gewinnung und Verwendung von Vaseline, amerik. „Petrolatum“	313
II. Eigenschaften und Prüfung des Vaselins (Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Vaseline, zollamtliche Unterscheidung von Vaseline, Paraffinöl und ähnlichen Produkten der Mineralölindustrie)	315

	Seite
Q. Teer- und pechartige Destillationsrückstände.	
I. Technologisches und Terminologie	319
Tabelle der Bitumina Anlage zu S. 320.	
II. Physikalische Prüfungen	320
1. Spezifisches Gewicht	320
2. Schmelzpunkt	321
III. Mechanische Prüfungen (Härte, Streckbarkeit).	323
IV. Chemische Prüfungen	326
1. Mechanische Beimengungen	326
2. Paraffingehalt	327
3. Nachweis von fremden Pechen, Asphalt und Kolophonium in Erdölpechen	327
4. Untersuchung von Asphaltpulvern und Asphaltsteinen	335
R. Neben- und Abfallprodukte der Erdölverarbeitung.	
I. Zähflüssige Destillationsabfälle	336
II. Koks	336
III. Permanente Gase und Dämpfe	337
IV. Raffinationsabfälle (Säureharze, neutrale pechartige Stoffe, Abfallsäuren, Naphthensäuren)	338

Drittes Kapitel.

Naturasphalt.

I. Vorkommen und Bildung	342
II. Chemischer Aufbau der Naturasphalte	344
III. Gewinnung und Verarbeitung von Asphalt	346
IV. Physikalische Eigenschaften und Prüfungen	348
V. Chemische Prüfungen (Nachweis fremder Pecher).	348
VI. Normen für Asphaltmaterialien.	351

Viertes Kapitel.

Erdwachs.

I. Vorkommen	355
II. Entstehung	355
III. Chemischer Charakter	356
IV. Verarbeitung auf Ceresin	357
V. Technologische Untersuchung (Ausbeute an Ceresin, künstliche Zusätze und Verunreinigungen, Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, Tropfpunkt)	357

Fünftes Kapitel.

Durch pyrogene Zersetzung aus Kohlen, Torf, Holz, bituminösem Schiefer usw. gewonnene Teere.

A. Braunkohlenteer.	
I. Entstehung der bituminösen Kohlen	361
II. Technologisches	362
III. Physikalische Eigenschaften des Schweltees	366
IV. Chemische Zusammensetzung der Schwelprodukte	366
V. Spezielle chemische Methoden zur Ermittlung der Zusammensetzung der Schwel- und Generatorsteere	368
1. Abtrennung der Basen	368
2. Abtrennung der sauren Anteile (Carbonsäuren und Phenole)	369
3. Neutralöl (Alkohole, Ester, Ketone, Äther, Schwefelverbindungen, Kohlenwasserstoffe)	372

	Seite
VI. Technische Prüfungsverfahren	381
1. Untersuchung der Braunkohle	381
2. Untersuchung der Schwelgase	384
3. Technische Prüfung des Teers	384
4. Prüfung der Teerdestillate	386
5. Prüfung des Paraffins	389
6. Paraffinkerzen und Kompositionskerzen	390
B. Schieferteer.	
I. Entstehung des Bitumens	394
II. Verarbeitung der bituminösen Schiefer	394
III. Vorkommen bituminöser Schiefer	395
IV. Chemische Zusammensetzung des Bitumens und Terminologie	397
V. Unterscheidung des bituminösen Schiefers von bituminöser Braunkohle und Asphaltgestein	398
VI. Verarbeitung des Schieferteers auf Mineralöl, Paraffin und Ichthyolöl	399
C. Torfteer.	
I. Technologisches	402
II. Chemische Zusammensetzung	402
III. Analyse	403
D. Steinkohlenteer und ähnliche Produkte.	
I. Entstehung der Steinkohlen	403
II. Gewinnung und Einteilung der Steinkohlenteere und ähnlicher Produkte	404
III. Allgemeine Eigenschaften und Zusammensetzung der Steinkohlenteere (Viscosität, spezifisches Gewicht, Elementaranalyse, Bestandteile)	404
IV. Verwendung des undestillierten Teers	406
V. Kennzeichnung der verschiedenen Teersorten	407
1. Gasteer	407
2. Kokereiteer (Zechenteer)	407
3. Hochofenteer	408
4. Wassergas- und Ölgasteer	409
5. Urteer (Tieftemperaturteer)	410
VI. Physiologische Eigenschaften der Teere und Teerprodukte	415
VII. Technische Analyse des Rohteers	415
1. Spezifisches Gewicht	415
2. Bestimmung des unlöslichen freien Kohlenstoffs und in Lösungsmitteln ausfallender Kohlenstoffverbindungen	415
3. Wassergehalt	416
4. Destillationsprobe, Rohnaphthalin- und Rohanthracenbestimmung	416
VIII. Prüfung der Zwischenprodukte der Teerdestillation	417
1. Leichtöl (Siedegrenzen, saure Öle, Basen)	417
2. Mittelöl (Naphthalin, Phenole und Basen)	418
3.—4. Carbolöl, Schweröl	420
5.—6. Naphthalinöl, Anthracenöl	421
7. Pech	423
IX. Untersuchung der Fertigfabrikate	424
1. Handelsbenzole (Benzol, Toluol, Xylol)	424
2. Hydrierte Steinkohlenteerprodukte (Hexalin, Methylhexalin, Tetralin, Dekalin)	430
3. Desinfektions- und Imprägnieröle (Carbolineum)	432
4.—5. Heiz- und Brennöle, Treiböle	434
6. Steinkohlenschmieröle	435
7. Holzzement	437
8. Cumaronharz	438
9. Phenolkondensationsprodukte	443

	Seite
E. Holzteer.	
I. Technologisches	446
II. Chemische Zusammensetzung der Teere	447
III. Eigenschaften und Prüfung der Teere	448
F. Stroh- und Holzzellstoffteer.	
I. Technologisches	450
II. Untersuchung und Zusammensetzung	452
G. Animalischer Teer.	

Sechstes Kapitel.

Produkte der Verarbeitung (Destillation) von Balsamen.

A. Terpentinöl (Balsamterpentinöl) und dessen Surrogate.	
I. Gewinnung, Zusammensetzung von echtem Terpentinöl	453
II. Surrogate des echten Terpentinöls	454
1. Kienöl und Holzterpentinöl	454
2. Campheröl	456
III. Untersuchungsmethoden (1.—2. Physikalische und chemische Prüfungen)	458
IV. Lieferungsbedingungen für Terpentinöl und Kienöl	463
B. Kolophonium.	
I. Gewinnung und Eigenschaften	464
II. Chemische Zusammensetzung	465
III. Gehärtetes Kolophonium	466
C. Harzessenz, Harzsprit, Pinolin, schwere Harzöle.	
D. Brauerpech.	

Siebentes Kapitel.

Pflanzliche und tierische Fette und Öle.

I. Allgemeiner chemischer Aufbau	467
II. Entstehung der Fette	468
III. Physiologie der Fette	472
IV. Vitamine	476
V. Spezielle chemische Zusammensetzung	478
1. Bindung des Glycerins in den Fetten	478
2. Ursachen des doppelten Schmelzpunktes fester Glyceride	481
3. Art der Fettsäuren in den Fetten	482
4. Nebenbestandteile der Fette	484
VI. Synthese der Glyceridfette und Fettsäuren	491
1. Herstellung aus den Komponenten oder deren Derivaten	491
2. Gewinnung von Fettsäuren durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen	493
VII. Konstitutionserforschung von Fettsäuren	496
VIII. Spontane Veränderungen von Fetten und Ölen	501
1. Ranzidität	501
2. Eintrocknen der Fette	503
IX. Theorie der Verseifung	508
X. Alkoholyse und Umesterung von Fetten	510
XI. Gewinnung und Reinigung von Fetten	511
1. Gewinnung	511
2. Klärung und Raffination	512
XII. Verwendung von Fetten und Ölen und Fettersatzstoffen	515
XIII. Sonstige Fettquellen	516
XIV. Fettsäureanhydride	517
1. Darstellung und Eigenschaften	517
2. Reaktionen und Prüfungen von Anhydriden höherer Fettsäuren	521

	Seite
XV. Verbindungen von Fettsäuren mit Kohlenhydraten	522
XVI. Abscheidung der Glyceride aus den Fetten	523
XVII. Methoden zur Abtrennung einzelner Fettsäuregruppen und -individuen	523
1. Trennung gesättigter fester von ungesättigten Säuren	523
2. Kennzeichnung und Reindarstellung der ungesättigten Säuren	528
3. Trennung fester gesättigter Säuren voneinander	533
XVIII. Molekulargewichtsbestimmungen von Fettsäuren und Estern	536
1. Beckmannsche Methode	536
2. Beckmann-Rastsche Methode	537
3. Bestimmung durch Titration oder Verseifung	538
XIX. Bestimmung der Fettmenge in Samen, Preßkuchen, Bleicherden u. dgl. durch Extraktion mit Lösungsmitteln	539
XX. Systematischer Untersuchungsgang für Rohfette und raffinierte Fette	540
1. Probenahme	540
2. Voruntersuchung und Feststellung des weiteren Prüfungsganges	541
3. Quantitative Bestimmung des Ätherlöslichen (Gesamtfett und Unverseifbares), der mechanischen Verunreinigungen und des Wassers einschließlich organischer flüchtiger Stoffe	542
4. Gehalt an Unverseifbarem	544
5. Gehalt an freien Fettsäuren und Neutralfett	544
6. Quantitative Bestimmung der Gesamtfettsäuren	545
7. Quantitative Bestimmung der petrolätherunlöslichen Oxysäuren	545
8. Reaktionen zur Unterscheidung von tierischen und pflanzlichen Fetten (Phytosterinprobe, Sergersche Probe)	545
9. Biologischer Nachweis von Fetten	548
10. Unterscheidung nichttrocknender und trocknender Öle durch die Elaidinreaktion	549
11. Prüfung auf Gegenwart einzelner fetter Öle	549
a) Erdnußöl (Vorprobe, Prüfung auf Arachin-, Lignocerin-säure usw.)	549
b) Ricinusöl (Löslichkeit, Kalischmelze, Destillationsprobe usw.)	550
c) Cocosfett	551
d) Cottonöl (Halphen-, Salpetersäure- und Milliau-Reaktion)	551
e) Sesamöl (Sesamol- und Soltsiensche Reaktion)	552
f) Cruciferenöle (insbesondere Rüböl)	554
g) Spezielle Prüfung von Senfölen auf Gegenwart von ätherischem Senföl	555
h) Holzöl	555
i) Hexabromidprobe auf linolensäurehaltige trocknende Öle	556
k) Trane (Farbenreaktionen, Dekabromidprobe)	556
l) Chaulmugrafette (optische Aktivität)	557
m) Nachweis von Talg und gehärteten Fetten in Schweinefett	558
12. Physikalische Prüfungen der Fette	558
a) Löslichkeit	558
b) Kritische Lösungstemperaturen	559
c) Spezifisches Gewicht und Ausdehnungskoeffizient	560
d) Schmelzpunkt	561
e) Erstarrungspunkt (Titertest, Dalican, Wolfbauer, Finckener)	561
f—g) Spezifische Wärme, optisches Drehvermögen	563
h) Brechungskoeffizient	564
i—k) Dispersion, Viscosität	565
l) Oberflächenspannung	566

	Seite
13. Quantitative chemische Kennzahlen	567
a—b) Säurezahl, Verseifungszahl	567
c—d) Esterzahl, mittleres Molekulargewicht	568
e) Molekularrefraktion	570
f—g) Hehnerzahl, Reichert-Meißl- und Polenske-Zahl	571
h) Vakuumdestillationszahl nach Kronstein	574
i) Jodzahl	576
k) Hexabromidzahl	583
l) Hydrierzahl	585
m) Acetylzahl	588
n) Hydroxylzahl	590
o) Sauerstoffaufnahme und Eintrocknungsvermögen	592
14. Die Beziehungen zwischen den Kennzahlen der Fette.	593
XXI. Eigenschaften von fetten Ölen (Tabellen)	598
XXII. Lieferungsbedingungen für fette Öle	612

Achstes Kapitel.

Fettverarbeitungsprodukte.**A. Speisefette.**

I. Technologisches	615
II. Untersuchung der Speisefette	617
1. Allgemeine Prüfungen	617
2. Spezielle Prüfungen	620
a) Prüfung von Butter	620
b) Quantitative Ermittlung von Cocos- und Butterfett in Speisefetten	621
c) Spezielle Prüfung von Margarine	624
d) Spezielle Prüfung bei Schweineschmalz	626
e—f) Prüfung von Gänseschmalz und Talg	627

B. Gehärtete Fette.

I. Technologisches	627
II. Theorien der katalytischen Hydrierung	629
1. Metall- und Sauerstofftheorie	629
2. Verzögerung und Beschleunigung der katalytischen Hydrierung durch besondere Einflüsse	630
III. Eigenschaften hydrierter Fette	631
IV. Chemischer Verlauf der Hydrierung	632
V. Wertbeurteilung hydrierter Fette	632
1. In der Seifenindustrie	632
2. In der Kerzenindustrie	633
3. In der Speisefettindustrie	633
VI. Prüfung und Nachweis gehärteter Fette.	634
1.—2. Schmelzpunkt, Jodzahl, Farbenreaktionen	634
3.—4. Cholesterin- und Phytosterinprobe, Nachweis des Nickels	635

C. Produkte der Stearinindustrie.

I. Technologisches	636
II. Analytische Arbeiten	638
1. Wertbestimmung der Rohfette.	638
2. Bestimmung des Spaltungsgrades	639
3. Untersuchung der Kerzenmassen	640
4. Handelssoleine	641
III. Stearinpech	642
1. Technologisches	642
2. Analytisches	642
Lieferungsbedingungen für Talg und Kerzen.	643

	Seite
D. Glycerin.	
I. Technologisches	644
II. Anforderungen	645
III. Qualitative Prüfungen	648
IV. Quantitative Prüfungen	648
Rohglycerin, Probeentnahme	648
1.—6. Chemische Prüfungen auf Verunreinigungen	648
7.—8. Desgl.	650
9. Glyceringehalt	650
a) Bichromatverfahren	651
b) Acetinverfahren	654
c) Isopropyljodidverfahren	656
d—e) Extraktionsverfahren, Destillationsmethoden	658
Reinglycerin	660
a) Permanganatmethode	660
b—c) Physikalische Prüfung, Probenitrierung	661
V. Physikalische Konstanten des reinen Glycerins	662
E. Seifen.	
I. Technologisches (Schmierseifen, Kernseifen, Toiletteseifen, Medizinische Seifen, Textilseifen)	664
II. Geschäftsbedingungen für den Handel mit Seife	669
III. Kolloidale Natur und Hydrolyse wäßriger Seifenlösungen	672
IV. Hydrolyse alkoholischer Seifenlösungen	676
V. Wasch- und Desinfektionswirkung der Seifen	677
VI. Prüfung der Seifen	679
1. Probeentnahme	679
2. Wasser und andere bis 105° flüchtige Stoffe	679
3. Quantitative Bestimmung des Gesamtfettes	680
4. Untersuchung des Gesamtfettes (Unver eifbares, Fett- und Oxyssäuren, Harz, Naphthensäuren)	682
5. Berechnung der Ausbeute einer Seife	685
6.—7. Gesamtalkali, an Fettsäure bzw. Harzsäure gebundenes Alkali	686
8. Freies Alkali	687
9.—11. Kohlensaures Alkali, Kaliumgehalt, Ammoniumsalze	688
12. Bestimmung der Füllstoffe	689
a—c) Qualitativ, quantitativ, Bestimmung des Wasserglases	689
d—e) Kochsalz, Chlorkalium, Borax	690
f) Talkum und andere wasserunlösliche anorganische Füllstoffe	691
g) Organische (alkoholunlösliche Füllstoffe)	691
h) Glyceringehalt	692
i) Mit Wasserdampf flüchtige organische Zusätze	693
13. Beispiel einer Seifenanalyse	694
14. Gebrauchswert der Seifen	694
a) Schaumzahl	694
b—c) Waschwirkung, Spinnfähigkeit	695
d) Trübungspunkt	696
F. Seifenpulver.	
Definition. Prüfung auf aktiven Sauerstoff	696
Sonstiger Prüfungsgang	697
G. Saponine.	
I. Anwendung	698
II.—III. Herstellung, Chemischer Charakter	699
IV. Untersuchung der Handelssaponine	699

	Seite
H. Harzleim.	
I.—II. Technologisches, Analytisches	700
I. Wollschmälzöle.	
I.—III. Technologisches, Anforderungen, Prüfung auf Feuergefährlichkeit	702
IV. Analytische Untersuchung	704
K. Türkischrotöl.	
I. Technologisches	704
II. Chemischer Charakter	705
III. Prüfung	708
1.—3. Löslichkeit, Wassergehalt, Gesamtfettsäuregehalt	708
4.—9. Bestimmung des Gesamt-SO ₃ -Gehalts, an Alkali gebundene SO ₃ -Menge, Fettschwefelsäure, Neutralfett, Ammoniak- und Natrongehalt, Bestimmung organischer Lösungsmittel	709
10.—11. Säurebeständigkeit. Probefärben	710
L. Leinölfirnisse.	
I. Technologisches	710
II. Technologische Prüfung	711
1. Trockenprobe	711
2. Zähigkeit	712
3.—8. Spez. Gewicht, Jod-, Säure-, Verseifungszahl, Unverseifbares, Sikkativ- und Harzgehalt	713
Mindestanforderungen an Leinölfirnisse	714
Lieferungsbedingungen	715
M. Ölfarben und Kitten.	
I.—II. Technologisches, Analyse	716
N. Lacke und deren Bestandteile.	
I. Technologisches	717
II. Technologische Prüfung	718
1.—3. Streichbarkeit, Ausgiebigkeit, Trocknung, Elastizität der Lacküberzüge	718
4.—5. Säure- und Alkalibeständigkeit, Färbungsgrad	719
6. Analyse	720
a) Lösungsmittel (Aceton, Methyl-, Äthylalkohol)	720
b) Lackkörper (Prüfung bei flüchtigen und Öllacken)	721
7. Analyse der zur Lackherstellung benutzten Harze	722
a) Natürliche Harze	722
Tabellarische Darstellung der Eigenschaften	724
b—c) Gehärtetes Kolophonium und Harzester, Phenolkondensationsprodukte	726
O. Geblasene Öle.	
I. Technologisches	727
II. Analytisches	728
1. Unterscheidung geblasener Öle voneinander	728
2. Mischung von Mineralöl und geblasenen Ölen	729
a—e) Löslichkeit der Fettsäuren in Petroläther, Reichert-Meißl-Zahl, Zähflüssigkeit, Menge des geblasenen Öls im Gemisch, Berechnung der Jodzahl des nicht geblasenen Öles aus derjenigen des geblasenen	729
P. Lederfette.	
I. Technologisches	730
II. Anforderungen an Degras	732
III. Prüfung von Degras	733
1.—7. Gehalt an Wasser, Fett, Unverseifbarem, Degrasbildner, fremden Fetten, Asche, Haut- und Lederresten	733

	Seite
IV. Sonstige Lederfette	733
1. Technologisches	733
2. Analysenbeispiel	734
Q. Linoleum.	
I. Technologisches (Walton- und Taylorverfahren)	734
II. Chemische Prüfung	735
1. Ätherextrakt	735
2.—3. Linoxyn, Benzolunlösliches	736
III. Mechanische Prüfung	737
R. Jodfette.	
Prüfung	737
a) Jodipin	737
b) Sajodin	738
S. Faktis.	
I. Herstellung und Eigenschaften (weiße und braune Faktis)	738
II. Untersuchung	739
1.—2. Asche, Chlor, Schwefel, Verseifbares, Unverseifbares	739
3.—5. Freie Säure, Prüfung auf $MgCl_2$ und KCl , Erhitzungsprobe	740
T. Floricinöl.	
Technologisches, Eigenschaften	740
U. Abfallfette.	
I. Technologisches	741
1.—6. Walkfette, Fette aus Putzlappen, Bleicherden, Soapstocks, Kadaver-, Haut-, Darm- und Wurstfette, Leimsiederfette	741
II. Prüfung	741

Neuntes Kapitel.

Wachse.

I. Chemischer Charakter	742
II. Eigenschaften flüssiger (tierischer) Wachse	743
III. Eigenschaften und Kennzahlen fester Wachse	744
IV. Technologie und Prüfung von Bienenwachs	746
1. Technologisches	746
2. Untersuchung	746
a) Hüblsche Verhältniszahl	747
b—c) Prüfung auf Glyceride, Stearinsäure und Harz	749
d—e) Prüfung auf Carnaubawachs, Paraffin und Ceresin, Wachsalkohole	750
V. Spezielle Prüfung von Wollfettprodukten	752
1. Technologisches	752
2. Zusammensetzung	753
3. Untersuchung	754
a) Farbenreaktionen	754
b—d) Wassergehalt, Säurezahl, Quantitative Reaktionen	755
e) Unverseifbare Stoffe	756
f—h) Fremde verseifbare Fette, fremde Fettsäuren, Harznachweis	757
4. Wollfettoleine	757
a) Technologisches	757
b) Prüfung	758
5. Salbenartiges Wollfettdestillat	759
6. Wollfettstearin	759
VI. Blutfett (Gewinnung, Zusammensetzung)	760
VII. Leberfett (Gewinnung, Zusammensetzung)	760

VIII. Montanwachs	Seite 760
1. Vorkommen, Gewinnung, Verwendung	760
2. Entstehung	762
3. Eigenschaften des rohen Montanwachses	762
4. Chemische Zusammensetzung (rohes, destilliertes Wachs)	762
5. Prüfung von rohem Montanwachs (Flammpunkt, Schmelzpunkt, Benzolunlösliches, Asche, Säure-, Verseifungszahl, Harz)	765

Zehntes Kapitel.

Öle zur Erzaufbereitung.

1. Technologie und Theorie	767
2. Auswahl der Öle	768

Elftes Kapitel.

Physikalisch-chemische Tabellen.

I. Thermometer, Korrekturen für den herausragenden Faden	769
II. Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum	771
III. Dichte des Wassers	771
IV. Volumen- und Gewichtsprozent wäßrigen Alkohols	772
V. Spezifisches Gewicht von Äthylalkohol-Wassermischungen nach Gewichtsprozenten	773
VI. Ausdehnung von Äthylalkohol-Wassermischungen	773
VII. Prozentgehalt und spezifische Gewichte von Alkalien und Säuren	774
VIII. Praktische Atomgewichte 1923	779
IX. Siedepunkte von Heizflüssigkeiten	780
X. Siedepunkte des Wassers bei verschiedenem Barometerstand	781

Nachträge.

Zum Ixometer von Barbey	782
Zur Calorimetrie	783
Zur Wasserbestimmung	783
Zur quantitativen Chlor- und Schwefelbestimmung	784
Zur Entstehung des Erdöls	786
Kolonnenapparat zur Fraktionierung von Benzin etc.	786
Zum Asphaltgehalt von Mineralölen	787
Betr. Explosivität von Mischungen aus Stickstofftetroxyd und Benzin	788
Betr. Prüfung auf aromatische Kohlenwasserstoffe	789
Amerikanisches Prüfungsverfahren „Doctor test“ zum Nachweis von Schwefel in Benzin und Leuchtöl, Korrosionstest	789
Zur Kälteprüfung von Mineralölen	790
Zu Transformatorenöl, Bänderprüfung	791
Zu Transformatorenöl, Prüfung der Durchschlagfestigkeit	791
Zur Diazoreaktion	792
Zu Dampfturbinenölen	792
Zu Graphitschmiermitteln	792
Zu Chaulmugrafett	792
Zur Trocknung von Holzöl	793
Vorschläge für Lieferungsbedingungen der Reichsbahnen für Betriebsöle	794
Zur Molekulargewichtsbestimmung von Fettsäuren	796
Terpentinöldefinition	796
Caprinsäureanhydrid	797
Prüfung von Wachs auf Walrat (Florabüste)	797
Verwendung von Ölen, Fetten, Lacken und Glycerin in der Keramik	799
Konservierungsöle für Bausteine	800
Zur Zündpunktsbestimmung von Treibölen	800
Namenregister	801
Sachregister	812

Literaturmaterial.

Selbständige Werke oder Monographien.

Erdölprodukte.

- Alfred H. Allen, Commercial Organic Analysis, Vol. II, Part II, Hydrocarbons, Petroleum, Tar Products, Phenols.
- R. Ascher, Die Schmiermittel. Berlin 1922, Jul. Springer.
- I. Budowski, Die Naphthensäuren. Berlin 1922, Jul. Springer.
- v. Dallwitz-Wegener, Über neue Wege zur Schmiermitteluntersuchung. München und Berlin 1919, R. Oldenburg. (Abkürzung: „Neue Wege“.)
- Henry Deutsch, Le Pétrole et ses applications. Paris, Bibliothèque des Sciences et de l'Industrie.
- Ed. Donath, Die Prüfung der Schmiermaterialien, Leoben, Eigenverlag, 1879.
- C. Engler, Die deutschen Erdöle. Verhandl. des Vereins für Gewerbefleiß, 1887, L. Simion, Berlin.
- Engler-Höfer, Das Erdöl, seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb. Bd. I—V. S. Hirzel, Leipzig 1913—1919.
- J. Formánek, Benzin, Benzinersatzstoffe und Mineralschmiermittel. Berlin 1918, Jul. Springer.
- Aug. H. Gill, Oil Analysis, 1909. 5th edition Philadelphia and London. J. B. Lippincott Comp.
- J. Großmann, Die Schmiermittel. 1909, C. W. Kreidel, Wiesbaden.
- L. Gurwitsch, Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung. Jul. Springer, Berlin 1913; 2. Aufl. 1924.
- W. A. Hamor and F. W. Padgett, The Technical Examination of Crude Petroleum etc. Mr. Graco-Hill Book Co., Ins. New York 1920.
- Kißling, Chemische Technologie des Erdöls. 1915, F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig.
- Kißling, Laboratoriumsbuch für die Erdölindustrie. 1908, W. Knapp, Halle.
- G. Kraemer und Böttcher, Die deutschen Erdöle und deren Verbreitung. Verhandl. des Vereins für Gewerbefleiß. 1887, L. Simion, Berlin.
- Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 7. Aufl. 1921—1923. Jul. Springer.
- Offermann, Das norddeutsche Rohölvorkommen in chemisch-physikalisch-geologischer Hinsicht. 1917, F. Vieweg u. Sohn.
- Petroleum-Vademecum. II. Edition, Verl. f. Fachliteratur G. m. b. H. Berlin 1923.
- K. Pfeiffer, Über Erdöl, Bitumen, Ölschiefer usw., Festschrift zum 80. Geburtstag C. Englers, S. Hirzel, 1922.
- M. A. Rakusin, Die Polarimetrie der Erdöle. 1910, Verl. f. Fachliteratur, Berlin.
- Boverton Redwood, Petroleum. 1922. London, Charles Griffin & Co. Lim.
- Schädler, Technologie der Fette und Öle der Fossilien (Mineralöle). Leipzig 1892. Baumgärtners Buchhandlung.
- Veith, Das Erdöl. 1892 (Handb. d. chem. Technologie von Bolley), F. Vieweg u. Sohn.
- R. A. Wischin, Die Naphthene. 1901, F. Vieweg u. Sohn.

Asphaltprodukte.

- Herbert Abraham, *Asphalts and Allied Substances*. 1918, D. van Nostrand & Co., New York.
- W. Friese, *Die Asphalt- und Teerindustrie*. 1908, M. Jänecke, Hannover.
- Hippolyt Köhler und E. Graefe, *Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte*. 1913, F. Vieweg u. Sohn.
- Felix Lindenberg, *Die Asphaltindustrie*. 1907, A. Hartleben, Wien-Leipzig.
- J. Marcusson, *Die natürlichen und künstlichen Asphalte*. 1921, Engelmann, Leipzig.
- S. F. Peckham, *Solid Bitumens*, New York and Chicago, The Myon C. Clark Publishing Co. 1909.

Erdwachs.

- Berlinerblau, Erdwachs. 1897, F. Vieweg u. Sohn.
- B. Lach, *Die Zeresinfabrikation*. 1911, W. Knapp, Halle.

Teerprodukte.

- G. Faber, *L'industrie des schistes bitumineux*. *Petrol.* **11**, 1308 (1915/16).
- E. Graefe, *Die Braunkohlenteerindustrie*. 1922, 2. Aufl., W. Knapp.
- E. Graefe, *Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenindustrie*. 1908, W. Knapp.
- A. Hausding, *Hdb. der Torfgewinnung und -Verwertung*. 1917, Paul Parey, Berlin.
- Paul Hoering, *Moornutzung und Torfverwertung*. 1915, Jul. Springer.
- M. Klar, *Technologie der Holzverkohlung*. 1904, Jul. Springer.
- Georg Lunge und Hippolyt Köhler, *Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks*. 5. Aufl. 1912. I. Bd. *Steinkohlenteer*. F. Vieweg u. Sohn.
- J. Redwood, *Die Mineralöle und ihre Nebenprodukte*. Übersetzt von L. Singer. Leipzig 1898, E. Baldamus.
- Scheithauer, *Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins aus Schwelkohle usw.* 1895, F. Vieweg u. Sohn.
- W. Scheithauer, *Die Schwelteere, ihre Gewinnung und Verarbeitung*. 2. Aufl. Leipzig 1922. Verlag von Otto Spamer.
- Schultz, *Die Chemie des Steinkohlenteers*. 3. Aufl. 1900. F. Vieweg u. Sohn.

Fette, Wachse, Firnisse, Harze.

- E. Abderhalden, *Biochemisches Handlexikon*. VIII. Bd. 1. Erg.-Bd., bearbeitet von Andor Fodor, Dionys Fuchs, Ad. Grün, Géza Zéplén. 1914, Jul. Springer.
- Alfred H. Allen, *Commercial Organic Analysis*. Vol. II, Part 1. *Fixed Oils, Fats, Waxes, Glycerol, Nitroglycerin and Nitroglycerin Explosives*. London 1899. 3. Aufl.
- R. Benedikt und F. Ulzer, *Analyse der Fette und Wachsorten*. 5. Aufl. 1908, Jul. Springer.
- A. Beythien, *Handbuch der Nahrungsmittelunters.*, I, 1914.
- M. Bottler, *Die Lack- und Firnisfabrikation*. 1908, W. Knapp.
- M. Bottler, *Harze und Harzindustrie*. W. Knapp.
- K. Braun, *Die Fette und Öle*. Sammlung Göschen, 1920.
- Chevreul, *Les corps gras industriels d'origine animale*. Paris 1815—1823 bei F. G. Levrault. Neuauflage 1889.
- I. Davidsohn, *Seifen Industrie-Kalender 1923 u. 1924*. Leipzig, Eisenschmidt & Schultze.
- C. Deite, *Deutsche Waschmittelfabrikation*. Berlin 1920, Jul. Springer.
- Deite-Kellner, *Das Glycerin*. Berlin 1923, Jul. Springer.
- Deite-Schrauth, *Handbuch der Seifenfabrikation*. Berlin 1921, Jul. Springer.
- A. Eibner, *Die Ölfarbe in Kunst und Handwerk*. München 1920. Verlag d. Technischen Mitteilungen für Malerei.
- Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Ölen, Seifen und Glycerinen*. Herausgegeben vom Verband der Seifenfabrikanten Deutschlands. 1910. Julius Springer.
- W. Fahrion, *Chemie der trocknenden Öle*. 1911, Jul. Springer.

- W. Fahrion, Die Härtung der Fette. 1921, 2. Aufl. F. Vieweg u. Sohn.
 W. Fahrion, Fette, Wachse, Glycerine usw. Ergänzungswerk zu Muspratt.
 H. H. Franck, Gehärtete Fette. Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie 5, 1917. Urban & Schwarzenberg, Berlin u. Wien.
 Aug. H. Gill, Oil Analysis. 5th Edition 1909.
 F. Goldschmidt, Fettsäuren. 1917, Enzyklopädie der Technischen Chemie v. F. Ullmann. Urban & Schwarzenberg.
 F. Goldschmidt, Seife. 1921, ebenda.
 A. Grün, Fette und Wachse und Erzeugnisse der Fettindustrie in Lunge-Berl. Bd. III. 7. Aufl. 1923.
 G. Hefter, Technologie der Fette und Öle. 1906—1912. Jul. Springer.
 Herbig, Die Öle und Fette in der Textilindustrie. 1923, Stuttgart, Wissenschaftl. Verlagsges. m. b. H.
 M. F. Jean, Chimie Analytique des Matières Grasses. Paris, 1892, E. Rousset & Cie.
 Klimont, Die neueren synthetischen Verfahren der Fettindustrie. 1922, Otto Spamer.
 I. König, Chem. d. Nahr.- u. Genußm.; II, 1920; III, 1914.
 J. Lewkowitsch, Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes. 3., 5. u. 6. Aufl. Macmillan & Co., London.
 J. Marcusson, Untersuchung der Fette und Öle. 2. Aufl. 1922, W. Knapp.
 C. Schädler, Technologie der Fette und Öle des Pflanzen- und Tierreichs. 1892. 2. Aufl., bearbeitet von Paul Lohmann, Leipzig. Baumgärtners Buchhandlung.
 F. Seeligmann und E. Zieke, Handbuch der Lack- und Firnisindustrie, 2. Aufl. 1923, Union, Deutsche Verlagsanstalt, Berlin.
 M. Tortelli, Metodi Generali di Analisi Dei Grassi e Delle Cere, 1901. Turin, Unione Tipografica.
 L. Ubbelohde, Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette. I. Bd. 1908. Chemie, Analyse und Gewinnung der Öle, Fette und Wachse. S. Hirzel. II. Bd. 1920. Spezieller Teil.
 III. Bd. von F. Goldschmidt, Chemie, Analyse, Technologie der Fettsäuren, des Glycerins, der Türkischrotöle und der Seifen. 1911.

Sonstige Spezialwerke.

- Gildemeister-Hoffmann, Die ätherischen Öle. 1913, Schimmel & Co., Miltitz.
 Houben-Weyl, Methoden der organ. Chemie, I—III. Leipzig 1921—23, G. Thieme.
 Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen. 4. u. 5. Aufl., Berlin 1912 u. 1923, Jul. Springer.
 H. Meyer, Analyse u. Konstitutionsermittlung organ. Verbindungen. Berlin 1922, Jul. Springer.
 F. W. Semmler, Die ätherischen Öle. 1906, Veith & Co., Leipzig.
 H. Truttwin, Handbuch der kosmetischen Chemie. 1920, Joh. Ambros. Barth.
 A. Tschirch, Die Harze und Harzbehälter. Leipzig 1900.
 H. Wolff-Berlin, Die Lösungsmittel der Fette, Öle und Wachse. Stuttgart 1922. Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft.

Zeitschriften und andere Publikationen.

- | | |
|--|------------------------------------|
| | Abkürzungen im Text |
| Annalen der Chemie (Liebig) | Ann. |
| Arbeiten aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung Mülheim a. d. Ruhr. Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle 1917 bis 1922. Gebr. Bornträger. | Ann. Ges. Abhandl. z. K. d. Kohle. |
| Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch, 1917, E. Donath und A. Lang, Über die neueren Fortschritte in der Kenntnis und Verwertung des Graphits. | — |
| Berichte der Deutsch. chem. Ges. | Ber. |
| Berichte von Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig | Schimmel & Co. Ber. |

- Beschlüsse (Mineralöle usw. betreffend) des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik (Ausgabe 9)
- Beschlüsse der Internationalen Kommission zur Vereinheitlichung der Untersuchung von Petroleumprodukten (Wien 1912).
- Biochem. Zeitschrift
- Braunkohle, Zeitschrift für Gewinnung und Verwertung der Braunkohle
- Brennstoff-Chemie (Herausgeber F. Fischer, Mülheim a. d. Ruhr)
- Chemiker-Zeitung, Cöthen
- Chemische Industrie
- Chem. Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze
- Chemisches Zentralblatt
- Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences
- Dinglers Polytechn. Journal
- Farbenzeitung, Fachblatt der Lack-, Farben- und Leimindustrie
- Gummizeitung, Fachblatt für die Gummi-, Gutta-percha- und Asbest-Industrie, Dresden
- Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung
- Journal für praktische Chemie
- Journal of the American Chemical Society
- Journal of the Chemical Society
- Journal of Industrial and Engineering Chemistry
- Journal of the Society of Chemical Industry
- Kunststoffe, Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe
- Mitteilungen aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt zu Berlin-Dahlem
- Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften
- Petroleum, Zeitschrift für die gesamten Interessen der Petroleum-Industrie und des Petroleum-Handels. Berlin
- Pharmazeutische Zentralhalle
- Richtlinien für den Einkauf und die Prüfung von Schmiermitteln, Verein Deutscher Hüttenleute, Gemeinschaftsstelle Schmiermittel. Verlag Stahleisen m. b. H. Düsseldorf 1922
- Seifensiederzeitung und Revue über die Harz-, Fett- und Ölindustrie
- Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie (bisher Seifenfabrikant)
- Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure
- Zeitschrift für analytische Chemie
- Zeitschrift für angewandte Chemie
- Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide
- Zeitschr. für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie
- Zeitschrift für öffentliche Chemie
- Zeitschr. für physiologische Chemie
- Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände, Berlin
- Abkürzungen im Text
- Verbandsbeschlüsse.
- I. P. K.
Bioch. Z.
- Braunkohle.
- Brennstoffchemie.
Chem.-Ztg.
Chem. Ind.
- Chem. Umsch.
Chem. Zentralbl.
- Compt. rend.
Dinglers Polyt. Journ.
- Farbenztg.
- Gummiztg.
- J. Gasbel.
J. prakt. Chem.
J. Amer. Chem. Soc.
J. Chem. Soc.
J. Ind. Eng. Chem.
J. Soc. Chem. Ind.
- Kunststoffe.
- Mitteilungen.
- Monatshefte.
- Petroleum.
Pharm. Zentralh.
- Richtlinien.
- Seifensiederztg.
- Z. Öl- u. Fettind.
Z. Ver. d. Ing.
Z. analyt. Chem.
Z. angew. Chem.
Z. Chem. u. Ind. d. Kolloide.
- Z. Elektrochem.
Z. öff. Chem.
Z. physiol. Chem.
- Z. Nahr.- u. Genußm.

Abkürzungen chemischer und physikalisch-technischer Ausdrücke¹⁾.

- d = spezifisches Gewicht.
 n = Brechungsexponent.
 ep = Erstarrungspunkt.
 Schm. = Schmelzpunkt.
 Tr. = Tropfpunkt.
 Kp. = Siedepunkt.
 f_p = Flammpunkt (Entflammungspunkt der Dämpfe eines Öles).
 Bp. = Brennpunkt (Entzündungspunkt einer Flüssigkeit).
 Kbp. = Kompressionszündpunkt, Entzündungspunkt der mit komprimierter Luft erhitzten Flüssigkeit.
 o.T. = Offener Tiegel.
 P.M. = Pensky-Martens-Apparat.
 J.-Z. = Jodzahl.
 P.-Z. = Polenske-Zahl.
 R.-M.-Z. = Reichert-Meißl-Zahl.
 S.-Z. = Säurezahl.
 V.-Z. = Verseifungszahl.
 A.-Z. = Acetylzahl.
 H.-Z. = Hydroxylzahl.
 Hy.-Z. = Hydrierzahl.
 r = Verdampfungswärme.
 Q = Wärmemenge.
 c = spezifische Wärme.
 H = Heizwert.
 HK = Hefner-Kerze.
 α = Wärmeausdehnungskoeffizient.
 $[\eta]$ = absolute Zähigkeit (im CGS-System).
 (η) = spez. Zähigkeit.
 E = Englergrad.
 κ = spezifisches elektrisches Leitvermögen.
 R = spezifischer elektrischer Widerstand.
 h = Stunde.
 min = Minute.
 sec = Sekunde.
 cal = Kalorie.
 kcal = Kilokalorie.
 A = Ampere.
 V = Volt.
 Ω = Ohm.

Alle Temperaturen sind in Celsiusgraden ausgedrückt.

Die spezifischen Gewichte sind, wenn keine anderen Angaben gemacht werden, noch bei $+ 15^\circ$, bezogen auf Wasser von $+ 4^\circ$, angegeben. Die neuerdings festgesetzte Normaltemperatur, auf welche gegebenenfalls umgerechnet werden muß, ist $+ 20^\circ$.

¹⁾ z. T. entsprechend den Angaben des AEF (Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen); K. Scheel, D. Mechanikerztg. 1915. 171.

Berichtigungen und Zusätze.

- S. 132, Z. 6 v. u. statt 450 lies 458.
S. 232, Abs. 7, vorletzte Zeile, statt 1. lies a.
S. 234, Z. 4 v. u. statt $fb \times 300^0$ lies $fp > 300^0$.
S. 485, Fußnote 7 statt Braczewsky lies Baczewsky.
S. 499, Absatz 5, Z. 3 statt Linolensäureperoxyd lies Linolensäureperozonid.
S. 545, Abs. 2, Z. 3 statt . . . wird mit Methylorange . . . lies . . . wird nach dem Abtreiben des Alkohols mit Methylorange . . .
- Zu S. 569 Tab. 130, S. 598 Tab. 142 ff. u. S. 686 letzter Absatz unten:
Die Neutralisationszahlen (N.-Z.) der Fettsäuren liegen bei allen Ölen und Fetten, soweit sie nicht Leimfette (z. B. Palmkern- und Cocosfett) oder Cruciferenöle (z. B. Rüböl) oder Ricinusöl enthalten, in der Regel nahe bei 200 (195 bis 196, bei Erdnußöl bis 186), die Molekulargewichte (M.-G.) nahe bei 280 (275—286, bei Erdnußöl bis 300). Bei Leimfetten mit hohem Gehalt an wasserlöslichen und flüchtigen Säuren liegt N.-Z. der Fettsäuren zwischen 252 und 267, M.-G. zwischen 204 und 222. Bei Cruciferenölen, z. B. Rüböl, fettem Senföl, liegt N.-Z. der Fettsäuren zwischen 173 und 186, M.-G. zwischen 300 und 324. Bei Ricinusöl beträgt M.-G. der Fettsäuren 290—307.
- S. 622, Z. 4 v. o. statt . . . und darauf, daß in einem . . . lies . . . und darauf, daß sie in einem . . .
S. 622, Abschn. a, Z. 6 statt 200 cm³ lies 400 cm³.
S. 677, Fußnote 1 statt 1911 lies 1912.
S. 681, Abschn. e), Z. 2 v. u. statt . . . auf Ölsäure . . . lies . . . auf Fettsäure von mittlerem Mol.-Gew. 170 . . .
- Als 3. Abs. hinzuzufügen:
Die Gegenwart von Glycerin, das ebenfalls durch Alkohol extrahiert wird, verhindert die Trocknung und Wägung der Alkaliseifen. Man begnügt sich in diesem Falle mit der Titration des Alkalis der Asche und rechnet wie oben auf Fettsäure um. Im übrigen ist der Befund an Alkali beim Ausätherungsverfahren in der Regel so minimal, daß die durch diesen Betrag angezeigte Menge in das Sauerwasser übergegangener, wasserlöslicher Fettsäure zu vernachlässigen ist; vgl. a. Großfeld, Z. Öl- u. Fettind. 44, 486 (1924).
- S. 686, Abschn. 6, Z. 2 v. u. statt 0,0155 lies 70,5 · 0,0155.
S. 693, Fußnote 2 statt Helwart lies Welwart.
S. 720, Z. 9 v. u. statt n_{D_1} normal lies n_{D_1} .
S. 757, Abs. 3, Z. 4 statt Chrom-Eisessiglösung lies Brom-Eisessiglösung.
S. 789, Fußnote 1 statt (1913) lies (1923).
S. 800, Z. 6 v. u. statt Ehmke lies Ehmcke.
S. 800, Z. 12 v. u. statt Exkausticfluat lies Encausticfluat.

Erstes Kapitel.

Allgemeine Prüfungsmethoden.

A. Physikalische und physikalisch-chemische Prüfungen.

1. Temperaturmessung¹⁾.

Die Temperatur spielt, wie bei allen chemischen und physikalischen Arbeiten, so auch insbesondere bei der Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette eine wesentliche Rolle, so daß man sie bei allen in Betracht kommenden Beobachtungen-tunlichst genau beachten sollte.

Die Methoden zur Temperaturmessung beruhen entweder auf der Wärmeausdehnung oder der Änderung des elektrischen Widerstandes, der Thermoelektrizität oder der Helligkeitsänderung. Von allen hiernach gebauten Geräten interessiert hier hauptsächlich das Flüssigkeits- und von diesem wieder in erster Linie das Quecksilberthermometer.

Quecksilberthermometer dürften unter normalen Umständen höchstens bis 360° , dem Siedepunkt des Quecksilbers, brauchbar sein. Man hat aber diese Grenze dadurch erheblich erweitert, daß man das Thermometer oberhalb des Fadens mit einem verdichteten Gase füllt. So bleibt das Quecksilber in den mit Druck bis 50 Atmosphären gefüllten Thermometern flüssig, und das Instrument zeigt noch bei 400 , 500 , ja 600 und 700° die Temperatur in derselben Weise wie bei Zimmertemperatur an. Der Verwendbarkeit des Thermometers in hohen Temperaturen wird eine Grenze erst durch das Erweichen des Glases gesetzt, das bei den gebräuchlichen Jenaer Gläsern zwischen 500 und 600° , bei dem Jenaer Supremaxglas erst bei etwa 660° , bei Quarzglas bei noch höherer Temperatur eintritt.

Hochgradige Thermometer, wie man sie im Handel antrifft, haben zwischen 300 und 400° nicht selten bei gleicher Temperaturhöhe Unterschiede bis zu 10° und mehr.

Solche fehlerhaften Angaben der Thermometer, denen viele Unstimmigkeiten in Schmelz- und Siedepunktsangaben zur Last zu legen sind, beruhen z. B. auf falscher Einteilung und Justierung des

¹⁾ Bearbeitet von K. Scheel.

Instrumentes, sowie auf ungeeigneter Auswahl und Behandlung des zur Anfertigung des Thermometers verwendeten Glases. Das Glas hat bekanntlich die Eigentümlichkeit, nach Erwärmung auf höhere Temperatur, insbesondere also nach dem Verlassen der Gebläseflamme, nicht sofort die einer anderen Temperatur zugehörigen Dimensionen anzunehmen. Dies äußert sich darin, daß sich die Kugel eines Thermometers von der Herstellung ab in langsam abnehmendem Maße zusammenzieht und somit der Stand des Thermometers bei gleicher Temperatur langsam in die Höhe rückt; umgekehrt, daß nach jedem neuen Gebrauch in höherer Temperatur sich die Kugel vorübergehend etwas ausweitet und damit die Angaben zu niedrig erscheinen läßt. Diese Störungen sind besonders groß bei den gewöhnlichen Thüringer Gläsern, die deshalb für bessere Thermometer überhaupt nicht verwendet werden sollten. Aber auch bei den Jenaer Thermometergläsern (Normal-Thermometerglas 16^{III}, kenntlich an einem violetten Längsstreifen, dem Borosilicatglas 59^{III}, dem weißlichen Verbrennungsröhrenglas und dem Supremaxglas 1565^{III}) können die Angaben in höherer Temperatur um mehr als 10° aufrücken. Die Thermometer müssen deshalb, noch vor dem Teilen, durch längere Erhitzung auf die höchste vorkommende Temperatur und sehr langsames Abkühlen künstlich gealtert werden.

Man schützt sich gegen die Folgen solcher Mängel dadurch, daß man entweder nur amtlich geprüfte Thermometer benutzt oder ungeprüfte Instrumente bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg prüfen läßt. Die dort geeichten Thermometer sind an dem aufgeätzten Reichsadler erkennbar; dieser gewährleistet an sich schon, daß zwei Thermometer, je nachdem sie in ganze Grade oder in Bruchteile eines Grades geteilt sind, beispielsweise zwischen 0 und 100° höchstens um 0,5 bis 1°, zwischen 200 und 300° höchstens um 2 bis 4° voneinander abweichen. Außerdem wird aber auch auf Verlangen dem Thermometer ein Prüfungsschein beigegeben, der die Abweichungen des Thermometers von der Normalskala der Reichsanstalt enthält. Macht man sich alle diese Vorteile zunutze, so kann man mit sorgfältig gearbeiteten Quecksilberthermometern Meßgenauigkeiten oberhalb 100° von 0,1°, zwischen 0 und 100° von 0,005°, für Temperaturdifferenzen mit Beckmannschen Thermometern Genauigkeiten von 0,001° und weniger erhalten.

Die Temperaturskala der Reichsanstalt beruht auf theoretischer Grundlage und wird praktisch durch eine Reihe von Fixpunkten verwirklicht, welche mit großer Sorgfalt in dieser Skala festgelegt worden sind, nämlich außer dem Schmelzpunkt des Eises (0°), dem Siedepunkt des Wassers (100°), die seit jeher in der Thermometrie benutzt wurden, die Schmelzpunkte:

Quecksilber	− 38,89°	Cadmium . . .	320,9°	Antimon . . .	630°
Zinn	+ 231,84°	Zink	419,4°	Silber	960,5°

und die Siedepunkte: Naphthalin 217,96°, Benzophenon 305,9°, Schwefel 444,5°.

Quecksilberthermometer, welche bei 0 und 100° richtig, zwischen diesen Punkten gleichmäßig geteilt sind, und deren Teilung über diese Fundamentalpunkte in gleicher Weite fortgesetzt ist, zeigen, wenn sie genau zylindrisches Kaliber haben, was in der Regel nicht zutrifft, und wenn das Thermometer sich bis zur Ablesestelle im Temperaturbad befindet, bei den in der Temperaturskala der Reichsanstalt gemessenen Temperaturen t folgende Angaben:

t	Glas 16III	Glas 59III	Glas 1565III	Verbrennungs- röhrenglas
- 30°	- 30,28	- 30,13		
0°	0,00	0,00	0,00	0,00
+ 50°	+ 50,12	+ 50,03	+ 50,05	—
100°	100,00	100,00	100,00	100,00
200°	200,29	200,84	200,90	201,13
300°	302,7	304,4	303,9	305,1
400°	—	412,6	410,5	413,5
500°	—	526,9	523,1	528,4
600°	—	—	644	—
700°	—	—	775	—

Die im Handel erhältlichen Thermometer sind in der Regel nicht, wie vorstehend vorausgesetzt, gleichmäßig geteilt, sondern die Teilung ist den Abweichungen angepaßt, d. h. die Instrumente sollen unmittelbar in der Skala der Reichsanstalt anzeigen. Inwieweit das zutrifft, muß indessen — wie oben bereits bemerkt ist — durch eine Eichung festgestellt werden.

Abgesehen von der Berücksichtigung der durch eine Eichung gefundenen Fehler muß das geprüfte Thermometer auch zweckentsprechend benutzt werden. Hierfür einige Beispiele:

a) Beckmannsche Thermometer für die Messung von Temperaturdifferenzen. Die Ablesegenauigkeit dieser Instrumente wächst, je enger die Capillare und je größer das Volumen der Kugel ist. Aber diese Ablesegenauigkeit ist nicht gleichbedeutend mit der Meßgenauigkeit. Eine große Quecksilbermenge braucht längere Zeit, um die Temperatur eines Flüssigkeitsbades, das schon auf 0,01° schwer konstant zu halten ist, anzunehmen; eine sehr enge Capillare verursacht ein sprunghaftes Steigen und Fallen der Quecksilbersäule um oft weit größere Beträge, als der gewünschten Meßgenauigkeit entspricht.

b) Siedetemperaturen. Bei der Ermittlung von Siedetemperaturen ist zu beachten, daß sich der Siedepunkt einer Flüssigkeit stark mit dem Druck ändert. Bei Wasser beträgt diese Änderung 1° auf 27 mm Quecksilber. Will man also die Genauigkeit des Quecksilberthermometers ausnutzen, so muß man stets auch den Druck ermitteln, unter dem die Flüssigkeit siedet (s. z. B. S. 102 u. 126).

Arbeitet man mit einem Drucke, der bedeutend kleiner oder größer ist als der Atmosphärendruck, so ist zu beachten, daß das Thermometer für einen normalen Außendruck geeicht ist. Eine Verringerung oder

Vergrößerung dieses Druckes um eine Atmosphäre erniedrigt bzw. erhöht infolge der Elastizität des Glases der Kugel den Stand der Quecksilbersäule um etwa $\frac{1}{10}^{\circ}$.

c) Herausragender Faden. Ein vielfach vorkommender Fehler besteht darin, daß ein Thermometer, dessen Angaben bei ganz in das Temperaturbad eintauchendem Faden zutreffen, sich nur zum Teil in dem zu prüfenden Temperaturmedium befindet. 100° herausragender Faden, die eine um 100° zu niedrige Temperatur gegenüber der Temperatur der Kugel haben, erniedrigen die Angaben um etwa $1,6^{\circ}$ (genauer für Glas 16^{III} $1,57$; für Glas 59^{III} $1,63^{\circ}$). Das macht bei 300° , wenn man $\frac{2}{3}$ des Fadens, also 200° herausragen läßt, $1,6 \times 3 \times 2$, also rund 10° aus. Die Temperatur des herausragenden Fadens ermittelt man bei geringeren Ansprüchen an die Genauigkeit mit Hilfsthermometern, welche man in der Nähe des Fadens aufhängt. Man rechnet dann, wie vorstehend angedeutet, oder benutzt die Tabellen 181–183, S. 769/770.

Für genauere Messungen benutzt man das von Mahlke angegebene Fadenthermometer. Es ist das im wesentlichen ein gewöhnliches Thermometer, aber mit einem sehr langen dünnen Gefäß (statt der Kugel) und einer sehr engen Capillare. Das Instrument wird so neben dem eigentlichen Thermometer angeordnet, daß das obere Ende seines Gefäßes mit dem Fadenende des Hauptthermometers zusammenfällt. Beträgt die Gefäßlänge des Fadenthermometers n Grade des Hauptthermometers und zeigt es die Temperatur t' an, so bedeutet das, daß die oberen n Grade des Fadens die mittlere Temperatur t' an Stelle der Meßtemperatur t haben; zu den Angaben des in die Badflüssigkeit tauchenden Thermometers ist dann also der Betrag

$$0,00016 n (t - t')$$

zu addieren (0,00016 mittlerer Ausdehnungskoeffizient obiger Gläser).

2. Spezifisches Gewicht (*d*).

Die Bestimmung des spez. Gewichts dient zur schnellen Prüfung gleichmäßiger Öllieferungen, d. h. als Identitätsprobe, bei Mineral-schmierölen auch insofern als Qualitätsprobe, als das spezifisch leichtere Öl, da die Öle nach Gewicht gehandelt und nach Volumen ausgenutzt werden, eine größere Ergiebigkeit darbietet. Bei sonstigen Ölen, z. B. fetten Ölen, Wachsen, ätherischen Ölen usw., wird das spez. Gewicht neben anderen Eigenschaften als Konstante zur Prüfung der Reinheit (s. Tab. 1), benutzt. Es soll allgemein nach neueren Festsetzungen bei $+20^{\circ}$ angegeben werden und ist im wasserfreien Öl zu ermitteln. Benzin-freie Öle werden auf dem Wasserbad durch längeres Erwärmen und Dekantieren des über dem abgesetzten Wasser befindlichen Öles, erforderlichenfalls unter Umschütteln mit Chlorcalcium und Filtration im Heißwassertrichter entwässert, benzinhaltige Öle nur durch Behandeln mit Chlorcalcium und Filtrieren bei Zimmertemperatur.

Tabelle 1. Spezifische Gewichte verschiedener Öle bei + 15°.

Material	$d_{15} \cdot 10^3$	Material	$d_{15} \cdot 10^3$
Leichtbenzin	640/720	Schweres Steinkohlenteeröl	1090/1100
Schwerbenzin	720/810	Braunkohlenteeröl	893/974
Leuchtpetroleum	780/830	Nicht trocknende pflanzliche Öle	913/925
Spindelöl, Paraffinöl usw.	840/907 ¹⁾	Halbtrocknende pflanzliche Öle	921/936
Maschinenöl	875/915 ¹⁾	Trocknende pflanzliche Öle	923/943
Zylinderöl	883/932 ¹⁾	Tierische Fette	914/952
Terpentinöl	865/875	Trane	919/938
Kienöl	865/874	Flüssige Wachse	876/884
Schweres Harzöl	973/982 u. darüber bis 1,0		

a) Normal-Ölaräometer (amtlich geeicht, mit Thermometer versehen) für Mineralöle wie flüssige Fette und Wachse bei Vorhandensein genügender Ölmengen und nicht zu großer Viscosität des Produkts.

Das längere Zeit im Versuchsraum gehaltene Öl wird in 5–6 cm weite, 50 cm hohe Glaszylinder (auf einem mit Stellschrauben versehenen Brett stehend) gefüllt. Man liest etwa $\frac{1}{4}$ h nach langsamer Einführung der Spindel, welche frei schweben muß, die Öltemperatur und bei hellen Ölen in der Höhe des ebenen Spiegels (*a*, Abb. 1), bei dunklen Ölen am oberen Wulstrand *b* das spez. Gewicht ab und addiert in diesem Fall 0,0015 oder 0,0010 zu dieser Zahl, je nachdem die Papierskala der Spindel kürzer oder länger als 16 cm ist.

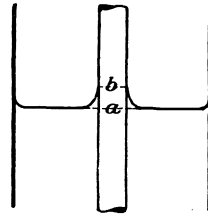


Abb. 1. Aräometerablesung.

Die Ablesungen werden dann auf die jeweils vorgeschriebene Temperatur umgerechnet; für je 1° Differenz von *t* gegen 15 bzw. 20° werden die Korrekturen, z. B. für Mineralschmieröle 0,00068, je nach der Versuchstemperatur addiert oder subtrahiert. Allgemein ist (gemäß $v = v_0(1 + at)$ und $v = p/d$ sowie $v_0 = p/d_0$) $d_0 = d(1 + at)$ oder die Korrektur für verschiedene Öle für 1° ist mit genügender Genauigkeit das Produkt aus *d* und *a*.

Beispiel.

Abgelesenes spez. Gewicht bei 17,5°	0,9010
Korrektur für Niveauablesung	+ 0,0010
Korrektur für Temperatur $2,5 \times 0,00068$	+ 0,0017
$d_{15} =$	<u>0,9037</u>

Die Umrechnungskorrekturen für Benzin, Petroleum, fette Öle usw. siehe unter diesen Stoffen (S. 125, 141 usw.).

b) Kleine Aräometer für kleine Ölmengen (Genauigkeit bis zur 3. Dezimale) sind etwa 16 cm lang; in ganzen Sätzen (0,640–0,940) zu beziehen. Die Aräometer sind nicht mit Thermometern versehen und werden in kleinen Zylindern benutzt; die Öltemperatur ist besonders zu messen. Versuchsausführung wie vorstehend.

¹⁾ Texas-Schmieröle haben wesentlich höhere spez. Gewichte.

c) Pyknometer werden bei kleinen Ölmengen, dickflüssigen Zylinderölen und für genauere Bestimmungen (Fehler 0,0001—0,0004) benutzt. Instrumente von genau 10 cm³ Inhalt (Abb. 2a) ersparen die Berechnung. Auch kleinere ohne Thermometer gearbeitete Pyknometer von 2 bis zu 10 cm³ Inhalt, welche nur einen eingeschliffenen Stopfen mit capillarer Durchbohrung (Abb. 2b) besitzen, eignen sich für genaue Bestimmungen bei Zimmertemperatur.

1. Normale Versuchsausführung: Das Leergewicht des Pyknometers abzüglich Gewicht der im Pyknometer befindlichen Luft (12 mg für 10 cm³), abgezogen vom Gewicht des mit ausgekochtem, destilliertem Wasser von Zimmertemperatur gefüllten Pyknometers ergibt für Wasser von +4° (s. Tabelle S. 771) umgerechnet das Pyknometervolumen, z. B. 10 cm³.

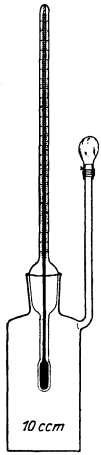


Abb. 2a.

Das mit Öl gefüllte Pyknometer läßt man in einer mit Filz umwickelten, mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllten Schale Zimmertemperatur annehmen und setzt dann, falls das Instrument Abb. 2a benutzt wird, das Thermometer fest ein (Pyknometer nur am Hals anfassen). Nötigenfalls ist durch Auftropfen von Öl auf das Steigrohr für dessen vollständige Füllung zu sorgen. Hierauf wird der Überschuß an Öl von der Capillare entfernt, die Glaskappe aufgesetzt, das Instrument mit einem leinenen Lappen nach Abspritzen mit Benzol gereinigt, gewogen und das spez. Gewicht auf die Normaltemperatur umgerechnet.

Zur Ersparung jeder Umrechnung, besonders bei Ölen mit unbekanntem Ausdehnungskoeffizienten, hält man das Wasserbad genau auf der Normaltemperatur.

Salbenartige Zylinderöle erwärmt man vor dem Einfüllen und hält sie im Wasserbad von etwa 22—25° auf konstanter Temperatur, oder man benutzt die unten angegebene Mischmethode mit Benzol. Bei Temperaturen von 30° und darüber ist die Ausdehnung des Pyknometergefäßes zu berücksichtigen. Das Volumen des Gefäßes bei t_2^0 ist

$$v = p_1 [1 + a(t_2 - t_1)] d_1,$$

wenn p_1 und d_1 das absolute bzw. spez. Gewicht der Wasserfüllung bei t_1^0 und a der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases (0,000025) ist.

Luftblasen im Öl läßt man an der Oberfläche sich sammeln und entfernt sie durch Annäherung eines erwärmten Glasstabes. Steigen sie nicht freiwillig oder nur sehr langsam hoch, so erwärmt man das Gefäß $\frac{1}{2}$ h lang im Trockenkasten auf 50° und kühlt nach der Entfernung der aufgestiegenen Blasen, unter Nachfüllung von etwas Öl wieder auf die gewünschte Temperatur ab.

2. Für sehr kleine Mengen Öl. Bei sehr kleinen, auch zur Füllung kleiner Pyknometer nicht ausreichenden Ölmengen vom spez. Gewicht <1 füllt man die Pyknometer bis kurz unter den Steigrohriansatz mit Wasser, wägt, füllt mit Öl auf und setzt das Thermometer bzw. das Steigrohr so ein, daß kein Wasser in den Hals oder das Steigrohr eindringt. Nach Säuberung der Außenwände des Pyknometers wird dieses wieder gewogen. Wasser und Öl müssen auf konstanter Temperatur gehalten sein.



Abb. 2b.

Zieht man die im Pyknometer enthaltene Menge Wasser w_1 vom „Wasserwert“ des Pyknometers ab, so erhält man diejenige Wassermenge w_2 , welche von der kleinen Ölmenge O verdrängt wird. Es ist alsdann O/w_2 das spez. Gewicht des Öles bei der Versuchstemperatur.

Von Steinkohlenteeröl oder -pech, welche schwerer als Wasser sind, gießt man kleine Substanzmengen auf den Boden des Gefäßes, wägt alsdann, füllt das Gefäß mit Wasser ganz voll und wägt wiederum nach dem Abtrocknen des gefüllten Gefäßes. Die Berechnung erfolgt analog der vorstehenden.

Unter Verzicht auf diese Differenzmethode kann man auch das Öl mit dem gleichen Volumen Benzol mischen und bei 15° das spez. Gewicht der Mischung bestimmen. Dann ist das gesuchte spez. Gewicht

$$d = 2M - N;$$

darin bedeutet M das spez. Gewicht der Mischung, N das des Benzols.

Auch das unter e beschriebene Sprengelsche Pyknometer (Abb. 3) läßt sich, wenn man seinen Inhalt genügend klein, z. B. zu 0,5–1 cm³ wählt, für spez. Gewichtsbestimmung kleiner Substanzmengen bei Zimmertemperatur benutzen, wozu man das Instrument in einem kleinen Wassertopf die gewünschte Temperatur annehmen läßt.

d) Alkoholschwimmethode für sehr geringe Mengen in verdünntem Alkohol unlöslicher Öle (z. B. Mineralschmieröl, fettes Öl, nicht aber Ricinusöl oder benzin- und leuchtöhlhaltiges Erdöl) oder feste Fette oder Wachse wie Talg, Walrat usw.

Man probiert durch vorsichtiges Eintropfenlassen des Öles bzw. geschmolzenen Fettes in Alkohole von verschiedenen spez. Gewichten aus, zwischen welchen Zahlenwerten das gesuchte spez. Gewicht liegt, und fügt zu dem Alkohol, dessen spez. Gewicht dem des Fettes am nächsten liegt, unter Umrühren mit dem Thermometer so lange sehr verdünnten bzw. 96%igen Alkohol, bis ein Tropfen der Substanz weder nach oben steigt noch zu Boden fällt. Das spez. Gewicht dieses Alkohols, mittels Pyknometer oder Mohrscher Wage ermittelt, ergibt das spez. Gewicht des Stoffes bei der Versuchstemperatur. Luftbläschen im Fett und im Alkohol sind zu vermeiden.

e) Bestimmung bei hoher Temperatur (z. B. 100°) für vaselineartige oder festere, beim Erwärmen homogen bleibende Stoffe (z. B. Paraffin, Ceresin, Wachs usw.).

Das Sprengelsche Pyknometer (Abb. 3) wird bis zur Marke m mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt, mit 2 eingeschlifften Glaskappen verschlossen und gewogen; aus dem Gewicht des Wassers wird dasjenige des Wassers von 4° (s. S. 771) und hieraus das Volumen des Pyknometers bei 100° unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Glases berechnet. Hierauf wird das getrocknete Pyknometer durch Einsaugen des geschmolzenen Fettes in b gefüllt und so lange im siedenden Wasserbad erhitzt, bis das Fett sich nicht weiter ausdehnt. Dann tupft man bei a soviel Fett ab, bis es in b genau bei Marke m steht, setzt die Glaskappen auf, läßt das Rohr erkalten und wägt es nach der Reinigung der äußeren Wandung. Der Quotient aus der bei 100° das Pyknometer bis zu m ausfüllenden Ölmenge und dem bei 100° ermittelten Volumen des Pyknometers ergibt das spez. Gewicht des Öles.

Westphal-Mohrsche Wage (Abb. 4). Das Fett, in welches der Senkkörper der Mohrschen Wage gemäß Abbildung eintaucht, wird durch ein kochendes

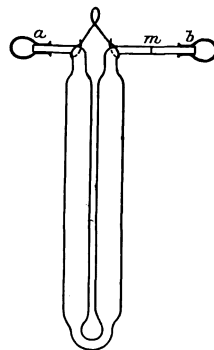


Abb. 3. Sprengelsches Pyknometer.

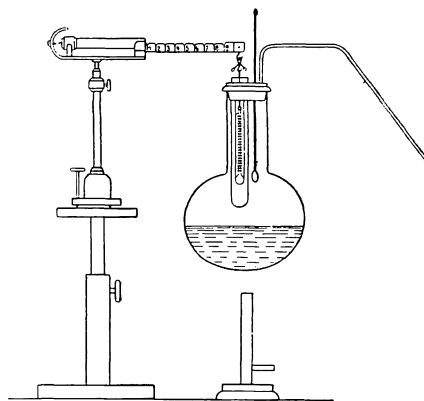


Abb. 4. Westphal-Mohrsche Wage.

Wasserbad in einem 2 cm weiten Reagensglas auf 98–100° erhitzt. Wenn der Zeiger der Wage bei konstanter Temperatur des Fettes nach beiden Seiten gleich ausschlägt, wird das spez. Gewicht an den Ausgleichsgewichten abgelesen. Das Thermometer des Senkkörpers reicht bis 105°.

f) Pyknometer von Gintl (Abb. 5) wird bei inhomogen schmelzenden, z. B. konsistenten Fetten (S. 279), bei Zimmertemperatur benutzt.

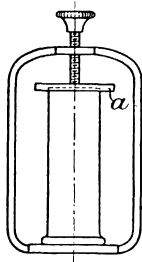


Abb. 5. Gintls Pyknometer.

Das unten geschlossene 8 mm breite, 20 mm hohe Gläschen wird mit der zu untersuchenden Substanz unter Ausschluß von Luftblasen so gefüllt, daß eine Kuppe über dem obersten Rand des Gläschens steht. Der Glasdeckel besitzt eine eingeschliffene, auf den Rand des Gläschens passende Rille. Pyknometer und Deckel werden in einem Klemmrahmen mittels der Klemmschraube befestigt. Der durch die Schraube herausgepreßte Überschuß der Substanz wird mit einem in Benzin getauchten Lappen fortgewischt.

g) Bestimmung bei harten Stoffen (Pech, Asphalt usw.) von $d > 1$.

1. Man bringt eine kleine abgewogene Menge Substanz (m) in das mit Wasser gefüllte, 10 cm³ fassende Pyknometer und ermittelt dessen Gewicht p vor dem Einbringen der Substanz und nachher (p_1). Dann stellt $p + m - p_1$ das Gewicht des von m verdrängten Wasservolumens dar, und man erhält $m \cdot w_t / (p + m - p_1)$, das spez. Gewicht des Asphalts bei der Versuchstemperatur, wobei w_t das spez. Gewicht des Wassers bei dieser Temperatur bedeutet.

2. Bestimmung des spez. Gewichts von Asphalt sowie anderer beim Erstarren sich zusammenziehender Materialien (Paraffin, Wachs u. dgl.)¹⁾:

Um das 10 cm³ fassende zylindrische Gefäß vollständig mit der zu untersuchenden Substanz, die sich beim Erstarren kontrahiert, zu füllen, wird auf das Meßgefäß ein Überschuß von Substanz aufgegossen. Nach dem Erstarren in einem Bad von 20° wird der Überschuß an Substanz mit einem angewärmten Messer entfernt und das spez. Gewicht entweder durch Wägung oder durch ein passend kalibriertes Aräometer, an dem man das Pyknometergefäß anhängt, festgestellt. Beide Verfahren sind den oben unter c 2 und f beschriebenen ähnlich.

3. Ausdehnungskoeffizient (α).

α gibt denjenigen Teil von 1 cm³ Flüssigkeit an, um den diese sich beim Erwärmen um 1° ausdehnt, und dient hauptsächlich zur Umrechnung der spez. Gewichte auf verschiedene Wärmegrade (s. S. 5), sowie zur Berechnung der Expansionsräume bei Lagerung und Transporten von Ölen.

a) Ermittlung durch spez. Gewichtsbestimmung, wenn z. B. die spez. Gewichte bei t und t_1^0 zu a und b gefunden wurden, nach der Formel:

$$\alpha = (a - b) / b (t_1 - t)$$

b) Volumetrisch²⁾ (für beliebige Temperaturintervalle).

Die etwa 30 cm³ fassenden zylindrischen Dilatometer (Abb. 6–9) haben graduierten, etwa 2 mm weiten Hals von 850 mm³ Inhalt. Das Anfangsvolumen des

¹⁾ Sommer, beschrieben von Graefe, Petroleum 5, 266 (1909/10).

²⁾ Holde, Mitteilungen 11, 45 (1893).

Öles bei Zimmertemperatur wird im Wasserbad (2 große Bechergläser *A*, *B*, getrennt durch Korke *e*) gemessen. Dann werden die Dilatometer durch ein Dampfwasserbad *B* (Abb. 9) auf höhere Temperatur gebracht. Das mittels Bunsenbrenner erhitzte Dampfbad *A* wird je nach der gewünschten Temperatur mit Äthyläther (Kp. 35°), Bromäthyl (Kp. 38°), Chloroform (Kp. 61°) (andere Siedeflüssigkeiten s. S. 780) beschickt. Die im Kühler *e* verdichteten Dämpfe erhitzen das Wasserbad, welches gleichzeitig 10 an Gummiringen pendelnd aufgehängte

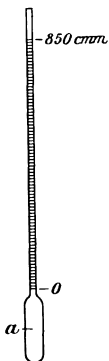


Abb. 6.

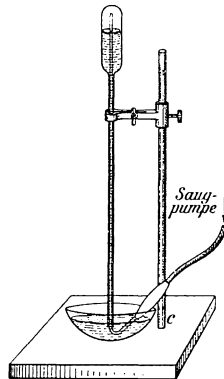


Abb. 7.

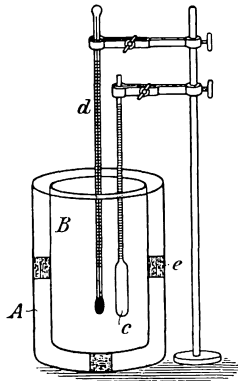


Abb. 8.

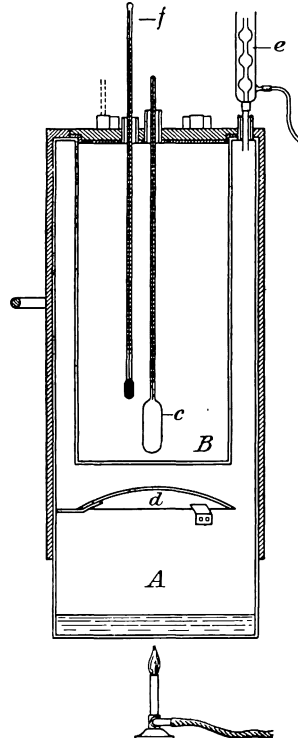


Abb. 9.

Abb. 6–9. Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten.

Dilatometer faßt, sowie ein $\frac{1}{10}$ Grade anzeigendes Normalthermometer *f*. Die Öle werden in die Dilatometer durch Aussaugen der Luft gemäß Abb. 7 mittels kupfernen oder Messingcapillarrohrs eingefüllt. Die Dilatometer werden bei gleicher Anordnung durch Einblasen von Luft entleert und in ähnlicher Weise mit Äther usw. gereinigt.

Die nach der Herausnahme der Einfüllcapillare aus dem Dilatometer häufig unten am Röhrenhals im Öl haftende Luftblase läßt sich durch wiederholtes kurzes Saugen an der Halsöffnung des Dilatometers entfernen. Die innere Glaswandung oberhalb des Ölniveaus wird von anhaftendem Öl mittels eines unten gewindeartig zugeschnittenen und mit kleinem Wattepfropf versehenen Drahts gereinigt.

Die Röhren werden durch Auswägen mit Quecksilber oder Wasser bzw. Verschieben eines in die Röhre gebrachten gewogenen und gemessenen Quecksilberfadens genau kalibriert¹⁾.

Zu allen Röhren gehören Korrektionsstabellen für Ermittlung der richtigen Volumina. Die Auswägungen des Gefäßinhalts bis zur 0-Marke mit Wasser werden auf den luftleeren Raum bezogen, nicht aber die Wägungen der Quecksilberfäden in der Röhre, da hier die Fehler zu geringfügig sind.

α wird nach der Formel $\alpha = (V_1 - V) / (t_1 - t) \cdot V + c$ berechnet. V ist das im Dilatometer beobachtete scheinbare Anfangsvolumen des Öles bei der Temperatur t , V_1 bei t_1 , c der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases (0,000025), der für genaue Versuche durch Bestimmung der scheinbaren Ausdehnung von Quecksilber in den Gefäßen für die benutzten Röhren generell ermittelt werden kann.

α steigt im allgemeinen, wie bei anderen Flüssigkeiten, mit wachsender Temperatur gradlinig an; nur wenn beim Erwärmen feste Teilchen, z. B. Paraffin, schmelzen, fällt der Ausdehnungskoeffizient bis zum völligen Schmelzen der letzteren. α fällt bei Kohlenwasserstoffölen gleicher Herkunft oder ähnlichen Charakters mit steigendem spez. Gewicht, z. B. von 0,000949 bei russischem Petroläther, bis 0,000632 bei Nobel-Schmieröl. Mineralschmieröle haben $\alpha = 0,00063 - 0,00081$, fette Öle 0,000654 bis 0,000660 (s. S. 5f0).

4. Zähigkeit (Viscosität).

Bei Schmierölen hängt von der inneren Reibung ihre Verwendbarkeit für die verschiedenen Zwecke ab (leichte, schwere Maschinen, Zylinder usw., s. Theorie der Reibung S. 189), bei Leuchtölen ist eine genügende Düninflüssigkeit für den Aufstieg im Docht erforderlich. Beim Durchfließen von Ölen durch Rohrleitungen ist die Zähigkeit bestimmend für den zu wählenden Durchmesser der Röhren und den anzuwendenden Druck. Bei frischen, noch nicht durch längeres Lagern veränderten fetten Ölen und flüssigen Wachsen ist die Zähigkeit bis zu einem gewissen Grade eine charakteristische Konstante (s. Tab. 2 und 142ff.).

Erwünscht ist es, daß man sich von der Angabe der Viscosität als Englergrad, Redwood- oder Saybolt-Viscosität usw., wie sie in allen Ländern im Handelsverkehr und deshalb auch in der wissenschaftlichen Literatur noch vielfach üblich ist, abwendet. Denn diese Grade drücken in keiner Weise die wirkliche absolute oder spezifische Zähigkeit, bezogen auf Wasser, wenn man nicht die Umrechnungsformeln auf letztere Werte anwendet, aus. Die Capillarapparate, auf denen mit kleinen Mengen von 8—10 cm³ Flüssigkeit und mit den geringsten Apparatkosten unmittelbar die spezifische bzw. absolute Zähigkeit bestimmt werden kann, sollen daher hier an erster Stelle beschrieben werden.

Bestimmung von $[\eta]$ mittels Capillaren.

Theorie.

Die absolute innere Reibung $[\eta]$ ist die Kraft, welche eine Flüssigkeitsschicht von 1 cm² Oberfläche über eine gleich große, 1 cm entfernte Schicht mit der Geschwindigkeit von 1 cm/sec verschieben kann.

¹⁾ Die Firma Dr. H. Göckel, Berlin N, Luisenstr. 21, liefert geeichte Dilatometer nebst Thermostat.

Zur Messung dieser Kraft dient in der Regel die Bestimmung der Geschwindigkeit beim Durchfließen von Capillaren unter einem bestimmten Überdruck. (Bei zu dicken Ölen benutzt man die Fallmethode S. 13.) In der Formel von Poiseuille

$$[\eta] = \frac{\pi p r^4 t}{8 v l}$$

ist p die Druckdifferenz an den Enden des Rohres in Dyn/cm², r der Radius und l Länge der Capillare in cm, v das ausgeflossene Volumen in cm³, t die Ausflußzeit in sec.

Capillarzähigkeitsmesser (Abb. 10 und 11)

wird verwendet, wenn man weniger als 25 cm³ Öl zur Viscositätsbestimmung zur Verfügung hat, oder wenn man unmittelbar die absolute oder spezifische Zähigkeit feststellen will. Auf das in der Capillare $odep$ befindliche Öl läßt man bei o einen konstanten Luftdruck (Wassersäule von 600 mm) durch die Druckvorrichtung AB einwirken und preßt dadurch das Öl durch den an cd (Abb. 10) sich anschließenden capillaren Teil; die Geschwindigkeit des durchfließenden Öls ergibt sich aus der Zeit, in welcher die Kugel e sich von der Marke d_1 bis c_1 füllt. Der Kontrollversuch kann durch Umschalten des Gummischlauchs von o nach p ausgeführt werden, indem man das Öl aus dem Gefäß e nach g zurückdrückt und die Zeit mißt, in welcher sich g von d bis c füllt.

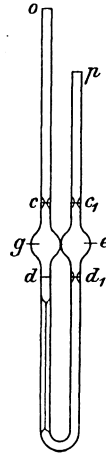


Abb. 10. Capillare nach Ubbelohde.

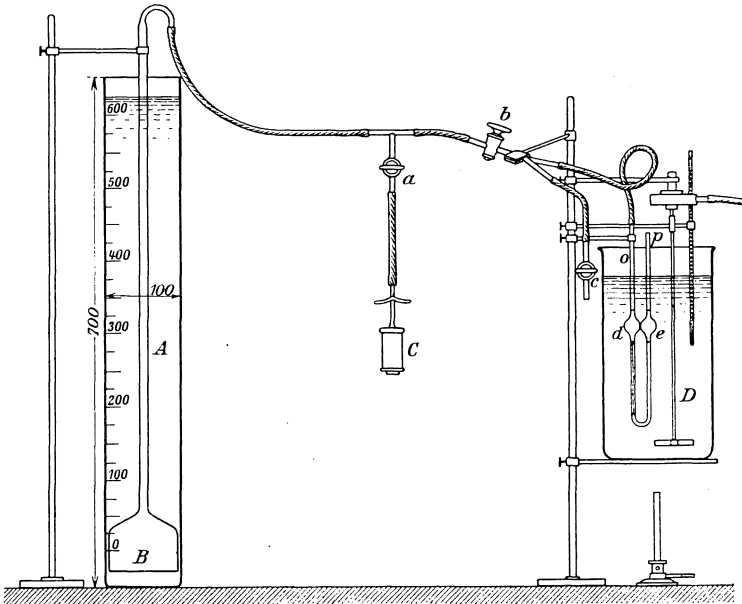


Abb. 11. Capillarzähigkeitsmesser Ubbelohde-Holde¹⁾.

¹⁾ Verfertiger Bleckmann & Burger, Berlin N 24.

Form der Capillaren. Die Ubbelohdesche Capillare (Abb. 10) besitzt den Vorzug, daß der Einfluß des verschiedenen spez. Gewichts der Öle auf den Druck p ausgeschaltet ist, weil die Niveaudifferenz cd_1 zu Beginn des Versuches dieselbe ist wie c_1d zu Ende des Versuches.

Eichung der Capillaren. Man benutzt zur Prüfung verschieden zähflüssiger Öle je nach der Zähigkeit des zu prüfenden Öles eine Auswahl von 5 Capillaren, von denen man in den engeren direkt die Ausflußzeit von Wasser in folgender Weise bestimmt¹⁾. Bei weiteren Capillaren, auf denen diese Bestimmung wegen zu kurzer Ausflußzeit (< 30 sec) zu ungenau wäre, erfolgt die Eichung durch Ermittlung der Fließzeit verschiedener Öle, die mit steigender Weite der Capillare entsprechend zähflüssiger gewählt werden. Das Verhältnis der Ausflußzeiten dieser Öle zu derjenigen von Wasser von 20°, d. h. ihre auf Wasser von 20° bezogene Zähigkeit, wird dadurch ermittelt, daß dies Verhältnis auf der drittengsten Capillare III unmittelbar bestimmt wird. Auf der nächsten Capillare IV wird aus der Ausflußzeit von Öl a durch Division mit der auf Capillare III gefundenen Zähigkeit dieses Öles (bezogen auf Wasser von 20° = 1) die Ausflußzeit von Wasser von 20°, d. h. der Eichwert der Capillare gemäß der Formel: (η) für Öl $a = \frac{\text{sec Öl } a \text{ auf Cap. IV}}{x_{IV}}$

und x_{IV} (gesuchter Wasserwert von Capillare IV) = $\frac{\text{sec Öl } a}{(\eta) \text{ Öl } a}$ ermittelt. Entsprechend verfährt man mit dem Öl b bei Capillare V.

Beispiel: Capillare	I	II	III	IV	V
Ausflußzeit von					
Wasser 0° ²⁾ sec . .	926,3	103,9	53,26	8,01	2,40

Von diesen Eichwerten wurden diejenigen für Capillare I—III direkt durch Ausfließenlassen von Wasser bestimmt, Eichwert von Capillare IV und V dagegen indirekt.

Eichwert von Capillare IV: Öl a floß auf Capillare III 3946 sec, auf Capillare IV 593,5 sec. Dann ist die spez. Zähigkeit (η) , bezogen auf Wasser von 0° = 1, für Öl a auf Capillare III $(\eta) = \text{Fließzeit/Eichwert} = 3946/53,26 = 74,1$. Nach derselben Formel findet man dann für Capillare IV: Eichwert = $\text{Fließzeit}/(\eta) = 593,5/74,1 = 8,010$.

Eichwert von Capillare V: Öl b floß auf Capillare IV 1249 sec, auf Capillare V 374,7 sec. Dann berechnet sich aus den Werten für Capillare IV die spez. Zähigkeit des Öles b zu $1249/8,0105 = 155,92$. Aus diesem Wert und der Fließzeit des Öles auf Capillare V erhält man deren Eichwert gemäß der oben angegebenen Formel zu $374,7/155,92 = 2,40$.

Druckapparat (Holde): Mittels des kleinen Handgebläses C wird vor Beginn des Versuchs bei geöffnetem Hahn a und geschlossenem Hahn b der Druck in dem umgekehrt aufgestellten Büchnertrichter B in dem mit Wasser gefüllten Zylinder A auf 600 mm Wassersäule eingestellt und Hahn a geschlossen. Der Druck ergibt sich aus der Niveaudifferenz des Wassers in A und B . Zum Messen dient eine auf dem Zylinder A angebrachte Millimeterteilung.

Füllen der Capillare: Man taucht das Ende o der Capillare in das in einem Schälchen befindliche Öl und saugt bei p so lange, bis das Öl den Schenkel o bis zur Biegung von p erfüllt, befestigt die Capillare mittels Gummischlauchs an dem mit den geschlossenen Hähnen b und c versehenen T-Stück und läßt sie in dem mit Rührer und Thermometer ausgestatteten Wasserbad D die Versuchstemperatur annehmen. Alle dunklen Öle und diejenigen hellen Öle, die mechanische Verunreinigungen enthalten, werden vor dem Versuch durch ein Sieb von $\frac{1}{3}$ mm Maschenweite gegossen.

¹⁾ J. Traube, Z. Ver. d. Ing. 1885, Nr. 45, 882.

²⁾ Früher wurden die spez. Zähigkeiten auf Wasser von 0° bezogen, weshalb die Eichungen mit Wasser im engsten Rohr bei 0° stattfanden; neuerdings ist man aus praktischen Gründen zur Benutzung von Wasser von 20,2° als Einheit übergegangen (s. S. 17).

Messung der Fließzeit: Man öffnet Hahn b und mißt an einer genau gehenden Sekundenuhr die Zeit, in welcher das Öl die Kugel e von d_1 bis c_1 füllt. Man schließt nach dem Stoppen der Uhr Hahn b , öffnet Hahn c , befestigt den Gummischlauch an dem Ende p der Capillare, schließt Hahn c , stellt den Druck wieder auf 600 mm ein, öffnet b und wiederholt den Versuch unter Messen der Zeit, in welcher sich Kugel g von d bis c füllt. Während des Überfließens des Öles von einer Kugel zur anderen bleibt der Druck von 600 mm praktisch konstant, weil die Änderung in B wegen des großen Querschnitts nur 0,75—1 mm beim Fließen des Öles in der Capillare beträgt.

Temperaturregelung erfolgt in D durch den Brenner, das Rührwerk und durch Zugießen von kaltem oder warmem Wasser. Oberhalb 90° dient als Bad Paraffinöl.

Berechnung: Der Quotient aus der Fließzeit des Öles und dem Eichwert der Capillare ergibt die spez. Zähigkeit des Öles, bez. auf Wasser von 20° = 1. Durch Multiplikation dieses Wertes mit der absoluten Zähigkeit des Wasser von 20° (0,01004) erhält man genau oder durch Division mit 100 fast genau die absolute Zähigkeit des Öles. Berechnung des Englergrades hieraus s. nachstehend.

Beispiel: Auf Rohr III gefunden für Öl bei + 50°:	728,3	sec
Eichwert Wasser 20°	53,26	
mithin spezifische Zähigkeit (η) bei 50° = 728,3/53,26 =	13,68	
mithin [η] bei 50° = 13,68 · 0,01 = 0,1368.		

Der sog. Englergrad E (s. S. 20) wird aus der Ausflußzeit des Öles t in obigen Capillaren nach folgender Formel von Ubbelohde berechnet:

$$E = \frac{t}{a \cdot d \cdot 4,072 \cdot 0,01797 \cdot 100}$$

in der a der Eichwert der Capillare bei 20,2°, d das spez. Gewicht des Öles bei der Versuchstemperatur bedeutet (s. S. 25).

Bestimmung mittels Kugelfallapparat.

Die Methode dient zur Prüfung von sehr zähflüssigen Ölen, Leim, starken Buchdruckerfirnissen (S. 712), bei denen der Versuch mit Capillare zu lange dauern würde. Nach dem Stokesschen Fallgesetz ist:

$$\eta = \frac{2}{9} r^2 g (d_1 - d_2) / \mu.$$

μ ist die Geschwindigkeit der fallenden Kugel in sec, r ihr Durchmesser, d_1 ihre Dichte, d_2 die Dichte der zu prüfenden Flüssigkeit, η deren Zähigkeit, g die Erdschwere.

Apparat von M. Stange¹⁾.

Der 50 mm weite Zylinder A (Abb. 12) hat in einer Höhe von 150 mm eine Einfüllmarke, bis zu welcher der Firnis eingefüllt wird. In dem Zylinder hängt am Faden über Rolle C durch Gegengewicht D bis auf ein Übergewicht von 10 g, gemessen bei in Wasser eingetauchtem Körper, die Kugel B (Durchmesser 40 mm). Der Weg (100 mm), den die Kugel zurücklegen kann, wird begrenzt durch die Anschläge des am Faden befestigten Eisenankers E am durchbohrten Elektromagneten H einerseits und der festen Auflage X andererseits.

¹⁾ Wird in der Reichsdruckerei zur Prüfung der Zähigkeit der Buchdruck- und Kupferdruckfirnisse benutzt.

Bei Beginn des Versuches wird *B* hochgezogen und *E* durch den erregten Magnet gehalten. Durch Druck auf den Taster *M* wird der durch *I II* gehende Erregerstrom unterbrochen, und die Kugel beginnt zu fallen. Gleichzeitig wird der Strom ohne Zeitverlust auf den Kreis *II III* umgeschaltet, der den Elektromagnet *Q* erregt. *Q* setzt durch Anziehen des Ankers die Stoppuhr *O* in Bewegung. Durch Loslassen des Tasters wird auch dieser Stromkreis wieder unterbrochen und der Strom umgestellt auf den Elektromagnet *P* und die Kontakte *G* und *F*. Letztere werden beim Aufschlag von *E* auf *X* geschlossen und die Uhr durch die Betätigung des erregten Magnets *P* angehalten.

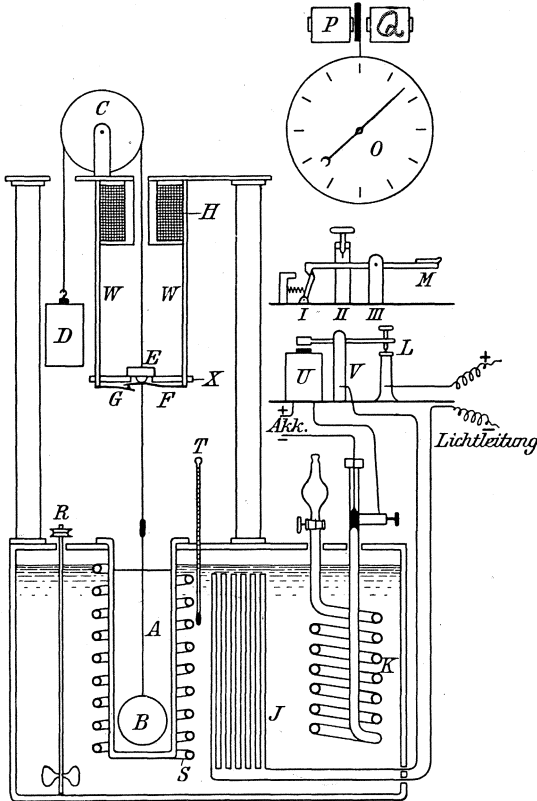


Abb. 12. Zähigkeitsmesser für Firnisse nach M. Stange.

Das Gefäß *A* hängt in einem mit Schwerpetroleum gefüllten Bad. Zur bequemen Konstanthaltung einer Normaltemperatur von 20° sind darin vorgesehen eine Kühlschlange *S*, ein Heizwiderstand *J*, ein empfindlicher, leicht einstellbarer Thermostat *K*, ein Rührflügel *R*. *J* wird über das Relais *UVL* mit Strom versorgt. Der Elektromagnet *U* wird durch einen Akkumulator gespeist. Die Stromregulierung bewirkt die Quecksilberfüllung des Thermostaten.

Der Apparat arbeitet recht genau, die Einzelwerte weichen meistens weniger als 1% voneinander ab. Die Zahlen Grenzen, in denen sich die Ausflußzeiten der verschiedenen Firnisarten bewegen, schwanken von 4 sec bis etwa $1\frac{1}{2}$ h (bis $[\eta] = 39,4$, oder auf Wasser von 20° bezogen $(\eta) = 3936$). Bei den sehr zähen Firnissen

kann man sich die Prüfung erleichtern, indem man bei 30° oder 35° prüft.

Die Reichsdruckerei bestimmt als Vergleichswerte nur die Ausflußzeiten, für welche bestimmte Normen je nach den vorliegenden Anforderungen gestellt sind (s. auch S. 712).

Ein ebenfalls auf Bestimmung der Kugelfallzeit beruhender, die direkte Ermittlung von $[\eta]$ ermöglichender Zähigkeitsmesser von K. Arndt¹⁾ für Prüfung von Salzschnmelzen sei wegen seiner Einfachheit

¹⁾ Handbuch der physikalisch-chemischen Technik, 1915, Verl. v. Ferd. Enke, S. 506.

und Übersichtlichkeit, die eine größere Billigkeit und leichtere Herstellung im Laboratorium ermöglicht, hier kurz erwähnt. Die Kontrollversuche von Arndt und A. Gessler an Ricinusöl ergaben den Wert von $[\eta]$, den früher Kahlbaum und Räber nach der Ausflußmethode ermittelt hatten.

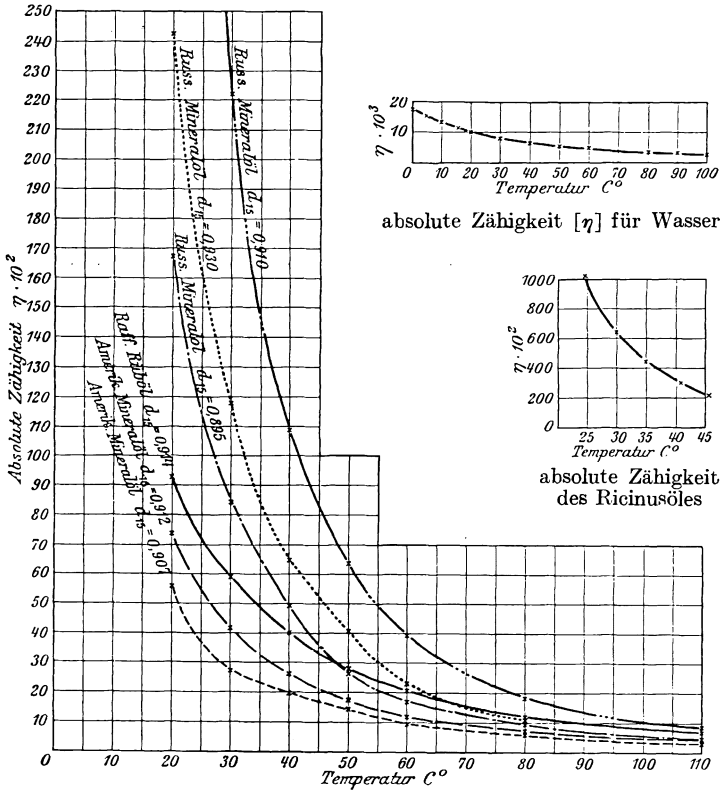


Abb. 13.

Zähigkeitswerte verschiedener Flüssigkeiten.

In Abb. 13 und 14 sind die absoluten Zähigkeiten von einigen fetten Ölen, Mineralölen, und Wasser bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

Mineralöle werden mit steigender Temperatur in weit höherem Maße leichtflüssiger als fette Öle; bei Wasser fällt die Zähigkeit mit steigender Temperatur auch im Vergleich zu fetten Ölen sehr wenig. Bei Teerfettölen (Abb. 14, S. 17) sinkt die Viscosität bei steigender Temperatur sehr stark.

Tabelle 2.
Absol. Zähigkeit $[\eta]$ verschiedener Flüssigkeiten.

Material	Spezifisches Gewicht bei 15°	Absolute Zähigkeit $[\eta]$									
		20°	30°	40°	50°	60°	80°	110°	150°		
Raff. Rübol ¹⁾	0,914	0,928	0,589	0,405	0,281	0,207	0,119	0,070	0,043		
Senfsamenöl ¹⁾	0,916	0,897	0,580	0,386	0,261	0,187	0,108	0,0705	0,043		
Baumöl ¹⁾	0,915	0,920	0,593	0,405	0,240	0,197	0,130	0,0703	0,043		
Amer. Mineralöl ¹⁾	0,907	0,559	0,273	0,198	0,143	0,097	0,0583	0,0279	—		
„ ¹⁾	0,912	0,735	0,417	0,262	0,176	0,1205	0,0718	0,0443	0,0137		
Russ. Mineralöl ¹⁾	0,895	1,673	0,841	0,495	0,265	0,1717	0,0940	0,0434	0,0283		
„ ¹⁾	0,910	5,31	2,22	1,087	0,637	0,396	0,1825	0,0817	0,0426		
„ ¹⁾	0,930	2,425	1,178	0,649	0,409	0,2315	0,1098	—	—		
Deutsch. Mineralöl ¹⁾	0,915	1,520	0,870	0,446	0,282	0,186	0,0963	0,0578	0,0290		
„ ¹⁾	0,923	4,245	2,107	1,100	0,585	0,403	0,2165	0,0831	0,0293		
Wasser ²⁾	0,999126	0,01004	0,00802	0,00657	0,00553	0,00510	0,00360	—	—		
Ricinusöl ²⁾	0,967	9,6	4,6	2,3	—	—	—	—	—		
Terpentinöl ²⁾	0,870	0,01487	0,01272	0,01071	0,00926	0,00821	0,00671	—	—		
Hexan ²⁾	0,6654	0,003258	0,002963	0,002708	0,002483	0,002288	—	—	—		
Heptan ²⁾	0,6885	0,004163	0,003754	0,003410	0,003105	0,002841	0,002413	—	—		
Octan ²⁾	0,7188/0°	0,005419	0,004828	0,004328	0,003907	0,003551	0,002971	0,002335	—		
Äthyläther ²⁾	0,7201	0,002448	0,002230	—	—	—	—	—	—		
Äthylalkohol ²⁾	0,7936	0,011943	0,009923	0,008309	0,007013	0,005960	—	—	—		
Benzol ²⁾	0,8846	0,006537	0,005674	0,004981	0,004437	0,003980	0,003358	—	—		

¹⁾ Mitteilungen 9, Ergänzungsheft V Tab. 5 (1889). Die Werte von $[\eta]$ sind aus den von Holde ermittelten Englergraden mit Hilfe der Ubbelohdeschen Umrechnungsformel berechnet.

²⁾ Werte aus Landolt-Börnstein-Roth, 5. Aufl. S. 132 ff.

Oberhalb 150° (s. Tab. 2), z. B. bei den Temperaturen der Dampfzylinder ($180-320^{\circ}$) haben Zähigkeitsbestimmungen kaum Wert, da sie keine technisch beachtlichen Unterschiede mehr zwischen den verschiedenen Ölen ergeben.

Bezugseinheit für die Zähigkeit.

Schon vor längerer Zeit¹⁾ ist auf die Irrtümer hingewiesen worden, welche bei hydrodynamischen Arbeiten entstehen, wenn man die sog.

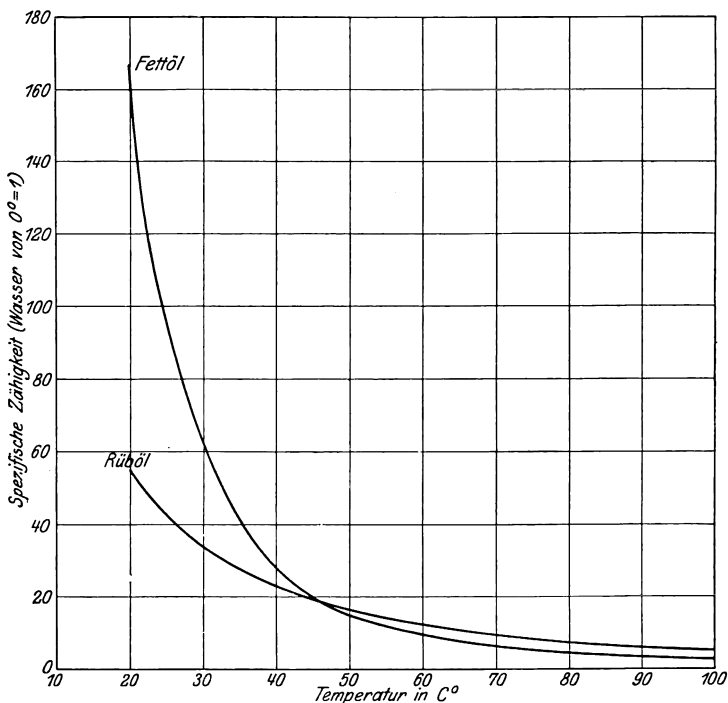


Abb. 14.

Englergrade oder andere empirische Vergleichszahlen wie Redwood- oder Sayboltsekunden als Maße der wahren Zähigkeit benutzt, wie es wiederholt vorgekommen ist. Oben wurde auch erwähnt, daß man z. B. bei der Berechnung von Röhrendurchmesser für den Transport von zähflüssigen Ölen nur die absoluten Zähigkeitswerte benutzen darf. In der Physik und physikalisch-chemischen Literatur²⁾ wird neben der absoluten Zähigkeit $[\eta]$, ausgedrückt im CGS-System, wiederholt auch

¹⁾ Ubbelohde, Petroleum 7, 773, 882, 938 (1911/12).

²⁾ Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen; Ostwald-Luther, Phys.-chem. Messungen, 3. Aufl., 1910, S. 231; K. Arndt, a. a. O., S. 485.

die spezifische Zähigkeit, bezogen auf Wasser von 0° oder bei der Versuchstemperatur benutzt.

In erster Linie maßgebend sind die Werte der absoluten Zähigkeit $[\eta]$. Da diese oft sehr klein und daher unübersichtlich sind, z. B. für Wasser von $0^{\circ} = 0,01797$, von $20^{\circ} = 0,01004$, Rüböl bei $20^{\circ} = 0,928$ bis 1,00, bei $100^{\circ} = 0,070$ usw., so wird man sie zweckmäßig mit 10^2 multipliziert angeben (s. a. Landolt-Börnstein).

Ferner besteht ein Bedürfnis, die Zähigkeit sinnfällig mit derjenigen von Wasser von 0° oder der Versuchstemperatur als sog. „spez. Zähigkeit“ (η) zu vergleichen.

Es fragt sich nur noch, ob man Wasser von 0° oder 20 bzw. $20,2^{\circ}$ oder der jeweilig in Frage kommenden Versuchstemperatur als Bezugseinheit wählt. $[\eta]$ ist für Wasser von $0^{\circ} 0,01797$, von $20^{\circ} 0,01004$, von $20,2^{\circ} 0,01000$. Bezieht man also (η) auf Wasser von $20,2^{\circ}$, so braucht man $[\eta]$ nur mit $100/1,000$, d. h. mit 100 zu multiplizieren, wenn man (η) bez. auf Wasser von $20,2^{\circ}$ erfahren will.

Die Einheit Wasser von $20,2^{\circ} = 0,01000$ ist bereits vor 9 Jahren von Archbutt und Deely¹⁾ als 1 centipoise (abgeleitet von 1 poise, zu Ehren von Poiseuille) vorgeschlagen worden; sie ist zur Annahme zu empfehlen, und in England wird die Viscosität schon seit längerer Zeit in centipoise angegeben.

Wasser von $20,2^{\circ}$ regt auch einen sinnfälligeren Vergleich an als Wasser von 0° , und es erscheinen gleichzeitig die mit 100 dividierten spez. Zähigkeiten und die hierbei erhaltenen absoluten Zähigkeiten $(\eta)/100$ und $[\eta]$ in einer Zahl gepaart.

Vergleichung von Englergraden mit (η) und $[\eta]$.

Öl-Nr.	$E =$ Englergrad	absol. Zähigkeit $[\eta]$	$[\eta] \times 100 =$ (η) Wasser von $20,2^{\circ} = 1$
1	1,26	0,0359	3,59
2	16,4	1,131	113,1
3	19,7	1,347	134,7
4	41,1	2,86	286
5	53,6	3,76	376

Die Werte von (η) betragen von $E = 10$ an aufwärts das 6,9fache von E , bei $E = 7,24 - 3,47$ beträgt der Quotient nur noch 6,77 - 6,30. Für dünnflüssige Öle von $E = 1,26$ ist der Quotient kaum halb so groß. Die genaueren Zahlen für $[\eta]$ und (η) bez. auf Wasser von 0° lassen sich nach Ubbelohde für Öle vom Englergrad > 5 durch die Formel I

$$(\eta) = (4,072 E - 3,518 / E) d$$

berechnen, in der d das spez. Gew. des Öles bedeutet. Multipliziert man (η) mit 0,01797, d. h. der absol. Zähigkeit des Wassers bei 0° , so erhält man $[\eta]$, da $(\eta) = [\eta] \text{Öl} / [\eta] \text{Wasser } 0^{\circ}$ ist, und durch Multiplikation von $[\eta]$ mit 100 (s. oben) wird (η) bez. auf Wasser von $20,2^{\circ}$ erhalten.

¹⁾ Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1921. Heft 24.

Nach Vogel (s. auch S. 25) ist die Formel von Ubbelohde bei kleineren Zähigkeiten, d. h. im Turbulenzgebiet unzuverlässig und ergibt z. B. schon bei $E = 0,9$ für (η) einen negativen Wert. Bei der folgenden neuen Formel Vogels ist auch das Turbulenzgebiet berücksichtigt:

$$(\eta) = a \cdot \tau \cdot d \cdot \left(a^{-\frac{1}{\tau^2}} \right) \cdot f(t) / 100.$$

In der Formel bedeuten t Temperatur in $^{\circ}\text{C}$, $f(t)$ den Temperaturgang des Viscosimeters, a die Apparatenkonstante, τ Ausflußzeit Öl durch Ausflußzeit Wasser von 20° , d das spez. Gewicht. $a^{-\frac{1}{\tau^2}}$ bedeutet die Turbulenzkorrektion und wird für größere Werte von $\tau = 1$.

Die obigen Beispiele dürften die Zweckmäßigkeit der gemachten Vorschläge sowie die wissenschaftliche wie technische Unzweckmäßigkeit der Englergrade zeigen, die nicht nur keine Beziehungen zum CGS-System mehr erkennen lassen, sondern auch bei Ölen verschiedener absol. Zähigkeit, soweit dünnere Öle in Frage kommen, die Verhältnisse zwischen den wirklichen Zähigkeiten auch nicht annähernd richtig wiedergeben. v. Dallwitz-Wegener verwirft ebenfalls die bisherigen Englergrade als irreführend und zeigt deren besonders starke Unzuverlässigkeit bei niedrigen Viscositätswerten an mehreren Beispielen¹⁾. Hat ein Öl einen Englergrad 0,929 und ein anderes 1,0, so daß die Zähigkeit des zweiten nach Engler nur um das 1,08fache größer ist als die des ersten, so ist das Verhältnis der wirklichen absol. Zähigkeiten von Öl_1 zu $\text{Öl}_2 = 1 : 1720$.

Auch die Saybolt-, Redwood-, Nobelzahlen usw. sind durch Ausdrücke des CGS-Systems zu ersetzen.

Die an der Hand von Ausflußversuchen auf den Ubbelohde-Capillaren kontrollierte Formel I (S. 18) trifft nicht genau zu; die nach der Formel berechneten Werte von $[\eta]$ sind im Mittel für Öle vom Englergrad 7—615 noch um 4,2% zu erhöhen²⁾. (η) ist dann mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ aus E zu berechnen. Bei weniger viscosen Ölen ist auch die Korrektur nicht mehr ganz zutreffend. Der Fehler von (η) betrug dann schon unter Berücksichtigung der Korrektur von $+4\%$ für ein Öl vom Englergrad 5 weitere $+4\%$.

W. Meißner³⁾ hat für das Verhältnis der Englergrade zu den Redwood- und Sayboltzahlen aus Ausflußversuchen eine Umrechnungsformel (s. S. 29) ermittelt und hierbei festgestellt, daß diese Beziehungen bei 50° etwas andere sind als bei 20° , was auf Wärmeausdehnungseinflüsse bei den Abmessungen der Apparate zurückzuführen ist.

Auf S. 25 wird auch gezeigt werden, wie man aus (η) die Englergrade ableitet, mit denen natürlich für eine gewisse Übergangszeit noch zu rechnen ist.

¹⁾ Über neue Wege zur Untersuchung von Schmiermitteln. München und Berlin 1919, Verl. von R. Oldenburg.

²⁾ Holde, Verhandlungen des 8. Intern. Kongresses für angewandte Chemie zu New York 1912, 15, 677—681.

³⁾ Chem. Umsch. 19, 30—33 u. 44—49 (1912); 20, 123 (1913); 21, 28 (1914).

Handelstechnische Bestimmung mittels Viscosimeter.

Die gläsernen Capillarzähigkeitsmesser erfordern als leicht zerbrechliche Instrumente für den Fall eines Bruches mühevoll zu eichende Ersatzröhren. Deshalb werden für die technische Viscositätsprüfung der Mineralöle stabilere Metallviscosimeter benutzt, auf denen die Zähigkeit ebenfalls durch Bestimmung der Ausflußzeiten der Öle festgestellt wird. Diese Viscosimeter gestatten, wie gezeigt, nicht unmittelbar, die absolute oder spez. Zähigkeit zu ermitteln, sondern

nur eine relative, stark zu korrigierende Vergleichung der Viscosität der Öle. Das Poiseuille'sche Gesetz gilt nämlich nur so lange (s. S. 10), als das Ausflußrohr genügend capillar ist, das Verhältnis von Länge zu Durchmesser der Ausflußcapillare einen gewissen Grenzwert erreicht, der für verschiedene Radien, Flüssigkeiten und Wärmegrade verschieden ist¹⁾, und der Druck beim Ausfließen konstant ist. Alle gebräuchlichen Metallviscosimeter der Praxis genügen nicht diesen Anforderungen. Nur beim Nobel-Viscosimeter (s. S. 25) ist der Druck, unter dem das Öl ausfließt, durch eine Mariottesche Flasche konstant gehalten. Nach der Ubbelohdeschen Formel zur Umrechnung der Englergrade in spez. Zähigkeiten ist die Vergleichbarkeit der Englergrade nur für Öle zulässig, welche wenigstens einen Englergrad 10 bei der Versuchstemperatur haben.

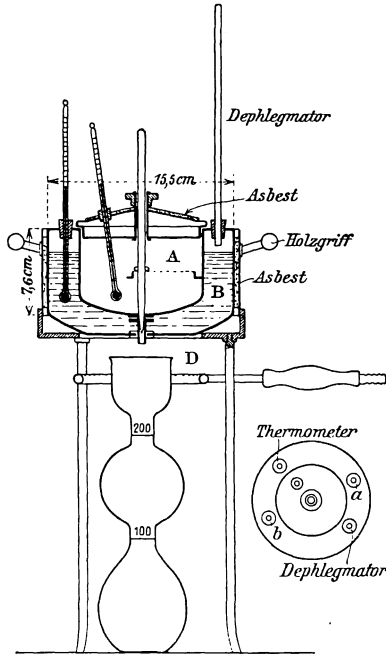


Abb. 15. Viscosimeter Engler-Holde.

Die Formen und Arten der in den einzelnen Ländern vorgeschriebenen Viscosimeter sind recht mannigfaltig; so sind in Deutschland der Englerapparat, in England das Redwoodsche Viscosimeter, in den Vereinigten Staaten dasjenige von Saybolt Normalapparat (s. a. das amerikanische Leuchtölviscosimeter S. 142), die Nobelwerke in Baku benutzten neben dem Engler- den Lamansky-Nobel-Apparat.

1. Englersches Viscosimeter.

Anordnung und Handhabung des Apparates. Vom Engler-Apparat bestehen verschiedene Typen, die in den vereinbarten Grundabmessungen des

¹⁾ Petroff, Neue Theorie der Reibung, Hamburg und Leipzig 1887. Verl. Leop. Voß; Hagenbach, Poggendorfs Annal. 109, 385, 402 (1860); nach Rakusin, Untersuchung des Erdöls, S. 131.

Ausflußgefäßes und Ausflußröhrchens übereinstimmen, sich jedoch in der Anordnung der Heizbäder usw. voneinander unterschieden. Abb. 15 zeigt die vom Verf. bisher benutzte Anordnung des Englerapparates. Das Ausflußgefäß *A* dient zur Aufnahme des Probeöls und wird bei Ausführung eines Versuchs bis zu den an den Seitenwänden befindlichen Markenspitzen mit Öl gefüllt, während das aus vernickeltem Messing bestehende Ausflußröhrchen mit dem hölzernen, durch den Deckel geführten Stift *C* (besser ist ein Kugelverschluß wie bei Apparat Abb. 18) verschlossen wird. Durch das Wasserbad *B* und Kranzbrenner *D* wird die Temperatur des Probeöls reguliert. Mittels des Meßkolbens (bei 200 und 100 cm³ eine Marke) wird das ausfließende Öl bzw. Wasser aufgefangen. Zur Kontrolle jeden Versuchs dient die Ausflußzeit von 100 cm³.

Bei Temperaturen bis 100° benutzt man als Heizflüssigkeit gewöhnliches Wasser, bei höherer Temperatur Xylol, Anilin usw. als Siedeflüssigkeiten. Öl ist als Badflüssigkeit wegen der schlechten Wärmeleitung zu verwerfen, da besonders bei höheren Temperaturen das Ausflußröhrchen überhitzt wird.

Um bei 100°, wo mit siedendem Wasser gearbeitet wird, von den Schwankungen des Luftdrucks unabhängig zu werden und gleichzeitig im Bad eine etwas erhöhte Temperatur zu erzielen, setzt man auf eine Tülle des Bades den Druckregler (Abb. 17), bestehend aus einem in Quecksilber im kleinen Reagensglas eintauchenden U-Rohr *h* (s. S. 22 unten).

Das Bad muß etwa 100,5 bis 100,75° heiß sein, damit das Öl in *A* 100° annimmt. Die auf dem Apparat bestimmte Zähflüssigkeit (Englergrad) ist der Quotient aus Ausflußzeit von 200 cm³ Öl bei der Versuchstemperatur und derjenigen von 200 cm³ Wasser bei 20°.

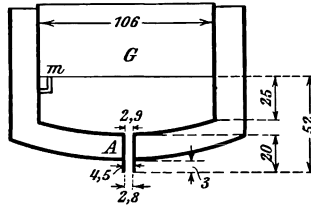


Abb. 16. Abmessungen des Engler-Viscosimeters.

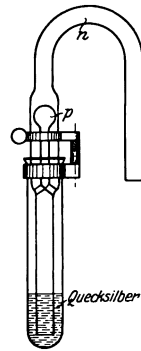


Abb. 17. Druckregler mit Rückschlagventil.

Abmessungen und Versuchsausführung¹⁾.

Abmessungen und Fehlergrenzen (Abb. 16).

Gefäß G:		Fehlergrenze
Innerer Durchmesser	106	mm ± 1,0 mm
Zylindrischer Teil unterhalb der Markenspitzen <i>m</i> Höhe	25	„ ± 1,0 „
Spitzenhöhe über der unteren Rohrmündung	52	„ ± 0,5 „
* Ausflußröhrchen A:		Fehlergrenze
Länge	20	mm ± 0,1 mm
Innerer Durchmesser, oben	2,9	„ ± 0,02 „
„ „ unten	2,8	„ ± 0,02 „
Aus dem äußeren Gefäß unten hervorragender Teil des Röhrchens: Höhe	3,0	„ ± 0,3 „
Breite	4,5	„ ± 0,2 „

Das Ausflußröhrchen wurde früher ganz aus Platin hergestellt oder mit einer genügend starken Platinauflage versehen. Die Innenwand des Röhrchens muß glatt und darf nicht wellig sein.

Das Viscosimetergefäß wurde früher stark vergoldet hergestellt. (Wo in der Regel säurefreie Mineralöle geprüft werden, genügen Messinggefäße und Messingröhrchen.)

¹⁾ Chem.-Ztg. 31, 441 (1907).

Ausflußzeit von 200 cm³ Wasser bei 20°.

Dieser Wert wird von Zeit zu Zeit, insbesondere bei etwaigen Störungen, kontrolliert.

Das innere Gefäß und das Ausflußröhrchen werden mit Äthyläther oder Petroläther, dann wiederholt mit Alkohol und zuletzt mit destilliertem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Die drei Markenspitzen werden durch Regulierung der an den Füßen des Apparates angebrachten Stellschrauben in eine Horizontalebene gebracht. Der Verschlüßstift für die Wassereichungen darf nur zur Prüfung des Apparates mit Wasser dienen und nicht mit Öl in Berührung kommen. Man füllt *A* mit destilliertem Wasser bis zu den Markenspitzen und hält die Temperatur des Wassers in *A* auf 20°, füllt durch wiederholtes Lüften des Verschlüßstiftes das Ausflußröhrchen ganz mit Wasser und benetzt die Fläche der unteren Mündung gehörig, so daß ein Tropfen hängen bleibt, der die ganze Fläche bedeckt. Hierauf lüftet man den Verschlüßstift und bestimmt mittels einer genauen, $\frac{1}{5}$ sec anzeigenden Stoppuhr bei völlig ruhiger Wasseroberfläche die Ausflußzeit von 200 cm³ Wasser unter Benutzung eines getrockneten, auf Einguß geeichten Meßkolbens. Der Versuch ist mehrfach zu wiederholen. Wenn drei, höchstens 0,5 sec voneinander abweichende Ergebnisse vorliegen und die Werte nicht fortschreitend abnehmen, gilt die erste Versuchsreihe als beendet.

Der Apparat wird so oft gereinigt und die Versuchsreihe so oft wiederholt, bis konstante Ausflußzeiten erhalten werden, aus deren 6 letzten Werten die mittlere Ausflußzeit des Wassers (Eichwert) gebildet und auf 0,2 sec abgerundet angegeben wird. Richtig gebaute Apparate zeigen Eichwert 50–52 sec. = 4 % *E. G. 1898*

Die Thermometer müssen nach den Prüfungsbestimmungen für Thermometer vom 25. Januar 1898 (Zentralbl. f. d. Deutsche Reich, Nr. 6 vom 11. 2. 1898) geprüft sein.

Ausflußzeit der Öle.

Das Öl wird bis zu den Markenspitzen des gereinigten Apparates eingefüllt. Helle Öle, die mechanische Verunreinigungen enthalten, und alle dunklen Öle sind vor der Einfüllung durch ein Sieb von 0,3 mm Maschenweite zu gießen.

Vor Einfüllung des Öls ist für Versuche bei höheren Temperaturen das Bad anzuheizen, und zwar für Versuche bei 50° auf 50,3–50,4°, für Versuche bei 100° auf etwa 101°; das Öl hat man vor dem Einfüllen auf 51° bzw. 102° anzuwärmen. Durch Rühren des Versuchsöls mit dem Thermometer durch Drehen des Deckels und Bewegungen des Wassers mit dem Luftrührer, sowie durch Lüften des Deckels oder Zugabe von kaltem Wasser zum Bade wird die Temperatur geregelt. Hierauf lüftet man den Verschlüßstift unter gleichzeitigem Ingangsetzen des Uhrwerks und läßt das Öl in den zentriert aufgestellten Kolben einfließen.

Sobald die Marke 200 cm³ erreicht ist, wird die Uhr gestoppt.

Unterhalb 50° betragen die Abweichungen der Einzelversuche vom Mittel $\pm 0,5\%$, bei 50° bis zu $\pm 0,5\%$, für schwere, d. h. sehr zähflüssige Maschinenöle bis zu 1,6%, für Zylinderöle bis zu 3,5%. Auf verschiedenen Englerapparaten betragen bei 50° die Abweichungen bis zu 2,5%. Spindelöle, Maschinenöle, Wagenöle usw. prüft man in der Regel bei 20 und 50°, Zylinderöle, auch Heißdampfzylinderöle bei 50 und 100°; bei letzteren werden vereinzelt Zähigkeitsbestimmungen bei 180, 200° usw. verlangt, obwohl die Unterschiede in den Zähigkeiten der Öle bei höheren Wärmegraden belanglos sind. Für Versuche bei 100 bis 180°, 200° usw. ist ein hartgelöteter Apparat (Abb. 15) mit Dampfbad für Wasser, Anilin (180°), Nitrobenzol (200°) oder Naphthalinfüllung zu benutzen. Die Temperatur des Probeöls bleibt wegen der Wärmeausstrahlungen etwas unterhalb der Badtemperatur und kann bei siedendem Wasser als Badflüssigkeit dadurch auf 100° gehalten werden, daß man den Wasserdampf unter Quecksilber, dessen Höhe man leicht regeln kann, in einem kleinen am Apparat angebrachten Reagensglas (Abb. 17) austreten läßt und dadurch die Badtemperatur unabhängig von jeweiligem Atmosphärendruck auf 100,75–101° hält. Das zweimal rechtwinklig gebogene, in ein Reagensglas in Quecksilber tauchende Rohr *h* des S. 21 kurz beschriebenen Druckreglers ist mit Rückschlagventil *p* versehen und in einer Hülse am Deckel des Bades luftdicht angebracht.

Änderungen der Zähflüssigkeit von Ölen.

Dunkle, rückstandhaltige Mineralöle (oder auch Teeröle), welche feine feste Paraffin- oder Pechteilchen suspendiert enthalten, zeigen bei gleicher Zimmerwärme infolge von starken Temperaturschwankungen vor dem Versuch Änderungen des Flüssigkeitsgrades bis zu 15%. Durch vorangehendes Erhitzen wird die Zähigkeit bei 20° erniedrigt, durch starkes Abkühlen erhöht. Diese Änderungen haben in dem durch Erhitzen erfolgten Schmelzen und der bei kurzem Abkühlen auf Zimmerwärme nicht völlig wiederkehrenden Abscheidung der festen Teilchen bzw. in zu langsamer Schmelzung der durch starkes Abkühlen in vermehrter Menge ausgeschiedenen Paraffin- und Pechteile ihre Ursache und konnten bei künstlich mit Paraffin im Überschuß versetzten hellen ausscheidungsfreien Ölen, welche derartige Schwankungen sonst nicht zeigen, nachgeahmt werden.

Man muß also bei Ölen, welche in dünner Schicht feine feste Teilchen erkennen lassen, von vornherein Schwankungen von E_{20} um $\pm 7-8\%$ zulassen oder neben der in üblicher Weise ausgeführten Bestimmung noch je eine mit dem 10 min auf 100° erhitzten und dem vorher auf -15° abgekühlten Öl vornehmen. Öle, die bei Zimmerwärme feste Paraffin- oder Asphaltteilchen zeigen (Zylinderöle), werden jedoch in der Regel nicht bei 20°, sondern bei 50° geprüft, wo die festen Teilchen meistens geschmolzen sind, die erwähnten Schwankungen des Englergrades also in der Regel nicht auftreten.

Abkürzung der Versuche.

Vierfacher Apparat. Zur gleichzeitigen Prüfung von vier Ölen dient das vierfache Englersche Viscosimeter (Anordnung von A. Martens), bei welchem vier Englersche Ausflußgefäße in einem großen Wasserbade vereinigt sind. Die Temperatur des Bades wird durch ein von der Turbine getriebenes Schaufelrad, Zufließenlassen von kaltem Wasser oder Erwärmung des Bades durch eine kleine Gasflamme geregelt.

Für Versuche bei 100° benutzt man siedendes Wasser und den Quecksilber-Druckregler (s. Abb. 17, S. 21).

Ausflußzeit kleinerer Flüssigkeitsvolumina bei normaler Auffüllung.

Der oft sehr langen Dauer des Ausfließens von 200 cm³ Öl begegnet man dadurch, daß man aus der Ausflußzeit kleinerer Flüssigkeitsvolumina die vorgeschriebene Ausflußzeit von 200 cm³ berechnet. Ausflußzeiten von 50 oder 100 cm³ stehen nämlich zu derjenigen von 200 cm³ in einer für alle nicht zu dünnflüssigen Öle ($E > 3,5$) gleichen proportionalen Beziehung¹⁾. Die Ausflußzeiten von 20 cm³ mit 11,95, von 50 cm³ Öl mit 5,03, von 100 cm³ mit 2,353 multipliziert, ergeben die Ausflußzeiten von 200 cm³. Als Meßgefäße dienen die in Abb. 15 und 18 abgebildeten Kolben.

Aus den Ubbelohdeschen Tabellen zum Englerschen Viscosimeter²⁾ kann man für die bei 50, 100 und 200 cm³ beobachteten Ausflußzeiten (bei einem Wasserwert von 50—52) direkt den Englergrad entnehmen.

Ausflußzeit bei kleiner Anfangsauffüllung.

Stehen weniger als 240 cm³ Öl zur Verfügung, so bedient man sich entweder des Capillarviscosimeters (S. 11), oder man füllt eine kleinere, vor dem Versuch auf die Versuchstemperatur erwärmte Ölmenge, z. B. 45 cm³, in den Englerschen Apparat ein³⁾ und bestimmt die Ausflußzeit von 20 cm³ Öl unter Verwendung geeigneter Meßzylinder. Die Ausflußzeit von 200 cm³ Öl bei normaler Auffüllung ist in diesem Fall das 7,25fache der Fließzeit von 20 cm³. Statt der Ausflußzeit von 20 cm³ und Auffüllung von 45 cm³ kann man auch andere durch Umrechnungskoeffizienten fixierte Volumina für die Auffüllung und Bestimmung der Ausflußzeit wählen.

¹⁾ Holde, Untersuchungen der Schmiermittel. 1. Aufl. dieses Buches. 1897. S. 51. Verl. von Julius Springer; s. a. Singer, Edeleanu usw. Petroleum 2, 555 (1906/07).

²⁾ Verl. S. Hirzel, Leipzig. ³⁾ Holde, Mitteilungen 17, 63 (1899).

Solche Umrechnungskoeffizienten sind ¹⁾

bei Anfangsauffüllung von	25	45	45	50	60	120	cm ³
und Ausflußmenge von	10	20	25	40	50	100	„
für die Ausflußzeit von 200 cm ³ .	13	7,25	5,55	3,62	2,79	1,65	„

Bestimmung mittels Zehntelgefäß nach Ubbelohde ²⁾ (Abb. 18) gestattet mit 25 cm³ Öl zu arbeiten. Im Boden des nach Englers Vorschrift gebauten Gefäßes *A* befindet sich eine mit Gewinde versehene Vertiefung, in welche nach Bedarf ein engeres Gefäß *A'* eingeschraubt werden kann, dessen Querschnitt gleich $\frac{1}{10}$ desjenigen des Hauptgefäßes ist. In dem Zehntelgefäß gibt eine einzelne Spitzenmarke die Füllhöhe an.

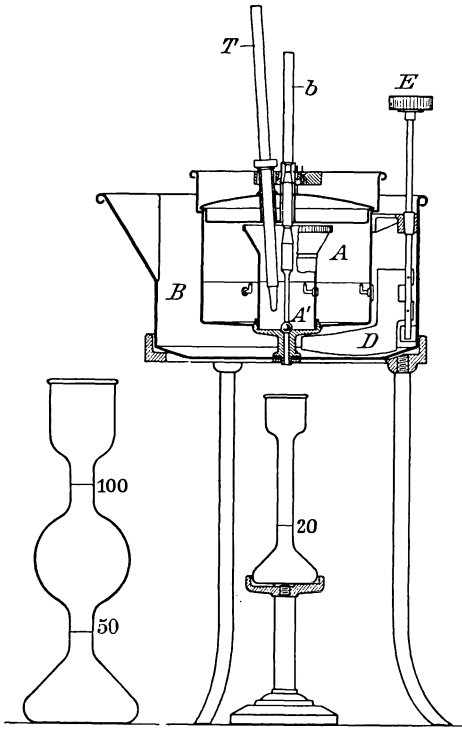


Abb. 18. Viscosimeter mit Zehntelgefäß.

Der Verschlußstab ist unten mit einer Kugel versehen, welche durch das Eigengewicht des Stabes in eine passende Kugelsenkung oberhalb des Ausflußröhrchens gedrückt wird. Öffnet man den Verschluß durch Anheben des Stabes, so wird der Stab durch eine am Fiberknopf des Deckels angebrachte Feder in solcher Höhe festgehalten, daß sich die Kugel über der Öloberfläche befindet. Bei Ermittlung der Zähigkeit eines Öls mittels des weiten Gefäßes wird in der üblichen Weise verfahren. Bei Benutzung des Zehntelgefäßes wird *A* gleich dem äußeren Gefäß *B* mit einer passend temperierten Badflüssigkeit angefüllt.

Es betragen innerer Durchmesser des Zehntelgefäßes 33,8 mm, Höhe der Markenspitze über der unteren Röhrchenmündung 52,5 mm. Hauptgefäß und Zehntelgefäß ergeben bei diesen Abmessungen unter Zugrundelegung der Wasserausflußzeiten für 200 bzw. 20 cm³ gleiche Werte für den Englergrad eines Öles. Die Wasserausflußzeiten, die insbesondere für das Zehntelgefäß schwierig mit genügender Genauigkeit zu messen sind, werden bei der Prüfung des Apparates in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt ermittelt.

Capillarviscosimeter zur Ermittlung der Englergrade.

Bei sehr kleinen Ölmengen (< 25 cm³) bedient man sich, wie erwähnt, des Capillarviscosimeters (Abb. 11, S. 11) und der nachstehenden Formel von Ubbelohde zur Berechnung der Englergrade aus den Capillarausflußzeiten:

¹⁾ Gans, Chem. Umsch. 6, 221 (1899), bestätigt von Offermann, Edeleanu.

²⁾ K. Scheel, Petroleum 12, 873 (1917); Verfertiger des Apparates Sommer und Runge, Berlin.

Beispiel: $t = 20^{\circ}$; Eichwert der Capillare (sec Wasser 0°) = 1,271; sec Öl = 135. $E = \text{sec Öl}/\text{Eichwert} \times d_{20} \times 4,072 = 135/1,271 \times 0,9132 \times 4,072 = 28,6$.

Vorstehende Formel leitet sich aus der S. 18 mitgeteilten Formel von Ubbelohde für (η) bez. auf Wasser von 0° : $(\eta) = d(4,072 E - 3,518/E)$ ab.

Die Formel erklärt, warum (η) , auch auf Wasser von 20° bez., um das Vielfache und wechselnd größer ist als E .

Beim Englerapparat gilt die Poiseuillesche Formel nicht mehr wegen der zu großen Weite des Ausflußrohres. Daher wird die Ausflußzeit hier nicht nur wie beim Capillarviscosimeter durch die Zähigkeit, sondern noch durch Beschleunigungen der strömenden Flüssigkeit beeinflusst.

Setzt man in obige Formel die Werte für Wasser von 20° ein:

$$0,558 = 0,998824 (4,072 \cdot 1 - 3,518/1),$$

so beträgt in diesem Falle der negative Teil in der Klammer etwa 6mal soviel als der ganze Ausdruck. Der negative Teil ist aber der Ausdruck für die Arbeit, welche aufgewendet werden muß, um dem ausströmenden Wasser die Ausströmungsgeschwindigkeit zu erteilen ($\frac{1}{2} m v^2$). Diese Arbeit ist auf dem Englerschen Apparat für Wasser wegen der großen Ausströmungsgeschwindigkeit etwa 6mal so groß wie die zur Überwindung der Zähigkeit erforderliche Arbeit.

Infolgedessen ist die Auslaufzeit des Wasser von 0° auf diesem Apparat schon etwa 7mal so groß, wie der spez. Zähigkeit entsprechen würde.

Bei höheren Englergraden (wenn E größer wird) wird der erste Teil der Klammer im gleichen Verhältnis größer, wie der zweite Teil kleiner wird. Beim Englergrad 5 beträgt der negative Teil nur noch 5% und bei $E = 10$ nur noch etwa 1% des ganzen Wertes, so daß er von da an praktisch vernachlässigt werden kann. Oberhalb $E = 10$ kann deshalb die vereinfachte Formel

$$(\eta), \text{ bez. auf Wasser von } 0^{\circ} = d \cdot 4,072 \cdot E$$

und

$$(\eta), \text{ bez. auf Wasser von } 20,2^{\circ} = d \cdot 4,072 \cdot E \cdot 0,01797 \cdot 100$$

zur Berechnung dienen.

2. Das Lamansky-Nobelsche Viscosimeter¹⁾

(Abb. 19 a u. b) wurde in Rußland früher neben dem Englerschen Viscosimeter benutzt.

Das metallene Ausflußgefäß A trägt unten den als Ausflußröhrchen dienenden ausgehöhlten Metallpfropfen D , welcher durch den mit Holzspitze versehenen Metallstab M verschließbar ist. Das Öl wird durch das Wasserbad B , das durch die im Dampfkesselchen C entwickelten Wasserdämpfe erhitzt wird, unter Benutzung des Rührers H (Abb. 19 b) erwärmt.

Nachdem das Öl in A konstante Temperatur angenommen hat, läßt man es durch Lüften des Stiftes unter konstantem Druck ausfließen, der durch das in das Öl eintauchende Mariottesche Rohr F erhalten wird. Die Druckhöhe, d. h. die Entfernung des unteren Endes der Mariotteschen Röhre von der Ausflußöffnung beträgt 200 mm. Die Öffnung bei E soll so weit sein, daß die Ausflußzeit von 100 cm³ destilliertem Wasser bei 50° und 200 mm Druckhöhe etwa 60 sec (Fehler ± 1) beträgt. Die Länge des Ausflußröhrchens soll genau 10 mm betragen.

Die Versuche werden in der Regel bei $+50^{\circ}$ ausgeführt. Als Viscosität gilt der Quotient zwischen Ausflußzeit von 100 cm³ Öl und 100 cm³ Wasser von 50° .

¹⁾ Wischin und Singer, Chem. Umsch. 4, 89 u. 243 (1897).

Die Mängel des L.N.-Viscosimeters bestehen in der umständlichen Reinigung und Bedienung des Apparates und in der großen zu den Versuchen nötigen Ölmenge (400 cm³); wegen der konstanten Druckhöhe läßt sich aus der Ausflußzeit eines beliebigen kleineren Volumens ohne weiteres die Ausflußzeit der vorgeschriebenen 100 cm³ berechnen.

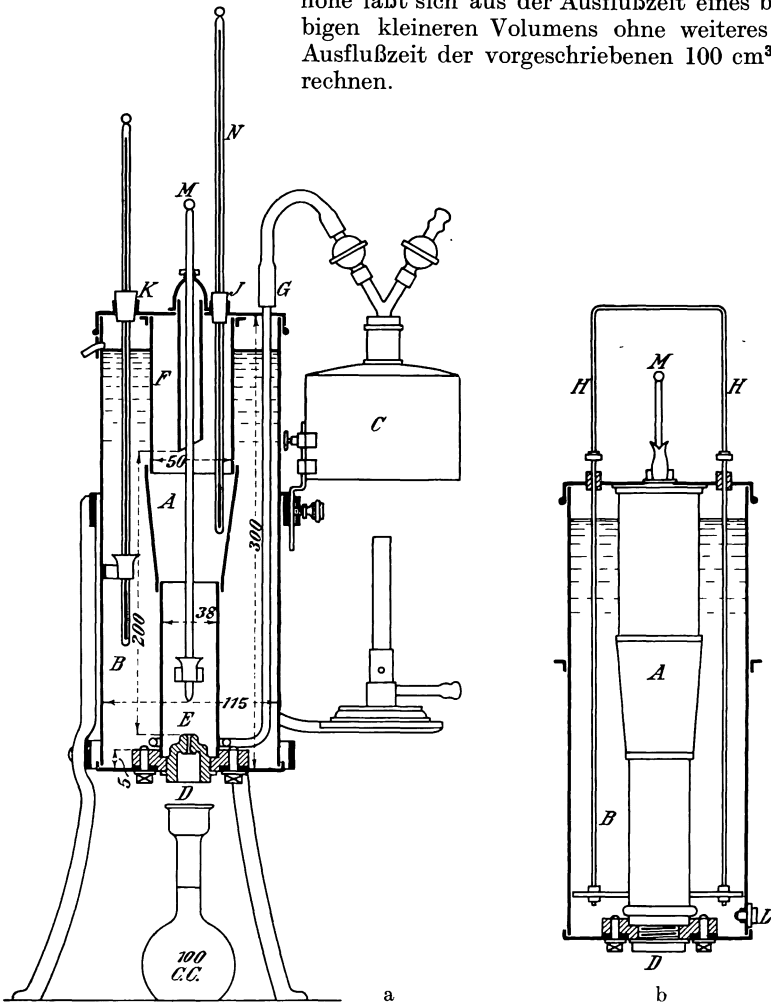


Abb. 19 a und b. Lamansky-Nobel-Viscosimeter.

Das Verhältnis der nach Lamansky-Nobel und Engler erhaltenen Zähflüssigkeiten bleibt annähernd konstant. Für leichtflüssige Öle beträgt

Zähfl. L.N. = 1,13—1,18 · *E*,
für zähflüssige Maschinenöle und für Zylinderöle . 1,20—1,26 · *E*.

3. Redwood-Viscosimeter (Abb. 20)

nimmt in England annähernd dieselbe Stellung ein wie das Englische Viscosimeter in Deutschland.

Beschreibung des Apparates.

Der Boden des etwa 47,63 mm weiten und 88,90 mm hohen kupfernen, versilberten Ölbehälters *C* trägt ein Achatauslaufrohr, dessen becherförmige Vertiefung mittels eines Stiftes *E* verschlossen werden kann. Die Temperatur der Flüssigkeit wird mit Hilfe der durch die Handhabe *H* bewegten, im äußeren Bad angebrachten Flügel *L* geregelt.

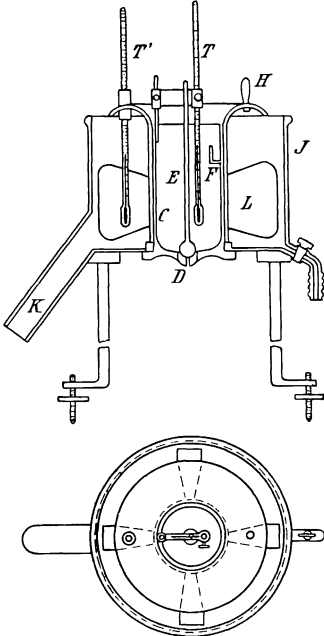


Abb. 20. Redwood-Viscosimeter.

Der Mantel *J* wird für Temperaturen bis zu 95° mit Wasser, bei höheren Temperaturen mit einem geeigneten Mineralöl gefüllt. Das zu prüfende filtrierte, getrocknete und auf dieselbe Temperatur gebrachte Öl wird bis zur Marke *F* eingefüllt. Ein enghalsiger 50-cm³-Kolben wird unter das Ausflußrohr in ein Gefäß mit einer Flüssigkeit von der Temperatur

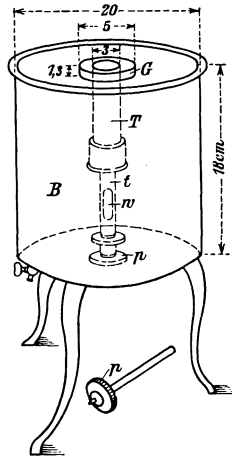


Abb. 21. Saybolt-Viscosimeter.

des Öls gestellt. Alsdann wird der Stift *E* gelüftet und die Zeit der Füllung des Kolbens bis zur 50-cm³-Marke beobachtet.

4. Saybolt-Viscosimeter

(Abb. 21) in Amerika allgemein eingeführt.

Das 8 cm lange und 3 cm weite Messingrohr *T* faßt etwa 66 cm³ und setzt sich fort in ein inneres, in *p* eingeschraubtes Rohr *t*, in dem sich zwei gegenüberliegende Fenster *w* befinden. *p* trägt ein Mundstück mit einer 1,75 mm weiten Öffnung. Der innere Teil von *p* hat eine Erweiterung zur Einsetzung eines Verschlußstöpsels, das obere Ende von *T* einen Kranz von Löchern, die in die Galerie *G* führen. Der ganze Apparat ruht im Wasserbad *B*, das zwei mit *w* korrespondierende Fenster trägt.

Der Apparat wird bei *p* mit Hilfe eines Stopfens verschlossen, darauf wird in *T* Öl eingefüllt, dessen Überschuß in die Galerie *G* läuft und hier mit einer

besonderen Pipette herausgezogen werden kann. Öl und Wasserbad werden nunmehr auf $70^{\circ} \text{F} = 21,1^{\circ} \text{C}$ gebracht, der Stopfen vom Boden entfernt und die Zeit ermittelt, in welcher 60 cm^3 ausfließen. Bei höherer Temperatur wird ein engeres Mundstück von $\frac{3}{64}'' = 1,19 \text{ mm}$ bei p aufgesetzt.

Die verschiedenen Sayboltapparate wiesen früher gegeneinander manchmal Unterschiede auf, weshalb die Werte nicht immer scharf vergleichbar waren.

Bei einer Anordnung des Saybolt-Viscosimeters, wie sie bei der Deutschen Vakuum-Öl-A.-G., Schulau b. Hamburg, für Versuche

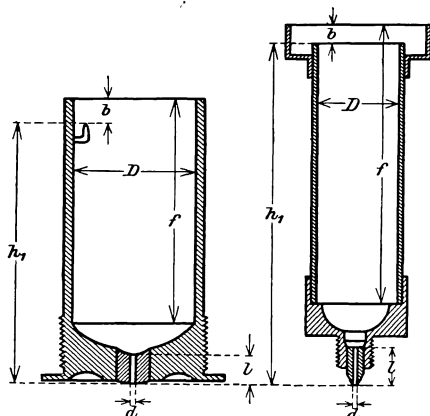


Abb. 22. Ölgefäß des Redwood-Viscosimeters.

Abb. 23. Ölgefäß des Saybolt-Viscosimeters.

bei Temperaturen bis etwa 40° benutzt wird, wird die Temperatur im Wasserbad mit Dampf, der unten durch ein Kranzrohr eintritt, sowie durch Zufluß von kaltem Wasser geregelt, oben fließt durch einen Überlauf warmes, unten kaltes Wasser ab. Für Versuche bei höheren Temperaturen, z. B. 100° , ist der Apparat oben mit Deckel verschlossen und für bloße Dampfheizung mit Manometer ausgerüstet (Abb. s. S. 214).

Die wesentlichen Teile des Redwood- und Saybolt-Viscosimeters sind in Abb. 22 und Abb. 23 schematisch im Längsschnitt dargestellt. Die in die

Abbildungen eingezeichneten, mit Buchstaben versehenen Maße haben bei den von Meißner¹⁾ untersuchten Apparaten folgende Größe:

Tabelle 3.

Dimensionen für	Redwood- sches Viscosimeter cm	Saybolt'sches Universal-Viscosimeter	
		Meißner cm	cm ²⁾
Durchmesser des Ausflußgefäßes. D	4,655—4,691	2,968	2,955— 2,995
Anfängliche Druckhöhe. h_1	9,328—9,615	12,688	12,55 — 12,65
Länge des Ausflußröhrchens l	0,986—1,023	1,411	1,215— 1,235
Mittlerer Durchmesser desselben d	0,158—0,163	0,178	0,175— 0,178
Aus den Figuren ersichtliche Dimensionen	b	0,900	—
	f	8,64	10,35

Das Ausflußvolumen beträgt beim Redwoodschen Apparat 50 cm^3 , beim Sayboltapparat 60 cm^3 .

¹⁾ Chem. Umsch. 19, 30 (1912); 20, 123 (1913).

²⁾ Hamor und Padgett, Technical Examination of Crude Petroleum and Petroleum Products. S. 91.

Die Ausflußzeiten τ_r des Redwoodschen Apparates und τ_s des Saybolt-Viscosimeters lassen sich aus dem auf normale Apparatabmessungen reduzierten Englergrad E nach Meißner wie folgt berechnen: Der Genauigkeitsgrad der berechneten Werte gegenüber den beobachteten beträgt für τ_r bis 4⁰/₀, für τ_s bis 2⁰/₀ (s. a. Tabelle 47—50, S. 215 ff.).

$$\tau_r = 192,2 k \left(1 + \sqrt{1 + \frac{0,01624}{k^2}} \right)$$

$$\tau_s = 228,7 k \left(1 + \sqrt{1 + \frac{0,01309}{k^2}} \right)$$

$$k = 0,08019 E - 0,07013 \cdot 1/E.$$

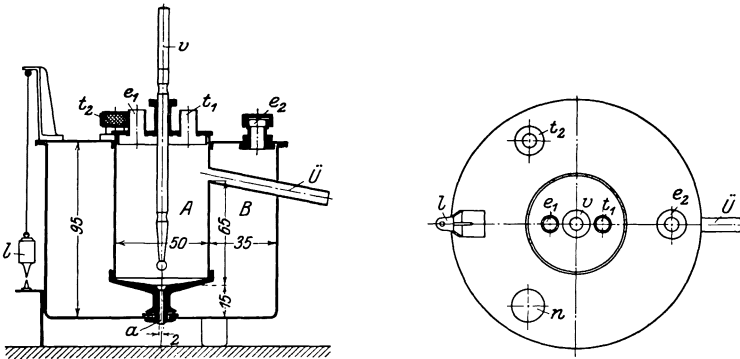


Abb. 24 und 25. Metallviscosimeter von Holde (Querschnitt und Grundriß).

Diese Formeln hat W. Manasse in folgende, von $E = 5$ an gültige (s. folgende Tabelle) Form gebracht:

$$E = 30,750 \text{ sec Redwood.}$$

$$E = 36,545 \text{ sec Saybolt.}$$

Tabelle 3a.

E	sec Redwood		sec Saybolt	
	ber. nach Meißner	nach der Formel von Manasse	ber. nach Meißner	nach der Formel von Manasse
1	26,503	(30,750)	28,57	(36,545)
2	58,44	(61,50)	67,46	(73,090)
5	152,67	153,75	180,77	182,73
10	307,50	307,50	365,45	365,45
20	616,13	615,0	732,93	730,90

Auf S. 216, Tab. 50 finden sich die genauen umfassenden Vergleichstabellen von Engler-, Redwood- und Sayboltgraden.

Für die in Frankreich übliche Methode von Barbey besteht die Formel:

$$\eta = 48,5 \cdot d/F,$$

worin F die Fluidität nach Barbey bedeutet (s. S. 782).

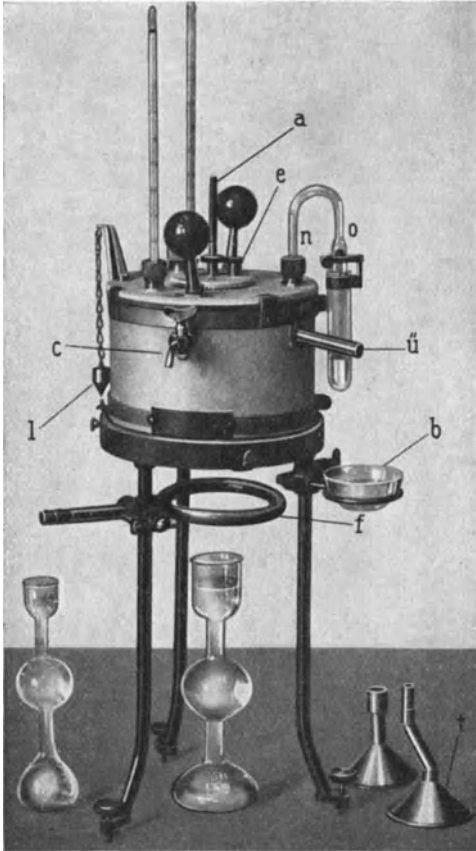


Abb. 26. Metallviscosimeter von Holde¹⁾.

möglich. Die Auffüllhöhe ist automatisch durch das Überlaufrohr \ddot{u} fixiert. Der Überschuß an Öl wird in dem Schälchen b aufgefangen. Durch die zentrierte Erhitzung des Wasserbades mittels des Ringbrenners f genügen schon die normalen Wärmeströmungen zur Verteilung der Temperatur. Für Versuche bei 100° mit siedendem Wasser benutzt man den Druckregler no (s. Abb. 26 u. 17, S. 21) und die Arbeitsvorschrift hierzu. Das Öl wird durch eine Tülle e im Deckel mittels Trichter t eingefüllt. Lot l dient nebst den Schrauben an den Füßen des Apparates zur

5. Metallviscosimeter von Holde.

Die Mängel des Engler-Viscosimeters bestehen in dem sehr breiten, verhältnismäßig viel Öl (etwa $\frac{1}{4}$ l) beanspruchenden und die Temperatureinstellung erschwerenden Ölgefäß, der unbequemen Einstellung des Ölniveaus auf die 3 Markenspitzen und darin, daß Wiederholungsversuche, der Übergang zu höheren Temperaturen, Öffnen des Apparates und Neueinstellung auf die Markenspitzen erfordert. Bei dem vorliegenden Apparate (Querschnitt und Aufsicht Abb. 24 und 25, Gesamtansicht Abb. 26) sind diese Mängel des Englerapparates vermieden.

Der Apparat faßt bis zum Überlauf etwa 120 cm³ Flüssigkeit. Als Maßstab der Zähigkeit gilt die Ausflußzeit von 100 cm³ Öl. Dadurch, daß das Ölgefäß wesentlich schmaler, nur ein Wasserbad benutzt wird und dieses breiter ist als beim Englerapparat, ist die schnellere Erwärmung des Öles bei geringerem Ölquantum

¹⁾ Zu beziehen von Sommer & Runge, Berlin-Friedenau.

Tabelle 4¹⁾.

Werte von $E = 0,308 + 0,015475 \cdot s + 0,0000000607 \cdot s^2$
(Ausflußmenge: 100 ccm).

Zehnersekunden	Einersekunden									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
40	0,93	0,94	0,96	0,97	0,99	1,00	1,02	1,04	1,05	1,07
50	1,08	1,10	1,11	1,13	1,14	1,16	1,18	1,19	1,21	1,22
60	1,24	1,25	1,27	1,28	1,30	1,31	1,33	1,35	1,36	1,38
70	1,39	1,41	1,42	1,44	1,45	1,47	1,48	1,50	1,52	1,53
80	1,55	1,56	1,58	1,59	1,61	1,62	1,64	1,65	1,67	1,69
90	1,70	1,72	1,73	1,75	1,76	1,78	1,79	1,81	1,83	1,83

Hundertsekunden	Zehnersekunden									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
100	1,86	2,01	2,17	2,32	2,48	2,63	2,79	2,94	3,10	3,25
200	3,41	3,56	3,72	3,87	4,03	4,18	4,34	4,49	4,65	4,80
300	4,96	5,11	5,27	5,42	5,58	5,73	5,89	6,04	6,20	6,35
400	6,51	6,66	6,82	6,97	7,13	7,28	7,44	7,59	7,75	7,91
500	8,06	8,22	8,37	8,53	8,68	8,84	8,99	9,15	9,30	9,46
600	9,61	9,77	9,93	10,08	10,24	10,39	10,55	10,70	10,86	11,01
700	11,17	11,33	11,48	11,64	11,79	11,95	12,10	12,26	12,42	12,57
800	12,73	12,88	13,04	13,19	13,35	13,51	13,66	13,82	13,97	14,13
900	14,28	14,44	14,60	14,75	14,91	15,06	15,22	15,38	15,53	15,69
1000	15,8	16,0	16,2	16,3	16,5	16,6	16,8	16,9	17,1	17,2
1100	17,4	17,6	17,7	17,9	18,0	18,2	18,3	18,5	18,7	18,8
1200	19,0	19,1	19,3	19,4	19,6	19,7	19,9	20,1	20,2	20,4
1300	20,5	20,7	20,8	21,0	21,2	21,3	21,5	21,6	21,8	21,9
1400	22,1	22,3	22,4	22,6	22,7	22,9	23,0	23,2	23,3	23,5
1500	23,7	23,8	24,0	24,1	24,3	24,4	24,6	24,8	24,9	25,1
1600	25,2	25,4	25,5	25,7	25,9	26,0	26,2	26,3	26,5	26,6
1700	26,8	26,9	27,1	27,3	27,4	27,6	27,7	27,9	28,0	28,2
1800	28,4	28,5	28,7	28,8	29,0	29,1	29,3	29,5	29,6	29,8
1900	29,9	30,1	30,2	30,4	30,6	30,7	30,9	31,0	31,2	31,3
2000	31,5	31,7	31,8	32,0	32,1	32,3	32,4	32,6	32,8	32,9
2100	33,1	33,2	33,4	33,5	33,7	33,9	34,0	34,2	34,3	34,5
2200	34,6	34,8	35,0	35,1	35,3	35,4	35,6	35,7	35,9	36,1
2300	36,2	36,4	36,5	36,7	36,9	37,0	37,2	37,3	37,5	37,6
2400	37,8	38,0	38,1	38,3	38,4	38,6	38,7	38,9	39,1	39,2
2500	39,4	39,5	39,7	39,8	40,0	40,2	40,3	40,5	40,6	40,8
2600	41,0	41,1	41,3	41,4	41,6	41,7	41,9	42,1	42,2	42,4
2700	42,5	42,7	42,8	43,0	43,2	43,3	43,5	43,6	43,8	44,0
2800	44,1	44,3	44,4	44,6	44,8	44,9	45,1	45,2	45,4	45,5
2900	45,7	45,9	46,0	46,2	46,3	46,5	46,6	46,8	47,0	47,1

Tausendersekunden	Hundertsekunden									
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900
3000	47,3	48,9	50,4	52,0	53,6	55,2	56,8	58,4	60,0	61,6
4000	63,2	64,8	66,4	68,0	69,6	71,2	72,8	74,4	76,0	77,6

¹⁾ K. Scheel, Petroleum 15, Nr. 9. 1919/20.

lotrechten Einstellung des Apparates. a ist der Verschlusstift für das eingefüllte Öl, c ein Ablaufhahn für überschüssiges Wasser im Wasserbad.

Je nach der Zähigkeit des Öles werden zwecks Abkürzung der Versuchsdauer bei Auffüllung bis zum Überlauf die Ausflußzeiten von 25 und 50 oder 50 und 100 cm³ Öl in dem abgebildeten Meßkolben bestimmt. Als Umrechnungsquotienten von 50 auf 100 cm³ Ausflußzeit dient der Faktor 2,65, von 25 auf 100 cm³ 5,91.

Man kann aber auch bei noch kleinerer Ölmenge, z. B. 50 cm³ oder 25 cm³, die man aus einem Meßzylinder eventuell nach vorheriger mäßiger Erwärmung einfüllt, die Ausflußversuche ausführen und dabei folgende Quotienten zur Berechnung von 100 cm³ Ausflußzeit (bei normaler Auffüllung) anwenden: 3,22 bei 50 cm³ Auffüllung und 25 cm³ Ausflußmenge, 2,92 bei 25 cm³ Auffüllung für 20 cm³ Ausflußmenge.

Für die Beziehungen zwischen s (sec/100 cm³ Holde), E und $[\eta]$ gilt nach Scheel die Gleichung am Kopf der Tabelle 4 und folgende Gleichung: $[\eta] \cdot 10^2 = -2,73 + 0,110704 s$.

Nach der Tabelle ist E mit nur geringen Fehlern zu berechnen. Bei dünneren Ölen ($E_{20} = 1,3 - 3,6$) und höheren Temperaturen können die Abweichungen infolge von Turbulenzbewegungen und des verschiedenen Temperaturanges der beiden Viscosimeter etwas größer sein.

Die Tabelle 4 gestattet die Ablesung der Englergrade aus den auf dem Apparat von Holde festgestellten Ausflußzeiten von 100 cm³, die entweder direkt oder aus den Ausflußzeiten von 20, 25 und 50 cm³ unter Benutzung der oben angegebenen Umrechnungsfaktoren ermittelt worden sind.

Tabelle 5.

Temperatur ° C	Ausflußzeit sec	Englergrad E		Differenz DE
		beobachtet	berechnet	
20	43	0,95	0,97	- 0,02
20	51	1,20	1,10	+ 0,10
20	62	1,26	1,27	- 0,01
50	87	1,75	1,65	+ 0,10
100	93	1,71	1,75	- 0,04
50	99	1,80	1,84	- 0,04
50	101	1,88	1,88	0,00
50	223	3,72	3,76	- 0,04
50	257	3,96	4,30	- 0,34
100	278	4,46	4,61	- 0,15
20	300	5,04	4,96	+ 0,08
50	414	6,44	6,72	- 0,28
50	470	7,24	7,59	- 0,35
20	1019	16,4	16,2	+ 0,2
20	1247	19,7	19,7	0,0
25	1819	28,8	28,7	+ 0,1
20	2642	41,4	41,6	- 0,2
20	3397	53,6	53,6	0,0

Es wird aber erwünscht sein, eine größere Genauigkeit in den Berechnungen noch durch Hineinbeziehung des spezifischen Gewichtes der

Öle in die Umrechnungsformel und Berücksichtigung des Temperaturganges des Apparates zu erstreben.

Die Tabelle 5 zeigt die Unterschiede zwischen den auf dem Englerapparat direkt bestimmten und den aus den Holde-sec berechneten Englergraden.

6. Viscosimeter von Duffing-Dallwitz-Wegener.

Der Apparat (Hersteller Arthur Pfeiffer, Wetzlar) ist in Abb. 27 veranschaulicht: Z ist der Ölbehälter des Zähigkeitsmessers, dessen Ölinhalt mit dem Bunsenbrenner B erhitzt werden kann. F ist eine Fußluftpumpe, mit der im Kessel P ein Vorratsdruck erzeugt wird. Mit dem Wechselhahn (W) kann im Meßdruckbehälter D schnell ein beliebiger Meßdruck erhalten werden, dessen Höhe d das Manometer jeweilig anzeigt. Der Druck d herrscht auch im Gefäß Z . Unter dem Einfluß des Druckes springt das Öl in Z aus der Capillare K im Parabelbogen nach außen. Man verändert, vermehrt d durch Feinverstellung des Wechselhahnes W so lange, bis das Öl gerade die Sprunghöhe h cm aus der Capillare K besitzt, bzw. bis es zur eingestellten Marke M springt. In diesem Moment wird der Versuch unterbrochen, indem man den Wechselhahn W so einstellt, daß D von P abgeschlossen und mit der Außenluft in Verbindung gesetzt wird, wodurch der Druck in D und Z augenblicklich auf den Außendruck sinkt. Der Zeiger des Manometers d geht auf null zurück, aber ein Schleppzeiger, den er mit sich nahm, bleibt auf dem Wert d stehen, bei dem die Sprunghöhe h bei der Meßtemperatur erreicht war, so daß man diesen Wert nun ablesen kann. Der abgelesene Druck d ist direkt proportional der absoluten Zähigkeit des Öles, die mit dem Wert d unmittelbar abgelesen werden kann, wobei aber noch eine Korrektur anzubringen ist, die vom Wert der Lenardkraft β des Öles abhängt (s. S. 204). Die erste Ablesung wird bei der höchsten Temperatur gemacht, die in Frage kommt, und die Heizung durch B dann abgestellt. Das Öl in Z kühlt sich langsam ab, und man läßt nun von Zeit zu Zeit bei passenden Temperaturen das Öl springen, um die Zähigkeit bei diesen Temperaturen zu ermitteln. Da die Zähigkeit bei sinkender Temperatur ansteigt, die Werte von d also immer größer werden, so rückt der Schleppzeiger mit jeder Messung weiter vor, und man braucht ihn nicht jedesmal zurückzustellen. Auf diese Weise kann man die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Temperatur eines Öles sehr schnell finden, weit schneller als mit dem Englerapparat und auch genauer und bequemer, ohne Verwendung einer Uhr und von zerbrechlichen Meßgläsern.

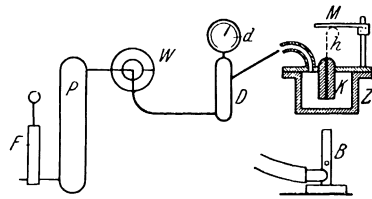


Abb. 27. Viscosimeter nach Duffing-Dallwitz-Wegener.

Der allgemeinen Verwendung des sehr sinnreichen Apparates (s. a. S. 211) steht der hohe Preis entgegen.

Berechnung der Zähigkeit von Mischungen aus Ölen bekannter Zähigkeit.

Da die Zähigkeit keine additive Eigenschaft ist, kann man sie für Mischungen von Ölen bekannter Zähigkeit nicht nach der Mischungsregel berechnen, sondern findet Werte, die stets kleiner sind als die nach letzterer berechneten. Nach Versuchen von Sherman, Gray und Hammerschlag¹⁾ läßt sich die Abhängigkeit der Zähigkeit von der prozentualen Zusammensetzung des Gemisches (Viscosität als Ordinaten, Prozentgehalt als Abscissen aufgetragen) durch hyperbolische Krümmungen darstellen, deren Abweichung von der aus der Mischungsregel sich ergebenden Geraden um so größer ist, je mehr sich die Zähigkeiten beider Öle voneinander unterscheiden. Beim Vermischen von Mineralölen mit fetten Ölen sind die Abweichungen von den berechneten Werten bedeutend geringer als bei Mischungen von reinen Mineralölen.

Um ein Öl von bestimmter Zähigkeit aus zwei Ölen von bekannter Zähigkeit zusammenzumischen, war man bisher auf den empirischen Weg angewiesen, nachdem sich die von F. Schulz²⁾ aufgestellten Formeln für die Berechnung der Zähigkeit von Gemischen mit 5—95 Vol.-% des viscoseren Öles bei der Nachprüfung von verschiedenen Seiten als unzuverlässig erwiesen hatten.

H. Schwedhelm³⁾ will eine Mischungskonstante für jede Ölprovenienz, E. Oelschläger⁴⁾ den Englergrad der Mischung E_{1+2} aus folgender Formel

$$E_{1+2} = (n_1 E_1 + k n_2 E_2) / (n_1 + k n_2)$$

berechnen, in der E_1 und E_2 die Englergrade des dickeren und dünneren Öles, n_1 und n_2 die Mengen der beiden Komponenten sind. Die Konstante k ist $= \sqrt{E_1 E_2}$.

Ganz neuerdings weist Ch. Leu⁵⁾ die Unrichtigkeit aller bislang aufgestellten, nur für Spezialfälle gültigen Formeln zur Berechnung der Viscosität von Mischungen nach. Er stellt gleichzeitig an der Hand genauer Versuche und theoretischer Studien die näheren Grundlagen für diese Berechnungen fest.

5. Oberflächenspannung.

Die Oberflächenspannung (Capillarkräfte) (α) spielt bei der Wirkung der Schmiermittel⁶⁾ zwischen den Gleitflächen (s. S. 190), beim Aufstieg von Schmierölen und Leuchtölen in den Dochten (s. S. 141), bei der Beruhigung der Meereswellen durch Öl, beim Schäumen der Seife (s. 8. Kapitel) eine Rolle. Bestimmungen dieser Kräfte bei der technischen Analyse der Fette und Öle, sowie der ihnen verwandten

¹⁾ J. Ind. Eng. Chem. 1909, 12; Z. angew. Chem. 22, 653 (1909).

²⁾ Chem. Umsch. 16, 297 (1909).

³⁾ Chem.-Ztg. 44, 638 (1920) und 45, 41 (1921).

⁴⁾ Z. Ver. d. Ing. 62, 422 (1918).

⁵⁾ Moniteur du Petrole Roumain 1923, Nr. 23 u. 24.

⁶⁾ Ubbelohde, Petroleum 7, 773 (1911/12). — v. Dallwitz-Wegener. Neue Wege. 1919. — Derselbe, Petroleum 16, 259 ff. und 285 ff. (1920/21).

Stoffe sind früher nicht herangezogen worden, weil Unterschiede in den Oberflächenspannungen der einzelnen Typen von Ölen kaum bekannt waren. Indessen ist durch die neueren Arbeiten über das Schmiermittelproblem von Duffing und v. Dallwitz-Wegener¹⁾, sowie durch die Arbeiten von Harkins, Davies, Clark, Hillger, Dorman und Potts u. a. über die Wirkung der Seifen die Bestimmung der Capillaritätskonstante α von Wichtigkeit geworden. Daher sei kurz auf die Definition und Ermittlung dieser Größe für die erwähnten besonderen technologischen Bedarfsfälle eingegangen.

Definition: Die Capillaritätskonstante (α) oder die Oberflächenspannung ist das Flüssigkeitsgewicht, welches von der Längeneinheit der Berührungslinie der Oberfläche mit einer vertikalen, vollkommen benetzten Wand getragen wird (Kohlrausch).

Nach K. Arndt²⁾ strebt jede Flüssigkeitsmenge, eine möglichst kleine Oberfläche einzunehmen. Die auf die Flächeneinheit bezogene Kraft, welche einer Vergrößerung der Oberfläche widerstrebt, heißt „Oberflächenspannung“. Das Produkt aus letzterer und Oberfläche ω heißt „Oberflächenenergie“: $\alpha \cdot \omega$.

Eine frei schwebende Flüssigkeitsmenge, auf die keine äußeren Kräfte wirken, wird also stets die kleinste Oberfläche, d. h. Kugelgestalt, annehmen, wie z. B. ein Tropfen Öl, der in einem wässerigen Alkohol vom spez. Gewicht des Öles als Kugel schwebt (S. 7), da die abwärts ziehende Kraft der Erdschwere aufgehoben ist, oder mehrere solcher Tropfen vereinigen sich dementsprechend stets zu einer Kugel, wenn nicht auseinandertreibende, z. B. elektrische Kräfte der Kugelbildung entgegenwirken.

Methoden zur Bestimmung von α ³⁾.

a) Für die Grenzfläche Flüssigkeit/Gas kommen in Betracht die Methoden der schwingenden Strahlen, der schwingenden Tropfen [Lenard⁴⁾], der Ermittlung der Oberflächenwellen [Matthiessen oder Stimmgabelmethode von Grunmach⁵⁾], die aber für die technische Analyse zu umständlich sind und zum Teil auch, wie z. B. die Lenardsche Methode, bei viscosen Ölen versagen⁶⁾.

¹⁾ loc. cit., s. auch Holde und Singalowsky, Z. angew. Chem. **33**, I, 267, (1920) und Die Öl- und Fettindustrie Wien 1920, Nr. 23, S. 508 und Holde, Chem.-Ztg. **46**, 3 (1922).

²⁾ loc. cit. S. 512 ff.

³⁾ H. Freundlich, Capillarchemie 2. Aufl. 1922. Leipzig. Akad. Verlagsges.

⁴⁾ Ann. d. Phys. u. Chem. **30**, 209 (1887), Sitzungsber. der Heidelberger Akademie d. Wissensch. 1910, 18. Abh.

⁵⁾ Wissensch. Abh. d. Kaiserl. Normal-Eich.-Komm. **3**, 103 (1902). Ann. d. Phys. **4**, 367 (1901); ebenda **28**, 217 (1909).

⁶⁾ Grunmach weist darauf hin, daß die Capillaritätskonstanten, nach verschiedenen Methoden bestimmt, merkliche Abweichungen voneinander zeigen (s. auch Tabelle 6, S. 38). Er nimmt an, daß bei der Capillarwellenmethode (Stimmgabelschwingungen), als einer dynamischen Meßmethode, die Zähigkeit der Flüssigkeit von Einfluß ist, die bei der Steighöhenmethode als einer statischen

b) Für die Grenzfläche Flüssigkeit gegen feste Grenzfläche kommen in Betracht: die Messung der Oberflächenkrümmung (Helmholtz-König), des Tropfengewichtes oder der Tropfenzahl (Tate, Quincke, Traube), der capillaren Steighöhe im Capillarrohr oder zwischen Glasplatten [L. Grunmach¹⁾], der Filmabreißmethode (Proctor Hall).

Die für feste Grenzflächen in Betracht kommenden Methoden sind dadurch weniger einfach, daß bei ihnen die Benetzung der festen Flächen zu berücksichtigen ist; am einfachsten ausführbar ist die Bestimmung des Tropfengewichtes.

Ein Tropfen der Flüssigkeit bleibt entweder 1. wie z. B. Quecksilber auf Glas kugelförmig liegen, oder 2. er zerfließt völlig, wie z. B. Öl, Äther, Alkohol, oder 3. er fließt nur teilweise aus, wie z. B. Wasser auf einer nicht besonders gereinigten Glas- oder Metallplatte. In diesem Falle der teilweisen Benetzung bildet er noch einen bestimmbaren Randwinkel.

Diese Betrachtungen sind z. B. wichtig für die Beurteilung der Brauchbarkeit ölfreier Schmierölersatzstoffe, denen es zwar nicht an der erforderlichen Viscosität, aber oft an der genügenden Benetzungsfähigkeit der Gleitflächen fehlt. Steinkohlenteeröle benetzen z. B. nicht so gut wie Mineralschmieröle; durch Zusatz von Petrolpech wird aber ihre Oberflächenspannung verringert und ihr Benetzungsvermögen, also ihr Eindringungsvermögen zwischen Schmierflächen vergrößert. Über verbesserte Steinkohlenschmieröle s. S. 435.

Zur Bestimmung der Capillaritätskonstante α eignet sich im chemischen Laboratorium wegen der Billigkeit und Einfachheit der Apparatur und Versuchsausführung am besten die sog. stalagmometrische Methode, d. h. die Bestimmung des Gewichtes oder Volumens eines herabfallenden Tropfens, die auch in modifizierter Form für die Bestimmung der Oberflächenspannung gegen Wasser benutzt wird.

Bestimmung des Tropfengewichtes²⁾.

Ein an einer horizontalen Kreisfläche gebildeter Tropfen reißt ab, wenn sein Gewicht = dem Produkt aus der Oberflächenspannung und

nicht in Betracht kommt. Aus dem gleichen Grunde verwirft P. Lenard (briefliche Mitteilung) die von ihm ausgearbeitete Methode der schwingenden Tropfen für viscose Flüssigkeiten (Schmieröle).

¹⁾ Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. **12**, 847 (1910), s. auch L. Grunmach und W. Bein, Wissensch. Abb. d. Kaiserl. Normal-Eich.-Komm. **20**, Heft 9 (1919).

²⁾ Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik. 12. Aufl., 1914, S. 262 und F. Botazzi, Kapitel „Oberflächenspannung“ in C. Neuberg, Der Harn usw. Verl. von Jul. Springer, Berlin. 2. Teil, S. 1701 ff., sowie Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. 3. Aufl. 1910, S. 237. — J. Traube, J. pr. Chem. N.F. **34**, 292 (1886), theoretische Begründung von Th. Lohnstein, Ann. d. Phys. [4] **20**, 237, 606 (1906); **22**, 767 (1907); Kohlrausch, ebenda, **20**, 798 (1906), ferner Traube, Arch. f. d. ges. Physiol. **105**, 541, 559 (1904), hat die von ihm ausgebildete stalagmometrische Methode, d. h. die Bestimmung der von der Oberflächenspannung abhängigen Tropfenzahl eines bestimmten Volumens einer Flüssigkeit zuerst zur Bestimmung des

dem Umfang der Tropfenbasis geworden ist. Da aber der abfallende Tropfen kleiner ist als der hängende, so bedürfen die auf diesem Gesetz beruhenden Messungen einer Korrektur, wenn eine unten ebengeschliffene Capillare benutzt wird. Das Gewicht des hängenden Tropfens verhält sich zu dem des abgefallenen meist wie 5 : 4.

Der Tropfen, den eine horizontale kreisförmige Fläche vom Halbmesser r mm tragen kann, wiegt höchstens $2\pi r \cdot a$ mg (Tatesches Gesetz). Diese Grenze wird aber, da abfallende Tropfen stets kleiner sind, nur unter besonderen Umständen erreicht.

Bei ein und demselben Tropfenmundstück und zwei Flüssigkeiten von verschiedener Oberflächenspannung α wird das Volumen eines jeden Tropfens, der fällt, direkt proportional α sein, d. h. die Tropfen sind um so kleiner, je kleiner α ist, d. h. die Zahl der Tropfen ist umgekehrt proportional dem Wert von α . Hierauf beruht die von J. Traube ausgebildete stalagmometrische Methode der Tropfenzahlbestimmung eines bestimmten Flüssigkeitsvolumens. Andere Autoren¹⁾ aber bevorzugen zur Ermittlung von α die Tropfengewichtsmethode. Holdo benutzt ein gerades Traubesches Stalagmometer (Abb. 28), das aber nicht graduiert ist, weil die Wägung von 10 oder 20 Tropfen, welche eine Tropfzeit von wenigstens 2 sec pro Tropfen haben müssen, genügt:

Das Stalagmometer muß genau vertikal eingespannt werden. Die Tropffläche der unten capillaren Röhre muß plangeschliffen sein und für die Eichung des Rohres mit Wasser sorgfältig mit Bichromat und konz. Schwefelsäure gereinigt werden. Diese Reinigung wird so oft wiederholt, bis das Tropfengewicht von 10 Tropfen Wasser konstant ist. Letztere werden in einem verschließbaren Wäagegläschen aufgefangen.

Die Tropfengeschwindigkeit wird durch einen aufgesetzten Gummischlauch mit gut regulierbarem Schraubenquetschhahn, oder nach Singalowskys Vorschlag durch eine auswechselbare, auf das Röhrehen aufgesetzte Capillare geregelt, welche die Tropfgeschwindigkeit mäßigt. Für die zu untersuchenden Flüssigkeiten (Öle, Seifenlösungen usw.) wird das Gewicht der Tropfen nach Reinigung und Trocknung der Röhre in gleicher Weise bestimmt wie bei Wasser und α wie folgt berechnet: Ist für Wasser $g = 2r\pi\alpha$, wobei $\alpha = 7,54$ mg/mm² gesetzt wird, so ist für die zu prüfende Flüssigkeit

$$g_1 = 2r\pi\alpha_1 \quad \text{oder} \quad \alpha_1 = g_1\alpha/g = g_1 \cdot 7,54/g.$$

$7,54/g$ ist die Konstante des Röhrehens, die durch Auswägung von 10 Tropfen Wasser ermittelt wird.



Abb. 28.
Stalagmo-
meter.

Fuselöles in spirituösen Flüssigkeiten vorgeschlagen, Ber. 20, 2644 (1887), und später für eine Reihe von anderen Untersuchungen biologischer, pathologischer Flüssigkeiten, für acidimetrische Bestimmungen usw. in einer sehr großen Zahl von Publikationen empfohlen, s. auch Botazzi loc. cit.

¹⁾ Eschbaum, Ber. d. deutsch. Pharmaz. Ges. 31, 211 (1921); Holdo, loc. cit.

²⁾ Landolt - Börnstein - Roth, IV. Aufl. 1912, S. 44. (Mittel aus 15 Werten verschiedener Autoren.)

Tabelle 6.
Werte der Oberflächenspannung α .
(*L* bezeichnet Messung gegen Luft, *D* gegen Dampf.)

Flüssigkeit	Temperatur °C	α		Methode
		in mg/mm	in Dyn/cm	
Wasser	18	7,205—7,496	73,1	Steighöhe (Quincke)
„	18	7,37	—	Tropfen (Lenard)
Äthyläther	20	1,68—1,71	16,5	Steighöhe (Ramsay u. Shields)
Äthylalkohol	20	2,24	22,0	„
„	—	—	20,9	Steighöhe bzw. Platten (Grunmach)
Aceton	20	—	23	Steighöhe (Ramsay u. Shields)
Essigsäure	20	2,39	23,5	„ „ „
n-Buttersäure	20	—	26,3	„ „ „
Schwefelkohlenstoff	20	3,42	33,5	„ „ „
Glycerin	18	6,65	65	„ (Cantor)
Chloroform	16,6	2,73	26	„ (Quincke u. Magie)
Anilin	20	4,43	—	Tropfen (Holde u. Singalowsky)
Benzol	20	2,97	28,8	Steighöhe (Volkman)
Hexan <i>L</i>	68,1	—	13,6	„ (Schiff)
„ <i>D</i>	8,2	—	18,54	„ (Dutoit u. Friederich)
Petroleum <i>L</i>				
(<i>d</i> = 0,8467)	25	—	26,4	„ (Frankenheim)
„ „ „	0	—	28,9	„ „
„ „ „	50	„	24,2	„ „
Paraffin <i>L</i>				
(geschmolzen)	54	—	30,56	Tropfen (Quincke)
russ. Petroleum	18	—	30,5	Capillarwellen (Grunmach)
(<i>d</i> = 0,822) <i>L</i>	18	—	32,3	Steighöhe
amer. Mineralöl	18	—	29,4	Capillarwellen „
(<i>d</i> = 0,756) <i>L</i>	18	—	30,4	Steighöhe „
Olivenöl <i>L</i>	15	—	35,6	„ (Brunner)
„	20	—	35,4	„ „
„	25	—	34,9	„ „
„	30	—	34,4	„ „
„	20	—	34,5	Tropfen (Sieg)
Ölsäure	20	—	29,3	Capillare Steighöhe zw. Platten (Grunmach)
Mineralschmieröle	20	3,0—3,14	—	Tropfen (Holde u. Singalowsky)
Steinkohlenschmieröle	„	3,8—3,9	—	„ „
Quecksilber	15	—	436	Im Vakuum (Stöckle)

α fällt also mit steigender Temperatur, ist bei Wasser am größten von allen Flüssigkeiten (abgesehen von Quecksilber), nähert sich bei Mineralölen dem Wert der fetten Öle (S. 217 u. 566) und bei Glycerin demjenigen von Wasser. Spezielle Prüfungen von Schmierölen s. S. 217 ff.

6. Erstarrungseigenschaften flüssiger Öle.

Als Gemische verschiedener Einzelbestandteile, von denen die flüssigen bzw. geschmolzenen Anteile sehr zur Unterkühlung neigen, zeigen die fetten Öle und Mineralöle in der Regel keinen scharfen Über-

gangspunkt vom flüssigen zum festen Aggregatzustand, vielmehr werden sie beim Abkühlen allmählich dicker, um schließlich ganz zu erstarren. Die Erstarrungsgrenze (Erstarrungspunkt, Stockpunkt) schwankt erheblich bei Individuen der gleichen Art fetter Öle nach dem Gehalt an festen Glyceriden, bei Mineralölen nach der Höhe des Paraffingehalts. Bei engeren Gefäßen beeinflusst auch die Capillarität das Ergebnis der Prüfung, weshalb die Gefäßabmessungen genau vereinbart werden müssen. Z. B. erstarren Öle mit größerer Oberflächenspannung, wie Steinkohlenschmieröle, in engeren Gefäßen eher als in weiteren, weshalb in solchen Fällen weitere Gefäße für die Prüfung meist vorgezogen werden.

Wasserhaltige Öle sind vor dem Versuch durch Chlorcalcium und Filtrieren zu entwässern, da sie in wasserhaltigem Zustand leicht unterkühlt werden.

Schwere Mineralöle sind stets im unerhitzten Zustand und nach vorherigem 10 min langen Erwärmen auf 50° und darauffolgendem 1/2stündigen Abkühlen im Wasserbad von 20° auf Kältepunkt zu prüfen, weil sich die Erstarrungsgrenzen mit der Vorbehandlung (Erwärmung) der Öle, oft schon durch Temperaturänderungen beim Versand und Lagern, erheblich verschieben können.

Wegen der langsamen Ausscheidung der festen Bestandteile, sowie wegen der schlechten Wärmeleitung der Öle sind die Proben in den für die Prüfung benutzten Reagensgläsern wenigstens 1 h lang auf die in Betracht kommenden Temperaturen abzukühlen. Fette Öle sind, sofern sie nicht schon früher erstarren, 4–10 h abzukühlen. Die Kühldauer hängt von der Weite der Gefäße ab, welche daher bestimmte Abmessungen, z. B. 15 oder 6 mm, nach den „Richtlinien“ bei Schmierölen (s. S. 231) sogar 40 mm haben müssen.

Die Öle werden durch gefrierende Salzlösungen folgender Zusammensetzung auf der Temperatur des Gefrierpunktes der Lösungen gehalten:

Salzlösungen (Gefrierlösungen).

Gefrierpunkt °C	– 3	– 4	– 5	– 8,7	– 10	– 14	– 15
In 100 Tl. Wasser Teile Salz	13 Kalisalpeter	13 Kalisalpeter 2 Kochsalz	13 Kalisalpeter 3,3 Kochsalz	35,8 Chlorbarium	22,5 Chlorkalium	20 Chlorammonium	25 Chlorammonium

Die Salzlösungen werden durch Mischungen von etwa 1 Tl. Viehsalz und 2 Tl. fein gestoßenem Eis oder Schnee (– 21°) zum langsamen Gefrieren gebracht und bleiben so lange auf der Temperatur der jeweiligen Gefrierpunkte, als noch genügend feste Phase neben der flüssigen vorhanden ist. – 20 bis – 21° hält man durch Mischung von Viehsalz und Eis (1:2) in Gefäß b (Abb. 30) konstant. Temperaturen bis – 60° und darunter erhält man durch Einbringen von fester Kohlensäure in Spiritus. Kohlensäure, mit Alkohol zu einem festen Brei angerührt, gibt – 78°.

Das Gefrieren von Mineralölen kann durch Rühren infolge Zerstörung der netzförmigen Paraffin- und Pechausscheidungen verzögert werden; in manchen fetten Ölen, insbesondere Cruciferenölen, die zu starker Unterkühlung neigen, scheiden sich aber die festen Glyceride beim Rühren der Proben eher aus. Deshalb ist von fetten Ölen eine Probe unter Vermeidung von Bewegung, eine zweite unter mehrfachem kurzen Umrühren mit einem Glasstab abzukühlen. Bei reinen Mineralölen ist Bewegung während des Abkühlens zu vermeiden.

Da ohne ungefähre Kenntnis der Gefriergrenze des Öles längere Abkühlung auf verschiedene Kältegrade erforderlich wäre, prüft man zunächst das in ein gewöhnliches Reagensglas gefüllte, mit Thermometer versehene Öl im Vorversuch (nach Abb. 29) in einer Mischung von Eis und Viehsalz unter momentanem Heraus-

nehmen des Probeglasses aus der Kältemischung und Neigung des Glases, wann feste Ausscheidungen sichtbar werden, und wann das Öl fest zu werden beginnt. Das Ölgefäß steckt in einem 3—4 cm weiten als Luftbad dienenden dünnwandigen Glaszylinder. Öle, die zu starker Unterkühlung neigen, wie Rüböle, werden freilich bei dieser kurzen Abkühlung nicht bei ihrem Erstarrungspunkt fest.

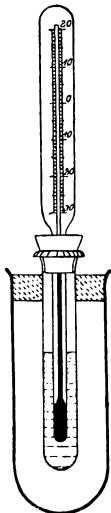


Abb. 29.

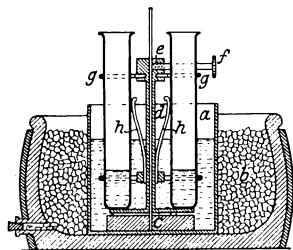


Abb. 30.

Apparate zur Kälteprüfung.

Hauptversuch. 1. Beim Reagenzglasverfahren¹⁾ (Abb. 30) wird durch den bloßen Augenschein beim Neigen des Glases nach 1stündiger Abkühlung des Öles beobachtet, ob das Öl bei der Versuchstemperatur tropfbar flüssig bleibt oder salbenartig bzw. talgartig erstarrt.

Die Salzlösung befindet sich im emaillierten, 12 cm breiten Topf *a*, die Kältemischung von Eis und Salz im irdenen, mit Filz umwickelten Topf *b*, der zwecks Vermeidung von Erwärmung der Eissalzmischung mit einem aus 2 Hälften bestehenden ringförmigen hölzernen Deckel bedeckt ist. Unterkühlung der gefrierenden Salzlösungen vermeidet man durch Abstoßen der gefrorenen Teile von den Wandungen des Topfes und zeitweises Herausnehmen des Topfes aus der Kältemischung. Die Proben werden bis zu einer 3 cm hohen Marke in 15 mm weiten Reagenzgläsern aufgefüllt und in dem Gestell *defg* (Abb. 30), das 8 Gläser faßt, 1 h abgekühlt. Durch Neigen der Gläser wird die Konsistenz der Öle festgestellt; je nachdem ein in einer zweiten Probe mit dem Öl abgekühlter Glasstab beim Anheben das Glas mithebt oder nicht, gilt das erstarrte Öl als dick- oder dünn-salbenartig.

2. Über eine auf Ätherverdunstung beruhende Abkühlungsvorrichtung für das Reagenzglasverfahren und die zahlenmäßige, für Schmieröle benutzte Bestimmung des Fließvermögens in der Kälte, sowie die Richtlinien und die für Transformatorenöle bestimmte Probe s. S. 230 ff. und 183.

7. Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, Tropfpunkt

dienen je nach den Umständen zur Kennzeichnung der Reinheit, Identität oder technischen Brauchbarkeit der zu prüfenden Fette usw.

Schmelzpunkt.

Die festen Fette, Paraffin, Ceresin u. dgl., haben in der Regel als kompliziert zusammengesetzte Gemische keinen so eng begrenzten Schmelzpunkt wie die meisten chemischen Individuen. Beim Erwärmen der Stoffe tritt zunächst ein Erweichen, dann ein Durchscheinendwerden und schließlich klares Schmelzen ein. Da die einzelnen Phasen der Verflüssigung unscharf ineinander übergehen, begnügt man sich gewöhnlich damit, nach 1. den Beginn und den Endpunkt des Schmelzens festzustellen, welche für die Beurteilung von Fett oder Paraffin maßgebend sind.

1. Capillarrohrmethode. Von dem aufgeschmolzenen und während des Erstarrens gut durchgeführten Material werden an verschiedenen Stellen kleine

¹⁾ Hofmeister, Mitteilungen 7, 24 (1889).

Teilchen entnommen und mit einem dünnen Glasstäbchen in ein dünnwandiges, unten zugeschmolzenes, etwa 1 mm weites Capillarrohr gestopft. Das mindestens 24 h bei Zimmerwärme belassene Röhrchen (Fette zeigen häufig unmittelbar nach vorausgegangenem Schmelzen Erniedrigung des Schmelzpunktes), wird an der Quecksilberkugel eines Thermometers befestigt im Reagensglas in einem mit Wasser bzw. bei hochschmelzenden Stoffen mit konzentrierter Schwefelsäure oder Paraffinöl gefüllten Becherglas erhitzt. In der Nähe des Schmelzpunktes läßt man das Thermometer etwa 1° in 1 min steigen. Beginn des Schmelzens ist die Temperatur, bei welcher der Stoff zusammensintert und an den Rändern durchscheinend wird, Ende des Schmelzens der Punkt, bei welchem die Masse vollkommen durchsichtig wird.

2. Schmelzpunkt nach Kraemer-Sarnow für Peche, Asphalte u. dgl. s. S. 321.

Erstarrungspunkt.

Da der Schmelzpunkt bei Fetten, Paraffin usw. infolge ihres chemischen Charakters oft nicht eng begrenzt ist, benutzt man zu ihrer Charakterisierung und technischen Beurteilung häufig den Erstarrungspunkt, d. h. denjenigen scharf begrenzten Punkt, bei welchem die sich abkühlende Masse infolge der freiwerdenden latenten Schmelzwärme

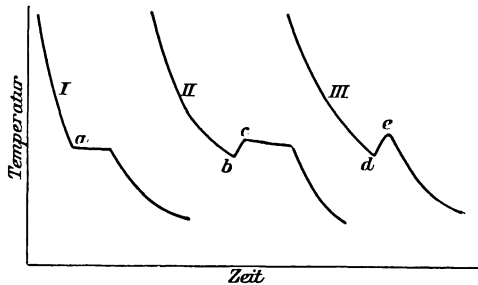


Abb. 31. Erstarrungskurven.

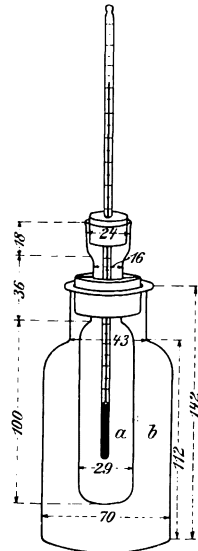


Abb. 32. Shukoff-Apparat.

längere oder kürzere Zeit ihre Temperatur beibehält. Und zwar können hierbei 3 Fälle eintreten (vgl. Abb. 31):

1. die Temperatur fällt bis zum Punkte *a*, bleibt hier längere Zeit konstant und fällt dann weiter (Erstarrungspunkt ist *a*);

2. die Temperatur fällt bis zum Punkte *b*, steigt ziemlich rasch bis zu *c*, bleibt hier einige Zeit konstant und fällt dann wieder (Erstarrungspunkt ist *c*);

3. die Temperatur fällt bis zum Punkte *d*, steigt ziemlich rasch bis *e* und fällt dann wieder (*e* ist der Erstarrungspunkt).

Verfahren von Shukoff¹⁾ (Abb. 32) für Fette für Paraffin anwendbar.

30–40 g Substanz werden im Gefäß *a* geschmolzen; etwa 5° oberhalb des Erstarrungspunktes wird der Apparat stark und regelmäßig geschüttelt, bis der

¹⁾ Chem.-Ztg 25, Nr. 95 (1901).

Inhalt deutlich trübe und undurchsichtig geworden ist. Dann wird ohne Schütteln jede halbe Minute beobachtet, bei welchem Punkt gemäß Abb. 31 das Thermometer stehen bleibt, oder bis zu welchem höchsten Punkt es nach dem Stehenbleiben ansteigt.

Die speziellen Methoden für Paraffinprüfung siehe S. 306, für Fette s. S. 561.

Tropfpunkt.

Zur Kennzeichnung der Schmelzbarkeit bei Stoffen, die sich wie z. B. die konsistenten Fette (s. S. 281) beim Schmelzen entmischen und hierbei teilweise in Mineralöl und Kalkseife zerfallen, oder bei Pechen, deren schwarze Färbung die Beobachtung im Capillarrohr nicht zuläßt, auch zur Prüfung von Vaseline bestimmt man den Tropfpunkt, d. h. denjenigen Wärmegrad, bei welchem die auf die Quecksilberkugel eines Thermometers aufgetragene Masse unter ihrem Eigengewicht abtropft.

Der Apparat von Ubbelohde¹⁾ (Abb. 33) besteht aus dem mit der zylindrischen Metallhülse *b* fest verbundenen Einschlußthermometer *a* und der Glashülse *e*. Die Hülse *b* besitzt bei *c* eine kleine Öffnung, sie trägt im unteren federnden Teil die 10 mm lange, an der unteren Öffnung 3 mm weite Glashülse *e*, die nach Ubbelohde²⁾ unten wulstig gearbeitet und nicht plan abgeschliffen sein muß, weil in diesem Fall die Oberflächenspannung der austretenden Fettmasse das Ergebnis sehr beeinflussen würde.

Gefäß *e* wird mit der zu prüfenden Masse durch Hineindrücken oder Hineinstreichen unter Vermeidung des Einschlusses von Luftblasen gefüllt, die überschüssige Masse wird oben glatt abgestrichen, der Apparat parallel seiner Achse eingeführt und auch an der unteren Seite von jedem Substanzüberschuß befreit. Feste Massen (Paraffin, Ceresin, Pech usw.), welche beim Einstecken des Apparates leicht Zerbrechen veranlassen könnten, werden geschmolzen in das mit der kleinen Öffnung auf eine Glasplatte gestellte Gefäß gegossen; noch ehe sie völlig erstarrt sind, wird von oben her das Thermometer aufgesteckt. Die Glashülse *e* muß so tief in die Metallhülse hineingreifen, wie die drei Sperrstäbchen *d* gestatten. Der Apparat wird dann in einem etwa 4 cm weiten Reagenrohr durch Kork befestigt und durch ein Wasserbad (Becherglas von 3 l Inhalt auf Asbestdrahtnetz) so erhitzt, daß der Wärmeanstieg 1° in 1 min beträgt. Hochschmelzende, sog. Calypsofette, die über 100°, manchmal erst gegen 200° schmelzen, erhitzt man statt in einem Wasserbad in einem Bad von Paraffinöl oder konz. Schwefelsäure. Diejenige Temperatur, bei welcher sich eine deutliche Wölbung am Ende der Hülse zu bilden beginnt, ist der Fließbeginn, diejenige, bei welcher der erste Tropfen abfällt, der Tropfpunkt.

Infolge des Temperaturgefälles von der äußeren Seite der Fettschicht bis zur Thermometerkugel wird die Fettschicht etwas höher erwärmt, als das Thermometer anzeigt; hierfür ist erfahrungsgemäß eine Korrektur von etwa +0,5° anzubringen; diese wird jedoch in der Regel aus praktischen Gründen vernachlässigt.

8. Flammpunkt.

Mineralschmieröle und andere brennbare Flüssigkeiten entwickeln schon unterhalb des Siedebeginns an der Oberfläche geringe Mengen,

¹⁾ Mitteilungen 22, 203 (1904).

²⁾ Brieff. Mitteilung v. 24. 4. 22.

bei Annäherung einer Flamme brennbarer Dämpfe. Der Wärmegrad, bei dem dies geschieht, ist der Flammpunkt. Je tiefer also der Siedepunkt der am niedrigsten siedenden Anteile liegt, um so niedriger liegt auch der Flammpunkt. Die Bestimmung des Flammpunktes gibt somit einen Anhalt für den Grad der Feuergefährlichkeit bzw. der Verdampfbarkeit. Über die Höhe des Flammpunktes von Erdölprodukten, Alkohol, Benzol usw. s. S. 127.

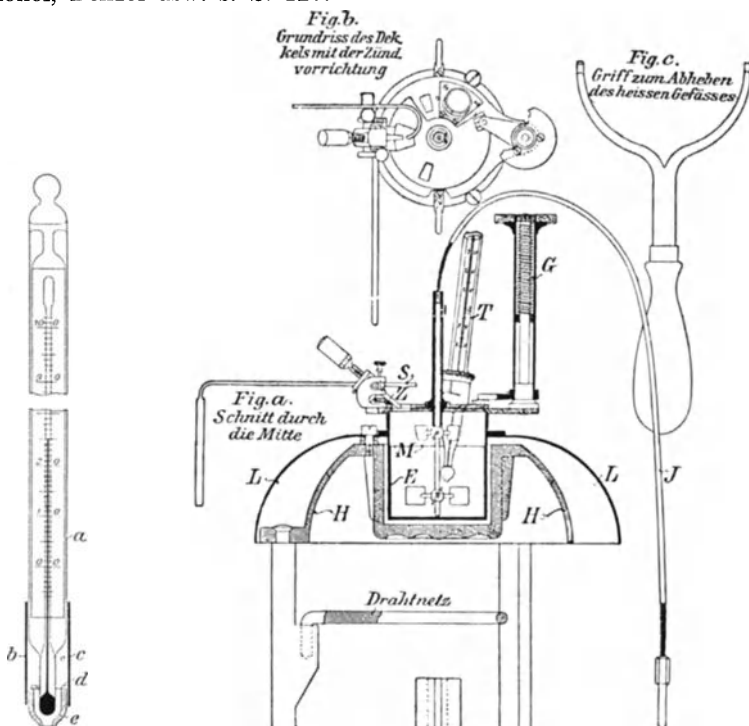


Abb. 33. Tropfpunktsapparat nach Ubbelohde.

Abb. 34. Flammpunktsprober nach Pensky-Martens.

Pensky-Apparat¹⁾

(Querschnitt, Grundriß des Deckels s. Abb. 34) gestattet wegen der gleichmäßigeren Erhitzung und Rührweise, der automatischen Führung der Zündflamme, der Abhaltung von Luftzug und des deutlicheren Entflammens sichereres Arbeiten als die zumeist benutzten offenen Prober. Bei diesen wird die Dampfansammlung über der Öberfläche in einem nicht ganz zugfreien Raum leicht gestört. Die auf dem Penskyprober erhaltenen Ergebnisse sind mit den auf dem Abelschen Prober bei niedriger entflammbaren Ölen gewonnenen

¹⁾ Verfertiger: Sommer & Runge, Berlin-Friedenau, Bennisgenstraße 23.

Resultaten vergleichbar. Eigentümlich und unter Umständen störend ist beim Penskyprober die große Empfindlichkeit seiner Angaben gegenüber technisch wenig belangreichen Mengen leichtflüchtiger Dämpfe, welche den Flammpunkt stark herabsetzen (s. S. 46).

Die Ölprobe wird in das Gefäß *E* bis zur Marke *M* eingefüllt und bei bis 200° entflammenden Ölen mit einem Einbrenner, bei höher entflammenden Ölen durch den Dreibrenner bzw. auf elektrischem Wege erhitzt. Eine Asbestpappendecke schützt den Messingmantel *L* vor zu starker Wärmeabgabe. Von 100° an (Temperaturanstieg in 1 min bis 8°), bei unter 120° liegendem Flammpunkt von 80° an wird beständig der Handrührer *J* bewegt und von 100° an das Zündflämmchen eingetaucht, jedoch kommt bei Schmierölen ein so niedriger Flammpunkt selten vor. Von 120° an wird (Temperaturanstieg 4–6°) das durch Gas oder Rüböl gespeiste, etwa 2–3 mm lange Zündflämmchen *Z* durch Drehen des Griffes *G* von 2° zu 2° und später, wenn es beim Eintauchen größer erscheint, von Grad zu Grad etwa 2 sec lang in *E* getaucht, bis deutliches Aufflammen der Dämpfe, d. h. der Flammpunkt erkennbar ist. Dem nach dem Aufflammen zuweilen auftretenden Erlöschen des Zündflämmchens wird durch das Sicherheitsflämmchen *S* begegnet. Man beobachte zweckmäßig bei gedämpfter Beleuchtung.

Die Flammpunkte dürfen bei Wiederholungsversuchen im allgemeinen nur um höchstens 3°, bei Gegenwart von viel fettem Öl, das sich beim Erhitzen ungleichmäßig zersetzt, auch mehr differieren. Heißdampfzylinderöle, die in der Regel nur bis 5, selten bis 12% tierisches Fett enthalten und vielfach reinen Mineralölen vorgezogen werden, zeigen nicht so große Differenzen bei der Flammpunktbestimmung. Die Flammpunkte von Mineralölgemischen liegen gewöhnlich tiefer, als sich nach der Mischungsregel berechnet. Zum Versuch ist tunlichst frisches Öl zu benutzen.

Die auch für die offenen Prober benutzten Flammpunktsthermometer werden von der P. T. R. so geprüft, daß sie, wie beim eigentlichen Flammpunktversuch, bis zur Hülse in das Heizbad eintauchen und so die jedesmalige Berechnung der Korrektur für den herausragenden Faden entbehrlich machen.

Wasserhaltige Öle, welche beim Erhitzen zu stark schäumen und durch die Wasserdämpfe das Zündflämmchen zum Erlöschen bringen, sind vor dem Versuch durch Schütteln mit Chlorcalcium und nachheriges Filtrieren zu entwässern.

Bewährt hat sich elektrische Heizung der Apparate, wie sie von der Firma Sommer & Runge, Berlin-Friedenau oder nach Schaffer von Arthur Pfeiffer, Wetzlar, geliefert wird.

Abelscher Prober

für Petroleum, Benzin, sowie andere leicht entflammbare Stoffe, wie Terpentinöl, Benzol u. dgl. (siehe S. 126 u. 143).

Offener Tiegel nach Marcusson.

a) Für Eisenbahnwagenöl (nach den Lieferungsbedingungen der Eisenbahnbehörden, Abb. 35).

Das Öl wird im Porzellantiegel *a* (4×4 cm) bis zu einer Strichmarke (1 cm unter dem Tiegelrand) aufgefüllt; der Tiegel steht im Einsatz *h* der halbkugelförmigen, 18 cm breiten Blechschale *b* auf einer 1,5 cm hohen Sandschicht. Das am Rande befestigte Rohr *i* hat oben und unten in der Längsrichtung einen 3 cm langen Schlitz, in dem sich ein unten mit dem Bolzen *k*, oben mit dem Zündrohr *g* fest verbundener Stift *l* bewegt. Am linken Ende biegt der Schlitz rechtwinklig um, wodurch das Zurückfallen des Zündrohrs in die punktiert gezeichnete Ruhelage ermöglicht wird. Der Bolzen *k* ist am rechten Ende mit einem Holzgriff zur Führung des Zündrohrs *g* versehen. Hierdurch wird die Flamme den inneren Tiegelwandungen nur auf 10 mm genähert, um zu frühes Entflammen des Öles infolge von Überhitzung der Wandung zu vermeiden. Beim Erhitzen auf ca. 153° (mittlerer *f_p* der meisten

Wagenöle) steigt das Öl im Tiegel um etwa 4 mm, so daß es nahe dem Entflammungspunkt nur noch etwa 6 mm vom Tiegelrande entfernt ist. Bei Annäherung an die heiße Oberfläche wird die 10 mm lange Zündflamme durch die aufsteigenden Öldämpfe seitlich abgelenkt; deshalb darf die Lötrohrspitze vom Tiegelrande nur 2 mm entfernt sein, damit die Flammenspitze dem Öl vorschriftsmäßig auf 2–3 mm genähert ist.

Zur besseren Regelung der Erhitzung empfiehlt es sich, den Dreifuß zum Teil mit Asbestpappe zu umgeben und einen guten Regulierbrenner mit Skala zu verwenden. Temperaturanstieg von 120° ab pro min nicht mehr als 3–4°. Zur Prüfung auf Entflammbarkeit dreht man das Zündrohr mittels des Bolzens *k* und des Holzgriffes aus der Einklinkung des Schlitzes um Rohr *i* nach vorn in die horizontale Lage und bewegt es im Schlitz langsam und gleichmäßig einmal hin und her, so daß die Flamme sich jedesmal 4 sec über dem Tiegel befindet.

b) Für Maschinen- und Zylinderöle (Fig. 36 und 36a).

Die Tiegel (4 × 4 cm) sind mit zwei Strichmarken, 10 und 15 mm vom oberen Rande entfernt, versehen, und zwar werden Maschinenöle bis zur oberen, Zylinderöle nur bis zur unteren Strichmarke aufgefüllt, da letztere infolge stärkerer Ausdehnung bei dem notwendigen höheren Erhitzen sonst leicht überkriechen.

Die 10 mm lange, horizontal stehende Zündflamme wird in der Ebene des Tiegelrandes über dem Öl von Grad zu Grad einmal hin und einmal her geführt. Der Temperaturanstieg soll 2–5° pro min betragen. Der Tiegel ist bis zur Höhe des Ölniveaus in Sand eingebettet, hat 10 mm unterhalb des Randes einen ringförmigen Ansatz, mittels dessen er in den Einsatz eingehängt und durch zwei kleine Riegel festgehalten wird. Der Boden des Tiegels befindet sich 2 mm über dem Boden der Sandbadschale; auch wenn diese durch die Erhitzung Ausbeulungen erfährt, bleibt die Entfernung des Tiegels vom Zündrohr die gleiche.

Der Apparat wird in verbesserter Ausführungsform mit Versuchsbeschreibung von der Firma Arthur Pfeiffer, Wetzlar, geliefert.

Unterschiede zwischen Flammpunkten im Penskyapparat und im offenen Tiegel.

Wegen des unregelmäßigen Entweichens der Dämpfe bei der Prüfung im offenen Tiegel fallen die gefundenen Flammpunkte durchweg höher

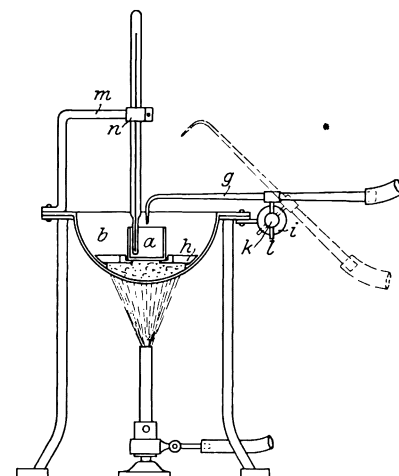


Abb. 35. Flammpunktsprüfer für Eisenbahnwagenöle nach Marcusson.

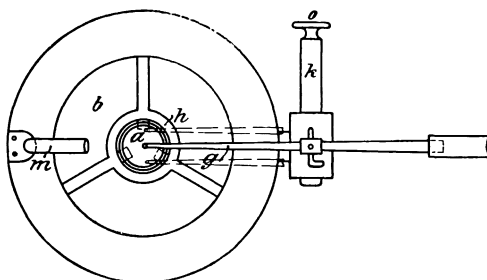


Abb. 36. Flammpunktsprüfer.

aus als im Penskyschen Apparat, in dem die Dämpfe wenig entweichen können. Die Abweichungen betragen bei normalen Mineralschmierölen 5–40°.

Bei Ölen, welche geringe Mengen leichtflüchtiger, z. B. benzin- oder petroleumartiger Kohlenwasserstoffe enthalten, betragen die Unterschiede 140° und darüber. Der Flammpunkt einzelner im Penskyapparat bei 180°, im offenen Tiegel bei 200° entflammender Mineralöle wird durch Zusatz von 0,5% Benzin, welche die Zähigkeit um 8% verringern, im Penskyapparat auf unter 80° herabgedrückt, während der Flammpunkt im offenen Tiegel unverändert bleibt. Niedriger entflammbare Öle (zwischen 160 und 180° im offenen Tiegel) zeigen auch im offenen Tiegel nach Zusatz von 0,5% Benzin starke Herabsetzung des Flammpunktes. Bereits ein Zusatz von $\frac{1}{10}$ % Benzin zu einem fettfreien Dampfzylinderöl drückt den Flammpunkt im Penskyapparat um 100° herab, ein Zusatz von $\frac{1}{30}$ % um etwa 70° und von $\frac{1}{60}$ % noch um etwa 20°.

Angaben über den Flammpunkt von Schmierölen sind also nur dann vergleichbar, wenn der benutzte Apparat genannt ist.



Abb. 36a. Flammpunktprüfer für Maschinen- und Zylinderöle nach Marcussen.

flamme darf nur 1–2 sec bei der Prüfung dem Öl genähert werden und dieses nicht berühren, da durch Überhitzung des Öles zu niedrige Zahlen erhalten werden.

Der Brennpunkt liegt 20–60° höher als der Flammpunkt im offenen Tiegel, bis 100° und darüber höher als im Pensky.

9. Brennpunkt

ist die Temperatur, bei welcher die Oberfläche des Öles auf vorübergehende Annäherung einer Flamme andauernd brennt.

Die Bestimmung erfolgt im Anschluß an die Ermittlung des Flammpunkts im offenen Tiegel, Abb. 36 a, oder im Penskyapparat nach Abnahme des Deckels und schneller Wiedereinführung eines Thermometers. Die Temperatur wird 2–6° pro min bis zum Brennpunkt gesteigert (I. P. K.). Die horizontal geführte Zünd-

10. Wärmetechnische Prüfungen.

Spezifische Wärme.

Zur Berechnung der Heizflächen von Reservoiren, in denen Öle zur Abtrennung von Wasser erhitzt werden, ist die Kenntnis der spezifischen Wärme der Ölfüllungen erforderlich, ebenso für die Benützung

des Abdampfes oder der heißen flüssigen Destillationsrückstände zum Vorwärmen der Öle vor der Destillation. Ferner spielt bei der Paraffin-gewinnung die spez. Wärme des abzukühlenden Öls für die Berechnung der Größe der Kühlmaschinen eine Rolle.

a) Bestimmung nach Graefe¹⁾ durch Verbrennung von Substanzen von bekannter Verbrennungswärme (getrocknete Absorptionsblöcke aus reiner Cellulose von Schleicher & Schüll mit einem Verbrennungswert von 4175 cal, nach Langbein 4185 cal; zu verwenden 0,41–0,43 g), in der Hempelschen Calorimeterbombe, deren Calorimetergefäß statt mit Wasser mit dem zu prüfenden Öl gefüllt ist²⁾ (s. a. S. 54).

Nach der Formel:

$$a \cdot 4175 = W \cdot T + b \cdot c \cdot T$$

in der a das Gewicht der Cellulose, W der Wasserwert des Calorimeters, T die Temperatursteigerung im Öl und b die angewandte Ölmenge ist, läßt sich die spez. Wärme c ermitteln.

Beispiel: Braunkohlenteerbenzin.

Spez. Gew. 0,810 ($Kp = 132-195^\circ$).

Cellulose 0,4085 g; $T =$ Temperaturanstieg 2,400°.

Also $0,4085 \cdot 4175 \text{ cal} = 1710 \text{ cal}$ angewandt.

Da die Armatur des Calorimeters bei 1° Temperaturerhöhung 377 cal, also bei 2,4° $T = 905 \text{ cal}$ aufnimmt, so kommen auf die Erwärmung des Öls nur $1710 - 905 = 805 \text{ cal}$ auf 2,4°, also auf 1° = 336 cal, welche 0,810 kg Öl, mit dem das Calorimeter gefüllt ist, erwärmen; mithin kommen auf 1 kg Öl = $336/0,810 = 415 \text{ cal}$ pro Grad, d. h. die spez. Wärme ist 0,415.

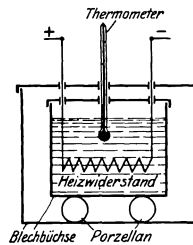


Abb. 37a.

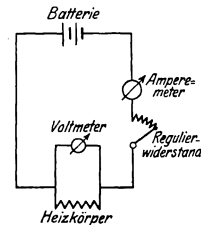


Abb. 37b.

Graefe ermittelte hiernach folgende spez. Wärmen: Öle aus Braunkohlenteer: Solaröl 0,419, Gasöl 0,416, Paraffinöl ($Kp. 220-300^\circ$) 0,433; Benzol 0,438, deutsches Petroleum 0,452, schweres Paraffinöl 0,453, Wietzer Erdöl 0,403, amerikanisches Benzin 0,487, Leuchtöle galizisch 0,473, russisch 0,451, amerikanisch 0,455. Spezifische Wärme rumänischer Öle 0,457–0,484³⁾.

b) Bestimmung auf elektrischem Wege⁴⁾: Ein bestimmtes Quantum Öl wird durch einen elektrischen Strom von bekannter Intensität eine bestimmte Zeitlang erwärmt und die Temperaturerhöhung gemessen.

Durch das in einer blanken Blechbüchse (Abb. 37a) befindliche Öl schiebt man einen Strom mittels eines spiralig gewundenen Nickelinbandes, das bei Temperaturschwankungen seinen Leitungswiderstand nur äußerst wenig ändert. Eine mechanische Rührvorrichtung befördert den Wärmeaustausch im Öl. Das Schalt-schema s. Abb. 37b.

¹⁾ Petroleum 2, 521 (1906/07).

²⁾ Langbein, Z. angew. Chem. 13, 1227, 1259 (1900).

³⁾ A. Scheller und V. Gheorgiu, Petroleum 8, 533 (1912/13) benutzen Naphthalin statt Cellulose zum Verbrennen in der Bombe.

⁴⁾ Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik 1910, S. 197.

Die spez. Wärme c ist nach dem Jouleschen Gesetz zu berechnen aus der Flüssigkeitsmenge (m), dem Wasserwert des Gefäßes (w), der Zeit der Erwärmung (z) um t Grad, der Stromstärke (I) und dem Widerstand (R) des Heizkörpers.

Die vom Strom in 1 sec erzeugte Wärmemenge ist gleich $0,2388 \cdot I^2 R$ cal, diese muß gleich sein der vom Öl aufgenommenen Wärmemenge; es ergibt sich also für die Berechnung die Formel

$$(m \cdot c + w) t = 0,2388 \cdot I^2 R \cdot z$$

$$c = 0,2388 \cdot I^2 R \cdot z / m \cdot t - w / m.$$

Spez. Wärme von Erdölen s. S. 93, von Paraffin s. S. 306, Fettsäuren, Fetten und Wachsen s. S. 563.

Werte der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt für c : Petroleumfraktionen 0,49–0,55, Spindelöl 0,46, Fraktion 201–295° aus schwerem Wietzer Erdöl ($d = 0,934$) 0,48–0,49, schwere Residuen und Zylinderöle ($d = 0,958$ –0,964) 0,48 bis 0,50.

Je wasserstoffreicher ein Öl ist, um so höher, je kohlenstoff- und sauerstoffreicher es ist, um so niedriger ist seine spez. Wärme.

Destillate von verschiedenem spez. Gewicht zeigen bei gleicher Temperatur keine erheblichen Unterschiede in den spez. Wärmen; diese steigen aber mit steigender Temperatur stark an, z. B. von 0,48 bei 100° auf 0,60 bei 400°, und zwar ist innerhalb dieser Grenzen die spez. Wärme eine lineare Funktion der Temperatur¹⁾. Die Zunahme der Wärmekapazität ist zwischen 100 und 400° direkt proportional der Temperaturerhöhung:

$$C_m = A + \alpha (t - 100),$$

worin C_m die mittlere spezifische Wärme, A die spezifische Wärme bei 100°, und α einen für den größten Teil der Erdölprodukte 0,00038–0,00039 betragenden Koeffizienten bedeutet.

Die wahre spez. Wärme dQ/dt läßt sich wie folgt berechnen:

$$dQ/dt = 0,4825 + 0,00077 (t - 100).$$

Wärmeleitung.

Die Wärmeleitung der Öle spielt eine Rolle bei der Wärmeableitung in elektrischen Transformatoren, die zwecks besserer elektrischer Isolierung mit Öl gefüllt werden (s. S. 179), bei der Verwendung graphithaltiger Schmieröle (s. S. 288), bei der Abkühlungsdauer der öligen Destillationsrückstände in der Technik, bei Feststellung der Erstarrungsgrenzen u. dgl.

Definition: Das Wärmeleitvermögen ist die Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt 1 cm² hindurchfließt, wenn senkrecht zu diesem Querschnitt auf 1 cm das Temperaturgefälle 1° herrscht.

Die Bestimmung²⁾ erfolgt durch Ermittlung des Temperaturverlaufs in einer dünnen Flüssigkeitsschicht, die sich zwischen zwei Kupferplatten von Zimmertemperatur befindet, von denen die untere dann auf 0° abgekühlt wird.

¹⁾ N. Karawajew, Petroleum 9, 1114 (1913/14).

²⁾ Weber, Wiedem. Ann. 10, 668, 11, 345 (1880); Kohlrausch, 12. Aufl. 1914, 219.

Tabelle 7.
Wärmeleitvermögen¹⁾: $K = (\text{cal/cm} \cdot \text{sec. Grad})$.

Material	Wärmeleitvermögen	Material	Wärmeleitvermögen
Petroleum	0,000355/382	Toluol	0,000307/349
Paraffinöl	0,000346	Xylol	0,000343
Zylinderschmieröl	0,000290	Naphthalin	0,00095
Vaseline	0,00044	Wasser	0,00120/158
Paraffin (Sm. 50,4°)	0,000473	Glycerin	0,000613—0,000748
Olivenöl	0,000392	Graphit	0,0117
Sesamöl	0,000395	Retortenkohle	0,0103
Ricinusöl	0,000425	Steinkohle	0,000297/430
Benzol	0,000333		

Verdampfungswärme (r).

Die „Verdampfungswärme“ bedeutet diejenige Wärmemenge, welche zur Überführung von 1 kg der zu prüfenden Flüssigkeit von der Siede-

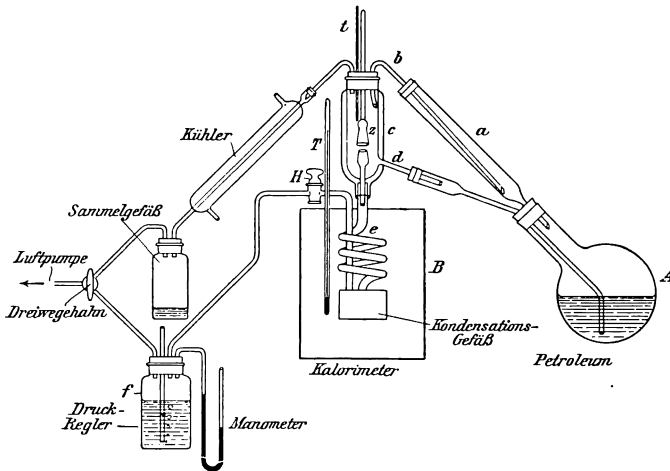


Abb. 38. Bestimmung der Verdampfungswärme nach v. Syniewski.

temperatur in 1 kg Dampf von der gleichen Temperatur erforderlich ist. Unter „totaler Verdampfungswärme“ versteht man die Wärmemenge, die man 1 kg Flüssigkeit von Zimmerwärme zuführen muß, um sie in Dampf von der Temperatur des Siedepunktes zu verwandeln. Diese Zahl ist naturgemäß bedeutend höher als die normale Zahl.

¹⁾ Landolt-Börnstein, S. 739—741.

Die Kenntnis dieser Konstante ist in Destillationsbetrieben für Feststellung der Heizanlagen, der Kühlergrößen und der Kühlwassermengen erforderlich.

1. Bestimmung nach v. Syniewski¹⁾, verbessert in der Physikalisch-Techn. Reichsanstalt (Abb. 38).

Die im Kolben *A* aus etwa $\frac{1}{2}$ l des zu untersuchenden Öls entwickelten Dämpfe gelangen durch *ab* nach dem doppelwandigen Gefäße *c* und von dort unter dem Glockenstopfen *z* hinweg in das mit einer Metallrohrschlange *e* versehene, in das Calorimeterwasser eingetauchte Kondensationsgefäß. Das Rohr *b* ist in dem weiteren Rohre *a* so angeordnet, daß es fast auf seiner ganzen Länge von den heißen Dämpfen umspült ist, wodurch eine vorzeitige Kondensation verhindert wird. Das schräg abgeschliffene Ende von *b* liegt an der Wandung von *c* an, um einer Tropfenbildung und dadurch bedingtem Hinüberschleudern von bereits verdichteter Flüssigkeit in das Kondensationsgefäß *e* vorzubeugen. Vor Beginn der calorimetrischen Messung hält man letzteres durch den Stopfen *z* geschlossen, bis alle Teile des Apparates hinreichend vorgewärmt sind, und die kondensierte Flüssigkeit durch das Rohr *d* gleichmäßig abfließt. Will man die Verdampfungswärme einer höheren als der zuerst übergehenden Fraktion bestimmen, so läßt man die Dämpfe zuvor so lange durch den Kühler streichen, bis das Thermometer *t* die gewünschte Anfangstemperatur der Fraktion anzeigt. Dann läßt man sie unter Lüftung des Stopfens *z* in das Kondensationsgefäß des Calorimeters treten, wo sie ihre Wärme an etwa 1200 g Wasser abgeben. Um eine hinreichende Menge Dämpfe in den Kühler oder in das Calorimeter zu bringen, muß man sie mit einem geringen, wenige Millimeter Quecksilber betragenden Unterdruck hindurchsaugen. Zu dem Zwecke wird eine Wasserstrahlpumpe mit Hilfe des Dreiweghahnes entweder an den Kühler oder an das Kondensationsgefäß angeschlossen. Der aus einer mit Wasser gefüllten Flasche bestehende Druckregler *f* dient dazu, den Unterdruck bei unregelmäßigem Arbeiten der Luftpumpe nicht über eine gewisse, durch die in das Wasser eintauchende Glasröhre einstellbare Höhe anwachsen zu lassen. Vor der eigentlichen Messung wird bei geschlossenem Hahn *H* die Luftpumpe so reguliert, daß aus der Tauchröhre in langsamem Tempo Luftblasen austreten. Sodann wird Stopfen *z* und unmittelbar darauf Hahn *H* geöffnet.

Die Wasser- und Dampftemperaturen werden durch Thermometer *T* und *t* gemessen. Man läßt die Dämpfe aus *A* so lange in das Calorimeter übergehen, bis die Temperatur in *c* um etwa 20° angestiegen ist. Dann wird das Evakuieren eingestellt, der Zutritt zum Calorimeter mittels *z* verschlossen, der ganze Destillationsapparat vom Calorimeter entfernt und die Menge der überdestillierten Fraktion durch Wägung des zugestopften und gut abgetrockneten Kondensationsgefäßes ermittelt. Zur Berechnung muß man den „Wasserwert“ des Calorimeters kennen, d. h. die von dem Calorimetergefäß, Rührer, Thermometer usw. aufgenommene Wärmemenge, die man durch Verdampfung einer Substanz von bekannter Verdampfungswärme (z. B. Wasser = 539 cal) ermittelt.

Beispiel: Die Dämpfe von 20 g eines Destillats von 100–150° Kp. erwärmen bei der Verflüssigung im Calorimeter *B* das Wasser (2 kg) um 3°, also 1 kg Dampf um $50 \times 3 = 150^\circ$, also wird 1 kg Wasser um $2 \times 150 = 300^\circ$ erwärmt. Von diesem Betrag ist der Wasserwert des Calorimeters, z. B. 240, abzuziehen, um die wahre Verdampfungswärme von 1 kg des Destillats = 60 kcal zu erhalten.

Die P.-T. R. ermittelte bei den S. 48 genannten Erdölprodukten die totalen Verdampfungswärmen zu 130–190 cal.

Die Verdampfungswärme fällt im allgemeinen mit steigendem Siedepunkt der Fraktionen bei gleicher Kohlenwasserstoffreihe, sie ist z. B. bei galizischem Öl in Fraktion 110–130° 63,5, in Fraktion 170° bis 190° nur 60. Wenn sie bei Fraktion von 230–250° wieder auf 62,5 ansteigt, so dürfte dies vielleicht auf Zersetzung der Destillate beruhen.

¹⁾ Z. angew. Chem. 11, 621 (1898).

2. Bestimmung nach Graefe ¹⁾ durch rechnerische Ermittlung der Verdampfungswärme aus dem Molekulargewicht und den Siedegrenzen.

Nach Trouton ist für chemisch einheitliche Körper bei äquimolekularen Mengen der Quotient aus Verdampfungswärme (W) und abs. Siedetemperatur (T) eine Konstante, und zwar etwa = 20. Man kann die Troutonsche Formel auf Mineralöle anwenden, wenn man für Molekulargewicht und Siedepunkt mittlere Größen bestimmt. Die Verdampfungswärme ist: $W = 20 T/M$.

Das mittlere Molekulargewicht eines Öles wird durch Auflösen einer bestimmten Menge (o) in einer gewogenen Menge (s) technischer Stearinsäure, deren Gefrierpunktskonstante k durch einen Vorversuch mit einem Körper von bekanntem Molekulargewicht festgestellt wurde, und Messen der Gefrierpunktserniedrigung t ermittelt; dann ist

$$M = o \cdot 100 \cdot k/s \cdot t.$$

So ergaben sich folgende mittlere Molekulargewichte:

Tabelle 8.

Braunkohlenteeröle	Spez. Gew.	Mol.-Gew.
Leichtrohöl	0,883	113
Schwerrohöl	0,905	158
Gasöl	0,890	158
Leichtes Paraffinöl	0,920	190

Zur Bestimmung des mittleren Siedepunktes wird das Öl im Englerapparat kontinuierlich destilliert (s. S. 101 ff.) und die Siedegrenzen von 10 zu 100% festgestellt. Das arithmetische Mittel dieser Temperaturen ergibt den mittleren Siedepunkt. Bei einem Leichtrohöl erhielt Graefe folgende Zahlen:

Destillat	Siedebeginn	10%	20%	30%	40%	
Temperatur	124	173	184	192	201	
Destillat	50%	60%	70%	80%	90%	98%
Temperatur	210	221	234	255	285	300

Daraus folgt: mittlerer Siedepunkt = 216° C = 216 + 273 = 489° abs. T .

Unter Benutzung der Troutonschen Formel berechnet sich die Verdampfungswärme des untersuchten Leichtrohöls

$$W = 20 T/M = 20 \cdot 489/113 = 86,5.$$

Bei Berechnung der totalen Verdampfungswärme kommt noch die Wärme in Betracht, die zur Erwärmung des Öles von Zimmertemperatur (25°) auf den mittleren Siedepunkt (216°) erforderlich ist, was bei der spez. Wärme des Öles von 0,43 den Betrag $0,43 \cdot (216 - 25) = 82$ cal ausmacht; hiernach beträgt die totale Verdampfungswärme $86,5 + 82 = 168,5$ cal.

Schmelzwärme.

Schmelzwärme ist die zur Überführung von 1 kg fester Substanz von der Temperatur des Schmelzpunktes in den geschmolzenen Zustand erforderliche Wärmemenge.

Ihre Kenntnis ist für die Beurteilung der beim Aufschmelzen von Paraffin, Ceresin, Talg, Wachs usw. erforderlichen Wärmemengen

¹⁾ Petroleum 5, 569 (1909/10).

wichtig und dient auch gelegentlich zur Feststellung der Beziehungen zu anderen technischen Eigenschaften von Erdölprodukten¹⁾.

Direkte Ermittlung²⁾. Eine geschmolzene Menge m des Körpers von der Temperatur t wird in das Eis calorimeter gebracht. Aus seinem Schmelzpunkt τ (höher als 0°), seiner spez. Wärme im flüssigen und festen Zustand (c und c') und der durch den Körper geschmolzenen Eismenge M berechnet sich die Schmelzwärme $Q = 80 M/m - c t + (c - c') \tau$. 80 ist die Schmelzwärme des Eises.

Indirekte Ermittlung. Durch Zusatz von Stoffen, die in der Schmelze löslich, im erstarrten Stoff unlöslich sind, wird der Schmelzpunkt erniedrigt. Diese Erniedrigung steht nach van't Hoff zur Molekularkonzentration des Zusatzes in der Schmelze, der absoluten Schmelztemperatur T und der Schmelzwärme W in zahlenmäßiger Beziehung. Ist k die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, so ergibt sich

$$W = 0,02 \cdot T^2/k.$$

Schmelzwärme von Paraffinen vom Erstarrungspunkt $52,2 - 65,3^\circ$ steigend mit dem $ep = 38,9 - 43,9$ cal. Weitere Angaben über Schmelzwärme von Paraffin s. S. 309.

Heizwertbestimmung³⁾.

Kohlenwasserstofföle (Mineralöle, Teeröle usw.) werden teils mittelbar als Heizstoff in Dampfkesselanlagen („Heizöle“; vgl. S. 169), teils unmittelbar als Treibmittel in Explosions- und Preßluftmotoren (Dieselmotoren) als Kraftquelle benutzt („Treiböle“; vgl. S. 173 ff.). Für die Beurteilung des praktischen Wertes dieser Öle ist vor allem die Kenntnis der in ihnen vorhandenen nutzbaren chemischen Energie, d. h. ihres Heizwertes notwendig, d. h. derjenigen in Calorien ausgedrückten Wärmemenge, welche von 1 kg des Brennstoffs bei dessen vollständiger Verbrennung zu Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und dampfförmigem Wasser geliefert wird.

Dieser Wert gibt gleichzeitig also die Anzahl Liter Wasser von Zimmertemperatur an, welche im besten Falle⁴⁾ beim Verbrennen von 1 kg des Brennstoffs um 1° erwärmt werden, und stellt den „unteren Heizwert“ dar, wie er bei allen technischen Feuerungen in Frage kommt, während bei der Verbrennung in der Calorimeterbombe das Verbrennungswasser durch die Abkühlung im Calorimeter verflüssigt wird, weshalb der so ermittelte „obere Heizwert“ oder die „Verbrennungswärme“ um die Verdampfungswärme des Verbrennungswassers höher erscheint als der untere Heizwert. Ist W der Wassergehalt des Brennstoffs in $\frac{0}{0}$, H der elementaranalytisch ermittelte

¹⁾ v. Kozicki und St. v. Pilat, Chem. Umsch. **24**, 71 (1917).

²⁾ Kohlrausch, 12. Aufl., S. 211; Ostwald-Luther, 3. Aufl., S. 318 ff.

³⁾ In der 5. Aufl. bearbeitet von Richard Kempf.

⁴⁾ D. h. bei verlustloser Umwandlung der chemischen Energie in Wärmeenergie.

Wasserstoffgehalt, so beträgt die Verdampfungswärme des Verbrennungswassers

$$(W/100 + 9 H/100) \cdot 600 \text{ kcal.}$$

Praktisch beträgt der Unterschied zwischen oberem und unterem Heizwert bei flüssigen Brennstoffen 350–650 kcal, bei festen Brennstoffen 250–300 kcal¹⁾. kcal ist die Wärmemenge, die 1 kg Wasser von 14,5° C auf 15,5° C erwärmt, das in England und Amerika übliche „British Thermal Unit“ (BTU) die Wärmemenge, um 1 engl. Pfund (0,4536 kg) Wasser von 39,1° F (3,95° C) auf 40,1° F (4,5° C) zu erwärmen:

$$1 \text{ BTU} = 0,252 \text{ kcal}; 1 \text{ kcal} = 3,968 \text{ BTU.}$$

Der Heizwert wird durch Verbrennung von etwa 1 g Substanz in der calorimetrischen Bombe mit komprimiertem Sauerstoff bei etwa 25 Atmosphären Druck und Messung der hierbei frei werdenden Wärmemenge ermittelt. Bei der angegebenen Arbeitsweise entsteht bei schwefelhaltigen Ölen nicht, wie bei der Verbrennung an freier Luft, gasförmiges Schwefeldioxyd, sondern verdünnte Schwefelsäure, außerdem, wie schon bemerkt, nicht dampfförmiges, sondern flüssiges Wasser, und ferner verbrennt der eiserne Zünddraht mit. Von der gemessenen Wärmemenge sind daher zur Berechnung des Heizwerts noch verschiedene Abzüge zu machen (s. S. 57).

Apparatur und Arbeitsweise.

Die im folgenden beschriebene, von Kroeker verbesserte Berthelot-Mahlersche Calorimeterbombe, Lieferant Jul. Peters, Berlin NW. (Abb. 39 und 40), hat sich für wissenschaftliche und technische Zwecke gut bewährt²⁾. Neuerdings dürfte sie durch die V.-Z.-Stahl-Bombe aus Kruppschem säurefesten Stahl, welcher Emaillierung und Platinierung überflüssig macht, überholt sein (s. Nachtrag S. 783).

Das Calorimeter (Abb. 39) besteht aus der Verbrennungsbombe *A*, einem in $\frac{1}{100}^{\circ}$ geteilten Thermometer *B*, das mit der Lupe noch 0,001° zu schätzen gestattet, dem Rührer *C*, dem eigentlichen Calorimetergefäß *D* und einem aus Eichenholz oder einem doppelwandigen, mit Wasser gefüllten kupfernen Kessel bestehenden Isoliermantel *E*. Die Bombe (Abb. 40) besteht aus einem vernickelten, innen emaillierten, mit fest verschraubbarem Deckel versehenen Stahlgefäß, welches etwa 300 cm³ faßt. Der Deckel trägt in der Mitte eine Verstärkungsleiste, durch welche die Gaszu- und -ableitungskanäle gelegt sind. Den Kanal 1, fortgesetzt durch das fast bis auf den Boden reichende Platinrohr 2, benutzt man zum Einleiten des Sauerstoffs, den Kanal 3 zum Ableiten der Verbrennungsgase nach vollendeter Verbrennung. Aufhäuser empfiehlt, nur ein Ventil für beide Operationen zu benutzen und das zweite in Reserve zu halten. Beide Kanäle sind durch die Ventilschrauben 4 und 5 verschließbar; zu festes Schließen der Ventile bewirkt leicht Undichtwerden derselben. Das Ventil, der empfindlichste Teil der Bombe soll nach Aufhäuser mittels des beigegebenen kurzen Ventilstifts nur so weit zuge dreht werden, daß es eben schließt. Will man die in der Bombe befindliche Luft

¹⁾ Aufhäuser in Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl. Bd. I, S. 429.

²⁾ Siehe z. B.: F. W. Hinrichsen und S. Taczak, Mitteilungen 30, 456 (1912) und 32, 291 (1914); vgl. a. Hinrichsen, Das Materialprüfungswesen, S. 388. Aufhäuser in Lunge-Berl, 7. Aufl. Bd. I, 431ff.

austreiben, so öffnet man beim Einleiten des einer Sauerstoffflasche zu entnehmenden Sauerstoffs einen Augenblick die zweite Ventilschraube 5. Bevor man die Bombe in das Wassergefäß stellt, sind die seitlichen Leitungskanäle im Deckel durch die Schrauben 6 und 7 zu schließen. Durch die Mitte des Deckels führt der isolierte Platin-Poldraht 8; über dessen unteres Ende wird der Zünddraht geschlungen, der andererseits die im Platin- oder Quarzkästchen 9 befindliche Substanz und das Rohr 2 berührt. 10 und 11 sind kleine Schrauben zum Festklemmen des elektrischen Leitungsdrahtes.

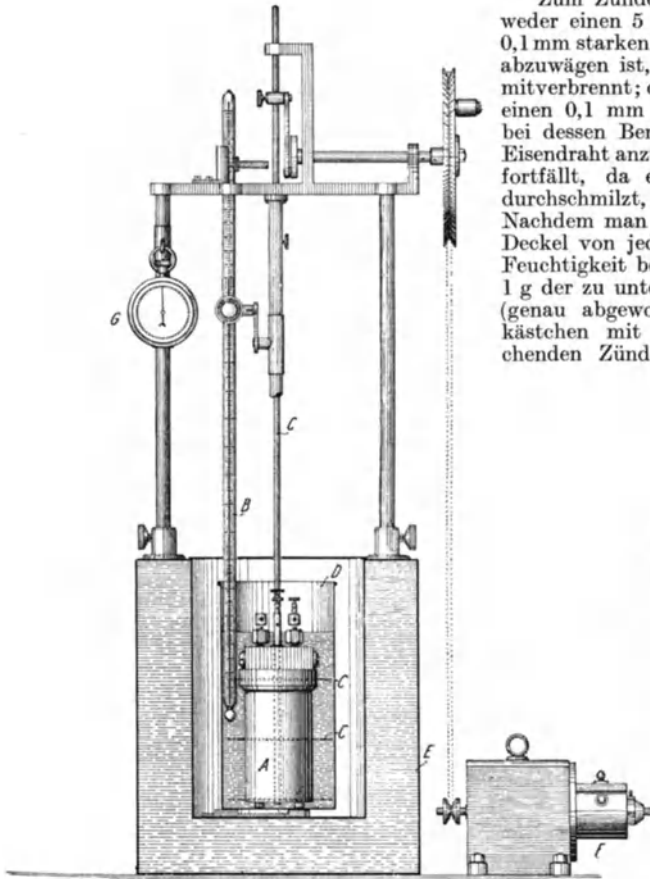


Abb. 39. Calorimeter mit Berthelot-Mahlerscher Bombe.

Zum Zünden benutzt man entweder einen 5 bis 6 cm langen und 0,1 mm starken Eisendraht, der genau abzuwägen ist, da er zu Eisenoxyd mitverbrennt; oder aber man benutzt einen 0,1 mm starken Platindraht, bei dessen Benutzung die für den Eisendraht anzubringende Korrektur fortfällt, da er nur in der Mitte durchschmilzt, aber nicht verbrennt. Nachdem man die Bombe und den Deckel von jeder Spur anhaftender Feuchtigkeit befreit hat, wird etwa 1 g der zu untersuchenden Substanz (genau abgewogen) in dem Platin-kästchen mit dem in das Öl tauchenden Zünddraht in die Bombe

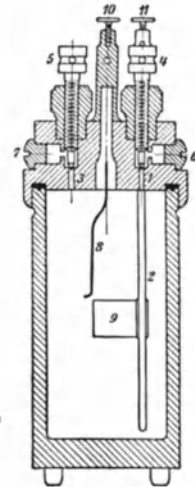


Abb. 40. Berthelot-Mahlersche Bombe.

gesetzt, diese verschlossen und aus einem der käuflichen Stahlzylinder — zweckmäßig unter Benutzung eines Hochdruck-Reduzierventils¹⁾ — mit Sauerstoff von 20—25 Atm. gefüllt. Bei Heizwertbestimmungen hochwertiger flüssiger Brennstoffe²⁾ sind höchstens 0,7 g Substanz zu verwenden, da sonst Explosionen u. dgl.

¹⁾ Siehe z. B. L. Stuckert und M. Enderli, Z. Elektrochem. **19**, 572 (1913), und Chem.-Ztg. **37**, 1288 (1913).

²⁾ Aufhäuser, Z. angew. Chem. **32**, 224 (1919).

eintreten können. Man setzt die Bombe in das Calorimetergefäß, das mit einer gewogenen Menge Wasser (2000–2200 g) von Zimmertemperatur gefüllt ist, und wählt die Temperatur des Wassers zweckmäßig so, daß die nach der Verbrennung erhaltene Temperatur etwa so viel über Zimmerwärme ist wie vorher darunter.

Nachdem die Bombe einige Minuten im Calorimeter gestanden hat, wird das durch Elektromotor *F* oder Wasserturbine betriebene Rührwerk in Gang gesetzt (etwa 60 Umdrehungen der Exzentrerscheibe in 1 min) und die Temperatur jede min unter leichtem Klopfen des Thermometers mit einem Holzstäbchen zur Überwindung der Trägheit des Quecksilberfadens abgelesen. Wenn die Temperatur konstant ist, oder die Temperaturschwankungen während 9 min konstant sind (sog. Vorversuch), wird der elektrische Strom von 8–10 V geschlossen. Man benutzt hierzu ¹⁾ entweder 2 kleine, hintereinander geschaltete Akkumulatoren

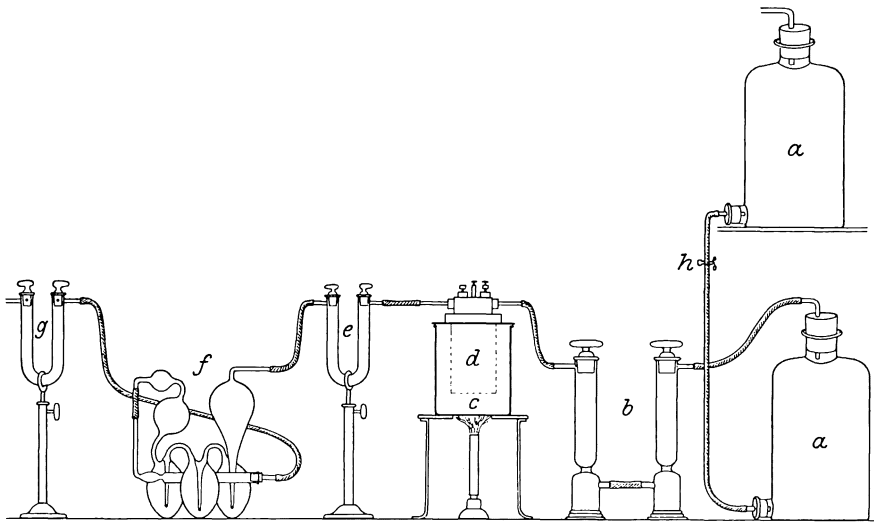


Abb. 41. Wasserbestimmung nach dem calorimetrischen Versuch.

oder den durch 3–4 parallel geschaltete alte Kohlenfadenlampen gedrosselten Strom der Lichtleitung von 110–220 Volt. Im Moment der Zündung leuchten die Kohlenfäden blitzartig auf, um gleich beim Durchbrennen des Zünddrahts zu verlöschen, so daß man mittels dieser Lampen die Zündung, aber auch Kurzschluß und Isolationsfehler kontrollieren kann. Der ins Glühen geratene Zünddraht leitet alsbald die Verbrennung ein, welche in der Atmosphäre des komprimierten Sauerstoffs vollständig ist. Das Thermometer, das wie im Vorversuch von min zu min unter beständigem Klopfen abgelesen wird, beginnt nun sehr schnell zu steigen (Hauptversuch). Das 3–4 min nach erfolgter Zündung eintretende Temperaturmaximum wird dann genau abgelesen, wonach die abfallende Temperatur noch 9 min lang beobachtet wird (Nachversuch).

Der bei der Verbrennung entstehende, auf Zimmertemperatur abgekühlte Wasserdampf gibt hierbei und bei der Kondensation zu flüssigem Wasser Wärme an das Calorimeterwasser ab, weshalb der aus der Ablesung direkt berechnete Heizwert zu hoch ausfallen würde. Deshalb wird der Prüfung eine quantitative

¹⁾ Aufhäuser, Lunge-Berl 7. Aufl. Bd. I, S. 432.

Bestimmung des Verbrennungswassers angeschlossen. Zu diesem Zwecke verbindet man Kanal 3 der Bombe mit einem genau gewogenen Chlorcalciumrohr und drückt nach vorsichtigem Öffnen der Ventilschraube 5 durch Kanal 2 einen Strom durch die Türme *b* scharf getrockneter Luft durch die Bombe, die in einem Heißluft- oder Ölbad *c* auf 105° erwärmt wird (Abb. 41).

Es dürfte jedoch — trotz der scheinbar größeren Umständlichkeit der Arbeitsweise — meist vorzuziehen sein, das bei der Verbrennung des Öls entstehende Wasser in einer gesonderten Probe (etwa 0,2 g) mittels der Liebig'schen Elementaranalyse zu bestimmen. Hierbei werden schwer flüchtige Öle in offenen Porzellanschiffchen, leicht flüchtige Öle in zugeschmolzenen Glaskügelchen abgewogen, die nach Einführung in das Verbrennungsrohr zertrümmert werden.

Nach dem Öffnen der Bombe werden etwa nicht verbrannte Teile des Eisendrahts gesammelt und gewogen; das gefundene Gewicht wird für die Berechnung des Heizwerts (siehe unten) von dem ursprünglichen Gewicht des Drahts abgezogen.

Um die Menge der bei der Verbrennung entstandenen Schwefelsäure zu ermitteln, spült man die Bombe mehrmals mit heißem Wasser aus und bestimmt darin die Schwefelsäure titrimetrisch oder gewichtsanalytisch.

Liegt zur Untersuchung ein sehr flüchtiges Öl vor, das sich in dem offenen Platinkästchen infolge rascher Verdunstung nicht exakt abwägen läßt, so füllt man es in eine gewogene Gelatine kapsel („Capsula operculata“) ein, deren Verbrennungswärme man vorher bestimmt hat¹⁾, und verbrennt es mit der Kapsel zusammen, indem man den Zünddraht um diese mehrfach herumwindet. Bei der Berechnung des Heizwerts ist die der Gelatine entstammende Wärmemenge natürlich von dem Ergebnis abzuziehen.

Berechnungsweise.

Der Wasserwert des Calorimeters. Um aus dem beobachteten Temperaturanstieg des Calorimeterwassers die bei der Verbrennung des Öls frei gewordene Wärmemenge berechnen zu können, muß man die Wärmemenge kennen, die dem im Calorimeter befindlichen Wasser zugeführt werden muß, um seine Temperatur um 1° zu erhöhen. Die bei der Verbrennung erzeugte Wärmemenge wird nun teils vom Calorimeterwasser, teils vom Calorimeter selbst (Bombe, Rührer, Wassergefäß, Thermometer) aufgenommen. Die vom Wasser allein pro Grad Temperaturerhöhung aufgenommene Wärmemenge ergibt sich gemäß der Definition der Wärmeinheit ohne weiteres aus seiner Gewichtsmenge. Dagegen wird die Wärmemenge, die nötig ist, die Temperatur der übrigen Bestandteile des Calorimeters um je 1° zu erhöhen, am besten für jede Apparatur besonders experimentell durch empirische Eichung bestimmt. Die so ermittelte, ebenfalls in cal ausgedrückte Wärmemenge bezeichnet die der Apparatur calorimetrisch äquivalente Menge Wasser, d. h. den Wasserwert des Calorimeters.

Addiert man die angewandte Gewichtsmenge des Calorimeterwassers zu diesem Wasserwert, so ergibt die erhaltene Summe (*w*) ohne weiteres die Wärmemenge in cal an, die einen Temperaturanstieg des Calorimeterwassers um 1° bewirkt. Multipliziert man also die bei der Verbrennung eines Öls beobachtete Temperaturerhöhung²⁾ mit dieser Zahl *w*, so erhält man den ziffermäßigen Ausdruck für die gesamte in der Bombe freigewordene Wärmemenge.

Die bequemste Methode zur Bestimmung des Wasserwertes besteht darin, eine gewogene Menge einer chemisch reinen Substanz, deren Verbrennungswärme bekannt ist, im Calorimeter unter gleichbleibenden Umständen wie später zu verbrennen; aus der auftretenden Temperaturerhöhung berechnet sich dann der Wasserwert nach dem unten angegebenen Beispiel. Als Normalsubstanz benutzt man Benzoesäure (6320 cal), Rohrzucker (3949 cal) oder Naphthalin (9617 cal)³⁾.

¹⁾ Sie betrug z. B. in einem Fall 4464 cal.

²⁾ Nach der Berichtigung; siehe den folgenden Abschnitt.

³⁾ Henning, Z. physik. Chem. **97**, 467 (1921).

Beispiel ¹⁾:

Einwage (Benzoesäure)	0,8200 g
Verbrannter Zünddraht (= Einwage, abzüglich der unverbrannt gebliebenen Teile des Drahts)	0,0190 g
Gewicht des Wassers im Calorimetergefäß	2000 g
Beobachtete Temperaturerhöhung des Calorimeterwassers	2,210°
Korrektion wegen Wärmeaustausch (u') ²⁾	0,009°
Mithin korrigierte Temperaturerhöhung	2,210°
Durch Benzoesäure erzeugte Wärmemenge	6320 · 0,82 = 5180 cal
Durch Eisendraht erzeugte Wärmemenge	1600 · 0,019 = 30,4 „
Erzeugte Wärmemenge insgesamt	5210,4 cal
Mithin die durch jeden Grad Temperaturerhöhung angezeigte Wärmemenge 5210,4 : 2,210	2358 „
Vom Wasser im Calorimeter aufgenommene Wärme	2000 „
Wasserwert des Apparates 2358—2000	358 g

Berichtigung wegen Wärmeaustausches. Die beobachtete Temperaturerhöhung des Calorimeterwassers bedarf wegen des Wärmeaustausches des Calorimeters mit seiner Umgebung einer Korrektion (u'). Ist

- u_1 die Anfangstemperatur beim Hauptversuch,
- u_2 die Endtemperatur beim Hauptversuch,
- Δ_1 die mittlere minutliche Änderung des Thermometerstandes im Vorversuch (arithm. Mittel der 9 Temperaturdifferenzen),
- Δ_2 der gleiche Wert im Nachversuch,
- a eine von der Größe des Apparates usw. abhängige Konstante (Abkühlungskonstante des ganzen Calorimeters),

dann ist die „berechnete Außentemperatur“ am Umfang des Calorimeters während der calorimetrischen Messung $u_0 = (\Delta_2 \cdot u_1 + \Delta_1 \cdot u_2) / (\Delta_1 + \Delta_2)$ und die „Abkühlungskonstante“ $a = (\Delta_1 + \Delta_2) / (u_2 - u_1)$.

Nach Mecklenburg bestimmt man die Differenzen der einzelnen im Hauptversuch minutlich festgestellten Temperaturen gegenüber der berechneten Außentemperatur (u_0) und berechnet das arithmetische Mittel je zweier aufeinanderfolgender Temperaturdifferenzen ³⁾. Die Summe aller dieser arithmetischen Mittel (s), mit der oben erwähnten Abkühlungskonstante a multipliziert, ergibt die Korrekionsgröße u' , welche zu der beobachteten Temperaturerhöhung ($u_2 - u_1$) zu addieren ist.

Abzüge wegen Verbrennung des eisernen Zünddrahtes und wegen Umwandlung der schwefligen Säure in verdünnte Schwefelsäure.

Die bei der Verbrennung eines Öls im Calorimeter erzeugte Wärmemenge ergibt sich aus der berichtigten Temperaturerhöhung ($u_2 - u_1 + u'$), multipliziert mit fder Wärmemenge w , die einen Temperaturanstieg des Calorimeterwassers um 1° bewirkt, und die sich, wie oben erläutert, zahlenmäßig aus der Gewichtsmenge des Calorimeterwassers und dem Wasserwert des Apparats zusammensetzt.

Von dieser Wärmemenge sind folgende Abzüge zu machen:

Die Wärmemenge, die beim Verbrennen des Eisendrahts frei geworden ist. Als Verbrennungswärme des Eisens zu magnetischem Eisenoxyd werden für jedes Gramm verbrannten Eisens rund 1600 cal in Abzug gebracht, das sind bei ganz dünnem Zünddraht 2,4—2,6 cal pro cm.

Ferner ist, da der Heizwert stets auf gasförmiges Schwefeldioxyd bezogen wird (in technischen Feuerungen entsteht SO_2 , in der Bombe aber SO_3 bzw. H_2SO_4),

¹⁾ Die praktische Ausführung der Eichung ist dieselbe wie bei der eigentlichen Heizwertbestimmung.

²⁾ Siehe die hier unmittelbar folgenden Erläuterungen.

³⁾ Da die arithm. Mittel dann alle addiert werden, führt man zweckmäßig die Division durch 2 nicht an den einzelnen Summanden, sondern erst an der Summe aus.

Tabelle 9.
Zahlenbeispiel für Ermittlung des Heizwertes.

Minuten	Vorversuch		Hauptversuch	Berechnung des für die „Korrektion wegen Wärmeaustausches“ notwendigen Korrekturfaktors s		Nachversuch	
	Thermometerablesungen °C	Minutliche Änderungen des Thermometerstandes °C		Thermometerablesungen °C	Berechnung der Summe der arithm. Mittel in zweier aufeinanderfolgender Differenzen	Thermometerablesungen °C	Minutliche Änderung des Thermometerstandes °C
0	18,209		18,251 (u_1)	-- 1,478	-- 1,057	u_2 22,780	
1	,211	0,002	20,150	+ 0,421	+ 2,772	,774	0,006
2	,216	5	22,080	+ 2,351	+ 5,272	,765	9
3	,220	4	22,650	+ 2,921	+ 5,960	,755	10
4	,227	7	22,768	+ 3,039	+ 6,090	,744	11
5	,231	4	22,780 (u_2)	+ 3,051		,734	10
6	,235	4			20,094	,723	11
7	,241	6	$u_2 - u_1 =$		-- 1,057	,713	10
8	,247	6	<u>4,529</u>		<u>19,037 : 2 =</u>	,703	10
9	u_1 18,251	0,004			<u>9,519 (s)</u>	22,693	0,010
		<u>$\Delta_1 = 0,004_s$</u>					<u>$\Delta_2 = 0,009_s$</u>

Berechnete Außentemperatur: $u_0 = \frac{\Delta_2 \cdot u_1 + \Delta_1 \cdot u_2}{\Delta_1 + \Delta_2} = \frac{19,729}{1} = 19,729$ °C.

Abkühlungskonstante des Apparates: $a = \frac{u_2 - u_1}{\Delta_1 + \Delta_2} = \frac{4,529}{1} = 0,003_s$ °C.

Korrektion wegen Wärmeaustausches: $u' = a \cdot s = 0,03_0$ °C.

Die hierfür verwendete Dulong'sche Formel hat jedoch seit der Vervollkommnung der Calorimeter nur noch historischen Wert, da die für die Berechnung erforderliche Elementaranalyse viel umständlicher und ungenauer ist als die direkte calorimetrische Bestimmung¹⁾.

11. Optische Prüfungen.

Drehung der Polarisationsebene. Die optische Drehung von Ölen dient zur Kennzeichnung einer Verfälschung durch Harzöl, zur Unterscheidung der unverseifbaren Anteile von Wollfettölein oder technischem Olein (s. S. 641) von Mineralölen, zum Identitätsnachweis usw. Mineralöle drehen um 0 bis $1,2^\circ$ nach rechts, vereinzelt bis zu $+3,1^\circ$; die Drehung steigt im allgemeinen mit dem Siedepunkt. Über die Beziehungen der optischen Aktivität der Erdöle zu deren Entstehung s. S. 91. Harzöle drehen $30-40^\circ$, nach Demski-Morawski sogar

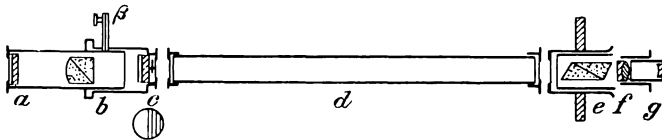


Abb. 42. Laurentscher Halbschattenapparat.

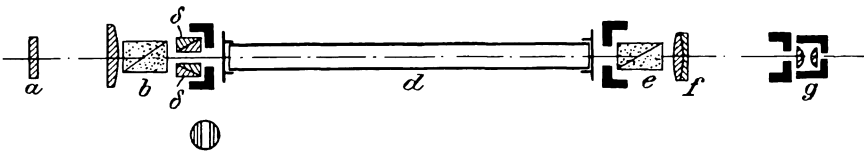


Abb. 43. Lippich-Landoltscher Polarisationsapparat.

bis zu 50° nach rechts. Von fetten Ölen drehen die Polarisationsebene erheblich nur Sesamöl ($+3,1$ bis 9°) infolge des Gehalts an stark rechtsdrehendem Sesamin, wesentlich stärker aber Ricinusöl und die ihm nahestehenden Öle ($+40,7$ bis 43°). Letztere, hauptsächlich also die Öle, welche Glyceride von Oxysäuren enthalten, besitzen asymmetrische Kohlenstoffatome, die Harzöle optisch aktive Terpenreste. Optische Aktivität von Terpentinöl s. S. 457. Mowrahfett hat $[\alpha]_D = +1,1^\circ$ infolge Gegenwart von $1,5\%$ unverseifbaren Stoffes von $[\alpha]_D = +34^\circ$.

Die optische Drehung wird auf dem einfachen Laurentschen Halbschattenapparat oder dem genauere und bequemere Ablesungen gestattenden Apparat von Lippich-Landolt bestimmt (optische Einrichtungen Abb. 42 und 43).

Eine dünne, aus einem Krystall von Kaliumdichromat geschliffene Platte *a* dient als Strahlenfilter (bei Anwendung monochromatischer Beleuchtung, z. B. einer Natriumlampe, kann die Platte *a* fortfallen); zwei doppeltbrechende Kalkspatprismen *b* dienen als Polarisator und können mit Hilfe des Hebels *β* in ihrer

¹⁾ Aufhäuser in Lunge-Berl, 7. Aufl. Bd. I, S. 430.

Fassung um einen kleinen Winkel zur Veränderung der Empfindlichkeit gedreht werden; ferner befindet sich im Laurentschen Apparat (Abb. 42) ein rundes Diaphragma *c*, eine Glasplatte und eine dünne Quarzplatte enthaltend, welche letztere den Kreis zur Hälfte bedeckt. An Stelle des Diaphragmas treten bei der Lippichschen Anordnung (Abb. 43) 2 Doppelprismen δ , welche je ein Drittel des Kreises bedecken und einen Spalt in der Mitte frei lassen. Weiter folgt bei beiden Apparaten die Flüssigkeitsröhre *d*, das Nicolsche Prisma *e* als Analysator und 3 bzw. 4 ein kleines Fernrohr bildende Linsen *f* und *g*.

Der Analysator des Landolt-Lippichschen Apparates und die mit der Hülse desselben verbundene, in halbe Grade geteilte Kreisscheibe *D* (Abb. 44) sind drehbar mittels des Hebels *g* für größere Verschiebungen und mittels der Schraube *m* für feine Einstellung. Die Schraube *k* dient zum Festklemmen der Kreisscheibe *D*.

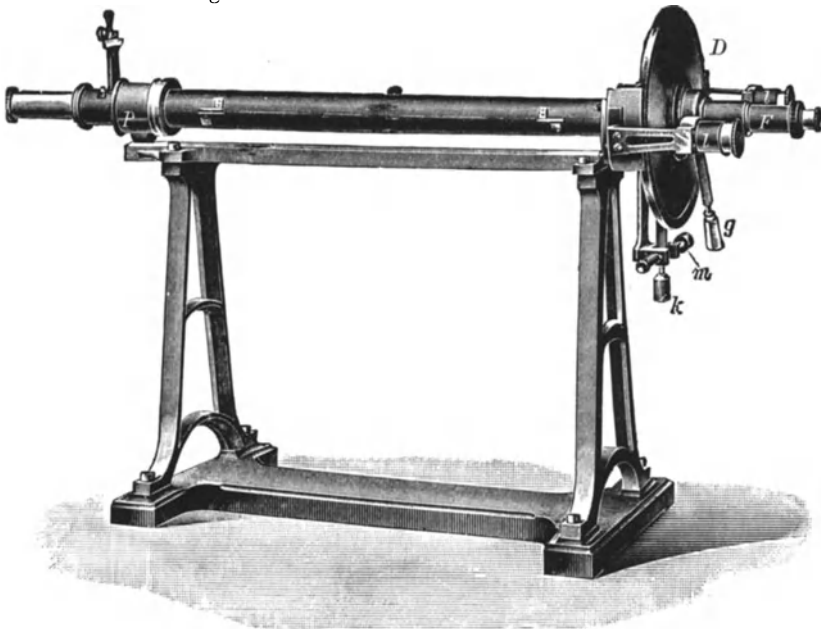


Abb. 44. Polarisationsapparat von Lippich-Landolt.

Die durch die Lupen *l* zu betrachtenden Nonien ermöglichen Ablesung von ganzen Minuten bei dem Laurentschen, von $\frac{1}{100}$ Graden bei dem Lippichschen Apparat; da die Beobachtung durch die Lippichsche Prismenanordnung wesentlich feiner ist als durch die Quarzplatte des Laurentschen Apparates, so sind die Ablesungen bei dem Lippichschen Apparat viel genauer. Bei der Ablesung bestimmt man zunächst, wieviel ganze bzw. halbe Grade den Nullpunkt des Nonius passiert haben; angenommen, es seien dies $9^{\circ} 30'$; der Nullpunkt des Nonius steht nun zwischen diesem halben Gradstrich und dem 10. Gradstrich; die Drehung dieses Teiles eines halben Grades zeigt derjenige Noniusstrich an, welcher mit irgendeinem Strich der Teilung des Kreises zusammenfällt; ist dies z. B. der 24. Strich, so beträgt die Drehung noch $24'$ mehr; die Gesamtablesung beträgt mithin $9^{\circ} 30' + 24' = 9^{\circ} 54'$. Als Lichtquelle dient eine von Laurent konstruierte Lampe — besser ist das von Landolt angegebene Modell —, in welcher homogenes gelbes Natriumlicht durch Verdampfen von Chlornatrium (am besten Seesalz, da dieses nicht verknistert) erzeugt wird; die Lampe soll mindestens 10 cm vom Apparat entfernt stehen, um stärkere Erhitzung der Prismen zu vermeiden. Eine Natriumlampe, bei der eine

Leuchtgas-Sauerstoffflamme durch elektrolytisch zersetzte Natronlauge gefärbt wird ¹⁾ oder eine Natriumnitritflamme ²⁾ liefern besonders intensives, für die Polarisation dunkel gefärbter Flüssigkeiten geeignetes Licht.

Füllung der Flüssigkeitsröhren. Je nach Durchsichtigkeit der zu untersuchenden Flüssigkeit nimmt man längere oder kürzere Flüssigkeitsröhren, gewöhnlich 1- oder 2-dm-Rohre. Die Messung der an beiden Enden offenen Röhren geschieht auf $\frac{1}{10}$ mm genau mittels einer Schublehre. Beim Füllen und Schließen der Röhre sind Luftblasen sorgfältig zu vermeiden.

Nullstellung (im verdunkelten Zimmer). Nullstellung ist die Stellung der Nicols, bei der das Gesichtsfeld gleichmäßig erleuchtet erscheint, aber bei geringer Weiterdrehung sofort in dunkel umschlägt; sie darf nicht mit einer Erscheinung verwechselt werden, die sich ergibt, wenn man durch zu weites Drehen des Kreises aus der empfindlichen Region herausgekommen und dann auch eine gewisse gleiche, aber auf allen Teilen größere Helligkeit vorhanden ist, die aber selbst bei einer Drehung von 10–15 und noch mehr Graden kaum verändert wird. Die Nullstellung wird als Mittel mehrerer Ablesungen ohne Flüssigkeitsrohr ermittelt.

Ablenkungswinkel α . Die mit dem zu untersuchenden Öl gefüllte und kurze Zeit in der Nähe des Apparates aufbewahrte Röhre wird nach Ermittlung der Nullstellung eingelegt. Erscheint jetzt eine Hälfte des Gesichtsfeldes dunkler als die andere, so wird diejenige Stellung des Analysators ermittelt, bei welcher das ganze Gesichtsfeld gleichmäßig erleuchtet ist. Eine Anzahl Einstellungen ergeben wieder den Mittelwert. Die Größe des Drehungswinkels ergibt sich aus der Differenz der mit und ohne Flüssigkeitsrohr gefundenen Mittelwerte. Welche Drehungsrichtung für den Apparat die positive, welche die negative ist, wird durch einen Vorversuch mit einer Substanz von bekannter Ablenkungsrichtung bestimmt. Gewöhnlich zeigt eine Drehung im Sinne des Uhrzeigers Rechtsdrehung an.

Sind Öle so stark gefärbt, daß eine breitere Schicht derselben von dem nur schwachen Natriumlicht nicht durchdrungen wird, so bestimmt man den Ablenkungswinkel ihrer Lösungen in einem wasserhellen, indifferenten Mineralöl oder in einem indifferenten Lösungsmittel wie Petroleumbenzin, Benzol usw.

Berechnung. Die spezifische Drehung $[\alpha]_D$ wird nach folgenden Formeln berechnet:

$$\text{I. } [\alpha]_D = \alpha/l \cdot d. \quad \text{II. } [\alpha]_D = 100 \cdot \alpha/l \cdot p \cdot d. \quad \text{III. } [\alpha]_D = 100 \alpha/l \cdot c.$$

Es bedeuten:

α = abgelesener Drehungswinkel,

l = Länge der vom Lichte durchlaufenen Flüssigkeitsschicht in Decimetern,

d = spez. Gewicht,

p = Prozentgehalt an dem zu untersuchenden Stoffe (g Substanz in 100 g der Lösung),

c = Konzentration (g Substanz in 100 cm³ der Lösung).

Formel I wird angewendet bei Ölen im ursprünglichen Zustande, Formel II und III bei Benutzung eines Lösungsmittels. Der Einfluß der Konzentration auf das Drehungsvermögen ist bisher noch nicht ermittelt worden, der der Formel anhaftende Fehler dürfte jedoch zu vernachlässigen sein. Gewöhnlich arbeitet man in etwa 4%iger Lösung, benutzt also zweckmäßig die Formel III.

Brechungskoeffizient. Dient zur Unterscheidung von Harzölen und Mineralölen, Terpentinölen und Benzin, Benzolen usw. (S. 237, 249, 457), von Butter und Schweineschmalz, von Leinöl, Holzöl usw. Die Bestimmung ist schnell und mit kleinen Stoffmengen ausführbar.

Das Abbesche Refraktometer ³⁾ (Abb. 45), dessen Prismen durch einen konstant temperierten Wasserstrom erwärmbar sind, oder das für

¹⁾ Beckmann, Chem.-Ztg. **36**, 587 (1912); Z. angew. Chem. **25**, 1515 (1912).

²⁾ C. Neuberg, Bioch. Zeitschr. **24**, 423 (1910).

³⁾ Zu beziehen von Zeiß, Jena.

die besonderen Zwecke der Butteruntersuchung konstruierte Butterrefraktometer von Zeiß, Jena (Abb. 46), das keinen so großen Meßbereich (n_D nur 1,422 – 1,4917) wie das erstere Instrument besitzt ($n_D = 1,3 - 1,7$) und daher nur beschränkt brauchbar ist, eignen sich sowohl für flüssige als auch für feste Fette. Auf beiden Apparaten wird mittelbar der Grenzwinkel der totalen Reflexion bei streifendem Lichteintritt gemessen. Neuerdings wird ein für größeren Meßbereich brauchbares Instrument gebaut¹⁾.

Abbesches Refraktometer. Die untere Prismenhälfte wird nach Lockerung des Triebes heruntergeklappt, worauf beide Prismen mit Watte und Äther sorgfältig zu reinigen sind. Nachdem 1–2 Tropfen des zu untersuchenden Stoffes auf die horizontale Fläche des festen Prismas gebracht, wird das zweite Prisma bis zum Einschnappen der Feder eingeschoben. Der Beleuchtungsspiegel wird in die richtige Lage gebracht und das Fernrohr auf das Fadenkreuz eingestellt. Hierauf bewegt man den Zeiger von der Nullstellung langsam aufwärts, bis die untere Hälfte des Gesichtsfeldes bis zum Schnittpunkte des Fadenkreuzes dunkel erscheint. Mit

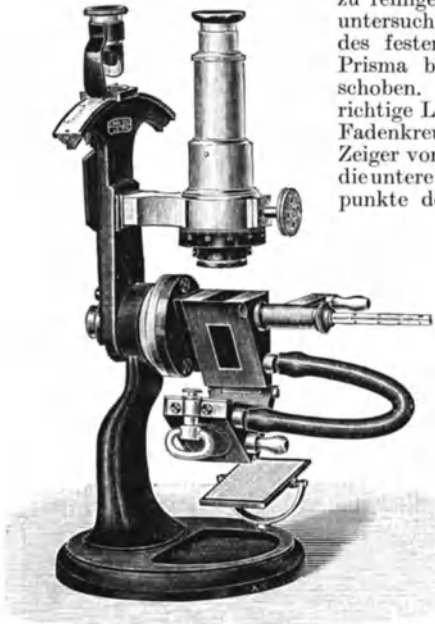


Abb. 45. Refraktometer von Abbe.

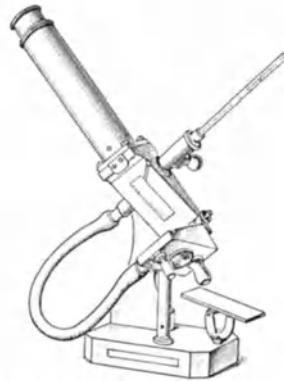


Abb. 46. Butterrefraktometer von Zeiß.

Hilfe der Triebsschraube an der rechten Seite des Refraktometers ist die Grenzlinie zwischen hell und dunkel möglichst scharf einzustellen.

Der Brechungsexponent wird auf dem Teilkreis an der linken Seite mit Hilfe einer Lupe abgelesen, wobei die vierte Decimale zu schätzen ist.

Einstellung und Ablesung werden wiederholt, nachdem die Trommel um 180° weitergedreht ist, und aus je zwei Ablesungen werden die Mittel genommen.

Die Ablesung am Teilkreis ergibt unmittelbar den Brechungsexponenten n_D des Stoffes für das Licht der Fraunhoferschen Linie D bei der Versuchstemperatur. Bei Ölen, Fetten, Paraffin, Ceresin usw. wird für je 1° Temperaturzuwachs n_D um rund 0,0004 kleiner.

Dispersion: Die Stellung der am Objektivende befindlichen Trommel, welche durch die Tiefschraube bewegt wird, ist ebenfalls abzulesen, falls die Dispersion bestimmt werden soll (s. a. S. 458, 565).

¹⁾ Von C. P. Goerz A.G. Friedenau, Hans Schulz, Chem. Umsch. 28, 138 (1921).

Die Ablesung an der Trommel ergibt die Zahl z , für welche aus der dem Instrumente beigegebenen Dispersionstafel der Faktor ζ zu entnehmen ist. Für $z > 30$ ist ζ mit negativem Vorzeichen in Rechnung zu bringen. Die Tafel ergibt ferner zwei dem gefundenen Brechungsexponenten entsprechende Werte A und B , so daß die Dispersion $n_F - n_C = A + B \zeta$ berechnet werden kann.

Sogleich nach Benutzung werden die Prismen mit etwas Äther und mit reiner, weicher Leinwand oder Watte gereinigt. Dabei ist die größte Vorsicht geboten, weil die Prismen aus sehr weichem Glase bestehen. Beim Wegstellen des Refraktometers ist ein Stück Filtrierpapier zwischen die Prismenflächen zu legen.

Prüfung der Refraktometer auf richtige Einstellung: Die Stellung des am Zeiger befindlichen Index auf dem Teilkreise ist richtig, wenn destilliertes Wasser bei ca. 18° im Mittel aus beiden Ablesungen $n_D = 1,3330$ oder das dem Apparat beigegebene Normalplättchen seinen richtigen Exponenten ergibt. Um die Justierung, falls sie einmal gestört ist, wiederherzustellen, verschiebt man nach Lüften der beiden Schrauben am Ende des Zeigers den Index, bis er richtig anzeigt. Genügt der Spielraum am Index nicht, so kann man auch das feste Prisma drehen, wenn man die Schrauben in der Fußplatte desselben lüftet.

Das Butterrefraktometer ist dem Abbeschen Refraktometer in der Konstruktion der heizbaren Prismen sehr ähnlich.

Die Lichtbrechung wird jedoch nicht als Brechungsexponent an einem Teilkreise mit Zeiger abgelesen, sondern es wird nur die für verschiedene Substanzen wechselnde und charakteristische Lage der Grenze zwischen dem hellen und dem dunklen Teile des Gesichtsfeldes auf einer in dem Fernrohr befindlichen empirischen von 0—100 eingeteilten Okularskala als Skalenteil des Zeißschen Butterrefraktometers (Sk.-T.) abgelesen und bei Butteruntersuchungen auf 40° umgerechnet, indem man für jeden Wärmegrad über 40° 0,55 Teilstriche zu der abgelesenen Refraktometerzahl zuzählt, für jeden Wärmegrad unter 40° von dem abgelesenen Wert abzieht. Aus Tabelle 10 sind die den Skalenteilen entsprechenden Werte des Brechungskoeffizienten n_D zu entnehmen.

Tabelle 10.
Umrechnung von Skalenteilen in Brechungsexponenten.

Sk.-T.	n_D	Sk.-T.	n_D	Sk.-T.	n_D	Sk.-T.	n_D	Sk.-T.	n_D
0	1,4220	21	1,4385	42	1,4538	63	1,4679	84	1,4807
1	1,4228	22	1,4392	43	1,4545	64	1,4685	85	1,4812
2	1,4236	23	1,4400	44	1,4552	65	1,4691	86	1,4818
3	1,4244	24	1,4408	45	1,4559	66	1,4698	87	1,4824
4	1,4252	25	1,4415	46	1,4566	67	1,4704	88	1,4829
5	1,4260	26	1,4423	47	1,4573	68	1,4710	89	1,4835
6	1,4268	27	1,4430	48	1,4580	69	1,4717	90	1,4840
7	1,4276	28	1,4438	49	1,4587	70	1,4723	91	1,4946
8	1,4284	29	1,4445	50	1,4593	71	1,4729	92	1,4851
9	1,4292	30	1,4452	51	1,4600	72	1,4736	93	1,4857
10	1,4300	31	1,4460	52	1,4607	73	1,4742	94	1,4862
11	1,4308	32	1,4467	53	1,4613	74	1,4748	95	1,4868
12	1,4316	33	1,4474	54	1,4620	75	1,4754	96	1,4873
13	1,4324	34	1,4481	55	1,4626	76	1,4760	97	1,4879
14	1,4331	35	1,4488	56	1,4633	77	1,4766	98	1,4884
15	1,4339	36	1,4495	57	1,4640	78	1,4772	99	1,4890
16	1,4347	37	1,4502	58	1,4646	79	1,4778	100	1,4895
17	1,4354	38	1,4510	59	1,4653	80	1,4783	101	1,4901
18	1,4362	39	1,4517	60	1,4659	81	1,4789	102	1,4906
19	1,4370	40	1,4525	61	1,4666	82	1,4795	103	1,4912
20	1,4377	41	1,4531	62	1,4672	83	1,4801	104	1,4917

Zur Umrechnung der Brechungsindices in Skalenteile sind 2 Formeln angegeben:

$$\text{SK.} \cdot T = 287,3 - \sqrt{97,996 - 703,235 (n_D - 1,4)^2}$$

$$\text{und} \quad 287,2 - x = 839,4 \cdot \sqrt{1,5395 - n_D^2}.$$

Zur Heizung der Prismen dient bei Butter-Schmalzuntersuchungen ein Strom von auf 40° erwärmtem Wasser, das man in einem größeren Gefäß auf dieser Temperatur hält und durch die Prismen hindurchlaufen läßt, bei Ceresinprüfungen Wasserdampf von 100°, der durch die Prismen geschickt wird.

Das hauptsächlich in Unterrichts- und Forschungslaboratorien benutzte Refraktometer von Pulfrich, dessen Prinzip auf Totalreflexion bei streifender Incidenz beruht, besitzt nicht die Handlichkeit des Abbeschen oder Goerzschens Instruments, die für technische Prüfungen daher vorgezogen werden.

12. Elektrische Prüfungen.

Von elektrischen Eigenschaften sind bei Kohlenwasserstoffölen und Fetten folgende in Betracht zu ziehen:

Leitvermögen. In reinem Zustande sind alle Öle und Fette sehr schlechte Leiter, infolgedessen werden sie auch zu Kabelisierungen, zur Transformatorenfüllung usw. verwendet. Da das Leitvermögen bzw. der elektrische Leitungswiderstand, welcher den reziproken Wert des Leitvermögens darstellt, deshalb bei allen Ölen in reinem Zustande nahezu gleich hoch ist, und andererseits minimale Verunreinigungen das Leitvermögen sehr erheblich heraufsetzen, so ist diese Eigenschaft zur Erkennung der verschiedenen Öle in Mischung miteinander nicht zu benutzen. Ihre Bestimmung kommt nur bei besonderen wissenschaftlichen Fragen oder in bestimmten technischen Fällen in Betracht, z. B. bei Fragen der elektrischen Erregbarkeit von Benzin, welches durch Seifenzusätze u. dgl. leitend gemacht und dadurch beim Reiben mit Wollstoffen weniger elektrisch erregbar wird, bei Schmiermitteln, welche wie z. B. diejenigen der Gleitrollen von Schleifkontakten für Stromzuführung bei den oberirdischen Leitungen von Straßenbahnen oder der Gleitkontakte der Stellwerke elektrisch leitend sein sollen.

Die elektrische Erregbarkeit wird nur bei besonders leicht flüchtigen und leicht flüssigen, feuergefährlichen Ölen, wie Benzin, Petroläther usw. und auch nur bei speziellen Anlässen geprüft, weil nur diese Öle beim Strömen durch enge Röhren unter Druck, z. B. beim Um- und Abfüllen in Tanks oder Bewegen von Wollstoffen in der Benzinwäscherei elektrisch erregt werden und dann bei Unterlassung von Vorsichtsmaßnahmen zu Brandgefahren Veranlassung geben (Prüfung s. S. 129).

Die Dielektrizitätskonstante (D) ist bei Kohlenwasserstoffölen, auch Paraffin, Ceresin, annähernd gleich hoch; sie beträgt hier 1,7—2,3, während sie bei fetten Ölen höhere Beträge, z. B. bei Ricinusöl 4,6, erreicht. Ihre recht komplizierte und schwierige Bestimmung kommt auch nur bei speziellen elektrochemischen bzw. elektrotechnischen, nicht aber bei analytischen Aufgaben in Betracht.

¹⁾ I. F. Liverseege, *Analyst* **44**, 48 (1919); *d. Chem. Zentralbl.* 1919, II, 942.

²⁾ H. D. Richmond, *Analyst* **44**, 167 (1919); *d. Chem. Zentralbl.* 1919, IV, 503.

Elektrische Leitfähigkeit ¹⁾.

Definition (G. Pfleiderer): Die elektrische Leitfähigkeit eines Körpers ist gleich dem reziproken Wert seines Widerstandes und damit, wie dieser, von der zufälligen Form des Körpers abhängig. Um eine reine Stoffeigenschaft zu erhalten, bezieht man beide Größen auf die Einheitsform, den „Zentimeterwürfel“ und nennt dementsprechend die so definierte Leitfähigkeit κ die spezifische Leitfähigkeit, welche somit der reziproke Wert des spezifischen Widerstandes σ ist, d. h. des Widerstandes einer Säule von 1 cm Länge und 1 cm² Querschnitt, vorausgesetzt, daß die Strömung überall parallel der Längsrichtung erfolgt.

Der Widerstand eines zylindrischen Stückes bzw. Teiles einer Flüssigkeit von der Länge l und dem Querschnitt q ist somit, da der Widerstand mit wachsender Länge der Flüssigkeit bzw. des Leiters wächst und mit wachsender Dicke fällt,

$$R = \sigma \cdot l/q.$$

Da R durch das Ohmsche Gesetz $R = E/I = \text{Konstante}$ definiert ist ($E = \text{Potentialdifferenz}$ zwischen den Enden des Leiters, $I = \text{Stromstärke}$), so ist

$$\kappa = 1/\sigma = 1/R \cdot l/q = I/E \cdot l/q.$$

Auf der Anwendung dieses Gesetzes beruhen die unter 2 und 3 beschriebenen Leitfähigkeitsbestimmungen.

Bei Elektrolytlösungen, d. h. bei Lösungen dissoziierender Körper bezieht man das Leitvermögen als sog. „Äquivalentleitvermögen“ Λ auf die Konzentration 1 Mol oder 1 Äquivalent für 1 cm³, indem man von der Tatsache ausgeht, daß die Leitfähigkeit des Stoffes mit der Konzentration wächst. Diese Bezugsweise wird naturgemäß bei Ölen, welche im wesentlichen nicht dissoziierte Lösungen komplizierter Zusammensetzung sind, nicht benutzt.

Die Leitfähigkeit steigt bei Flüssigkeiten mit der Temperatur. Durch Einwirkung des elektrischen Stromes sinkt die Leitfähigkeit bei nicht zersetzlichen Ölen, z. B. Benzin, infolge konvektiver Reinigung, indem die leitenden mechanischen Verunreinigungen nach den Polen wandern.

Leitfähigkeitsbestimmung: Bei Ölen, Fetten, Benzin usw., kurz bei allen isolierenden Flüssigkeiten, kommt die gewöhnliche Wechselstrommethode mittels der Wheatstoneschen Brücke, die für Elektrolyte angewendet wird, nicht in Betracht. Man benutzt bei reinen Ölen ($\kappa = 10^{-13}$ bis 10^{-18}) die Methode 1, bei besser leitenden Flüssigkeiten ($\kappa = 10^{-7}$ bis 10^{-12}) Methoden 2 und 3.

1. Siemenssche Entlademethode.

Die zu prüfende Flüssigkeit wird in ein kleines messingnes Leitfähigkeitsgefäß A , dessen äußere Elektrode (Wand und Deckel) gegen die innere, in das Benzin ein-

¹⁾ Holde, Über die elektrische Erregbarkeit und Leitfähigkeit flüssiger Isolatoren. Ber. chem. Ges. 47, 3239 (1914); Pfleiderer-Eucken, Elektrochemische Bestimmungen (Stählers Handbuch III, S. 694ff.).

tauchende zylindrische Elektrode durch einen Hartgummiring i isoliert ist, eingefüllt (Abb. 47). Das Überlaufrohr a gestattet in dem geerdet stehenden Gefäß A das Benzin stets in gleicher Höhe aufzufüllen. Die innere Elektrode b dieses Gefäßes wird gemäß dem Schema der Abbildung mit einem Luftplattenkondensator C von bekannter Kapazität (z. B. $C = 10^{-9}$ Farad) und einem Elster-Geitelschen Elektroskop E verbunden. Der Kondensator, dessen äußerer geerdeter Zylinder und die an ihm befestigten, konzentrisch angeordneten, zylindrischen Platten durch die Hartgummiisolierung c von dem inneren, am Deckel befestigten konzentrischen Plattensystem isoliert sind, wird durch eine 220-Volt-Leitung kurz aufgeladen. Alsdann wird der Anfangsausschlag der Elektroskop-Blättchen in mm und der Betrag des Ausschlags ermittelt, auf welchen die Blättchen innerhalb einer bestimmten Zeit t (5 oder 10 min) zurückgehen.

Aus diesen Ausschlägen werden nach einer empirisch für das Elektroskop vorher aufgestellten Kurve (Abb. 48) die entsprechenden Spannungen E_0 und E_t in Volt zu Beginn und Ende des Versuchs ermittelt. Je schlechter die zu prüfende Flüssigkeit leitet, um so langsamer fallen die Blättchen zusammen.

Berechnung: Würde das System ohne die Flüssigkeit immer ideal isolieren, so würde sich die Leitfähigkeit der untersuchten Flüssigkeit nach der Formel

$$2,303 \cdot C \cdot \lg \frac{E_0}{E_t} / t$$

berechnen, welche, mit der besonders bestimmten Widerstandskapazität c des Leitfähigkeitsgefäßes multipliziert, die gesuchte spezifische Leitfähigkeit der Flüssigkeit ergeben würde. In Wirklichkeit ist der ideale Isolationszustand des Kondensators, Meßgefäßes usw. aber nicht immer vorhanden, so daß dann durch einen blinden Versuch nach dem Schema der Abb. 47, d. h. ohne Flüssigkeitsfüllung der Abfall der Spannung E_0' auf E_t' und aus diesem die Isolationsableitung des Apparates

$$2,303 \cdot C \cdot \lg \frac{E_0'}{E_t'} / t$$

zu ermitteln ist. Es ergibt sich dann die gesuchte spez. Leitfähigkeit der Flüssigkeit aus der Differenz vorstehender logarithmischer Ausdrücke zu

$$2,303 \cdot C \cdot \lg \frac{E_0 \cdot E_t'}{E_t \cdot E_0'} \cdot c / t.$$

Die unbekannte Widerstandskapazität c des Leitfähigkeitsgefäßes wird durch Messung des Widerstandes einer $n/1000$ -KCl-Lösung von bekanntem Leitvermögen mittels der Wechselstrommethode (Wheatstonesche Brücke) bestimmt. Die Ermittlung dieser Größe c gründet sich auf folgende Erwägung:

Hat man kein Leitfähigkeitsgefäß, bei dem der Abstand der Elektroden 1 cm und der Querschnitt derselben 1 cm² ist, so muß man den Querschnitt und die Länge der in Betracht kommenden Flüssigkeitssäule entweder ausmessen, was sehr mühselig ist, oder den Widerstand direkt unter Füllung mit einem Elektrolyt

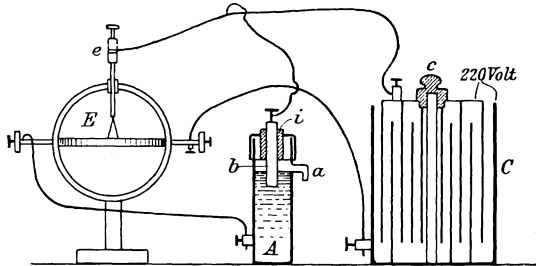


Abb. 47. Apparat zur Siemensschen Entlademethode.

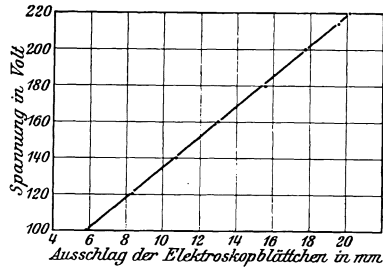


Abb. 48. Eichungskurve zur Siemensschen Entlademethode.

von bekanntem Leitvermögen ermitteln. Die so bei 18° ermittelten Ohm (Ω) stellen die Widerstandskapazität c des Gefäßes dar, wenn κ der Lösung = 1 ist. Da die zur Verfügung stehenden Elektrolyte aber schlechter leiten, so benutzt man solche Elektrolyte und multipliziert die gefundenen Ω mit dem κ des benutzten Elektrolyts. Ist κ z. B. 0,5 und die gefundenen $\Omega = 12$, so ist $c = 0,5 \cdot 12 = 6 \Omega$.

Ist z. B. auf der Wheatstoneschen Brücke nach der Wechselstrommethode¹⁾ in dem benutzten, mit wäßriger $n/1000$ -KCl-Lösung ($\kappa = 127,34 \cdot 10^{-6}$) gefüllten Leitfähigkeitsgefäß A , gemäß

$$x/R = a/b$$

und $x = R \cdot a/b$, wenn x der gesuchte Widerstand in dem einen Stromzweig, R die bekannten $\Omega = 100000$ des eingeschalteten Rheostaten, a und b die bekannten Widerstände in den anderen Stromzweigen der Brücke 15 und 985 Ω sind, x zu $100000 \cdot 15/985 = 1526 \Omega$ gefunden worden, so ist die Widerstandskapazität des Gefäßes

$$c = 1526 \cdot 127,34 \cdot 10^{-6} = 194 \cdot 10^{-3}.$$

Beispiel zur Berechnung von κ für Normalbenzin Kahlbaum (spez. Gew. 695/705, Kp. 65–95⁰).

Ist $C =$ Kapazität des Kondensators = 10^{-9} Farad,
 $c =$ Widerstandskapazität von $A = 0,046$,
 $E_0' = 223$, $E_t' = 147$, $E_0 = 225$, $E_t = 141,5$,
 $t = 600$ sec,

so ist

$$\kappa = 2,303 \cdot 10^{-9} \cdot \lg (225 \cdot 147/141,5 \cdot 223) \cdot 0,046/600$$

$$\kappa = 3,5 \cdot 10^{-15}.$$

Die Leitfähigkeitsgefäße sind so lange zu reinigen, bis wiederholte Bestimmungen annähernd einen gleich hohen Wert für κ ergeben!

Zwecks Vermeidung von fehlerhaften Leitfähigkeitsbestimmungen flüssiger Isolatoren ist zu jeder Kontrollbestimmung nach der Entlademethode eine frische Probe der Flüssigkeit zu benutzen, weil eine dem Potential von 220 Volt bei der vorangehenden Prüfung schon ausgesetzt gewesene Probe eine merklich niedrigere Leitfähigkeit als die ursprüngliche Probe infolge der chemischen oder konvektiven Reinigung durch die verhältnismäßig kurze Einwirkung (5–10 min) des Potentials zeigen kann. Dies zeigte sich bei zahlreichen Versuchen mit schon einmal geprüften Benzinproben der Leitfähigkeit 10^{-14} bis 10^{-15} an dem langsameren Zusammenfallen der Elektroskopblättchen oder bei Methode 2 an dem geringer werdenden Ausschlag des Spiegelgalvanometers, wenn schon einmal geprüfte Proben von höherer Leitfähigkeit, z. B. 10^{-12} und darüber, unter Stromanlage nach der Spiegelgalvanometermethode geprüft wurden.

Jede zu den Versuchen benutzte Probe muß übrigens, damit sie nicht im elektrochemischen Sinne durch Umfüllen in Zwischengefäße verunreinigt wird, stets entweder unmittelbar aus dem Vorratsgefäß in das gut gereinigte Meßgefäß eingefüllt werden, oder das der Handlichkeit wegen benutzte Zwischengefäß muß ebenso wie das Meßgefäß je nach Bedarf so oft mit der zu prüfenden Flüssigkeit gespült werden, bis die Probe einwandfrei rein erscheint. Den Maßstab hierfür gibt, wie erwähnt, eine konstant bleibende Leitfähigkeit bei wiederholten Versuchen mit frischen Proben.

2. Spiegelgalvanometermethode (für $\kappa = 10^{-9}$ bis 10^{-12}).

Die Methode wird bei Benzolen, Mischungen von Benzin und Alkohol usw., welche nach der Kondensatormethode in der oben beschriebenen Anordnung nicht mehr genügend meßbare Zeiten des Spannungsabfalls ergeben, benutzt:

Ein mit der zu prüfenden Flüssigkeit gefülltes Kohlrauschsches gläsernes Meßgefäß A werde gleichzeitig mit dem Spiegelgalvanometer BS in den Stromkreis einer 220 Voltleitung eingeschaltet (Abb. 49).

¹⁾ Pfliederer, loc. cit. S. 746ff., 764ff.

Nach dem Ohmschen Gesetz $I = E/R$ ist alsdann bei $E = 220$ Volt und I (aus dem Ausschlag des Galvanometers zu berechnen) der Widerstand R und aus diesem unter Berücksichtigung der besonders festgestellten Widerstandskapazität c des Gefäßes A das spezifische Leitvermögen nach

$$\kappa = I/R \cdot c$$

zu ermitteln.

Die Stromstärke I , welcher 1 mm Ausschlag des Spiegelgalvanometers entspricht, sei durch Messung des Ausschlages ermittelt worden, den das Galvanometer gab, wenn bei gleicher Schaltung wie in Abb. 49 statt des Meßgefäßes ein bekannter Widerstand von 220000Ω und als Stromquelle ein Weston-Element ($E = 1,0187$ Volt, Widerstand 81Ω) eingeschaltet wurde.

Hierbei ergebe sich der Ausschlag $534,5$ mm, mithin ist nach

$$I = E/R = 1,0187/220081$$

für 1 mm Ausschlag

Gleichung a: $I = 1,0187/220081 \cdot 534,5 = 0,871 \cdot 10^{-8}$.

Die Widerstandskapazität $c = 0,211$ des Meßgefäßes sei durch Eichung mit einer Flüssigkeit von bekanntem spezifischen Leitvermögen (wäßriger $n/1000$ -KCl-Lösung, $\kappa = 127,3 \cdot 10^{-6}$) in diesem Gefäß nach der Wechselstrommethode von Kohlrausch auf der Wheatstoneschen Brücke ermittelt worden.

Die Berechnung der spezifischen Leitvermögen der zu untersuchenden Flüssigkeiten ergibt sich nunmehr wie folgt:

Nach $I = E/R$
und $R = c/\kappa$
ist $I = E \cdot \kappa/c$.

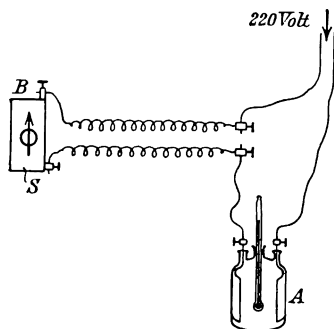


Abb. 49. Apparatschema der Spiegelgalvanometermethode.

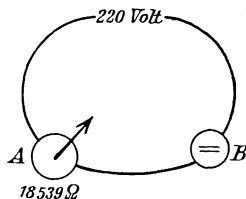


Abb. 50. Apparatanordnung für Galvanometermethode.

Gleichung b: $\kappa = I \cdot c/E$.

Für 1 mm Ausschlag des Spiegelgalvanometers ist mithin nach a

Gleichung c: $\kappa = 0,871 \cdot 10^{-8} \cdot 0,21/220 = 8,3 \cdot 10^{-12}$.

3. Gewöhnliche Galvanometermethode (für $\kappa = 10^{-7}$ bis 10^{-8}).

Für Flüssigkeiten, deren Leitfähigkeit auch auf dem Spiegelgalvanometer in obiger Anordnung nicht mehr zu ermitteln ist, weil wegen des zu großen Leitvermögens ($\kappa > 10^{-8}$) für die Ausschläge bei 220 Volt Spannung die Skala des Galvanometers nicht mehr reicht, wird die in Abb. 50 skizzierte Methode benutzt:

In einen 220-Volt-Stromkreis werden die zu prüfende Flüssigkeit in dem oben erwähnten gläsernen Kohlrauschschen Meßgefäß (B) und ein Voltmeter (A) eingeschaltet, das z. B. einen Widerstand von 18539Ω und einen Skalenbereich von 150 Volt besitzt.

Nach $I = E/R$ berechnet sich für 1 Teilstrich $I = 1$ (Volt)/ 18539 (R).

Ist der gesuchte Widerstand der Flüssigkeit R_x , so ist nach $I = E/R_x$ für 1 Teilstrich-Ausschlag $1/18539 = 220/(R_x + 18539)$

oder $R_x = 18539(220 - 1) = 4,06 \cdot 10^6$.

Gleichung d: κ spez. = $0,21 \cdot 1/4,06 \cdot 10^6 = 0,52 \cdot 10^{-7}$.

Tabelle 11.

Elektrisches Leitvermögen κ verschiedener Stoffe ¹⁾.

Material	° C	κ
Kohlenstoff, amorph	12	0,25
Graphit	0	$7,9 - 38,5 \cdot 10^2$
Diamant	15	$0,21 \cdot 10^{-14}$ bis $0,31 \cdot 10^{-13}$
Bergkrystall	273	$0,28 \cdot 10^{-6}$
Glimmer	20	$0,11 \cdot 10^{-15}$ bis $0,75 \cdot 10^{-10}$
Hartgummi	20	$0,49 \cdot 10^{-15}$
Glas	20	$0,20 \cdot 10^{-13}$
Kryst. Schwefel	69	$0,254 \cdot 10^{-15}$
Amorph. Schwefel	69	$0,562 \cdot 10^{-10}$
Paraffin	18,5	$0,34 \cdot 10^{-18}$
Benzin, chem. rein	18-20	10^{-14} bis 10^{-15} ²⁾
Hexan und Petroläther, elektrolyt. rein, Jaffé	18-20	$< 10^{-18}$
Benzol, chem. rein	18	$2,5 \cdot 10^{-12}$ bis $4 \cdot 10^{-16}$ ²⁾
Mineralschmieröle	18	$5,8 \cdot 10^{-11}$ bis 10^{-13} ²⁾
Anthracenöl	18	$4,7 \cdot 10^{-6}$ ²⁾
Dgl. von Phenolen befreit	18	$3,5 \cdot 10^{-9}$ ²⁾
Äthyläther, chemisch rein ³⁾	18	10^{-9} bis 10^{-10}

Aus vorstehender Tabelle ergibt sich, daß Diamant, Glimmer, krystall. Schwefel, Hartgummi, Paraffin, Benzin, sehr reines Benzol und gereinigte Mineralschmieröle Isolatoren sind. Phenolhaltige Teeröle leiten stärker, Entfernung von Phenol erniedrigt die Leitfähigkeit.

Dielektrizitätskonstante ⁴⁾ (D).

Die Kraft K , welche zwei punktförmige Elektrizitätsquellen mit der Ladung e_1 und e_2 in der Entfernung r aufeinander ausüben, ist von diesen Größen und der Dielektrizitätskonstante D in folgender Weise abhängig:

$$K = e_1 \cdot e_2 / D \cdot r^2.$$

Die Konstante D ist von der Beschaffenheit des Zwischenmediums, des sog. Dielektrikums — bei der Leidener Flasche ist dies z. B. Glas — abhängig und heißt daher Dielektrizitätskonstante. Setzt man sie für

¹⁾ Wo keine besonderen Angaben gemacht sind, stammen die Werte aus Landolt-Börnstein.

²⁾ Holde, Ber. loc. cit. und Ber. 48, 14 (1915).

³⁾ Elektrolytisch reiner Äther hat noch wesentlich niedrigere Leitfähigkeit $\kappa < 10^{-16}$.

⁴⁾ Pfeleiderer-Eucken, loc. cit. S. 924ff., bearbeitet von A. Eucken.

das Vakuum = 1, so ist sie für alle wägbaren Körper > 1 , d. h. die elektrische Kraft wird durch Zwischenschiebung eines Dielektrikums zwischen die beiden Elektrizitätsquellen geschwächt. Für Gase ist D wenig größer als 1, bei Flüssigkeiten variiert D zwischen 2 und 90. Bei der Mehrzahl der anorganischen festen Körper variiert sie zwischen 4 und 10; sie beträgt bei Paraffin 1,8–2,3, bei Kautschuk 2,2–3, Gutta-percha 2,5, bei Schellack 3–3,7, Terpentinöl und Toluol sowie Benzol 2,3, bei Xylol 2,2–2,6, bei Petroleum 2–2,10¹⁾, bei Schwefelkohlenstoff 2,6, Äthyläther 4,4, Äthylalkohol 26, Methylalkohol 33, Ameisensäure 58, Nitrobenzol 36, Wasser 81.

Hieraus ergibt sich, daß die besten Isolatoren im allgemeinen auch die niedrigste Dielektrizitätskonstante haben.

Bei der technischen Analyse von Fetten und Ölen kommen Bestimmungen der Dielektrizitätskonstante bisher kaum in Betracht.

B. Chemische Prüfungen.

1. Säuregehalt und freies Alkali.

Freie Mineralsäure, deren Gegenwart auf mangelhafte Raffination der Öle zurückzuführen wäre, kommt in Schmierölen äußerst selten vor, eher findet man gelegentlich freies Alkali, und zwar bei Ölen, bei denen schlechte Auswaschung der Raffinationslaugen stattgefunden hat, oder die zwecks Verdickung oder zur Erlangung von Emulsionsfähigkeit mit Alkaliseife versetzt waren; im letzteren Falle ist die alkalische Reaktion eine Folge der hydrolytischen Spaltung der Seife bei Wasserzusatz.

1. Qualitativer Nachweis von Mineralsäure oder Alkali. Etwa 100 cm³ Öl werden mit der gleichen bis doppelten Menge heißen destillierten Wassers im Scheidetrichter oder Kolben kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Absitzen in der Wärme filtriert man die wässrige Schicht durch ein angefeuchtetes Faltenfilter und gibt zum Filtrat einige Tropfen Methylorange (Lösung von 0,3 g in 1 l Wasser). Bei Gegenwart von Mineralsäure, aber auch von niederen wasserlöslichen Fettsäuren und Naphthensäuren, tritt Rotfärbung ein. Daher muß man bei Eintreten der Rotfärbung noch mit Bariumchlorid prüfen und feststellen, ob auf Zusatz von Salzsäure und Erwärmen Bariumsulfat niederfällt. Bei positivem Ausfall dieser Probe muß allerdings noch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß Natriumsulfat zugegen war, das in minimalen Mengen in raffinierten Ölen vorkommen kann und im Zweifelsfall quantitativ neben dem Gesamtgehalt an SO₄-Ionen zu bestimmen ist.

Freies Alkali läßt sich im wässrigen Auszug durch Phenolphthalein erkennen.

2. Quantitativer Nachweis von Mineralsäure oder freiem Alkali geschieht in analoger Weise wie der qualitative Nachweis, nur wird ein aliquoter Teil der angewandten Wassermenge nach Zusatz der entsprechenden Indikatoren mit n/10-Alkali oder -Säure titriert. Durch Umrechnung auf die Gesamtwassermenge läßt sich der Gehalt an Säure oder Alkali berechnen. Im Zweifelsfall erfolgt nach dem Vorhergesagten die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure mittels Bariumchlorid und Bestimmung des Aschengehaltes mit Rücksicht auf Gegenwart von Natriumsulfat.

3. Freie organische Säuren finden sich in sehr kleinen Mengen in fast allen Schmierölen aus Erdöl als Naphthensäuren, in Schmier-

¹⁾ Bannewitz, Ann. d. Phys. 59, 260 (1919).

ölen aus Teeren (Urteeren) als Phenole (sog. saure Öle)¹⁾, in schwankenden, z. T. sehr erheblichen Mengen als Fettsäuren in fetten Ölen, in denen sie durch spontane Zersetzung der Glyceride entstehen. Da diese Fettsäuren, sowie die harzartigen Körper oder Naphthencarbonsäuren schwankendes Molekulargewicht haben, so wählt man in der Mineral- bzw. Schmierölindustrie als Einheit bei Angabe des Säuregehalts in der Regel Schwefelsäureanhydrid, in der Fettindustrie dagegen die „Säurezahl“, d. h. die Anzahl mg KOH, die zur Neutralisation von 1 g Öl erforderlich sind, oder die ihr äquivalente Menge Ölsäure. 1% Säure berechnet als $\text{SO}_3 = \text{Säurezahl} \cdot 14 = 7,05\% \text{ Ölsäure}$.

Die quantitative Bestimmung der freien organischen Säure, ausschließlich Phenole, die sich nicht mit Alkali titrieren lassen (s. S. 417), erfolgt bei durchsichtigen Ölen titrimetrisch in benzol-alkoholischer Lösung. Das Lösungsgemisch von 2 Teilen Benzol und 1 Teil Alkohol²⁾ wird mit etwa 2 cm³ einer 2%igen alkoholischen Lösung von Alkaliblaufarbmittel 6 B und tropfenweise mit n/10-Lauge versetzt, bis die Färbung in ein deutliches Rot umschlägt. Mit diesem so neutralisierten Gemisch sind vor der Titration alle zu benutzenden Gefäße auszuspülen. Man wägt das Öl (2 bis 10 g) in den Kolben ein oder benutzt zum Abmessen des Öles eine kleine Pipette in Form eines Scheidetrichters, der von der Hahnbohrung bis zu einer im Halse angebrachten Marke 5 bzw. 10 cm³ faßt, und spült den in der Pipette haftenden Ölrest mit etwa 40 bis 50 cm³ des angegebenen Lösungsgemisches in den Kolben. Nach Zusatz von 2 cm³ Alkaliblaufarbmittel wird mit alkoholischer n/10-Natronlauge (96%iger Alkohol) titriert, bis die blaue Farbe, im durchfallenden Licht beobachtet, über violett in ein deutliches Rot umgeschlagen ist. Auch bei künstlich gefärbten Ölen ist dieses Verfahren anwendbar.

Für häufige Prüfungen von Ölen auf Säuregehalt empfiehlt sich nach Holde eine graduierte Bürette, welche den Gehalt an freier Säure, berechnet als % SO₃, Säurezahl oder Ölsäure, bei Anwendung von 10 cm³ Öl und genau n/10-Natronlauge, unmittelbar abzulesen gestattet. Bei einem mittleren spez. Gewicht der Öle von 0,915 entsprechen 22,9 cm³ n/10-Lauge 1% SO₃.

Hat man nicht 10 cm³ Öl angewendet, so ermittelt man den Säuregehalt x , als % SO₃ berechnet, bei Benutzung der gewöhnlichen, in Kubikzentimeter geteilten Bürette nach der Formel

$$x = \text{cm}^3 \text{ Lauge} \cdot \text{Titer (mg SO}_3) \cdot 100/\text{g Öl}$$

bzw. die Säurezahl nach der Formel

$$\text{S.-Z.} = \text{cm}^3 \text{ Lauge} \cdot \text{Titer (mg KOH)}/\text{g Öl}$$

z. B. 5,65 g Öl verbrauchen 3,20 cm³ n/10-Lauge (1 cm³ = 5,611 mg KOH = 4 mg SO₃).

$$x\% \text{ SO}_3 = 3,20 \cdot 0,004 \cdot 100/5,65 = 0,227\% \text{ SO}_3.$$

$3,20 \cdot 5,611/5,65 = \text{Säurezahl } 3,18 = 3,20 \cdot 0,0282 \cdot 100/5,65 = 1,65\% \text{ Ölsäure}$.

Von undurchsichtigen Ölen werden 20 cm³ in einem mit Glasstopfen verschlossenen Meßzylinder von 100 cm³ Inhalt mit 40 cm³ neutralisiertem Alkohol (bei dicken Ölen unter Erwärmung) gut durchgeschüttelt. Nach Trennung der Flüssigkeiten wird die Hälfte der alkoholischen Schicht (erforderlichenfalls unter Berücksichtigung ihrer Vergrößerung durch Aufnahme alkohollösllicher Anteile) abgegossen, mit neutralisiertem Alkohol verdünnt und nach Zusatz von 2 cm³ Alkaliblaufarbmittel 6 B mit n/10 alkoholischer Natronlauge (Alkohol 96%) unter Benutzung oben beschriebener Bürette titriert. Beträgt der gefundene Säuregehalt über

¹⁾ Phenole finden sich vereinzelt auch in minimalen Mengen in Erdölen, Engler-Höfer, 1, 943; Holde, Seifensieder-Ztg. 47, 325 (1920), ihre Bestimmung s. S. 379.

²⁾ Loebell, Chem.-Ztg. 35. 276 (1911).

0,03% (berechnet als SO_3), so muß noch mehrfach nach Abgießen des Alkoholrestes der in dem Zylinder verbliebene Ölrest mit 40 cm³ Alkohol geschüttelt und von neuem titriert werden. Die Summe der bei sämtlichen Titrierungen gefundenen Säuregehalte entspricht der vorhandene Säuremenge.

Man kann auch ohne allzu großen Fehler, statt mehrere Ausschüttelungen vorzunehmen, die nachfolgenden, für bestimmte Werte des Säuregehaltes der 1. Ausschüttelung (A_1) empirisch ermittelten Korrekturen (k) für die zweite und folgenden Ausschüttelungen in Rechnung bringen.

Tabelle 12.
Korrekturen für Säurebestimmungen (ber. als % SO_3).

A_1	0,025	0,027	0,029	0,030	0,032	0,033	0,040	0,047	0,054	0,062	0,069	0,073
k	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,010	0,011	0,012	0,013	0,014	0,015	0,016
A_1	0,077	0,081	0,085	0,089	0,091	0,093	0,095	0,097	0,099	0,102	0,105	0,108
k	0,017	0,018	0,019	0,020	0,021	0,022	0,023	0,024	0,025	0,026	0,027	0,028
A_1	0,112	0,115	0,121	0,127	0,133	0,139	0,145	0,147	0,149	0,151	0,153	0,155
k	0,029	0,030	0,031	0,032	0,033	0,034	0,035	0,037	0,040	0,042	0,045	0,047
A_1	0,157	0,159	0,161	0,163	0,165	0,167	0,169	0,171	0,173	0,175	0,177	0,179
k	0,050	0,052	0,055	0,057	0,060	0,062	0,065	0,067	0,070	0,072	0,075	0,077

Beträgt der Säuregehalt der 1. Ausschüttelung mehr als 0,2% (berechnet als SO_3), dann ist eine 2. und evtl. 3. Ausschüttelung vorzunehmen.

Auch für den vorliegenden Fall ist die Rechnung die gleiche wie oben, da die verbrauchten Kubikzentimeter Lauge zur Titrierung von 10 cm³ Öl, nämlich der Hälfte des im ganzen angewandten Öles, benutzt wurden.

Von festen Fetten oder salbenartigen Ölen, bei denen das Abmessen von 10 cm³ bei Zimmerwärme unmöglich ist, wägt man 3 bis 5 g Substanz ab, löst in neutralem Benzol-Alkohol und titriert mit $n/_{10}$ -Lauge unter Verwendung einer in Kubikzentimeter geteilten Bürette.

Über die Säurebestimmung bei seifenhaltigen Ölen siehe S. 283, bei Harzen S. 722.

Bei Schmierölen aus Teeren bestehen die sauren Bestandteile aus Phenolen, die durch Titration nicht bestimmbar sind, und unter Umständen auch daneben aus Carbonsäuren, z. B. bei Urteer¹⁾, die sich durch ihre Löslichkeit in Sodalösung von Phenolen unterscheiden. Versuchsausführung siehe S. 369 ff.

Hat man neben Phenolen noch mit aliphatischen Fettsäuren zu rechnen, so lassen sich diese in Form von Natronsalzen durch Kochsalz aussalzen oder, wie oben erwähnt, durch Sodalösung abtrennen. Da Phenole auf Zusatz der ersten Tropfen $n/_{10}$ -Lauge bei Gegenwart von Phenolphthalein nicht auf den Indicator sauer reagieren, dieser also sofort rot wird, ebenso Alkaliblauf 6 B, so lassen sich Fettsäuren wie Naphthensäuren neben Phenolen titrieren.

Unterscheidung von Naphthensäure und Fettsäure²⁾. Die als Alkali-seife nach Spitz und Hönig (siehe S. 246) vom Öl getrennten Säuren werden in Wasser gelöst, mit 10%iger Magnesiumchloridlösung im Überschuß versetzt, gekocht und vom Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad eingeeengt und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt; eine weiße Ausscheidung deutet auf Naphthensäure. Eisennaphthenseifen färben Petroläther stark braunrot.

¹⁾ Marcusson, Z. angew. Chem. **34**, 201 (1921).

²⁾ Davidsohn, Seifensiederztg. **36**, 1552 (1909) u. **50**, 2, 26, 37 (1923).

Leinölsäuren geben wie Naphthensäuren wasserlösliche Magnesiumsalze¹⁾, doch bilden Naphthensäuren mit dem gleichen Vol. konz. Schwefelsäure und $\frac{1}{2}$ Vol. 40%ig. wässer. Formaldehyd in Äther schwerlösliche Formolite, während die Umwandlungsprodukte der Fettsäuren sich in Äther lösen. Ferner haben technische Naphthensäuren niedrigere Jodzahl, nach Waller 0,9—11,4, und S.-Z. 32,6—310 und höheres spez. Gewicht (0,963/998) als Fettsäuren (siehe S. 301, 340 ff. und S. 685).

2. Wassergehalt.

Die rohen Erdöle enthalten fast immer mechanisch beigemengtes Wasser, dessen Absetzen wegen der minimalen Größe der Wassertropfchen oft, besonders bei dicken Ölen, sehr lange Zeit dauert. Gleichzeitig vermögen die Öle Wasser, freilich in verschwindenden Mengen, zu lösen²⁾.

g Wasser in 100 g Lösung nach Groschuff:

	Benzol	Petroleum	Paraffinöl
20°	0,061	0,006	0,003
50°	0,161	0,024	0,013
94°	—	0,097	0,055

g Wasser in 100 g Lösung nach Adam³⁾:

	in Benzol	in Benzin
5°	0,034	0,003
25°	0,072	0,007
50°	0,161	0,025
75°	0,318	0,057

Transformatoröle büßen bereits durch geringen Wassergehalt an Isolationsfähigkeit ein. Um Spuren Wasser in farblosen oder hellen Ölen nachzuweisen, kann die Blaufärbung beim Schütteln mit entwässertem Kupfersulfat nicht benutzt werden, da dies Reagens zu unempfindlich ist; man verwendet zweckmäßig die Entwicklung von Acetylen aus Calciumcarbid durch feuchte Öle. Um ein hochsiedendes Öl absolut wasserfrei zu erhalten, empfiehlt es sich, es längere Zeit auf 120° zu erwärmen und schließlich über flüssiger Kalium-Natrium-Legierung (3:1) im Vakuum zu destillieren; letztere Operation ist bei Transformatorölen nicht angängig, da bereits bei gewöhnlicher Temperatur Veränderungen des Öls eintreten.

Transformatoröl löst etwa 3—5 mal soviel Wasser wie reines Paraffinöl oder Petroleum und nur etwa $\frac{1}{3}$ soviel wie Benzol.

Qualitativer Nachweis: Einige cm³ Öl werden im Reagensglas, dessen Wände mit dem Öl benetzt sind, unter Umrühren mit einem Thermometer auf 150—160°, bei dunklen Ölen auf 180° erhitzt. Selbst Spuren von Wasser verraten sich dabei durch Emulsionsbildung an den Wandungen des Glases und oft durch gelindes Schäumen des Öls, bei stärkerem Wassergehalt auch durch Stoßen. In hellen Ölen verrät sich ein Wassergehalt durch Bodensatz und Trübung des Öles, bei

¹⁾ Marcusson, Z. angew. Chem. **30**, 288 (1917); Chem. Umsch. **15**, 165 (1908). Mitteilungen **36**, 107 (1918).

²⁾ W. Herz, Ber. **31**, 2669 (1898); Groschuff, Z. Elektrochem. **17**, 448 (1911).

³⁾ Autotechnik 1915, Nr. 4, 2.

geringen Wassermengen nur durch die Trübung. Diese muß beim Erhitzen auf dem Wasserbade bis zur Entfernung jeden Schaums verschwinden und darf, wenn sie nur von Wasser herrührt, beim Erkalten nicht wiederkehren.

Quantitativer Nachweis: 1. Bei nichtflüchtigen fetten Ölen sowie Mineral-schmierölen mit geringem Wassergehalt benutzt man die S. 244 beschriebene Methode. Sonst wendet man folgendes Verfahren von Marcussou an:

2. 100 g, bei wasserreichen Ölen entsprechend weniger, werden unter Vorlegung eines graduierten, unten eng ausgezogenen Zylinders, im Sand- oder Ölbad mit 100 cm³ Xylol, das vorher durch Schütteln mit Wasser gesättigt wurde, im Kolben unter Zugabe von Bimssteinstückchen destilliert, bis etwa 80–90 cm³ übergegangen sind und das Destillat klar abläuft, sonst destilliert man mit 50 cm³ Xylol weiter. Die Menge des Wassers wird nach Ausspülen des inneren Kühlerrohres mit Xylol und Abstoßen der an der oberen Wandung des Zylinders haftenden Wassertropfen mit einem Glasstabe nach kurzem Erwärmen der Vorlage und Wiederabkühlen auf Zimmerwärme direkt abgelesen (Abb. 51, s. a. S. 783).

3. In Mineralöl- und Teerfabriken wird der schnellen Ausführbarkeit halber das Wasser vom Öl durch Zentrifugen¹⁾ (Abb. 52), bei dickeren Ölen unter Verwendung

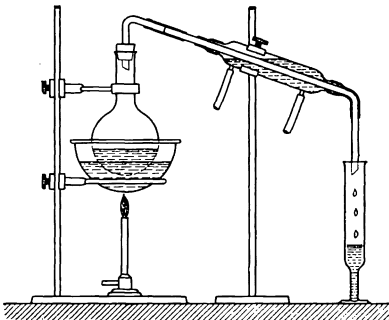


Abb. 51.

Wasserbestimmung nach Marcussou.

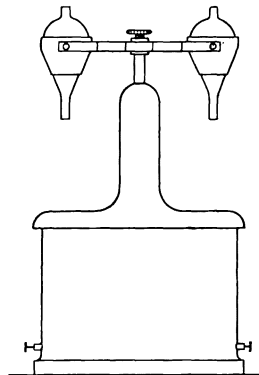


Abb. 52.

Wasserbestimmung mittels Zentrifuge.

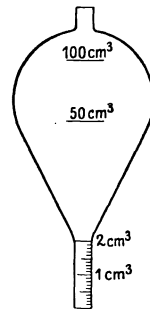


Abb. 53.

eines mit Dampf geheizten Blechmantels oder eines Verdünnungsmittels (z. B. Benzol) abgeschieden. In birnenförmigen, unten graduierten Glasgefäßen (Abb. 53) werden 50 cm³ Öl in Mischung mit 50 cm³ Schwerbenzin oder Benzol 2 min lang mit einer Geschwindigkeit von 2–3000 Umdrehungen in der Minute zentrifugiert und dann die abgeschiedene Wasser- und Schmutzmenge abgelesen.

3. Mechanische Verunreinigungen und Salze.

Die meist den Fässern oder Behältern entstammenden mechanischen Verunreinigungen sowie Bohrschlamm in rohen Erdölen sind in dunklen Ölen nach Durchgießen durch ein Sieb von $\frac{1}{3}$ mm Maschenweite und Abspülen des letzteren mit Benzin oder Benzol (in hellen Ölen schon mit bloßem Auge) zu erkennen.

5–10 g der zuvor schwach erwärmten und gut gemischten Probe werden in 100 cm³ Benzol gelöst, über Nacht der Ruhe überlassen. (Ein etwa niedergefallener wässriger Bodensatz wird in eine besondere tarierte Schale abgelassen.) Der Rückstand wird durch ein bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Filter

¹⁾ Wielezynski, Petroleum 2, 285 (1906/07); s. a. Rosenthal, Chem.-Ztg. 33, 1259 (1909).

filtriert, mit Benzol gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. (Mechanische Verunreinigungen + Salze.) Wird das Filter jetzt mit Wasser gewaschen, bei 105° abermals getrocknet und gewogen, so ergibt die Gewichts-differenz zusammen mit dem bereits in der gewogenen Schale befindlichen Rückstand die vorhandenen Salze, zu deren Menge noch diejenigen Mengen hinzuzufügen sind, welche aus dem vorher abgezogenen wäßrigen Bodensatz durch Abdampfen erhalten werden. Im Öl suspendierte Pech- und Asphaltteile werden hierbei nicht mitbestimmt, da sie in Benzol löslich sind.

4. Aschengehalt.

Der Aschengehalt kennzeichnet bei Petroleum die Gegenwart von naphthensauren und sulfosauren Salzen, welche die Leuchtfähigkeit beeinträchtigen, bei Schmierölen die Sorgfalt der Raffination und die Gegenwart von Seifen, welche unerwünschte Emulgierungen der Schmieröle, Rückstände in Explosionszylindern veranlassen. Schließlich gibt der Aschengehalt auch ein Kriterium bei Prüfung von Pechen, da Naturasphalte gewöhnlich erhebliche Mengen von Aschenbestandteilen aufweisen, während z. B. Erdölpeche frei davon sind.

Bestimmung bei Gegenwart leicht flüchtiger Öle: Man destilliert aus einer Retorte, durch deren Tubus man allmählich mittels Scheidetrichters das filtrierte Öl, z. B. Petroleum, zugibt, etwa 1 l unter qualitativer, evtl. quantitativer Berücksichtigung des Filtrerrückstandes, bis schließlich noch 20–40 cm³ Öl zurückbleiben. Diese bringt man in eine tarierte Platinschale, spült mit Benzin nach, verdampft und verascht den in der Schale verbleibenden Rückstand. Die Asche wird in Gewichtsprozenten angegeben.

Bestimmung bei schwer flüchtigen Ölen und Pechen: 20–30 g Öl werden in einem Porzellantiegel oder in einer Platinschale vorsichtig, am besten in einem elektrisch geheizten, mit Abzug versehenen Muffelofen abgeschwelt oder in dem runden Ausschnitt einer Asbestplatte, welche die Öldämpfe von der Flamme fernhält, mit kleiner Flamme völlig abgeschwelt, bis nur noch kohlige Teile zugegen sind. Hiernach setzt man die Schale auf ein Drahtdreieck und verascht mit starker Flamme, bei schwer verbrennlicher Kohle nach Befeuchten mit Ammoniumnitratlösung und Trocknen. Sind in der Asche Salze der Alkalien zugegen, was häufig bereits an dem Sintern der Asche zu erkennen ist, so kann bei starkem Glühen Verlust an diesen leichter flüchtigen Salzen entstehen. In diesem Falle geht man beim Veraschen nur gerade bis zum Verkohlen der Substanz, zieht die Kohle wiederholt mit heißem destillierten Wasser aus und filtriert die Lösung von kleineren Kohlepartikelchen durch ein aschefreies Filter ab. Dieses wird mit der Kohle im Tiegel dann durch starkes Glühen vollständig verascht, wobei wiederholtes Durchrühren mit einem Platindraht die Veraschung beschleunigt. Nach dem Erkalten der Asche fügt man die abfiltrierte Salzlösung hinzu und dampft auf dem Wasserbad ein. Nach Glühen bis zur gerade beginnenden Rotglut wird die Gesamtasche (einschl. Alkalien) gewogen.

Wasserhaltige Öle, die bei Erhitzung überschäumen, werden mit Hilfe eines Dochtes aus aschefreiem Filtrierpapier verbrannt und verascht. Bei dunklen, asphaltartigen Ölen würde das Filter sehr bald verkohlen und die Flamme erlöschen. In diesem Falle schwelt man auf dem Asbestausschnitt mit kleiner Flamme zunächst das Öl fort, wobei sich nur wenig Kohle bildet, setzt die Schale zum Schluß, wenn keine Dämpfe mehr kommen, auf ein Drahtdreieck und glüht nun mit starker Flamme bis zum Verschwinden der letzten Kohlepartikelchen. Wiederholtes Durchrühren mit einem Platindraht befördert die Veraschung. Aschebestimmung bei Transformatorenölen s. S. 184.

5. Leim und andere wasserlösliche Stoffe.

Tierischer Leim, von schlecht geleimten Fässern herrührend, geht gelegentlich in sehr geringen Mengen in das Öl über. Außerdem ist auf

wasserlösliche Alkaliseife (s. S. 244) und von mangelhafter Raffination herrührende wasserlösliche Salze zu prüfen.

Eine gewogene Menge Öl, möglichst bis etwa 100 g, wird mit 100 cm³ siedend heißem Wasser im Erlenmeyerkolben gehörig durchgeschüttelt. Nach Trennung der wäßrigen und öligen Schicht wird von ersterer, welche Leim und etwa vorhandene Alkaliseifen und Salze aufnimmt, ein aliquoter Teil (50 cm³) filtriert und in einer gewogenen Glasschale auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft (ein aliquoter Teil des wäßrigen Filtrats wird mit Methylorange auf freie Mineralsäure geprüft, s. S. 71). Der Rückstand wird, sofern er überhaupt als eine zu beachtende Menge Substanz erscheint und nach äußerer Beschaffenheit und Geruch beim Erhitzen die Gegenwart von Leim vermuten läßt, mehrfach mit 5–8 cm³ heißem absol. Alkohol, welcher vorhandene Alkaliseifen löst, Leim aber ungelöst läßt, extrahiert. Ein etwa zurückgebliebener Leimrückstand wird gewogen; er gibt beim Erhitzen auf dem Platinblech den charakteristischen Geruch nach verbrannter stickstoffhaltiger organischer Substanz, in 1–2 cm³ Wasser gelöst, mit konzentrierter Gerbsäurelösung gelblichweißen Niederschlag oder Trübung. Auch Alkohol fällt aus der wäßrigen Lösung den Leim aus.

Schwefelsaures Natron veranlaßt zuweilen Trübwerden oder das sog. „Brechen“ der Mineralöle; es wird im wäßrigen Auszug durch Bariumchlorid usw. nachgewiesen.

6. Entscheidungs- und Parfümierungsstoffe.

Entscheidungsmittel, z. B. α -Nitronaphthalin C₁₀H₇NO₂ oder öllösliche gelbe Anilinfarben, verraten sich in der Regel durch auffallende Gelbfärbung und Nachdunkeln der Öle; sie bezwecken, die Fluoreszenz heller Mineralöle bei Zusätzen zu fetten Ölen zu verdecken (s. z. B. S. 187). Die entscheinten Mineralöle dunkeln beim Stehen nach. Erfolgt die Entscheidung durch Behandeln der Öle mit ultraviolettem Licht, so ist dies analytisch nicht nachweisbar.

Die Verdeckung unliebsamer und scharfer Gerüche geschieht gelegentlich, besonders bei konsistenten Fetten usw., durch das an seinem Bittermandelölgeruch erkennbare Nitrobenzol C₆H₅NO₂. In manchen Fällen werden auch ätherische Öle, wie Citronell- und Rosmarinöl, benutzt. Die zugesetzte Menge solcher Stoffe ist meist so gering, daß von einer quantitativen Bestimmung Abstand genommen wird.

Nachweis von Nitronaphthalin:

Vorprobe: Die mit Nitronaphthalin, Nitrobenzol versetzten Öle und Fette (1–2 cm³) geben nach kurzem Kochen (1/2–1 1/2 min) mit 2–3 cm³ alkoholischer 2 n-Kalilauge (infolge von Reduktion der genannten Zusätze zu Azokörpern) blutrote bis violettrote Färbung; hierbei werden insbesondere die an der Glaswand über der Flüssigkeit haftenden Tröpfchen der gekochten Mischung sofort rotviolett gefärbt, wenn man die entsprechende Stelle der Außenwand des Gläschens vorübergehend mit der Gasflamme bestreicht. Von Nitroverbindungen freie Trane geben auch blutrote, alle übrigen Öle nur braungelbe bis unbestimmt rötlichbraune Färbungen.

Hauptprobe: Beruht auf der gänzlichen Reduktion des Nitronaphthalins durch nasierenden Wasserstoff zu α -Naphthylamin.

Einige cm³ Öl werden im Erlenmeyerkolben durch 5–10 min langes Erhitzen mit Zinn und Salzsäure reduziert; Einbringen eines Platindrahtes in die kochende Säure befördert die Gasentwicklung. Die salzsaure Lösung, enthaltend Zinnchlorür und salzsaures Naphthylamin, wird nach dem Erkalten von der Fettschicht getrennt, von emulgierten Ölteilchen durch Filtrieren befreit und im Scheidetrichter mit so viel wäßriger Kali- oder Natronlauge versetzt, daß das gefällte

Zinnhydroxyd wieder gelöst wird. Nach dem Abkühlen wird das durch Kalilauge in Freiheit gesetzte, charakteristisch riechende α -Naphthylamin mit 10–20 cm³ Äther tüchtig durchgeschüttelt. α -Naphthylamin geht in den Äther über und erteilt diesem violetten Schein. Aus der ätherischen Lösung erhält man durch Eindampfen α -Naphthylamin als violett gefärbtes, stark riechendes Produkt. Behandelt man dieses mit wenigen Tropfen Salzsäure, so erhält man teilweise ungelöstes salzsaures Salz, welches jedoch nach dem völligen Verdampfen der Salzsäure mit Wasser eine klare Lösung gibt, in welcher Eisenchlorid einen starken azurblauen Niederschlag hervorruft. Dieser Niederschlag nimmt, abfiltriert, alsbald eine ziegelrote Färbung an, während das Filtrat eine schöne violette Färbung zeigt.

7. Gehalt an verseifbaren Fetten, Wachsen und unverseifbaren Ölen.

Qualitativer Nachweis von verseifbarem Fett oder Wachs in Kohlenwasserstoffölen nach Lux, an der Seifenbildung beim Erhitzen mit Natrium oder festem Natriumhydrat erkennbar:

3–4 cm³ Öl werden im Reagensglas mit einem erbsengroßen Stückchen Natriumhydroxyd oder Natrium $\frac{1}{4}$ h im Ölbad (helle Öle auf etwa 230°, dunkle Öle und Zylinderöle auf etwa 250°) erhitzt.

Bei hellen Maschinenölen sind noch $\frac{1}{2}$ %, in dunklen Mineralölen 2% fettes Öl in den erkalteten Proben am Gelatinieren oder Seifenschaum, in Zylinderölen bis zu 1% fettes Öl durch flockigen, reichlich mit Blasen durchsetzten Seifenschaum zu erkennen.

Der Kontrollversuch mit Natrium erübrigt sich, wenn nur bis zu 1 bzw. 2% fettes Öl nachzuweisen sind.

Gelatinieren kann auch ohne Schaumbildung eintreten, wenn Harz, Phenole oder Naphthensäuren vorhanden sind (s. S. 341). In einem derartigen Fall sind die Säuren nach S. 246 abzuscheiden und durch Phenolreaktion bzw. bei Harz und Naphthensäure durch Jodzähl, Verseifungszahl, Benzinlöslichkeit und Schwefelgehalt näher zu charakterisieren¹⁾.

Quantitative Bestimmung siehe S. 245.

Qualitativer Nachweis von unverseifbarem Öl, Paraffin, Ceresin beruht darauf, daß reine Fette und flüssige Wachse beim Kochen mit alkoholischer n-Kalilauge völlig verseifbar sind und auf Zusatz von destilliertem Wasser klare Lösungen geben, während größere Zusätze von Mineralölen sich schon in der gekochten Flüssigkeit durch Öltröpfchen und auf jeden Fall durch die Trübung verraten, die auf Zusatz von destilliertem Wasser entsteht und nur bei sehr kleinen Mengen Mineralöl auf größeren Wasserzusatz gelegentlich wieder verschwindet.

6–8 Tropfen Öl werden 2 min mit 3 cm³ alkoholischer n-Kalilauge im Reagensglas gekocht. Zu der Seifenlösung wird allmählich destilliertes Wasser ($\frac{1}{2}$ bis 15 cm³) hinzugefügt und beobachtet, ob die Lösung klar bleibt (reines fettes Öl) oder getrübt wird (Zusatz von Mineralöl, Paraffin, Ceresin).

1% Mineralschmieröl verrät sich fast durchweg; in wenigen Fällen ist die Grenze der Nachweisbarkeit 1,25%. Leichte Mineralöle sind nicht gleich scharf nachzuweisen. So können noch 10% Petroleum übersehen werden. Für Harzöl ist die Grenze der Nachweisbarkeit 12%, für Braunkohlenteeröl 3%. Geringe Mengen leicht siedender Kohlenwasserstoffe können in Fetten als Rückstände des Extraktionsmittels, das nicht genügend sorgfältig entfernt wurde, vorkommen. Zur Feststellung derselben, die nach vorstehender Probe übersehen werden können, behandeln Normann und Hugel 300 cm³ Öl, am besten in einem Bodenrohr-

¹⁾ Pyhäälä, Z. angew. Ch. 27, 407 (1914).

kolben von 1 l Inhalt oder in einem Destillierkolben mit Dampfeinleitungsrohr, mit trockenem, nicht überhitztem Wasserdampf, kondensieren das Destillat in einem langen Kühler und lesen das Volumen der übergegangenen Öle in einem vorgelegten Meßzylinder oberhalb des Wassers ab.

Bis zu 0,4% Paraffin läßt sich in Schmalz, Talg usw. bequem nachweisen¹⁾. Die unverseifbaren, in flüssigen Wachsen (Spermacetiöl, Döglingstran) vorkommenden höheren Alkohole fallen bei der beschriebenen Verseifungsprobe auf Zusatz von Wasser nicht aus, sie stören somit nicht den Nachweis von Mineralölen in jenen fetten Ölen²⁾. Selbst der aus Cetylpalmitat bestehende Walrat gibt eine auf Wasserzusatz in der Wärme noch klar bleibende Lösung, weil sich der an sich in Wasser unlösliche Cetylalkohol in der warmen Seifenlösung löst. Sonstige Wachse geben auch in der Wärme trübe Seifenlösung.

Mit Sikkativ hergestellte Firnisse geben bei dieser Probe flockige Trübungen von Metallhydroxyden (Blei-Mangan usw.). Derartige Firnisse behandelt man zwecks Prüfung auf unverseifbare Öle vorher mit verdünnter Salpetersäure und wäscht die Metallsalze aus.

Qualitative Unterscheidung der gefundenen unverseifbaren Öle s. S. 248.

Quantitative Bestimmung s. S. 245.

8. Gehalt an Stickstoff, Schwefel, Chlor.

Qualitativ: 1—2 g Öl werden mit einem erbsengroßen Stückchen metallischen Natriums in einem Röhrchen erhitzt, bis alles Öl verdampft und ein vollständiges Verglühen der ganzen Masse eingetreten ist. Der Glührückstand gibt bei Gegenwart von Schwefel in wäßriger Lösung nach Versetzen mit Nitroprussidnatrium in der Kälte purpurviolette Färbung, beim Auftupfen der Lösung auf eine Silbermünze bildet sich ein brauner bis schwarzer Fleck von Schwefelsilber. Mit Bleiacetat gibt die schwach essigsaure Lösung bei Gegenwart von geringen Mengen Schwefel eine braune Färbung, bei größeren Mengen einen schwarzen Niederschlag.

Zur Prüfung auf Stickstoff wird der wäßrige Auszug des Glührückstandes nach Zusatz weniger Tropfen Eisenoxyduloxylösung 1—2 min gekocht. Säuert man nun mit wenig Salzsäure an, so wird Eisenoxyd und Eisenoxydul gelöst, und es entsteht bei Gegenwart von Stickstoff ein Niederschlag von Berlinerblau, der bei Anwesenheit von sehr geringen Stickstoffmengen erst nach einigem Stehen erscheint und nach Filtration auf einem kleinen Filter gut zu erkennen ist.

In stickstofffreien Fetten kann man einen Gehalt an Chlor in dem mit Natrium erhaltenen Glührückstand durch Lösen der Schmelze in Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat nachweisen. Bei stickstoffhaltigen Substanzen trägt man allmählich etwa 1 g Fett in einem Platin- oder Porzellantiegel in ein geschmolzenes Gemisch von 4 g chlorfreiem Salpeter (auch frei von Chlorat und Perchlorat) und 4 g chlorfreier Soda ein. Nach vollständigem Verbrennen der Substanz in dem geschmolzenem Gemisch wird letzteres erkalten gelassen, in Wasser gelöst und unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure mit Silbernitrat versetzt. Die salpetrige Säure wird durch Kochen der Lösung bis zum Verschwinden der braunen Dämpfe entfernt.

Quantitativ: Stickstoff wird in Ölen und Fetten wie bei sonstigen organischen flüssigen bzw. festen Substanzen durch Verbrennen nach der Methode von Dumas volumetrisch oder nach Kjeldahl durch Überführung in Ammoniak bestimmt.

Schwefel: 1. Bestimmung mit der Mahlerschen Calorimeterbombe³⁾ (immer anwendbar, teure Apparate):

¹⁾ Chem. Umschau **26**, 19 (1919).

²⁾ Lobry de Bruyn, Chem.-Ztg. **17**, 1453 (1893).

³⁾ Lohmann, Chem.-Ztg. **35**, 1119 (1911).

Aus einem Wägegglas tröpfelt man 0,8–1 g der Ölprobe in das Platinschälchen der Mahlerschen Bombe (Abb. 40, S. 54), verschließt diese und füllt mit reinem komprimierten Sauerstoff, bei Benzin 10, bei Leuchtöl 15, Gasöl 18, Schmier- und Rohöle 20, bei Asphalt, Koks und Kohle 25 Atm. Nach erfolgter elektrischer Zündung (8 Volt, 2 Ampere) werden die Verbrennungsgase in eine Lösung von 2 g reinem Natriumcarbonat in 25 cm³ Wasser geleitet und die Flüssigkeit nach gründlichem Nachwaschen der Apparatur mit destilliertem Wasser auf dem Wasserbade bis auf etwa 50 cm³ eingedampft; ausfallendes Eisen- und Aluminiumhydroxyd, die aus dem Zündungsdraht und der Bombenglasur stammen, werden abfiltriert und mit heißem Wasser nachgewaschen. In dem mit Salzsäure angesäuerten, von Kohlensäure befreiten Filtrat wird die Schwefelsäure in üblicher Weise mit Bariumchlorid gefällt.

2. Bestimmung nach Rothe für schwere Öle u. dgl.:

In einem Rundkolben (500 cm³) aus Jenaer Glas fügt man zu 3–4 g Öl etwa 1,5 g reines Magnesiumoxyd und 30–40 cm³ Salpetersäure (1,48) hinzu. Nach Beendigung der ersten stürmischen Reaktion (Abzug!) wird der Kolben 1½–2 h auf dem Sandbade zum ganz schwachen Sieden erhitzt, die überschüssige Salpetersäure über freier Flamme unter stetem Schwenken abgeraucht und der Rückstand bis zur beginnenden Zersetzung der Nitrate erhitzt. Zur abgekühlten Masse werden nochmals 10 cm³ starker Salpetersäure hinzugesetzt und noch etwa ¼ h erhitzt, worauf über freier Flamme (zunächst Einbrenner) unter Umschwenken zur Trockne gebracht und dann durch starkes Erhitzen (Dreibrenner) bis zur völligen Zersetzung der Nitrate vom Rest der organischen Substanzen befreit wird. Der meist weiße Rückstand wird mit 10 cm³ Salzsäure (1,124) unter Kochen soweit als angängig, gelöst. Nach Verdünnung mit 20–30 cm³ destilliertem Wasser wird im Filtrat die Schwefelsäure mit Bariumchlorid in der üblichen Weise gefällt.

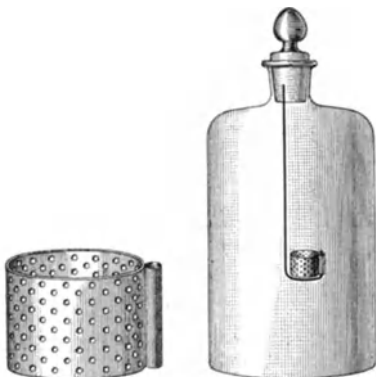


Abb. 54a und b. Apparat zur Schwefelbestimmung nach Hempel-Graefe.

3. Verfahren nach Hempel-Graefe (verbessert von Marcusson und Döschel¹⁾) (für Asphalte, Peche, Öle) beruht auf der Verbrennung der Substanz in Sauerstoff und Absorption des entstandenen Schwefeldioxyds durch Natronlauge.

In einem mit 0,5 mm weiten seitlichen Löchern versehenen Platinkästchen (Abb. 54a) werden auf etwas mit fein gepulvertem Salpeter bestreuter Watte etwa 0,3 g Substanz genau gewogen, mit wenig Salpeter und mit wenig Watte überdeckt. Die 6–7 l fassende (Abb. 54b), mit Sauerstoff gefüllte Flasche wird nach Eingießen von 100 cm³ einer 10%igen wäßrigen Lösung von reinstem Natriumhydrat mit einem Korkstopfen verschlossen und mit einem Sicherheitsdrahtnetz umgeben. In die Glasflasche paßt ein eingeschliffener Stopfen, der den zur Aufnahme des Platinkästchens dienenden Platindraht (von 1–1,5 mm Stärke) oder Kupferdraht trägt. Man hängt nun das Kästchen in die Öse dieses Drahtes, befestigt einen Zwirnfaden einerseits in der Watte, andererseits am oberen Ende des Drahtes, führt den Draht mit dem Kästchen rasch in die Flasche ein, entzündet den Zwirnfaden und setzt sofort den dünn eingefetteten Stopfen fest auf, den man dann während der Verbrennung festhalten muß. Nach einstündigem

¹⁾ Chem.-Ztg. 34, 417 (1910).

Stehen des Reaktionsproduktes spült man den Inhalt quantitativ in ein Becherglas, erhitzt mit 2–3 Tropfen Brom zum Sieden, säuert vorsichtig mit verdünnter Salzsäure an und filtriert. Das zum Sieden erhitzte Filtrat wird dann in der üblichen Weise mit Bariumchlorid gefällt.

4. Verfahren von Eischka-Rothe¹⁾, besonders für Schwefelbestimmungen in Kohle ausgearbeitet, eignet sich auch für viele der hier in Betracht kommenden Stoffe und hat den Vorzug, daß gasförmiger Sauerstoff entbehrlich wird.

1 g Substanz wird mit 1,5 g eines Gemisches von 2 Teilen MgO und 1 Teil wasserfreier Soda von bekanntem Schwefelgehalt im Platintiegel innig gemischt und bei schräger Lage des Tiegels über dem Bunsenbrenner geglüht. Der Tiegel soll unten rotglühend sein. In einer Stunde ist die Kohle verbrannt, wenn einige Male mit einem Spatel umgerührt wird. Der Rückstand wird in einem Becherglas mit einigen cm³ Bromwasser behandelt, mit Wasser und verdünnter Salpetersäure versetzt und nach dem Verjagen des Broms durch Kochen filtriert. Im Filtrat wird der Schwefel als BaSO₄ gefällt.

5. In Petroleum, Erdöl, Solaröl usw. wird der Schwefelgehalt nach S. 149 bestimmt.

Chlor (s. a. Nachtrag S. 784):

1. Eine der besten Chlorbestimmungen ist diejenige von Pringsheim: Die Substanz wird mit der 20fachen Menge eines Gemisches von Natriumsuperoxyd mit etwas Rohrzucker im Stahltiegel gemischt. Dann wird durch eine Öffnung des Deckels ein am Ende glühender Stift in die Masse eingeführt, wodurch eine sofortige Verbrennung der organischen Substanz und Bindung des Chlors an Natrium stattfindet, ohne daß die Möglichkeit einer Verflüchtigung von organischen Chlorverbindungen gegeben ist. Das Chlor wird in der Schmelze in üblicher Weise als Chlorsilber bestimmt. (Genauere Angaben s. Nachtrag S. 784.)

2. 1–2 g Fett werden ganz allmählich tropfenweise in einem geschmolzenen Gemisch von etwa 4 g chlor- und chloratfreiem Salpeter und etwa 4 g chlorfreier Soda verbrannt. Die Masse wird alsdann, wie oben bei der qualitativen Prüfung beschrieben, unter Anwendung der für quantitatives Arbeiten erforderlichen Vorsichtsmaßregeln behandelt; das gefällte Chlorsilber wird zur Wägung gebracht.

3. Eine in amerikanischen Laboratorien viel, z. B. zur zollamtlichen Bestimmung von Chlor in Teerölen, benutzte Methode ist folgende:

25–50 g Öl werden in einer Platinschale mit 10 g reinem, chlorfreiem Calciumoxyd gemischt und bei niedriger Temperatur auf dem Sandbad zur Verkohlung gebracht. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, gelinde erwärmt und filtriert. Nach Ansäuern mit Salpetersäure wird das Chlor in der Lösung mit Silbernitrat in bekannter Weise bestimmt.

Analog diesem Verfahren bestimmt man das Chlor auch durch Erhitzen der Substanz mit Calciumoxyd im 30 cm langen Verbrennungsrohr.

¹⁾ Österr. Z. Berg- und Hüttenwesen **22**, 111; Mitteilungen **9**, 107 (1891).

Zweites Kapitel.

Erdöl und seine Verarbeitungsprodukte.

A. Erdöl (Rohpetroleum).

I. Vorkommen, Verarbeitung und Verwendung.

Rohpetroleum sowie das mit ihm vielfach an die Erdoberfläche gelangende, hauptsächlich Methan enthaltende Erdgas oder Naturgas, ferner Naturasphalt, Bergteer und deren Ersatzstoffe werden vielfach als Bitumen bezeichnet. Eine wissenschaftliche Klassifizierung des Bitumens hat C. Engler¹⁾ gegeben (s. a. S. 320).

Erdöl, flüssige Kondensate aus Erdgas, flüssige oder salbenartige Destillate oder Rückstände aus Erdöl, Erdwachs und Naturasphalt in erster Linie, in zweiter Linie auch unverseifbare Destillate aus Braunkohle, bituminösem Schiefer, Torf, unter Umständen auch aus Steinkohle (Urteer) werden unter dem Sammelnamen „Mineralöle“ zusammengefaßt. Man kann Erdöl und die aus ihm, Erdgas, Naturasphalt usw. hergestellten flüssigen und salbenartigen Öle als natürliche Mineralöle gegenüber den aus Kohle, Schiefer, Torf durch Verschwelung, d. h. destruktive Destillation, oder Vergasung gewonnenen, im Rohzustand (Teer) stark phenolhaltigen künstlichen Mineralölen (Teerölen) abgrenzen und letztere nach ihrer Herkunft als Teeröle oder Öle aus Braunkohle, Schiefer, Torf usw. bezeichnen²⁾.

Erdöl ist meistens dunkel-bläulichgrün, dunkelbraun bis tief braunschwarz gefärbt, vereinzelt, z. B. in Pennsylvanien, hellgelb bis rötlichbraun und hat petroleumartige bis dickteerige, bei hohem Paraffingehalt sogar salbenartige Konsistenz. Es wird meistens im Bohrbetrieb in manchen Ländern, z. B. Rumänien bis in die neuere Zeit hinein, durch Schacht- und Schöpfungsbetrieb, gewonnen. Am häufigsten sind zwei Haupttypen von Erdölen, nämlich naphthenreiche, paraffinarme, welche 0 bis, höchstens 1% Paraffin und wenig Benzin sowie verhältnismäßig wenig Petroleum (Leuchtöl), dagegen viel schwer erstarrendes Schmieröl enthalten (z. B. Bakuer und schweres Wietzer Erdöl), und naphthenärmere, paraffinreichere Öle mit 3–8% Paraffin, welche gewöhnlich auch erhebliche Mengen Benzin, Leuchtpetroleum und dünnflüssigere, das Paraffin begleitende Schmierölfraktionen enthalten (z. B. pennsylvanisches, galizisches Öl von Boryslaw und Tustanowice, leichtes Wietzer und Elsasser Öl). Zwischenstufen, z. B. Bustenari-Öl, enthalten trotz sehr geringen Paraffingehalts erhebliche Mengen Benzin (25%). Auch kalifornische, Wyoming- und viele Kansasöle fallen nicht unter diese Klassifikation.

Das argentinische Erdöl vom Ostabhange der Anden ähnelt dem russischen im hohen Gehalt an Naphthenen und Schmierölen (69 bis 91%), mäßig großen Mengen Leuchtöl (9–31%) und minimalen Gehalt

¹⁾ Petroleum 7, 400 (1911/12).

²⁾ K. Köttnitz, Petroleum 17, 1121 (1921); Holde, ebenda 18, 685 (1922) und Chem.-Ztg. 46, 501, 725 (1922).

an Paraffin und Schwefel (letzterer 0,07—0,16, vereinzelt bis 0,85%). Spez. Gewicht 0,898—0,957, Flammpunkt 40—90°).

Bakuöl enthält z. B. 0,2, Grosnyöl 4,6, Erdöl von Bibi-Eibat 4,9, pennsylvanisches 11,5% Benzin, rumänisches Campina-Öl 3,4% bis 120°, 25% bis 150° siedendes Benzin und 35 bzw. 45% Leuchtöl. Der Destillationsrückstand enthält bei Bustenari-Öl 0,5, bei Campina-Öl 18% Paraffin. Persisches Erdöl ist benzin- und leuchtöl- und zum Teil auch paraffinreich.

Schweres Wietzer Öl ($d > 0,94$) enthält neben etwa 10% Petroleum Schmieröl und reichlich Asphalt; leichtes, benzin- und petroleumreiches Wietzer Öl enthält auch 3% Paraffin. Die schweren Erdöle des Wietze-Steinförder Ölgebiets sind durch einen relativ hohen Asphaltgehalt ausgezeichnet, der den Hänigsen-Obershagener und den Ölheimer Ölen fehlt. Die Leichtöle aller drei Ölgebiete sind stark paraffinhaltig²⁾.

Das Erdöl wird durch Destillation auf leichte und schwere Benzine, höher siedendes Leuchtöl und über 300° siedende Schmieröle, Transformator-, Schalteröle und Paraffine, Vaseline, Goudron, Pech, Elektrodenkoks verarbeitet. Durch Raffination mittels konz. Schwefelsäure oder durch Filtration über Fullererde werden die Destillate gereinigt.

Java, Borneo und Sumatra liefern große Mengen Benzin für Motorenzwecke und hoch siedende Benzine als Terpentinölersatz.

Amerikanische, galizische und rumänische Erdöle bilden das Hauptmaterial für die Herstellung von Kerzenparaffin, Leuchtpetroleum und Petroleumbenzin. Die aus solchen Erdölen hergestellten Schmieröle haben einen wesentlich näher zu 0° liegenden Erstarrungspunkt als russische Öle, die aber begreiflicherweise jetzt nur in kleinen Mengen nach Deutschland kommen. Einige galizische Öle, z. B. von Grosno, sowie ein großer Teil der rumänischen Öle, nämlich Bustenari-, Moreni- und Tintea-Öl, zusammen etwa 70% der rumänischen Produktion, liefern ebenfalls kältebeständige, viscose, genügend hoch entflammende Schmieröle für Maschinen, Eisenbahnwagen usw. Für Dampfzylinderschmierung haben sich die sehr schwerflüssigen oder salbenartigen, meistens durch Fullererde filtrierte amerikanischen Zylinderöle in erster Linie bewährt (siehe „Mineralschmieröle“ S. 188 u. ff.).

Tabelle 13.

Weltförderung an Erdöl 1920 (in 1000 Tonnen).

Rußland . . . 3.483	Ver. Staaten 62.188	Niederländisch-Indien . . . 2.512	Ägypten . . . 156
Rumänien . . . 1.034	Mexiko . . . 24.410	Britisch-Indien . . . 1.000	
Galizien . . . 765	Kanada . . . 28	Japan . . . 285	
Italien . . . 5	Trinidad . . . 281	Persien . . . 1.685	
Deutschland . . . 35	Argentinien . . . 242		
Elsaß . . . 54	Peru . . . 373		
England . . . 522	Venezuela . . . 70		
Europa . . . 5.600	Amerika . . . 87.600	Asien . . . 5.500	Ägypten . . . 156

Weltförderung 98,900.

¹⁾ Longobardi, Chem.-Ztg. 34, 1150 (1910).

²⁾ Offermann, Das nordwestdeutsche Erdölvorkommen. Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1917.

Tabelle 14.
Übersicht über die Eigenschaften hannoverscher Erdöle (nach Offermann).

	Wietze - Steinförder		Hänigsen - Obershagener			Ölheimer		
	Schweröl	Leichtöl	Schweröl	Mittelöl	Leichtöl	Schweröl	Mittelöl	Leichtöl
	$d_{20} \times 10^3$	943/952	880/882	938/948	920/922	917	916	909
f_p (offener Tiegel)	102—128	26—27	58—61	30—40	28	71	71	< 10
E_{20}	109,5/227	5,02/5,63	61,3/101,09	29,46/30,6	23,26	26,6	17,6	1,95
ep mm (U-Rohr S. 231)	—15° 1—3	—3° 1—5	—20° 3—13	—20° 14—18	—20° 1	—20° 20	—20° 12	—20° 8
Benzinlösli. Asphalt	1,05—1,17	0,26—0,28	0	0	0	0	0	0
Kp. ° C	232—257	100—118	160—224	125—132	161	211	200	76
%-Destillate ¹⁾ bis 150°	—	2,0—2,5	—	1,0	—	—	—	18,5
„ „ „ 250°	0—2,0	16,5—17,5	2,0—9,0	13,0	14,0	5,5	9,0	38,5
„ „ „ 275°	2,8—5,5	22,5—23,5	7,5—13,5	17,5	19,5	11,0	18,5	43,0
„ „ „ 300°	8,5—12,0	30,0—31,5	12,5—19,3	22,5—23,0	26,0	17,5	22,5	49,5
„ „ „ 325°	14,5—19,5	37,5—38,5	19,0—25,0	28,5—29,0	31,5	25,0	34,0	54,0
„ „ „ 350°	31,5—34,0	49,5—51,0	31,0—40,5	41,0—41,5	42,5	35,5	44,5	63,0

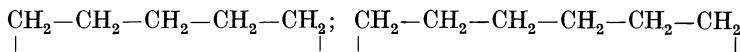
¹⁾ Im zollamtlichen Metallapparat (S. 103) ermittelt.

II. Chemische Zusammensetzung.

Die Erdöle bestehen, abgesehen von den in ihnen vorkommenden verharteten sauerstoff- und schwefelhaltigen, stickstoffhaltigen und sulfidartigen Stoffen (S. 89 und 105 ff.), vorwiegend aus verschiedenen hochsiedenden Kohlenwasserstoffen der Paraffin- und Naphthenreihe. Meistens in geringerer Menge finden sich auch aromatische Kohlenwasserstoffe — Benzol und höhere Homologe — und Kohlenwasserstoffe mit ungesättigten Bindungen in verschiedenen Erdölen. Größere Mengen schwerer, hauptsächlich aromatischer Kohlenwasserstoffe enthalten indische (Borneo), kalifornische, Texas- und Ohioöle sowie rumänische Rohpetrole, z. B. rumänisches Erdöl von Campina-Baicoiu 33, von Bustenari 48%, die durch flüssige schweflige Säure nach Edeleanu abgetrennt und als Treiböle für Motoren benutzt werden können.

Die nicht mit Formaldehyd und Schwefelsäure unter Bildung fester Formolite (s. S. 110) reagierenden kondensierten Naphthene, sog. Polynaphthene (mit 2 oder mehr Naphthenmolekülen, vielleicht Hydrodiphenyle), welche in den Maschinenölen, besonders den zähflüssigen russischen Schmierölen, überwiegen, sind die Hauptträger der Viscosität¹⁾. Hingegen sind die flüssigen Paraffine, Olefine und die mit Formaldehyd reagierenden Benzolkohlenwasserstoffe (ungesättigte Naphthene und Terpene) weniger viscos als Polynaphthene. Polynaphthene der allgemeinen Formel C_nH_{2n-4} sind der Hauptbestandteil des Paraffinum liquidum, des flüssigen Paraffinöls²⁾. Die in den Erdölen vorkommenden festen Kohlenwasserstoffe bestehen, soweit es sich um krystallinische Paraffine handelt, aus normalen Grenzkohlenwasserstoffen, soweit es sich um amorphe, ceresinartige Produkte handelt, aus Isoparaffinen³⁾. Die Annahme, daß die Paraffine nicht oxydabel seien, ist inzwischen in gewissem Sinne, nämlich durch Überführung ihrer ungesättigten Aufspaltungsprodukte in höhere aliphatische Säuren, Ketone usw., durch Einwirkung von Sauerstoff bei höherer Temperatur mit und ohne Katalysatoren hinfällig geworden (s. S. 493 ff.).

Die übrigen Anteile der Erdöle, d. h. Benzin, Leuchtpetroleum, Gasöl, bestehen bei pennsylvanischem Erdöl, soweit es sich nicht um der höheren Benzinausbeute wegen gerackte Produkte mit starkem Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen handelt, vorwiegend aus Methankohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} , bei russischem Erdöl aus den von Lissenko, Beilstein, Kurbatoff, Wreden, Markownikoff u. a. aufgefundenen und studierten Naphthenen⁴⁾. Diese sind nach Kishner, Aschan u. a. meistens als methylierte, äthylierte usw. Derivate der zyklischen Polymethylene, z. B.



aufzufassen (Methylpenta-, Methylhexa-, Dimethylhexamethylen usw.).

¹⁾ Marcusson, Chem.-Ztg. **35**, 729 (1911); **37**, 565 (1913).

²⁾ Derselbe und Vielitz, Chem.-Ztg. **37**, 550 (1913).

³⁾ Derselbe, Chem.-Ztg. **39**, 613 (1915); Mitteilungen **33**, 415 (1915).

⁴⁾ Wischin, Die Naphthene. S. 3 u. ff.

Sie sind z. T. mit hydrierten Benzolen bzw. Homologen des hydrierten Benzols identisch. Die Naphthene reagieren nicht mit Permanganat, träge mit konzentrierter Schwefelsäure, werden aber von Chlor, Brom und unter bestimmten Verhältnissen auch von verdünnter Salpetersäure, wenn auch schwierig, substituiert und stehen den Paraffinen im allgemeinen näher als den Benzolkohlenwasserstoffen. Konzentrierte Salpetersäure erzeugt aus Hexanaphthen Adipinsäure, aus Pentamethylen Glutarsäure. Isolierung und Reindarstellung von Naphthenen aus Mischungen von Paraffinen gelingt u. a. mit Hilfe von Bakterien ¹⁾.

Aus den Erdölen sind durch nacheinanderfolgende Behandlung mit Benzin und kaltem Tetrachlorkohlenstoff Asphaltene abscheidbar ²⁾. Das hiervon befreite Öl ergibt beim Verteilen auf Fullererde und Ausziehen mit Benzin und nachfolgendem Extrahieren mit Chloroform an letzteres die sog. Erdölharze ab, die zyklische (wahrscheinlich polyzyklische) Verbindungen darstellen ³⁾. Asphaltene und Erdölharze reagieren mit Formaldehyd und Schwefelsäure unter Bildung schwer löslicher Formolite; bei der Oxydation mit Permanganat in Pyridinlösung ergeben sie harzartige, rotbraune Säuren. Sauerstoff und Schwefel liegen in diesen Stoffen in Brückenbindung vor; die Verbindungen sind ungesättigter Natur.

Die Kohlenwasserstoffe des schwefel- und stickstoffreichen Texasöls bestehen hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n-2} deren Grundstoff ein doppelter Polymethylenring ist ⁴⁾. Unter den deutschen, galizischen und rumänischen Erdölen finden sich je nach dem besonderen Fundort Öle, in welchen die Kohlenwasserstoffe der Methangruppe vorherrschen, und solche, in denen die Naphthene überwiegen. Im indifferenten Teil von Ölheimer Erdöl kommen weit mehr Naphthene vor als in demjenigen des Tegerenseer und Pechelbronner Öls ⁵⁾. In galizischen und rumänischen Ölen finden sich auch merkliche Mengen Carbüre. Als Nebenbestandteile finden sich in Erdölen (besonders reichlich im kalifornischen Öl) Hydrochinolinbasen, welche von der Verwesung der marinen Tierreste, dem wahrscheinlichen Ursprungsmaterial des Erdöls, herrühren dürften, ferner mercaptan- und sulfidartig gebundener Schwefel (letzterer besonders reichlich im Texas- und Ohiorohöl) und sauerstoff- und schwefelhaltige helle und dunkle asphaltähnliche Harze. Mercaptane sind, soweit bekannt, in amerikanischen Ölen nicht enthalten. Bei pennsylvanischem Erdöl lösen sich von den über 200° siedenden Anteilen 35% in konzentrierter Schwefelsäure. Dies entspricht Maberys Resultaten, der in den über 200° siedenden Anteilen der Öle von Pennsylvanien, Ohio und Kanada Fett-

¹⁾ Tauß und Peter, Zentralbl. f. Bakteriol. **49**, Nr. 22—25 (1919).

²⁾ Richardson, Proceedings Soc. of Test. Mat. **6** (1906).

³⁾ Marcusson, Chem.-Ztg. **39**, 581, 613 (1915).

⁴⁾ Mabery, J. Amer. Chem. Soc. **23**, 264 (1901).

⁵⁾ G. Kraemer und W. Böttcher, Ber. **20**, 595 (1887).

kohlenwasserstoffe bis zu $C_{20}H_{42}$ fand, daneben aber auch Glieder der Gruppe C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2} bis zu $C_{28}H_{54}$. Diese Kohlenwasserstoffe sind im Gegensatz zu den über 50° schmelzenden der Reihe C_nH_{2n+2} noch bei -10° flüssig¹⁾. Die Zusammensetzung eines Bakuinschmieröls, das mit konzentrierter Schwefelsäure sorgfältig gereinigt war, wurde zu 87% C und 13% H, d. h. entsprechend der Formel $C_{20}H_{36} = C_nH_{2n-4}$ gefunden²⁾.

Terpene oder terpenartige Kohlenwasserstoffe kommen im Erdöl nicht vor, wie durch Behandeln der Vakuumdestillate mit methylalkoholischer oder wässriger Quecksilberacetatlösung erwiesen wurde³⁾. Der Nachweis von Cyclohexanen in Paraffinkohlenwasserstoffen gelingt mit Hilfe von Palladiumschwarz durch Messung des bei der Dehydrierung frei werdenden Wasserstoffs⁴⁾. Die unter 200° siedenden Anteile enthalten vorwiegend gesättigte Kohlenwasserstoffe der Methanreihe und Naphthene. Im übrigen schwankt der Kohlenstoffgehalt der Roherdöle verschiedener Herkunft von 79,5–88,7, der Wasserstoffgehalt von 9,6 bis 14,8, der Sauerstoffgehalt von 0,1–6,9, der Stickstoffgehalt von 0,02–1,1, der Schwefelgehalt von 0,01–5% (s. S. 116).

Die meisten Erdöle drehen die Polarisationssebene, ein Umstand, der auf die Entstehung des Erdöls bzw. von Teilen desselben aus organisierter Materie hinweist. Die Gegenwart von Stickstoffbasen in manchen Rohölen deutet auf Abbauprodukte von Eiweißstoffen hin, die aus dem Urmaterial (Tierleiber) stammen.

Tabelle 15. Erdölanalysen.

Herkunft des Öles	C	H	O	S	N	Autor
Pennsylvanien	86,06	13,89	—	0,06	—	Engler
Oil City, Pa.	85,80	14,04	—	—	—	Mabery
Findley, Ohio	84,57	13,62	0,98	0,72	0,11	„
Lima, Ohio	85,0	13,80	—	0,60	0,68	Rakusin
Beaumont, Texas	85,05	12,30	—	1,75	—	Richardson
Ventura, Kalif.	84,0	12,70	1,2	0,40	1,70	U. S. G.
Wasatch Range, Utah . . .	86,86	11,89	0,59	0,64	0,02	Mabery und Byerly
Grossny 0,906	86,41	13,00	0,4	0,1	0,07	} Charitsch- koff
„ 0,850	85,95	13,0	0,74	0,14	0,07	
Tscheleken 0,8736	86,4	12,44	0,377	—	—	„
Campeni Parjol	85,29	14,21	—	0,03	—	Edeleanu u. Tanascu.
Bustenari (Prahowa)	86,30	13,32	—	0,18	—	

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 28, 165 (1902).

²⁾ Kraemer und Spilker, Ber. 36, 645 (1903).

³⁾ Tauß und v. Putnoký, Ber. 52, 1573 (1919).

⁴⁾ Zelinsky, Ber. 44, 3121 (1911), 45, 3678 (1912); J. Tauß, Z. angew. Chem. 32, I, 233 (1919).

Tabelle 16.

In Erdöl gefundene, gesättigte Kohlenwasserstoffe.

	Kp. in °	Schm. in °	Spez. Gew. (der flüssigen Substanz)
Methan (CH ₄)	— 162	— 186	0,415 bei — 164°
Äthan (CH ₃ · CH ₃)	— 84	— 172	0,446 „ 0°
Propan (CH ₃ · CH ₂ · CH ₃)	— 38	—	0,536 „ 0°
	— 45?)		
Norm. Butan (CH ₃ · CH ₂ · CH ₂ · CH ₃)	+ 1	—	0,600 „ 0°
Trimethylmethan (CH · (CH ₃) ₃)	— 17	—	—
Normalpentan (CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃)	+ 38	—	0,6263 „ + 17°
Dimethyläthylmethan [(CH ₃) ₂ · CH · (CH ₂ · CH ₃)]	+ 30	—	0,6385 „ 14°
Tetramethylmethan (C(CH ₃) ₄)	+ 9	— 20	—
Normalhexan (CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃)	+ 71	—	0,6630 „ 17°
Methyldiäthylmethan (CH ₃ · CH(CH ₂ · CH ₃) ₂)	64	—	0,6765 „ 20,5°
Dimethylpropylmethan [(CH ₃) ₂ · CH(CH ₂ · CH ₂ · CH ₃)]	62	—	0,6766 „ 0°
Diisopropyl [(CH ₃) ₂ CH · CH(CH ₃) ₂]	58	—	0,668 „ 17,5°
Trimethyläthylmethan [(CH ₃) ₃ C(CH ₂ · CH ₃)]	49	—	0,6488 „ 20°
Heptan (C ₇ H ₁₆)	98,4		0,7006 „ 0°
Octan (C ₈ H ₁₈)	125,5		0,7188 „ 0°
Nonan (C ₉ H ₂₀)	149,5		0,7330 „ 0°
Decan (C ₁₀ H ₂₂)	173	— 51	0,7456 „ 0°
Undecan (C ₁₁ H ₂₄)	194,5	— 32	0,7745 „
Dodecan (C ₁₂ H ₂₆)	214	— 26,5	0,7745 „
Tridecan (C ₁₃ H ₂₈)	234	— 12	0,7731 „
Tetradecan (C ₁₄ H ₃₀)	252,5	— 6,2	0,7755 „
Pentadecan (C ₁₅ H ₃₂)	270,5	+ 5,5	0,7758 „
Hexadecan (C ₁₆ H ₃₄)	287,5	+ 10	0,7758 „
Heptadecan (C ₁₇ H ₃₆)	303	+ 18	0,7754 „
Octadecan (C ₁₈ H ₃₈)	317	+ 22,5	0,7767 „
Nonadecan (C ₁₉ H ₄₀)	330	+ 28	0,7768 „
		+ 32	0,7774 „
Eicosan (C ₂₀ H ₄₂)	205 bei 15 mm	+ 36,7	0,7779 „
Heneicosan (C ₂₁ H ₄₄)	215 „ 15 „	+ 40,4	0,7783 „
Docosan (C ₂₂ H ₄₆)	224,5 „ 15 „	+ 44,4	0,7782 „
Tricosan (C ₂₃ H ₄₈)	234 „ 15 „	+ 47,7	0,7785 „
Tetracosan (C ₂₄ H ₅₀)	243 „ 15 „	+ 51,1	0,7786 „
Pentacosan ¹⁾ (C ₂₅ H ₅₂)	282—284 (40 mm)	54	—
Hexacosan ¹⁾ (C ₂₆ H ₅₄)	295—296 (40 „)	55—56	—
Heptacosan (C ₂₇ H ₅₆)	270 bei 15 mm	+ 59,5	0,7796 „
Octacosan ¹⁾ (C ₂₈ H ₅₈)	316—318 (40 mm)	60	—
Nonacosan ¹⁾ (C ₂₉ H ₆₀)	346—348 (40 „)	62—63	—
Hentriacontan (C ₃₁ H ₆₄)	302 bei 15 mm	+ 68,1	0,7808 „
Dotriacontan (C ₃₂ H ₆₆)	310 „ 15 „	+ 70	0,7810 „
Pentatriacontan (C ₃₅ H ₇₂)	331 „ 15 „	+ 74,7	0,7818 „
Dimyricyl (C ₆₀ H ₁₂₂)	—	+ 102	—

¹⁾ Ch. Mabery, Petroleum. Review; Chem. Umsch. 27, 27 (1920).

Zur Kennzeichnung bzw. Abscheidung bestimmt charakterisierter Stoffgruppen aus Erdölen dienen folgende wissenschaftliche Methoden:

1. Carbonsaure Bestandteile (Naphthensäuren) werden durch verdünnte Sodalösung, Phenole durch verdünnte Natronlauge,
2. Stickstoffverbindungen (Homologe des Pyridins usw.) durch verdünnte Mineralsäure abgeschieden.
3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe sowie aromatische Verbindungen werden durch konzentrierte Schwefelsäure, durch rauchende Salpetersäure bei -10° oder durch flüssige schweflige Säure absorbiert (S. 112, 113), bzw. aromatische Kohlenwasserstoffe durch ein Gemisch von 1 Teil HNO_3 (43° Bé) und 2 Teilen konzentrierter H_2SO_4 in Mononitroverbindungen übergeführt (S. 113), ferner werden ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe durch Quecksilberacetat (S. 113) gebunden und bestimmt. Auch Dimethylsulfat löst nach Valenta (siehe S. 111) aromatische Kohlenwasserstoffe bei Zimmerwärme leicht auf, während solche mit offener Kette darin unlöslich sind.
4. Nachweis von Naphthenen neben Paraffinkohlenwasserstoffen durch Oxydation und Bromierung¹⁾. Ungesättigte zyklische Kohlenwasserstoffe werden durch die Nastjukoffsche Probe (S. 110) abgeschieden.
5. Feste Paraffinkohlenwasserstoffe werden nach S. 108 ff. abgetrennt. Normale und Iso-Paraffine sind durch Chlorsulfonsäure, worin letztere unter Salzsäureabspaltung löslich sind, zu unterscheiden. Naphthene sind durch Erhitzen mit Salpetersäure (1,025—1,075) im Druckrohr auf $120-130^{\circ}$ in vorwiegend tertiäre und sekundäre Nitroprodukte überzuführen²⁾.
6. Die verharzten helleren, rötlich- bis dunkelbraunen Stoffe lassen sich durch Filtration des Erdöls über Knochenkohle oder Fullererde, welche die verharzten Bestandteile adsorbieren, aber nach Herauslösen der Öle mittels Benzin wieder an Benzol und Chloroform abgeben, isolieren.
7. Die dunklen weicheren und härteren Asphaltstoffe können mit den nach 6. abgetrennten Harzen oder für sich nach den S. 106 ff. beschriebenen Verfahren mittels Alkoholäther, Benzin, Essigester usw. abgeschieden werden.
8. Nachweis von Alkoholen, Ketonen, Schwefelverbindungen usw. s. S. 372 ff.

III. Entstehung des Erdöls.

Die ältere Hypothese, nach welcher das Erdöl aus anorganischem Material entstanden sein soll, ist wegen der auf organischen Ursprung hinweisenden optischen Aktivität des Erdöls und aus geologischen Gründen meistens verlassen. Sie hat aber noch, insbesondere in Amerika, Anhänger.

Nach Mendelejeff soll z. B. das Erdöl durch Einwirkung von Wasserdampf auf Carbide des Eisens in vulkanischen Prozessen im Erdinnern entstanden sein (Emanationshypothese). Erdölartige Kohlenwasserstoffe entstehen allerdings beim Behandeln von Eisen mit Salzsäure, wobei sich aus den Carbiden Naphthene, Paraffine usw. bilden.

Nach Sabatier und Senderens sollen Wasserstoff und Acetylen, die durch Einwirkung von Wasser auf Alkali oder Erdalkali sowie Carbide entstanden waren, beim Zusammentreffen mit Metallen, die als Kontaksubstanzen wirkten, Paraffin- oder zyklische Kohlenwasserstoffe, je nach den vorhandenen Bedingungen, gebildet haben.

Die Entstehung des Erdöls aus organischem Material ist, wie angedeutet, durch die bereits 1835 durch Biot entdeckte, aber in

¹⁾ F. J. Skowrowski, *Metan* **2**, 61, 73, 86, 97 (1918); *Chem. Zentralbl.* 1919, IV, 585.

²⁾ Konowaloff, *Ber.* **26**, R. 878 (1893); **28**, 1863 (1895).

Vergessenheit geratene optische Aktivität des Erdöls, die besonders von M. A. Rakusin, C. Engler u. a. studiert wurde, gestützt worden¹⁾. Zweifel bestehen nur noch darüber, ob die Muttersubstanzen tierisches oder pflanzliches Material oder beides sind.

Nachdem H. v. Höfer aus geologischen Gründen die Entstehung des Erdöls aus marinen Resten abgeleitet hatte, zeigte C. Engler²⁾ experimentell, daß aus Fett von Seetieren durch Destillation „künstliches Petroleum“ entsteht. Nach der Englerschen Theorie soll Erdöl aus den Fettüberresten von Lebewesen jeder Art durch Zersetzung unter hohem Druck entstanden sein, nachdem ihre übrigen organischen Bestandteile (Eiweißverbindungen) durch Fäulnis in wasserlösliche Schwefel- und Stickstoffverbindungen übergegangen waren. Die aus den Fettsäuren (Leichenwachs) zunächst durch gewaltsame Einwirkung entstandenen leichteren Kohlenwasserstoffe, in denen er Paraffine, Äthylene, Naphthene nachwies, sollen sich im langsamen Prozeß im Laufe weiterer geologischer Perioden teilweise zu den höher siedenden Anteilen des Erdöls polymerisiert haben, wofür die beim Stehen von synthetischem Petroleum eintretende Erhöhung des spezifischen Gewichts spricht.

Naphthene entstehen auch durch kondensierende Einwirkung von AlCl_3 auf Äthylene, sogar schon durch stärkeres Erhitzen der letzteren, z. B. von Amylen auf 250—270°, womit die Entstehung der Naphthene in den Erdölen erklärt ist³⁾. In ähnlicher Weise entstehen bei der Polymerisation von Äthylen bei hoher Temperatur und hohem Druck unter Benutzung von Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid erdölartige Kohlenwasserstoffe⁴⁾. Die Fraktionen bis etwa 85° bestanden aus Pentan und Hexan, die bis 130° aus höheren Grenzkohlenwasserstoffen, von 130° ab aus Polymethylenen und von 256° ab nahezu ausschließlich aus Naphthenen. Die höher siedenden Anteile des Erdöls können im wesentlichen nicht aus den leichteren entstanden sein, weil die ersteren stärker optisch aktiv sind als die letzteren⁵⁾. Wahrscheinlicher ist der umgekehrte Vorgang. Die optisch-aktiven Bestandteile der Bitumina gehören zu den minder reaktionsfähigen gesättigten Anteilen, wie durch Ozonisierung festgestellt wurde⁶⁾.

Die in Seen sich findenden großen Ablagerungen von Diatomeen sollen die Ursubstanz des Petroleums gewesen sein⁷⁾. Das Material, welches der Kraemerschen Hypothese zugrunde lag (Sapropel des Ahlbecker Seegrundes bei Ludwigshof i. Pomm.), wurde fälschlicherweise für Bacillarien-Diatomeen-Erde gehalten und ist ein gemischtes zoo-phytogenes Gestein⁸⁾. Das Petroleum ist ein Destillationsprodukt aus Sapropel-(Faulschlamm-)Gestein, das aus sich zersetzenden, in Wasser vorkommenden Organismen und ihren Ausscheidungen besteht und zoogen-phytogenes Gestein ist⁹⁾. Durch Extraktion von brennbaren Biolithen (Kaustobiolithen) mit verschiedenen Lösungsmitteln wurden dementsprechend bis zu 7,7% fett-, wachs- oder kolophoniumartiger Stoffe gewonnen¹⁰⁾.

¹⁾ Walden, Naturwiss. Rundsch. 15, Nr. 12—16 (1900) und Chem.-Ztg. 28, 574 (1904); Tschugajeff, Chem.-Ztg. 28, 505 (1904).

²⁾ Ber. 21, 1816 (1888); 22, 592 (1889); 26, 1440 (1893); 30, 2358 (1897). — Jahrb. preuß. geol. Landesanst. 25, 350—351 (1904). — Chem.-Ztg. 30, 711 (1906).

³⁾ Engler, Ber. 42, 4613 (1909).

⁴⁾ Ipatiew und Routala, Ber. 46, 1748 (1913).

⁵⁾ Marcusson, Chem. Umsch. 12, 1 (1905); Mitteilungen 22, 97 (1904).

⁶⁾ J. Tauß, Chem.-Ztg. 43, 225 (1919).

⁷⁾ Stahl, Chem.-Ztg. 23, 15 (1899); Kraemer und Spilker, Ber. 32, 2940 (1899); 35, 1212 (1902).

⁸⁾ Potonié, „Zur Frage nach den Urmaterialien der Petrolea“. Jahrb. preuß. geol. Landesanst. 25, H. 2 (1904).

⁹⁾ Potonié, Vgl. hierzu Monke und Beyschlag: Über das Vorkommen des Erdöls. Z. prakt. Geologie 13 (1905).

¹⁰⁾ Holde, Mitteilungen 27, 1 (1909).

Im Einklang mit Englers Destillationsversuchen gibt auch fettsaurer Kalk, auf 270—320° erhitzt, ceresin- und schmierölartige Kohlenwasserstoffe¹⁾. Die Nichtbeständigkeit der freien Fettsäuren ergibt die Notwendigkeit, die Erdölbildung auch an der Zersetzung von fettsaurem Kalk und fettsaurem Magnesium zu prüfen²⁾. Deshalb sollen derartige Salze, insbesondere fettsaurer Kalk, der aus Fettsäuren und kohlensaurem Kalk entstanden und ein wesentlicher Bestandteil des sog. Leichenwaxes ist, ein sekundäres Zwischenprodukt für die Erdölbildung im Sinne der Engler-Höferschen Theorie sein. Die Entstehung der Schmieröle durch Polymerisation der leichten Anteile entsprechend Englers Annahme soll nicht zutreffend sein, da die beobachteten Polymerisationen nur geringfügig sind und durch Zersetzung von fettsaurem Kalk hochsiedende Schmieröle in genügenden Mengen entstehen und damit deren Bildung genügend erklären.

Die Frage des Ursprungs der für die Theorie der Erdölbildung so wichtigen optischen Aktivität des Erdöls ist noch umstritten. Das Drehungsvermögen des Erdöls ist auf die Entstehung desselben aus pflanzlichem Material zurückzuführen, weil die in Betracht kommenden pflanzlichen Stoffe ebenso wie das Erdöl rechts, die tierischen Stoffe aber links drehen³⁾. Es steht aber einerseits noch gar nicht fest, daß die pflanzlichen Öle und Fette in der Mehrzahl rechtsdrehend sind, andererseits kann die Rechtsdrehung des Erdöls die Summe aus einer Links- und einer überwiegenden Rechtsdrehung sein⁴⁾.

Nach J. Marcusson⁵⁾ beruht die optische Aktivität des Erdöls auf dessen Gehalt an Derivaten des in allen Fetten sich findenden und als normaler Bestandteil des tierischen und pflanzlichen Plasmas anzusehenden Cholesterins bzw. Phytosterins. Die unverseifbaren Stoffe aus Oleinen, d. h. technischer, aus natürlichen Fetten gewonnener destillierter Ölsäure, stellen ein künstliches, rechtsdrehendes Mineralschmieröl dar. Durch Destillation erhält man aus dem an sich linksdrehenden Cholesterin rechtsdrehende Derivate. Daß beim Destillieren von Cholesterin zunächst in großer Menge ungesättigte Verbindungen entstehen⁶⁾, steht nicht in Widerspruch damit, da die beim Destillieren des Cholesterins durch Wasserabspaltung gebildeten Cholesterilene bei wiederholtem Destillieren unter Bildung von Polynaphthenen mehr und mehr gesättigten Charakter annehmen⁷⁾. Daß Erdöl und diesem verwandte Produkte nach dem positiven Ausfall der Tschugajeffschen⁸⁾ und Liebermannschen Reaktion Cholesterinderivate anzeigen, ist allerdings kein Beweis für die anderweitig besser gestützte Cholesterintheorie, da diese Reaktionen auch bei synthetischem, cholesterin-freiem Erdöl erhalten werden⁹⁾.

Erdöl selbst ist rechtsdrehend; einige linksdrehende Fraktionen natürlicher Erdöle verwandelte Engler durch Erhitzen auf 340—350° in rechtsdrehende Stoffe, ähnlich der durch Erhitzen ausgeübten Überführung des linksdrehenden Cholesterins in rechtsdrehende Destillate¹⁰⁾. Damit dürfte die Natur der Drehung vom Standpunkt der Cholesterintheorie befriedigend erklärt sein.

Das Drehungsvermögen der Erdöle ist selten höher als 1 Sacch.-Grad (200-mm-Rohr). Die unter 200° siedenden Fraktionen sind meistens inaktiv, bei den höher siedenden nimmt die Aktivität im allgemeinen zu, bis bei der Fraktion 250—300°, erhalten unter 12—15 mm Druck, ein Maximum erreicht wird, worauf die Aktivität in den höheren Fraktionen wieder sinkt. Die höchsten Drehungen hochsiedender Erdölfraktionen betragen bis zu + 25°.

Russische, galizische, rumänische und deutsche Öle zeigen meistens stärkere Aktivität als nordamerikanische, besonders pennsylvanische Öle. Da auch die Cholesterindestillate die höchste Rechtsdrehung in denjenigen Siedegrenzen zeigen,

¹⁾ Künkler und Schwedhelm, Seifensiederztg. **35**, 1285, 1341 (1908).

²⁾ Hoppe-Seyler, Naturwiss. Rundsch. **82** (1890).

³⁾ P. Walden, Sitz. d. Rus. phys.-chem. Ges., April 1904, durch Chem.-Ztg. **28**, 547 (1904).

⁴⁾ Engler, Chem.-Ztg. **30**, 711 (1906). ⁵⁾ Chem. Umsch. **12**, 1 (1905).

⁶⁾ v. Traubenberg, Chem.-Ztg. **38**, 950 (1914).

⁷⁾ Marcusson, Chem.-Ztg. **38**, 1243 (1914).

⁸⁾ Rakusin, Chem.-Ztg. **28**, 505 u. 574 (1904).

⁹⁾ Neuberg, Sitzungsber. Akad. d. Wissensch. 1907 vom 16. Mai.

¹⁰⁾ Marcusson, a. a. O.

wo die Erdöldestillate ihre Höchstdrehung haben, so scheint auch hierin ein Hinweis auf Cholesterinderivate als Träger der optischen Aktivität der Erdöle zu liegen.

Nach Neuberg soll die optische Aktivität des Erdöls auf dessen Gehalt an Spaltungsprodukten von Proteinstoffen beruhen¹⁾. Die aus letzteren bei der Verwesung gebildeten Aminosäuren gehen durch desamidierende Hydrolyse in stickstofffreie, zum Teil optisch aktive Fettsäuren (Essigsäure bis Capronsäure) über. Dieser Erklärung steht nach Marcusson die Wasserlöslichkeit der erwähnten Fettsäuren entgegen; sie müßten ebenso wie Glycerin durch das überall vorhandene Wasser fortgewaschen sein, im übrigen könnten aus ihnen wegen des niedrigen Molekulargewichts nur die wenig aktiven, niedrig siedenden Anteile des Erdöls (Benzin und Petroleum) entstanden sein. Die desamidierten Zersetzungsprodukte des Eiweißes, nämlich Capronsäure, Valeriansäure usw., werden aber nach Neuberg von den eigentlichen Fetten geradezu aufgesaugt und geben mit optisch inaktiven Fetten, z. B. Triolein oder mit Ölsäure, unter Druck oder unter Kalkzusatz trocken destilliert, hochsiedende rechtsdrehende ($[\alpha]_D = +0,5$ bis $+1,7^\circ$) Kohlenwasserstoffe. Freilich erreicht nach Marcusson²⁾ die Aktivität dieser Kohlenwasserstoffe keineswegs diejenige der hochsiedenden Körper aus Erdöl, während aus den unverseifbaren Anteilen des Wollfettöls ($[\alpha]_D = +15^\circ$), also bei Gegenwart von Cholesterinderivaten, durch Druckdestillation im Knierohr optisch aktive Naphtha ($[\alpha]_D = +5,15^\circ$) von 80° Siedebeginn, 36% Petroleumfraktion ($+1,5^\circ$ Drehung) und 50% Schmierölfraction erhalten wurde. Hiernach sollen die leichten Anteile des Erdöls vorwiegend sekundär aus den schweren Schmierölanteilen entstanden sein. Diese Annahme teilt auch Engler, der die Schmieröle früher als sekundär durch Polymerisation leichterer Anteile entstandene Körper ansah, wie er auch im Cholesterin das Hauptursprungsprodukt der optischen Aktivität des Erdöls erblickt, während er den Eiweißspaltungsprodukten in dieser Beziehung mehr eine nebengeordnete Rolle zuspricht. Dagegen ist zu berücksichtigen, daß die Menge des zu Gebote stehenden Cholesterins im Verhältnis zu den Eiweißstoffen sehr gering ist³⁾.

Die geringe oder fast verschwindend kleine optische Aktivität der hellen leichten galizischen Erdöle und die hohe Aktivität der schweren dunklen Öle gleichen Ursprungs⁴⁾ sind darauf zurückzuführen, daß erstere Öle nach Rakusins Feststellungen sich auf sekundärer Lagerstelle finden und wahrscheinlich im Sinne der Filtrationstheorie von Day aus den dunklen Ölen unter Hinterlassung der schweren, optisch stark aktiven Bestandteile entstanden sind. In allen hellen Ölen neueren Ursprungs, nämlich in denjenigen von Surachany (Kaukasus), Montechino (Italien), Valleia (Italien) und Bitkow (Galizien) sind optisch inaktive Benzine (bis 150° siedend) in Mengen von 42–67% vorhanden. Da ferner die bis 250° unter gewöhnlichem Druck siedenden Anteile der dunklen galizischen Erdöle ebenso optisch inaktiv wie die hellen Roherdöle sind, liegt kein Grund vor, in Terpenen und Harzen das Ursprungsmaterial der optischen Aktivität der dunklen galizischen Erdöle zu suchen. Das dem Cholesterin isomere Phytosterin ist ein normaler Bestandteil des pflanzlichen Plasmas; daher kann die Cholesterintheorie auch mit der Annahme der Bildung von Erdöl aus Diatomeen und Algen überhaupt in Einklang gebracht werden⁵⁾.

IV. Physikalisch-chemische Eigenschaften.

1. Spezifisches Gewicht und Ausdehnungskoeffizient.

Bedeutung und Bestimmung S. 4 u. 8 ff.

Das spez. Gewicht schwankt bei Roherdölen in sehr weiten Grenzen, nämlich zwischen 0,730 (Pennsylvanien) und 1,016 (Persien). Im einzelnen

¹⁾ Neuberg, Chem.-Ztg. **29**, 1045 (1905); Bioch. Z. **7**, 199 (1907); Ber. **30**, 4477 (1907).

²⁾ Marcusson, Chem.-Ztg. **32**, 30 (1908). ³⁾ Neuberg, a. a. O.

⁴⁾ Zaloziecki und Klarfeld, Chem.-Ztg. **31**, 1155, 1170 (1907).

⁵⁾ Witt, Prometheus **349** u. 365 (1894).

seien noch folgende Zahlen angeführt: Bakuöl 0,882, Ohioöl 0,887, ostgalizisches Öl 0,870, kalifornisches Öl bis zu 1,01, Texasöl 0,90—0,97, Kanadaöl meistens 0,80—0,90, pennsylvanisches Öl 0,730—0,880.

Niedriges spez. Gewicht deutet auf hohen Gehalt an Benzin und Leuchtöl, hohes spez. Gewicht auf einen größeren Prozentsatz hochsiedender Fraktionen und Asphalt.

Der Ausdehnungskoeffizient α beträgt bei pennsylvanischem Öl ($d = 0,816$) 0,000840, bei russischem Öl ($d = 0,882$) 0,000817, bei Wietzer Öl ($d = 0,955$) 0,000647; er fällt also mit steigendem spez. Gewicht. Die Änderung des spez. Gewichts bei 1° Temperaturänderung ergibt sich angenähert aus Multiplikation des spez. Gewichts mit dem Ausdehnungskoeffizienten.

Tabelle 17.

Erdöl von	$d_{15} \times 10^3$	$\alpha \times 10^6$
Kanada	828	843
Schwabweiler	829	843
„	861	858
Westgalizien	885	775
Walachei	901	748

Tabelle 18.

Ausdehnungskoeffizienten rumänischer Rohpetrole.

Öl von	$d_{15} \times 10^4$	$\alpha \times 10^6$	Änderung des spez. Gew. für 1° $\times 10^7$
Baicoi	8310	864	7173
Câmpina	8375	823	6887
Bustenari (Telega)	8540	834	7116
Moreni	8690	850	7380
Tintea	9095	735	6676

2. Spezifische Wärme.

Bedeutung und Bestimmung s. S. 46.

Tabelle 19.
Spez. Wärme roher Erdöle¹⁾.

Erdöl von	$d_{15} \times 10^4$	Spez. Wärme $\times 10^4$
Kalifornien	9600	3980
Texas	9466	4009
Texas (Lucas well)	9200	4315
Rußland	9079	4355
Wyoming	8816	4323
Japan	8622	4532
Berea Grit	7939	4690
Pennsylvanien	8095	5000

¹⁾ Mabery und Goldstein, Amer. Chem. J. 28, 69 (1902).

Auch die spez. Wärmen der rohen Erdöle steigen im allgemeinen mit fallendem spez. Gewicht (s. jedoch Karawajew S. 48).

3. Verdampfungswärme.

Bedeutung und Bestimmung s. S. 49.

Für die Beurteilung der Verdampfungswärme des rohen Erdöls sind folgende Werte ¹⁾ der einzelnen Bestandteile von Wichtigkeit.

Tabelle 20.

Material	Kp. ° C	Dampf- temperatur	Verdamp- fungswärme cal
Heptan	98	98	74
Hexan	68	68	79,4
Decan	173	159	61
Hexamethylen	80,9	68—70	87
Petroleumbenzin 0,743	—	—	79,6
„ schwer	bis 250	—	< 75
Russisches Petroleum	—	—	75

4. Heizwert.

Bedeutung und Bestimmung s. S. 52 ff.

Tabelle 21.

Heizwerte von Erdölen ²⁾.

Material	$d_0 \times 10^3$	Verbrennungs- wärme (ob. Heizwert)
Schweres Öl aus W.-Virginien	873	10 180
Leichtes „ „ „ „	841	10 223
„ Öl aus Pennsylvanien	816	9 963
Schweres „ „ „ „	886	10 672
Erdöl aus Pechelbronn „	912	9 708
„ „ Schwabweiler	861	10 458
„ „ Ost-Galizien	870	10 005
„ „ West-Galizien	885	10 231
„ „ Balachany	882	11 070
Leichtes Bakuöl	884	11 460
Schweres Bakuöl	938	10 800
Residuen aus Bakuöl	928	10 700
Schweres Öl aus Ohio	887	10 399
Erdöl aus Java	827	9 593
„ „ „	923	10 831

Die Erdöle zeigen hiernach im allgemeinen nur geringe, vereinzelt größere (1800 cal) Unterschiede im Heizwert, der meistens oberhalb 10000 cal liegt.

¹⁾ Engler-Höfer, Bd. I, 155. ²⁾ Engler-Höfer, Bd. I, 161.

5. Entflammbarkeit (Feuergefährlichkeit).

Bestimmung je nach der Höhe des Flammpunktes s. S. 42.

Die Erdöle entflammen auf Annäherung einer Zündflamme meistens nahe bei 0°, benzinreichere Öle, z. B. javanisches, amerikanisches Öl usw., bedeutend tiefer; benzinfreie, z. B. schwere hannoversche Öle, erst bei 70–80°. Für die zollamtliche Ermittlung des Flammpunktes (Grenze 50°) gelten die S. 281 und 282 des Zentralblattes für das Deutsche Reich 1898 gegebenen ergänzenden Vorschriften (Beziehung des Flammpunktes zur Feuersgefahr s. S. 143).

Die preußische Polizeiverordnung, betreffend den Verkehr mit Mineralölen, vom 23. April 1903, abgeändert durch Erlaß des Ministeriums für Handel und Gewerbe vom 20. Januar 1906, teilt die feuergefährlichen Mineralöle in 3 Klassen ein.

Klasse	I	Öle mit Flammpunkt unter 21° C.
„	II	„ „ „ von 21–65° C.
„	III	„ „ „ „ 65–140° C.

6. Optische Eigenschaften.

Die optischen Eigenschaften der Roherdöle, d. h. Brechungskoeffizient und Drehung der Polarisationssebene, können nur bei genügend hellen, nötigenfalls durch geeignete Filtration über Fullererde usw. aufgehellten Ölen bestimmt werden. Beide Prüfungen sind allerdings für technische Beurteilungen des Erdöls bisher nicht nutzbar gemacht worden (Bestimmung S. 60 ff., Beziehungen der optischen Drehung zur Entstehung der Erdöle S. 91 ff.). Gelegentlich könnten solche Bestimmungen zur Feststellung der Herkunft von Roherdölen herangezogen werden.

V. Chemische Prüfungen.

1. Wassergehalt.

Rohe Erdöle sind infolge ihres gemeinschaftlichen Vorkommens mit Salzsolen fast immer wasserhaltig, wodurch ihre technische Verarbeitung wegen des durch den Wassergehalt leicht verursachten Stoßens und Überschäumens bei der Destillation häufig erschwert wird. Bestimmung des Wassergehalts s. S. 75.

2. Mechanische Verunreinigungen.

Bei Roherdölen kommen Sand, Salze, Holzteile usw. in Frage (Bestimmung S. 75).

3. Ausbeute an Benzin, Leuchtpetroleum, Schmieröl usw.

Dem Betrieb angepaßte Destillationen.

Die Laboratoriumsdestillationen werden je nach dem Bedürfnis der einzelnen Fabriken oder Versuchsanlagen, der Art des Rohmaterials, der im großen angewandten Destillierweise (Crack-, Wasserdampf- oder

Hochvakuumdestillation) verschieden eingerichtet, wie man auch je nach der Destillationsart und -geschwindigkeit, der Höhe der Dephlegmatoren usw. aus demselben Erdöl sehr verschiedene Mengen der einzelnen Produkte erhalten kann.

Man destilliert in der Regel $\frac{1}{2}$ –2 kg Öl, anfänglich mit Wasserkühlung der Destillate (bis 150° Benzin, bis 250 oder 300° Leuchtöl). Die schwereren, über 250–300° siedenden Destillate werden mit überhitztem Wasserdampf, nötigenfalls unter gleichzeitiger Druckverminderung auf 300–400 mm übertrieben, um tiefgreifende Zersetzung unter Bildung leichtflüssiger, übelriechender Öle zu vermeiden. Nach Vorschlag Englers wird gleich durch Luftseparationskühlung in verschieden schwere Fraktionen getrennt (Abb. 55).

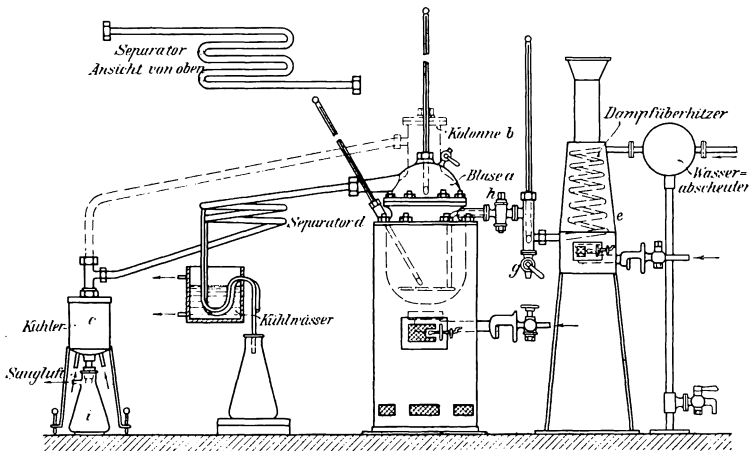


Abb. 55. Wasserdampf-Destillationsapparat für Erdöl in Kupfer.

1–2 kg des durch Schütteln mit Chlorcalcium oder besser einem zusammengesetzten Gemisch von 1 Gewt. Chlorcalcium und 4 Gewt. Kochsalz¹⁾ und nachfolgendes Filtrieren sorgfältig entwässerten Öles werden in der mit dem Kolonnenaufsatz *b* versehenen Destillationsblase *a* unter Vorlage des Wasserkühlers *c* so lange destilliert, bis die Temperatur der Dämpfe etwa 280° beträgt. Der Kolonnenaufsatz ist mit auf Ringen liegenden Metallrosten der ganzen Länge nach gefüllt. Das bis 150° siedende Destillat wird als „Benzin“, das bis 280° siedende Destillat als „Petroleum“ besonders aufgefangen. Dann wird die Kolonne und ihre Verbindung mit dem Wasserkühler *c* abgenommen, und der niedrigere Blasenhelm, welcher mit dem Separator *d* und dem Kühler *c* verbunden ist, aufgesetzt. Der aus einem Landoltschen Dampfentwickler oder einem vorhandenen Dampfanschluß entnommene Wasserdampf wird in der mit Blechmantel umgebenen Kupferschlange *e* auf 150° bis auf 250° steigend und darüber überhitzt, und sobald er durch das nach außen führende Ansatzrohr *g* wasserfrei, d. h. fast unsichtbar, ausbläst, durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes *h* allmählich auf den Boden der kupfernen Destillationsblase einströmen gelassen.

Im ersten Abfluß des Separators *d* verdichten sich die schwersten Öle, im zweiten leichtere usw. Die flüchtigsten, meistens infolge Zersetzung stark riechenden

¹⁾ Z. angew. Chem. 26, 177 (1913).

Öle werden durch den Wasserkühler *c* verdichtet und so, von den wertvolleren Schmierölen getrennt, in der Vorlage *i* aufgefangen. Die Auffangegefäße unter den Separatoren werden stets dann gewechselt, wenn die Konsistenz der Öle sich merklich ändert.

Will man mit Wasserdampf und gleichzeitig mit Vakuum arbeiten, so wird an die Vorlage *i* eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen, während eine Abzweigung der Saugleitung nach den Auffangegefäßen des Separators geht, welche eventuell als Wechselvorlagen im Sinne der Abb. 56 auszubilden sind.

L. Singer empfiehlt zur genauen Kennzeichnung des Schmieröl- und Paraffingehaltes die Destillation mit hohem Vakuum, wodurch die Zersetzung hochwertiger Produkte vermieden wird. Blase, Überhitzer usw. sind zur Vermeidung von Wärmeverlusten mit Asbest zu umwickeln.

An Stelle der beschriebenen Destillationsvorrichtung wird für die meisten Laboratoriumsbedürfnisse eine einfachere Anordnung (Abb. 57) mit Kupfer- oder Glaskolben als Destillationsgefäß, vertikal stehenden Kupferseparatoren mit drei Auslässen, entsprechend Englers Angaben¹⁾, genügen, wenn ohne Vakuum gearbeitet wird.

Die Korkverbindungen werden durch Lein-samenmehl, das mit Wasser angerührt ist, gedichtet.

Die annähernd gleichflüssigen und annähernd gleiches spez. Gewicht aufweisenden Fraktionen werden geordnet nach Siedegrenzen als Benzin-, Leuchtöl-, Gasöl-, Spindelöl-, Maschinenölfraction zusammen aufgefangen, gewogen, zur Entfernung schlecht riechender ungesättigter Verbindungen sowie zur Aufhellung²⁾ der Farbe

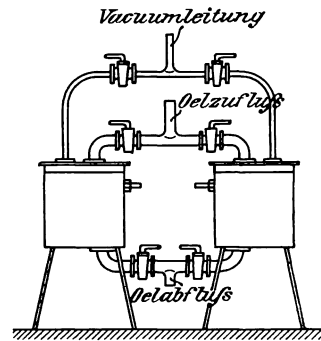


Abb. 56. Wechselvorlage.

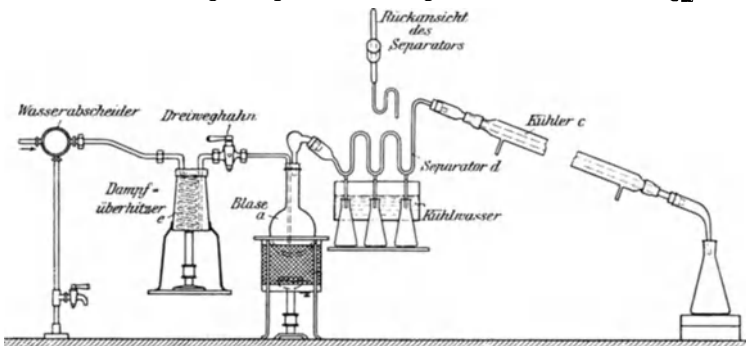


Abb. 57. Einfache Destillationsvorrichtung für Erdöl mit Wasserdampf.

je nach der Zähigkeit und Farbe des Öles mit 1–8% konzentrierter Schwefelsäure raffiniert.

Beim Nachwaschen der mit Schwefelsäure raffinierten Mineralöle mit Laugen und Wasser zeigen sich oft Emulsionen, welche bei Benutzung eines gewöhnlichen Scheidetrichters schwierig zu überwinden sind. Die Waschungen erfordern bei schweren Ölen innige Durchmischung und müssen warm erfolgen, damit sich das Öl möglichst gut von der Waschflüssigkeit trennt. Das für solche Arbeiten geeignete Gefäß (Abb. 58) besteht aus dem mit Abflußhahn *d* und *d*₁

¹⁾ Verhandlungen des Vereins für Gewerbefleiß. 1887, 683.

versehenen Waschgefäß *a*, der aus Aluminium oder gut gekühltem Glas gearbeiteten Dampfschlange *b* und dem gläsernen, zum Rühren der Flüssigkeiten durch ein Wasserstrahlgebläse dienenden Luftzuführungsrohr. Die gewaschenen

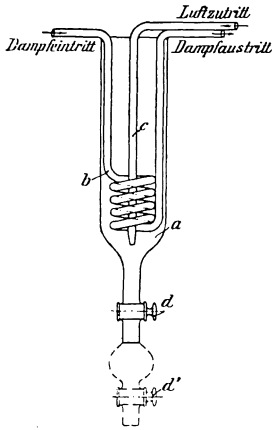


Abb. 58. Raffinationsvorrichtung nach Holde.

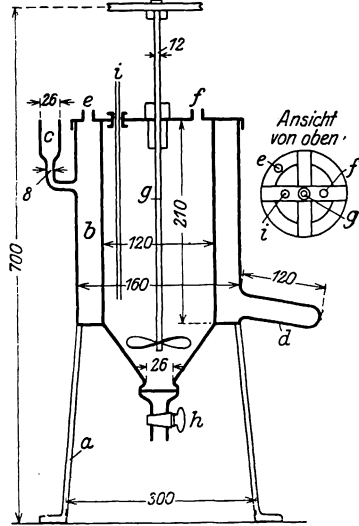


Abb. 59. Raffinationsvorrichtung nach F. Frank.

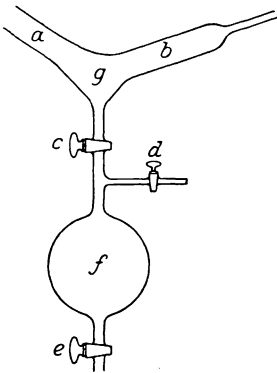


Abb. 60 a. Vakuum-Wechselvorlage nach Kohen.

Öle können in dem Apparat unter Durchleiten von Luft getrocknet werden. Hahn *d*₁ dient dazu, beim Ablassen mitgerissene Ölteilchen abzutrennen.

Nach dem Raffinieren prüft man die Öle auf Zähigkeit, *fp*, *ep* und Paraffingehalt (S. 10ff. u. 108).

Die Raffinationsvorrichtung nach F. Frank (Abb. 59) ist den im Großbetrieb verwendeten, mit mechanischer Rührvorrichtung versehenen Agiteuren nachgebildet. Diese Rührvorrichtung wird mehrfach bevorzugt, weil bei ihr die Oxydation der Öle vermieden wird, während wegen des geringeren Kraftaufwandes die Luftrührvorrichtung im allgemeinen gebräuchlicher ist.

Der auf einem Dreifuß *a* ruhende Agiteur aus Kupferblech besitzt in seinem zylindrischen Teil einen Doppelmantel *b*, der von *c* aus mit Wasser gefüllt und bei *d* durch eine kleine Flamme erwärmt wird. Die Temperatur des Mantels bzw. des Waschgutes mißt man durch die in den Tüllen *e* und *f* befestigten Thermometer. Zur Durchwirbelung dient der Rührer *g*, dessen Schnurscheibe mit einem kleinen Elektromotor oder einer Wasserturbine gekuppelt ist; in der Nähe der Wandung bringt man bei *i* ein Staurohr an, um zu vermeiden, daß die Flüssigkeiten nur rotierende Bewegungen machen. Man raffiniert mit konzentrierter Schwefelsäure, läßt die Untersäure nach dem Absitzen durch Hahn *h* ab, wäscht mit wenig Wasser die Hauptmenge der zurückgebliebenen Säure aus, setzt dann Lauge zu,

rührt wieder einige Zeit und wäscht nach Ablassen der abgesetzten Waschflüssigkeit so oft mit Wasser, bis dieses nicht mehr alkalisch reagiert.

Als Destillationseinrichtung wird im Laboratorium von F. Frank und E. Marckwald folgende Apparatur benutzt: In der gußeisernen Blase *a* werden 1—2 kg Öl erhitzt und die Dämpfe durch den Kühler *b* verdichtet. Abb. 60 b zeigt den Ofen, in welchem die Blase durch einen Brenner erhitzt wird. Man fängt die Destillate bis 150° als Benzin und von 150 bis 300° als Leuchtpetroleum auf, oder man fängt alle bis 300° übergehenden Anteile zusammen auf und fraktioniert dann Benzin und Leuchtöl mit Hilfe einer hohen Kolonne (Hempel oder Le Bel-Henninger). Die über 300° übergehenden Schmierölanteile destilliert man, um Zersetzungen zu vermeiden, mit Hilfe von überhitztem Wasserdampf, eventuell unter gleichzeitiger Anwendung von Vakuum. Der Wasserdampf wird durch den Heizmann-Überhitzer¹⁾ *i* auf etwa 300—350° (gemessen am Thermometer *e*) überhitzt und, sobald der Dampf bei *c* farblos abbläst, durch *f*₁ bis

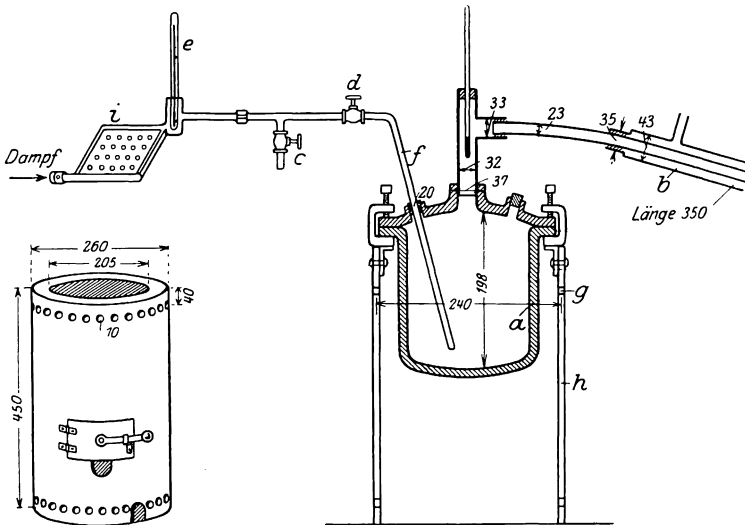


Abb. 60 b.

Abb. 60 c. Destillationsapparatur nach F. Frank.

auf den Boden der Blase geleitet. Beim Arbeiten mit überhitztem Wasserdampf muß das Kühlwasser im Kühler *b* stark laufen, erforderlichenfalls noch ein zweiter Kühler vorgeschaltet werden. Soll zum schnelleren Übertreiben der Öldämpfe Vakuum benutzt werden, so schaltet man vor den Kühler die Vakuum-Wechselvorlage²⁾ nach W. Kohen (Abb. 60 a) ein. Man befestigt den Schenkel *a* am Kühler *b* der Abb. 60 c und setzt bei *b* (Abb. 60 a) einen aufsteigenden Kühler an, den man mit einer Saugflasche und einer Vakuumpumpe verbindet, während Hahn *c* geöffnet, die Hähne *d* und *e* geschlossen sind. Will man die Fraktionen getrennt auffangen, z. B. wenn ein merkliches Dickerwerden des Destillates zu beobachten ist, so schließt man Hahn *c* und entleert die Kugel *f* durch Hahn *e* bei geöffnetem Hahn *d*. Während dieser Zeit hat das weiter übergehende Destillat Gelegenheit, sich im Raume *g* zu sammeln, von wo es, nachdem Hahn *e* geschlossen und *f* durch Anschließen von Hahn *d* an die Saugpumpe evakuiert ist, nach Schließen von *d* und Öffnen von *c* wieder nach *f* gelangen kann.

¹⁾ Eine neue Überhitzerform s. S. 236.

²⁾ Paul Altmann, Berlin N, Luisenstr.

Die Abb. 61 zeigt einen Destillationsapparat, wie er für das Betriebslaboratorium der Ölwerke Julius Schindler, Wilhelmsburg bei Hamburg, unter Zugrundelegung der Apparatur Abb. 55 vor einigen Jahren gebaut und für die Beurteilung der Verarbeitungsfähigkeit der Erdöle als brauchbar befunden wurde ¹⁾.

Die Erläuterungen 1—20 zu den einzelnen Teilen der Abbildung werden ohne weiteres die Arbeitsweise mit dem Apparat verständlich machen. Eine Kolonnendestillationseinrichtung für Benzin s. S. 787.

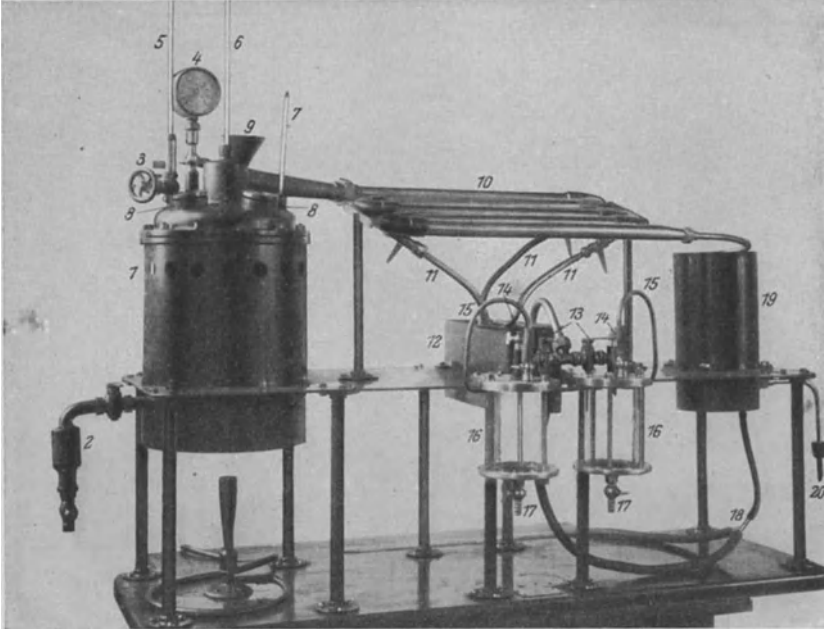


Abb. 61. Laboratoriums-Destillierapparat der Ölwerke Julius Schindler.

Erläuterungen zum Destillier - Apparat Abb. 61.

1. Destillierblase, 2. Probenehmer für Rückstandsöl (Inhalt eines Flammpunkts-Tiegels), 3. Anschluß und Ventil für überhitzten Wasserdampf, 4. Vakuummeter, 5. Thermometer für überhitzten Dampf, 6. Thermometer im Öldampf, 7. Thermometer im Öl, 8. Schaulöcher, 9. Trichter mit Hahn zum Zurückgießen von Proben und infolge Steigens des Blaseninhaltes übergegangenem Öl unter Vakuum, 10. Dephlegmator, 11. Abflußrohre mit Hähnen der Schmieröldestillate, welche an verschiedenen Stellen des Dephlegmators Kondensate ableiten können, 12. Kühlung der Schmieröldestillate, 13. Hähne für wechselseitige Ein- und Ausschaltung der Empfangsgefäße, 14. Luftzuführung zum Entleeren der Empfangsgefäße, 15. Anschlußrohre an die Vakuumpumpe, 16. Empfangsgefäße, 17. Hahn zur Entleerung der Empfangsgefäße, 18. Kühlwasserleitung, 19. Kühlung für Gasöl, 20. Abfluß der Gasöl in eine Woulffsche Flasche mit Anschluß an die Vakuumpumpe.

¹⁾ Abbildung und Beschreibung verdanke ich dem Betriebsleiter Dr. Samuel. Lieferant ist die Firma Gebr. Böhling, Hamburg, Steinwärder.

Für zoll- und handelstechnische Zwecke.

Da die verschiedenen Laboratoriumsapparate bei demselben Erdöl ganz erheblich abweichende Ausbeutezahlen geben, sind für die Kontrolle des Verkehrs mit rohen Erdölen, insbesondere für zolltechnische

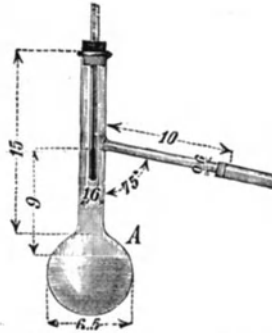


Abb. 62 a. Engler-Kolben.

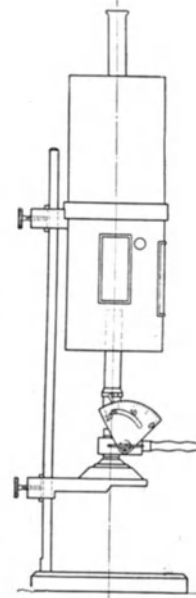


Abb. 62 c.

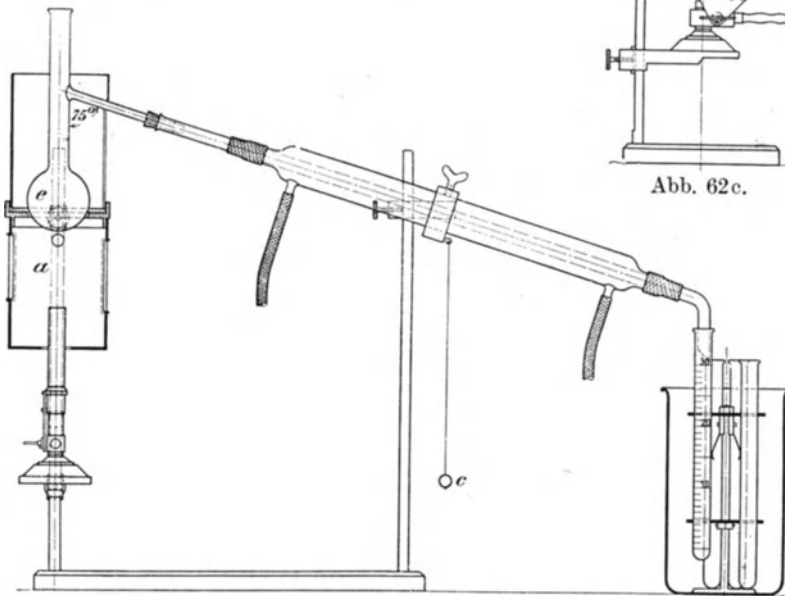


Abb. 62 b. Destillationsapparat von Engler-Ubbelohde.

Abfertigungen, einheitlich konstruierte Apparate vorgeschlagen, welche auch zur fraktionierten Destillation des Rohbenzins, des Leuchtpetroleums usw. dienen und unter denselben Versuchsbedingungen stets vergleichbare Werte liefern.

1. Ununterbrochene Destillation in der modifizierten Form der Englerschen Anordnung¹⁾, empfohlen von der I.P.K. gemäß Deutschen Verbandsbeschlüssen (s. a. Prüfung von 3 Ölen S. 147).

Die Apparatur (Abb. 62a—c) besteht aus dem etwa 135—140 cm³ fassenden Englerkolben, der in einem mit Asbestpappe bedeckten Ofen aus Eisenblech durch einen Bunsenbrenner mit Regulierskala erhitzt wird, dem 60 cm langen Kühlrohr und 6 in je 0,2 cm³ geteilten, in einem drehbaren Stativ vorgelegten Reagensgläsern, die in einem mit Wasser gefüllten Becherglas gekühlt werden und die Destillate aufnehmen. Destilliert werden 100 cm³ Öl. In der Sekunde sollen beim Destillieren etwa 2 Tropfen übergehen, was an dem am Stativ befestigten Pendel c kontrolliert wird. Als Siedepunkt (Beginn der Destillation) gilt diejenige Temperatur, bei welcher der erste Tropfen Destillat vom Kühlerende abfällt. Als Endpunkt gilt bei Ölen, die, wie z. B. Benzin oder Leuchtöl, keinen festen Destillationsrückstand hinterlassen, der Punkt, bei welchem der Boden des Destillierkölbchens flüssigkeitsfrei erscheint oder weiße Zersetzungsdämpfe im

Tabelle 22.

Abgelesene Siedetemperatur °C	Fadenkorrektur °C	
	im gläsernen Englerkolben ²⁾	im zollantlichen Metallapparat ³⁾
60	—	0,2
80	0,8	0,5
100	1,0	0,9
120	1,5	1,4
140	2,1	1,9
160	2,8	2,6
180	3,6	3,4
200	4,6	4,3
220	5,7	5,4
240	6,9	6,6
260	8,2	8,0
280	9,7	9,3
300	11,2	10,6
320	—	11,9

Kolben auftreten. Die Korrekturen für den herausragenden Quecksilberfaden werden zwar in den Handelslaboratorien und in der Technik meistens vernachlässigt, müssen gemäß Tabelle 22 aber angebracht werden, wenn die bis zu bestimmt vorgeschriebenen Temperatur - Intervallen übergehenden Destillatmengen festzustellen sind.

Die Korrekturen in Tab. 22 gelten unter der Voraussetzung, daß ein Thermometer von —20 bis +360° (360° = 235 mm) benutzt wird und bei +80° mit dem Kolbenhals abschneidet; sie sind von den vorgeschriebenen Destillationsgrenzen unter Berücksichtigung der Fehler

des Thermometers abzuziehen. Soll z. B. im Englerapparat bis zu 100, 120, 140° usw. destilliert werden, so hat man entsprechend der Korrektur die Destillate bei 100 — 1,0 = 99°, 120 — 1,5 = 118,5°, 140 — 2,1 = 137,9° usw. abzulesen. Bei benzinhaltigen Erdölen ist noch der Barometerstand gemäß S. 126 zu berücksichtigen, indem man pro ± 1 mm Quecksilbersäuledifferenz eine Korrektur von ± 0,035° anbringt, wenn der Luftdruck um mehr als ± 5 mm gegen den normalen Druck (760 mm) abweicht.

Manche Fabriken fangen die Petroleumfraktion zwischen 150 und 275° auf, um die Fraktion besser zu charakterisieren. Abgesehen von der zuletzt übergehenden Fraktion werden alle Destillate ohne Nachlauf aufgefangen und gemessen.

¹⁾ Ubbelohde und Holde, Mitteilungen **25**, 261 (1907).

²⁾ Schlüter, Mitteilungen **33**, 305 (1915).

³⁾ Wiebe, Petroleum **7**, 1304 (1911/12).

Bei Schmieröldestillationen entfernt man das Thermometer bei 360° , destilliert bis zur völligen Verkokung des Rückstandes und wägt den letzteren. Auch bei rohen Erdölen wird die Destillation bei Bedarf bis zu diesem Punkt geführt, da der Verkokungsrückstand eine bis zu einem gewissen Grade für den Asphaltgehalt und das Verpechungsvermögen der Schmieröle charakteristische Zahl darstellt.

2. Der in Deutschland vorgeschriebene, mit Ausnahme der Bürette *E* und des Meßkolbens (Abb. 63 b) ganz in Metall gearbeitete und in den

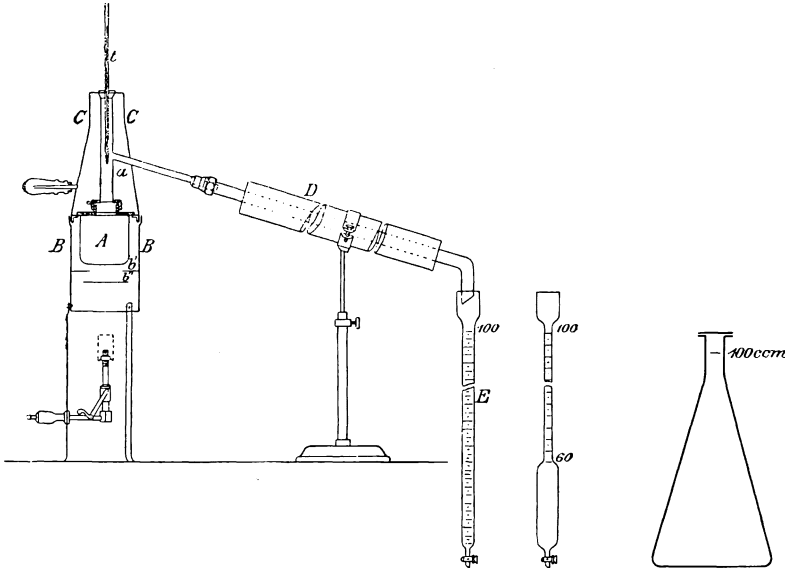


Abb. 63. Destillationsapparat für zolltechnische Prüfungen.

Abb. 63 a.

Abb. 63 b. Meßkolben.

Abmessungen genau fixierte Apparat für zolltechnische Prüfungen ist in den Abb. 63 und 63 a und b abgebildet¹⁾.

Im Destillierkölbchen *A* werden mittels regulierbaren Brenners, unter Mäßigung der Temperatur durch die zwischengeschobenen Bleche und Drahtnetze, 100 cm^3 Öl (Rohbenzin, Rohpetroleum usw.) so destilliert, daß bis 150° die Temperatur von 120° an etwa 4° , von 150° bis 320° 8 bis 10° pro Minute steigt. Bei 320° , im Dampf gemessen (der Nullpunkt des Thermometers schneidet genau mit der oberen Korkfläche ab), wird die Destillation abgebrochen. Die Destillate werden in *D* gekühlt und in der Bürette *E* aufgefangen. Die bis 150° siedenden Teile gelten als Benzin. Näheres über die Ausführung der Destillation siehe Anleitung für die Zollabfertigung, Berlin 1906, Teil III, Abschnitt 2, Nr. 37. Zu bemerken ist, daß von der Zollbehörde die in Tab. 22 angegebenen Korrekturen für den herausragenden Quecksilberfaden bei der Destillation nicht berücksichtigt werden.

Der Apparat liefert gut vergleichbare Zahlen, die aber naturgemäß von den unter 1 erhaltenen bei der gleichen Ölart erheblich abweichen.

¹⁾ Zentralbl. f. das Deutsche Reich 1898, 279. Mitteilungen 17, 36, 1899. Nachr.-Blatt f. die Zollstellen, herausgegeben vom Reichsschatzamt (Beilage zu Nr. 28 vom 15. November 1914).

Bei der Prüfung von Schmierölen wird nur bis 300° destilliert. Als Schmieröl werden die Öle dann verzollt, wenn bis 300° (im Dampf, oder bis 320° im Öl gemessen) nichts übergeht oder bei einem spez. Gewicht eines Rohöls von $> 0,830$ bis 300° weniger als 70 Vol.-Proz. übergehen, anderenfalls wird das Öl als Leuchtpetroleum deklariert. Rohpetroleum von den vorbezeichneten Eigenschaften des Schmieröls wird nur dann mit dem Schmieröllzoll nach Nr. 239 des Zolltarifs belegt, wenn es über 50° entflammt (Abel), oder höheres spez. Gewicht als 0,885 bei 15° hat, oder wenn bei der fraktionierten Destillation von 150 bis 320° weniger als 40 Vol.-Proz. übergehen, oder wenn es einen höheren Paraffingehalt als 8% besitzt.

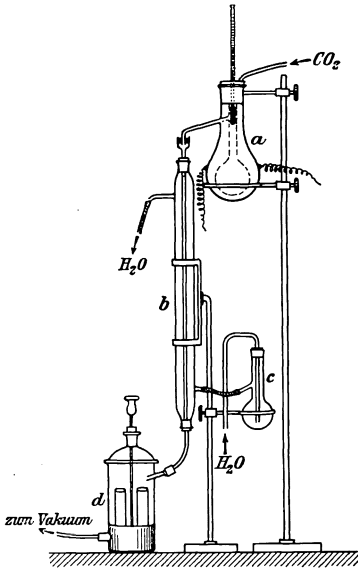


Abb. 64. Destillationsapparat von Allen und Jacobs.

vertikal gestellt, damit schwerere Destillate nicht zu lange darin verweilen; aus demselben Grunde wird das Kühlwasser im Kolben *c* schwach angewärmt, wenn die Destillate sehr viskos werden. Es wird so schnell destilliert, daß 1 Tropfen in 1 sec übergeht. Man destilliert 200 cm^3 Rohöl von 25 zu 25° bis zu 325° , läßt dann die Temperatur auf 125° sinken, verbindet die Brühlsche Vorlage *d* mit der Wasserstrahlpumpe und destilliert nun bei 16 bis 20 mm Druck abermals bis zu 325° . Die Destillate werden in Gewichtsprozenten angegeben; bei wasserhaltigen Ölen nimmt man die Destillation in einem langsamen Strom trockenen Kohlendioxyds vor.

Der für die Heizung verwendete Widerstandsdraht ist ein Nickelchromdraht (60% Ni, 18% Cr, 22% Fe), der einen Widerstand von $0,00466\ \Omega$ für 1 m bei 20° besitzt. Man verwendet anfangs einen schwachen Strom, den man gegen Schluß bei 220 V bis auf 3,5 A steigert. Der Temperaturunterschied am Boden

Als leichte Mineralöle werden nach der Mineralöllzollordnung zu Nr. 239 des Zolltarifs diejenigen Mineralöle angesprochen, deren Dichte bei 15° nicht mehr als 0,750 beträgt.

3. Das Verfahren von Allen u. Jacobs¹⁾ vermeidet die Nachteile der bisher beschriebenen Verfahren, bei denen der Kolbenhals als Dephlegmator wirkt, weshalb Siedebeginn und erste Destillatmengen im gläsernen Apparat anders ausfallen als im Metallapparat. Allerdings ist die Apparatur von Allen und Jacobs komplizierter und dementsprechend kostspieliger.

Der Kolben *a* von 250 ccm Inhalt (Abb. 64) ist außen mit einem metallenen Widerstandsdraht umgeben, der zur elektrischen Heizung des Kolbens dient und auch um den Hals gewickelt ist, um Dephlegmation zu vermeiden; umgeben ist der so vorbereitete Kolben mit einer birnenförmigen Masse aus feuerfestem Material, das zur Wärmeisolation dient. Der im ganzen 60 cm lange Liebigkühler *b* ist

¹⁾ Bureau of Mines (Washington) Bulletin, 1911, 19.

des Kolbens und an dem seitlichen Abzugsrohr der Dämpfe beträgt bei dieser Art der Heizung maximal 10° . Die für den Heizkörper verwendete feuerfeste Masse besteht aus einem Gemisch von 100 Gewichtsteilen gepulverter Magnesia, 100 Siliciumdioxid, 40 Asbest und 10 Natriumsilicat, das mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Magnesiumchlorid zu einer gleichmäßigen Paste angerieben wird.

4. Gehalt an Asphaltenen und Asphaltherzen.

In den Erdölen verschiedener Länder finden sich wechselnde Mengen Asphaltstoffe. Die Kenntnis des Asphaltgehalts der Erdöle ist von Bedeutung für die Wertbestimmung sowie für die Zersetzlichkeit des Materials, wenn man ihn im ursprünglichen Öl und im Destillationsrückstand in gleicher Weise bestimmt. Asphaltarm sind russische und pennsylvanische Öle, asphaltreich die kalifornischen, Texas- und insbesondere die mexikanischen Öle, z. B. Panucoöl; eine Mittelstellung nehmen die deutschen, galizischen und rumänischen Öle ein.

Man unterscheidet harte, hochschmelzende, durch Benzin ausfällbare Asphaltene und weiche, unter 100° schmelzende, durch Alkohol aus ätherischer Lösung ausfällbare Asphaltherze. Beide sind im wesentlichen sauerstoffhaltige, meistens auch schwefelhaltige Kohlenwasserstoffverbindungen. Je niedriger sie schmelzen, um so geringer ist in der Regel ihr Schwefel- und Sauerstoffgehalt, und um so mehr nähern sie sich in ihrer Zusammensetzung und in der Farbe den sauerstoffhaltigen flüssigen Teilen der Erdöle (s. S. 237). Versuche mit Kondensationsmitteln (Aluminiumchlorid), lassen Polymerisation als Hauptursache bei der Asphaltbildung erscheinen, während die Oxydation nur insofern eine Rolle spielt, als der Sauerstoff katalytisch beschleunigend zu wirken scheint¹⁾. Diese Ansicht findet eine Stütze in dem minimalen Sauerstoffgehalt der meisten natürlichen Asphalte.

Auch der Schwefel spielt bei der Asphaltbildung eine Rolle²⁾; aus Olefinen erhält man neben niedrig siedenden Mercaptanen und Sulfiden als Destillationsrückstand härtere oder weichere Asphalte, z. B. aus Hexylen einen harten Asphalt von der Zusammensetzung $C_{24}H_{20}S_2$, aus Octylen einen Asphalt $C_{24}H_{24}S_2$, aus Hexadecylen einen weicheren Asphalt, wahrscheinlich ein Gemisch von $C_{32}H_{24}S_3$ und $C_{32}H_{24}S_2$. Bei der Behandlung von Naphthenen mit Schwefel entstehen neben Dihydrobenzol Thiophenol, Phenylsulfid und als Destillationsrückstand harte, braunschwarze Asphalte mit muscheligem Bruch. Wie jedem Olefin und Naphthen, so soll auch jedem Terpen ein bestimmter Asphalt entsprechen.

Für die Entstehung von Asphalt unter Einfluß der Oxydation von Erdölbestandteilen spricht die Bildung von in Benzin unlöslichen, in Benzol löslichen dunklen Asphaltstoffen bei Einwirkung von Luft auf helle erhitzte Mineralöle. Mit der Oxydation geht gleichzeitig die Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe einher. Der Asphaltgehalt

¹⁾ S. die Vorträge von Engler und Zaloziacki über die Asphaltbildung auf dem VIII. Internat. Kongr. f. angew. Chem. in New York, Sept. 1912.

²⁾ Friedmann, Petroleum 11, 693, 978 (1915/16).

von Erdölen und dunklen Schmierölen kann beim Lagern der Öle zunehmen¹⁾, und zwar ist, entsprechend der bekannten Lichtempfindlichkeit von Asphalt, die Zunahme an benzinunlöslichem Asphalt im zerstreuten Tageslicht größer als im Dunkeln.

Das Bindeglied zwischen Erdöl und Naturasphalt sind die Asphaltogensäuren, dickkölige bis harzartig feste, in Alkohol, Eisessig, Chloroform lösliche, in Benzin fast unlösliche Polynaphthensäuren von $d > 1$, J.-Z. etwa 20. Von den normalen Naphthensäuren unterscheiden sie sich durch die Unlöslichkeit der Kupfersalze in Benzin; sie sind entstanden durch Zusammenlagerung und Oxydation von 2 Molekülen eines hochsiedenden Kohlenwasserstoffs. Die Asphaltogensäuren sind Dioxymonocarbonsäuren, die beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd in neutrale unverseifbare Asphaltstoffe übergehen²⁾.

Zur Kennzeichnung der Öle hinsichtlich Gehalt an Asphaltenen und weicheren Harzen (s. a. S. 787) dienen die im nachfolgenden beschriebenen Fällungsmethoden, welche je nach der angewendeten Lösungs- bzw. Fällungsflüssigkeit der Menge und den chemischen Eigenschaften nach verschiedene Asphalt- und Harzstoffe ergeben können. Die gefundenen Zahlen sind daher nicht absolute Werte, sondern nur Vergleichswerte, die nur einen Teil der im Öl gelösten Asphaltstoffe darstellen. Da die durch Benzin abgeschiedenen Stoffe von der chemischen Zusammensetzung und den Siedegrenzen des benutzten Benzins abhängig sind — Gehalt an aromatischen Verbindungen und höhere Siedegrenzen bedingen größeres Lösungsvermögen für Asphaltstoffe —, so wird ein „Normalbenzin“ zur Fällung benutzt, das stets in derselben Zusammensetzung geliefert wird, $d_{15} = 0,695$ bis $0,705$ zeigt und von 65 bis 95° siedet (s. S. 135). Sog. Akzisemethode s. S. 115.

Qualitativer Nachweis von Asphaltenen und weicheren Asphaltharzen.

$\frac{1}{2}$ cm³ Öl wird im 20 mm weiten Reagensglas mit 20 cm³ Normalbenzin gelöst und der Ruhe überlassen. Bei Gegenwart von benzinunlöslichem Asphalt zeigen sich entweder sofort oder längstens nach 24stündigem Stehen dunkle Flocken, welche beim Abfiltrieren auf dem Filter asphaltartiges Aussehen zeigen und, in Benzol gelöst, nach Abdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbad nicht schmelzbar sind.

Löst man etwa $\frac{1}{2}$ cm³ Öl in 13 cm³ Äthyläther und fügt 7 cm³ 96gew.-proz. Alkohol hinzu, so fallen die in Benzin unlöslichen harten Asphaltene mit weicheren, den Übergang zu den Ölen bildenden hellbraunen Harzen und hochschmelzenden Kohlenwasserstoffen zusammen als flockiger, in Benzol löslicher Niederschlag aus, welcher sich in der Regel zu einer zähen, an den Gefäßwandungen anhaftenden Masse zusammenballt und auf dem Wasserbad schmilzt.

Quantitative Bestimmungen:

a) In Benzin unlösliche harte Asphaltene (Hartasphalt).

Etwa 2 g Öl werden in einer farblosen Flasche von etwa 150 cm³ mit der 40fachen Volumenmenge (44 cm³ für je 1 g) Normalbenzin tüchtig geschüttelt. Nach

¹⁾ Holde, Mitteilungen **27**, 146 (1909). — G. Meyerheim, Chem.-Ztg. **34**, 454 (1910).

²⁾ Marcusson, Chem.-Ztg. **44**, 43 (1920).

Stehen über Nacht bei 15–20°, vor direktem Sonnenlicht geschützt, wird der Hauptteil der Lösung durch zwei übereinander gestellte Filter (Marke Weißband 589 von Schleicher & Schüll) dekantiert. Dann wird der Niederschlag unter Nachspülung der Flasche mit reinem Normalbenzin so lange gewaschen, bis das Filtrat keinen öligen Verdampfungsrückstand mehr gibt. Der Asphalt wird baldtunlichst vom Filter durch heißes Benzol in einen Kolben gespült, da bei längerem Stehen zuweilen die Löslichkeit der Asphaltene in Benzol geringer wird, die Lösung durch Destillation von der Hauptmenge des Benzols befreit und der Rückstand in tariertter Schale nach Verdampfung des Benzolrestes und viertelstündigem Trocknen bei etwa 105° gewogen. Fremde, durch Benzin aus den Ölen niedergeschlagene Verunreinigungen, die benzolunlöslich sind, können bei Anwendung eines gewogenen Filters gleichzeitig ermittelt werden (S. 75). Bei Zylinderölen können manchmal mit dem Asphalt auch paraffinartige Stoffe mit ausfallen¹⁾, die dann in der unten angegebenen Weise durch Auskochen mit Alkohol entfernt werden.

Ist der Gehalt an im Öl suspendierten Asphaltene besonders zu bestimmen, so ist der Asphaltgehalt nach vorstehender Methode sowohl im ursprünglichen Öl als auch in dem bei Zimmerwärme filtrierten Öl zu ermitteln. Die Differenz beider Bestimmungen ergibt den Gehalt an suspendierten Asphaltene.

Abkürzung der Methode²⁾: 0,2–0,5 g Substanz werden in einem Schleudergläschen (Abb. 65) auf der Mikrowage abgewogen, in 1 cm³ Benzol gelöst und mit etwa 20 cm³ Normalbenzin gefällt. Auf einer schnell laufenden Zentrifuge (3000 Umdrehungen in 1 min) wird 10 min zentrifugiert, die klare Lösung abgegossen, der Rückstand in 1 cm³ Benzol gelöst, mit 20 cm³ Normalbenzin gefällt und dies im ganzen viermal ausgeführt. Dann trocknet man das Gläschen 15 min bei 100° und wägt. Die ganze Bestimmung dauert nur 2 Stunden.

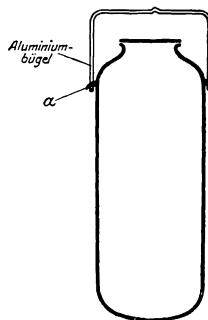


Abb. 65. Schleudergläschen nach Tauß.

b) In Alkohol-Äther (1:2) unlösliche Asphaltene und Harzstoffe (Weichasphalt).

In einer mit eingeschlifffenen Stopfen versehenen Glasflasche werden 2,5 g des gut durchgeschüttelten Öles im 25fachen Volumen Äthyläther vom spez. Gewicht 0,72 (68,7 cm³) bei Zimmerwärme gelöst und unter langsamem Eintropfen aus einer Bürette unter ständigem Schütteln mit dem 12½fachen Volumen 96 gewichtsprozentigen Alkohols (34,4 cm³) versetzt. Nach 5stündigem Stehen bei 15° filtriert man durch ein Faltenfilter (Marke Weißband 589 von Schleicher & Schüll) möglichst rasch ab, wäscht Flasche und Filter mit einem Gemisch von 1 : 2 Rtl. 96 gewichtsprozentigen Alkohol und Äther so lange aus, bis etwa 20 cm³ Filtrat, eingedampft, nicht mehr ölige Stoffe, sondern höchstens Spuren (1–2 mg) pechartiger Stoffe ergeben. Man löst den Filterrückstand in heißem Benzol, kocht den eingedampften Rückstand in tariertter Glasschale unter intensivem Zerreiben des Pechs mit einem Glasstab so lange mit etwa 30 cm³ absolutem Alkohol aus³⁾, bis die Auszüge nach dem Erkalten und kräftigem Umschütteln keine Paraffinnieder-

¹⁾ Ubbelohde und Allen, Chem. Umsch. **20**, 192 (1913); s. a. Fußnote ³⁾.

²⁾ J. Tauß und A. Lüttgen, Petroleum **14**, 653 (1918/19).

³⁾ Nach Engler und Albrecht [Z. angew. Chem. **14**, 913 (1901)] fällen Alkohol-äther auch paraffinartige Stoffe mit, die nach Holde bei Zylinderölen stets hochschmelzen (etwa 70°) und erdwachsartige Beschaffenheit haben.

schläge mehr geben. Man trocknet den Rückstand bei $105^{\circ} \frac{1}{4}$ h und wägt ihn nach dem Erkalten.

Während auf den etwaigen Gehalt an benzinunlöslichem Asphalt allgemeiner in Lieferungsbedingungen für Achsenöl, Lageröl aller Art, Dynamoöl, Spindelöl, Gasmaschinenöl, Flugzeug-, Dampfzylinderöl usw. Rücksicht genommen wird, hat man von der Berücksichtigung des Weichasphaltgehalts (mittels Alkoholäther gefällt) oder des mit Essigester gefällten Asphalts¹⁾ neuerdings abgesehen (s. jedoch S. 787).

5. Paraffingehalt.

Zollantliches Verfahren. Von 100 g Erdöl werden in tubulierter Glasretorte alle bis 300° (Thermometer im Dampf) übergehenden Teile rasch abdestilliert. In eine neue gewogene Vorlage (ohne Kühler) treibt man dann sämtliche Öle bis zur vollständigen Verkokung des Rückstandes ohne Thermometer über, wägt

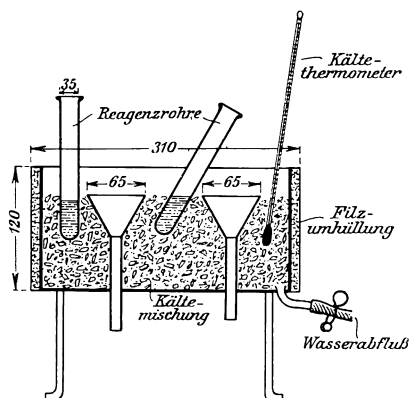


Abb. 66. Kältetrichter für Paraffinfiltration.

dieses Destillat und bestimmt in ihm den Paraffingehalt nach Engler-Holde²⁾. Aus dem Paraffingehalte des Schwerödestillats wird der Paraffingehalt in 100 g des Erdöls berechnet. Beträgt dieser mehr als 8%, so wird das Öl zolltechnisch nicht als rohes Erdöl, sondern als Schmieröl bezeichnet.

5 g Schwerödestillat werden bei Zimmerwärme in einem Gemisch von gleichen Vol. absol. Alkohol und Äthyläther gelöst und unter beständiger Abkühlung bis auf -20° mit ebensoviel Alkohol und Äther (1 : 1) versetzt, bis alle öligen Teile gelöst und nur Paraffinflocken sichtbar sind. Stark paraffinhaltige Öle werden zunächst (eventuell unter Erwärmen) in Äther gelöst und dann mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Das abgeschiedene Paraffin wird auf einem durch Viehsalz und Eis (-21°) gekühlten Trichter (siehe Abb. 66) unter schwachem Saugen abfiltriert

und von anhaftendem Öl so lange durch Waschen mit entsprechend stark gekühltem Alkoholäther befreit, bis 5 cm³ des Filtrats nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad einen beim Erkalten nicht mehr flüssigen, sondern paraffinartigen Rückstand ergeben. Zu langes Auswaschen ist wegen der merklichen Löslichkeit des Paraffins im Fällungsgemisch zu vermeiden. Das gesamte Filtrat wird nochmals eingedampft, in wenig Alkoholäther (2 : 1) gelöst, auf -20° abgekühlt und etwa noch ausfallendes Paraffin in gleicher Weise abfiltriert und ausgewaschen. Die vereinigten Paraffinniederschläge werden mit heißem Benzol in eine tarierte Glasschale gespült. Ergibt sich nach vorsichtigem Abdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbade und darauf folgendem Abkühlen der Schale, daß das Paraffin von harter Beschaffenheit ist, so wird es im Trockenschrank $\frac{1}{4}$ h bei 105° erhitzt und nach Abkühlung im Exsiccator gewogen; weiches, unter 45° schmelzendes Paraffin wird zweckmäßig nur bei etwa 50° im Vakuumexsiccator einige Stunden getrocknet, bevor es gewogen wird.

¹⁾ D.R.P. 191 839 von K. Köttwitz.

²⁾ Engler und Böhm [Dinglers Polyt. Journ. 262, 473 (1886)] und Höland [Chem.-Ztg. 17, 1473 (1893)] haben die zuerst von Grotowsky festgestellte Fällbarkeit des Paraffins in ätherischer Lösung durch Alkohol zur Paraffinbestimmung in Vaselin benutzt, s. Holde, Mitteilungen 14, 211 (1896).

Durch mitgefallene harzartige Stoffe braun gefärbtes Paraffin wird durch wiederholtes Auskochen mit absolutem Alkohol und Dekantieren von dem größtenteils ungelöst bleibenden Harz getrennt. Genügt dies Verfahren nicht, so muß man mit einigen Prozent konz. Schwefelsäure raffinieren.

Von festen Paraffinmassen wägt man 0,5 bis 1,0 g ab und löst in 10 bis 20 cm³ Alkoholäther.

Zu den gefundenen Paraffinmengen addiert man in Rücksicht auf die teilweise Löslichkeit des Paraffins im Alkoholäther 0,2% bei völlig flüssigen Ölen, 0,4% bei solchen Ölen, die schon bei +15° Abscheidungen zeigen, und 1% bei festen Massen.

Bei der Destillation des Erdöls, wie sie übrigens nur für dunkle Öle nach obiger Vorschrift nötig ist, wird auch ein geringer Teil des Paraffins zersetzt und im Destillat nicht wiedergefunden. Diese Fehlerquelle ist um so größer, je höher der Paraffingehalt des Erdöls ist. Scheller¹⁾ erhielt, wenn er die rohen Erdöle einerseits mit direktem Feuer, andererseits mit Wasserdampf destillierte und im Destillat jedesmal den Paraffingehalt nach Engler-Holde bestimmte, folgende Werte:

Tabelle 23.

Erdöl von	Campina	Policiori	Boryslawrückstand
% Paraffin im Crackdestillat	5,7	13,1	12,3
% Paraffin im Wasserdampfdestillat	11,3	16,7	17,9

Bestimmung nach Scheller zur Ermittlung des wahren Paraffingehalts der Öle unter Vermeidung der Destillation der schweren Anteile.

Nachdem von dem Erdöl die leicht siedenden Anteile bis 250° abgetrieben sind, wird der Rückstand mit leicht siedendem Benzin in einen Scheidetrichter gespült und mit 50% eines Gemisches konz. und rauchender Schwefelsäure (1 : 1) geschüttelt. Nach 24- bis 36stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Säure abgelassen, das Öl mit Benzin in einen zweiten Scheidetrichter gespült, warm gelaugt und gründlich mit heißem Wasser gewaschen. Nach Abdestillieren des Benzins wird der helle Rückstand gewogen und darin das Paraffin nach Engler-Holde bestimmt. Da es gewöhnlich braungefärbt ist, wird es von den Spuren harzartiger Stoffe durch Behandeln mit heißem Alkohol getrennt. Die Unterschiede der so direkt im rohen Erdöl und der im Schwerödestillat nach Engler-Holde bestimmten Paraffingehalte gehen aus Tabelle 24 hervor:

Tabelle 24.

Erdöl von	Policiori	Campina	Boryslaw	Großny
Paraffingehalt (zollamtliche Methode)	5,1	3,0	6,0	6,4
Paraffingehalt, wahrer n. Scheller	4,9	5,1	7,4	8,5

Hiernach kann der Verlust an Paraffin bei der Crackdestillation ganz bedeutend sein; die Neigung zur Zersetzung ist aber bei den verschiedenen Erdölen verschieden. Der wirkliche Paraffingehalt kann also

¹⁾ Petroleum 8, 905 (1912/13).

nur durch direkte Bestimmung im rohen Erdöl ermittelt werden. Freilich ist diese Methode etwas umständlich und zeitraubender als die zollamtliche; außerdem wird technisch auch nie der gesamte Paraffingehalt gewonnen, sondern, um das Paraffin abscheiden zu können, muß das Erdöl zuvor immer destilliert werden.

Butanon - Methode ¹⁾. Bei dieser Methode fallen nach einmaliger Fällung auch die Weichparaffine mit aus; die Temperatur bei der Filtration kann ohne Schaden für das Ergebnis bis auf -15° steigen. Die Methode wird daher neuerdings mehrfach bevorzugt.

1 bis 5 g Destillat (von Paraffinmassen entsprechend weniger) werden bei Zimmerwärme in möglichst wenig Butanon (Methyläthylketon) gelöst, das durch Zusatz von etwa 1,3% Wasser auf das spez. Gewicht 0,812 bei 20° gebracht wurde. Man kühlt auf etwa -20° ab und setzt noch so viel Butanon hinzu, daß in der Kälte sämtliches Öl gerade gelöst ist. Der Niederschlag wird auf einem Kälte-trichter (Abb. 66) abfiltriert und mit genügend gekühltem Butanon 0,812 bei -15° bis -20° unter Umrühren mit dem Thermometer ölfrei gewaschen. Im allgemeinen genügt 4- bis 5maliges Auswaschen mit je 5 bis 10 cm³ Butanon, bis einige cm³ der Waschflüssigkeit nach dem Abdampfen keine Spur Öl mehr hinterlassen. Das Paraffin wird in heißem Benzol gelöst, in üblicher Weise eingedampft und gewogen.

Bei einmaliger Fällung nach dieser Methode stimmen die Resultate mit denjenigen des Verfahrens von Engler - Holde (zweimalige Fällung), sowohl der Menge wie dem Schmelzpunkt des Gesamtparaffins nach, völlig überein.

6. Aromatische und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die chemische Konstitution und die Mengenverhältnisse der im Erdöl und seinen Produkten enthaltenen Kohlenwasserstoffe sind für deren technische Verarbeitung und Verwertung von besonderer Bedeutung. Für die Güte eines Leuchtöls ist der Gehalt an aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen maßgebend; ein Leuchtöl brennt um so besser, je ärmer es an aromatischen Kohlenwasserstoffen ist²⁾.

Bei der Untersuchung eines Erdöls auf aromatische und ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden dessen Destillate und in der Regel nicht das Erdöl selbst nach den folgenden Methoden geprüft (s. a. S. 368):

Formolitreaktion ³⁾. Bei der Behandlung mit Formaldehyd und konz. Schwefelsäure werden Paraffinkohlenwasserstoffe und gesättigte Naphthene nicht angegriffen, Olefine geben eine rotbraune, sirupöse Flüssigkeit, ungesättigte Naphthene einen rotbraunen, in Wasser leicht löslichen Niederschlag, aromatische Kohlenwasserstoffe einen roten oder grünen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der den Namen Formolit⁴⁾ führt.

Unter „Formolitzahl“ versteht man die Menge lufttrockener Formolite in Grammen, die man aus 100 cm³ Öl nach der unten beschriebenen

¹⁾ Schwarz und v. Huber, Chem. Umsch. **20**, 242 (1913).

²⁾ G. Kraemer und Böttcher, Verhandl. d. Ver. f. Gewerbefl. 1887. S. 637. Weger, Chem. Ind. **28**, 24 (1905).

³⁾ Nastjukoff, Petroleum **4**, 1336 (1908/09).

⁴⁾ Severin, Ebenda **6**, 2245 (1910/11).

Methode erhält. Die Formolitzahl gibt demnach nicht den wirklichen Prozentgehalt an aromatischen und partiell hydrierten Kohlenwasserstoffen, sondern nur ein Vergleichsmaß für den Gehalt an wasserunlösliche Formolitiniederschläge gebenden Kohlenwasserstoffen. Je nach der Temperatur, der Menge der angewandten Reagenzien, der Reihenfolge, in der die Reagenzien hinzugefügt worden sind, der Zeit, in welcher diese Einwirkung stattfindet, fallen die Resultate verschieden aus. Die Formolitzahlen der gereinigten und ungereinigten Öle weichen so stark voneinander ab, daß man für erstere sowohl kleinere als auch größere Formolitzahlen als für letztere erhält¹⁾. Daher ist bei rohen Erdölen die Formolitreaction direkt vorzunehmen.

Arbeitsweise für Mineralschmieröle²⁾: 27 g Öl werden im Erlenmeyerkolben (300 cm³) in 50 cm³ Normalbenzin gelöst und ohne Schütteln mit 30 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt; man läßt zur Mischung unter Kühlung mit Eiswasser 15 cm³ 40%ige Formaldehydlösung hinzufießen und schüttelt die Lösung zeitweilig in der Kühlflüssigkeit so lange um, bis keine Erwärmung mehr eintritt. Das Reaktionsprodukt läßt man noch 1/2 h bei Zimmerwärme stehen und führt es dann in einen zweiten 1 l fassenden, mit 200 cm³ Eiswasser beschickten Kolben unter Nachspülen mit Wasser über. Die saure Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt, der entstehende Niederschlag auf einer weiten Nutsche abgesaugt, mit Benzin zur Entfernung des im Niederschlag befindlichen Öls, hierauf mit Wasser behufs Entfernung von Ammoniak gewaschen und bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Aus der vom wässrigen Filtrat im Scheidetrichter abgehobenen Benzinlösung gewinnt man nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels die mit Formaldehyd und Schwefelsäure nicht reagierenden viscoseren und leichteren Anteile der Schmieröle zurück.

Die Formolite bildenden Anteile von Schmierölen haben höheres spez. Gewicht und höheren Brechungsindex als das ursprüngliche Öl und sind weniger viscos, also nicht die Träger der Schmierfähigkeit.

Nastjukoff³⁾ fand bei amerikanischen Zylinderölen Formolitzahlen 92—97, bei russischen 58—87, bei Vaselineölen 7,8 und 22.

Nach Herr⁴⁾ ist die Verwendung von Methylal CH₂(OCH₃)₂ statt Formaldehyd vorteilhaft, weil Methylal gleichzeitig Lösungs- und Kondensationsmittel ist und Benzolkohlenwasserstoffe quantitativer kondensiert als Formaldehyd.

Trennung mittels Dimethylsulfat⁵⁾: Dieses löst die aromatischen Kohlenwasserstoffe leicht bei Zimmerwärme auf, läßt die gesättigten mit offener Kette aber ungelöst. Das Verfahren liefert bei Mischungen von hochsiedenden Steinkohlenteerölen und Mineralölen fast theoretische Werte, wenn man nach Valentas Vorschrift 1 Vol. Öl im Meßzylinder mit der 1 1/2- bis 2fachen Menge Dimethylsulfat schüttelt. Bei Braunkohlenteerölen tritt ein konstanter Fehler von etwa 10% auf⁶⁾, der von der stärkeren Löslichkeit der letzteren Öle herrührt. (Vor-sicht wegen der starken Giftigkeit des Dimethylsulfats!)

¹⁾ Herr, Chem.-Ztg. **33**, 327 (1909); Petroleum **4**, 1284, 1339 u. 1397 (1908/09).

²⁾ Marcusson, Chem.-Ztg. **35**, 729 (1911). ³⁾ l. c.

⁴⁾ Chem.-Ztg. **34**, 893 (1910). ⁵⁾ Valenta, Chem.-Ztg. **30**, 266 (1906).

⁶⁾ Graefe, Chem. Umsch. **14**, 112 (1907).

Trennung mittels Anilin¹⁾. Aromatische Kohlenwasserstoffe lösen sich leicht in Anilin, dagegen aliphatische und Naphthenkohlenwasserstoffe nicht. Die quantitative Bestimmung der aromatischen Bestandteile gelingt annähernd genau mittelst Anilin nur bei den leichteren Ölen (Benzin, Petroleum). Bei den schweren Ölen (Schmierölen) beeinflusst die Gegenwart der aromatischen Bestandteile, z. B. Teeröle, die Löslichkeit der ersteren zu stark.

Trennung der ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffe mittels flüssigen Schwefeldioxyds²⁾. In Schwefeldioxyd lösen sich bei tiefer Temperatur die aromatischen und z. T. auch die anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffe auf, während die Hauptmenge der Paraffin- und Naphthenkohlenwasserstoffe ungelöst bleiben soll. Nach anderweitigen Beobachtungen werden aber auch merkliche Mengen der beiden letztgenannten Kohlenwasserstoffgruppen von schwefliger Säure gelöst³⁾.

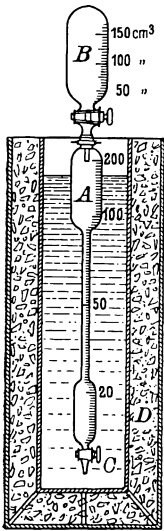


Abb. 67. Apparat zum Edeleanu-Verfahren.

Versuchsausführung⁴⁾: Die starkwandige, graduierte Bürette A von 200 cm³ Inhalt, beiderseits birnenförmig ausgeblasen und mit gegen Hinausdrücken geschütztem Ablaufhahn versehen (siehe Abb. 67), wird mit 50 cm³ des zu prüfenden Destillats gefüllt. Das starkwandige, graduierte, etwa 230 cm³ fassende Gefäß B, welches ebenfalls einen gegen Hinausschleudern geschützten Hahn besitzt, wird in eine Eis-Viehsalzmischung gebracht und mittels einer durch den Hahn geführten Glascapillare unter Vermeidung von Erwärmung mit einer dem doppelten Gewicht des angewendeten Öles entsprechenden Menge flüssigen Schwefeldioxyds beschickt. Man läßt beide Gefäße in einem Kältebad auf -12° abkühlen. Letzteres besteht aus 2 außen mit Korkplatten isolierten Blechzylindern

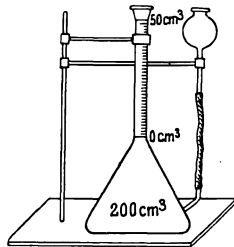


Abb. 67a. Apparat zum Edeleanu-Verfahren.

C und D, von denen der innere C mit Petroleumdestillat, der äußere D mit einer Kältemischung von Viehsalz und Eis gefüllt ist. Man verbindet beide Gefäße mit einem gut schließenden Korkstopfen und verstärkt die Verbindung durch Kupferdraht, läßt aus dem zylindrischen Gefäß so viel Schwefeldioxyd in die Bürette fließen, bis sich in deren unterem Teile nach dem Umschütteln eine geringe, nicht mehr schwindende Flüssigkeitsschicht bildet, und läßt $\frac{1}{3}$ des noch übrigbleibenden Schwefeldioxyds in die Bürette einfließen. Man kühlt von neuem auf -12° , schüttelt durch und zieht die untere Flüssigkeitsschicht, welche die in schwefliger Säure gelösten Bestandteile enthält, in ein Dewargefäß ab. Man verfährt in gleicher Weise mit den übrigen $\frac{2}{3}$ des Schwefeldioxyds und läßt jedesmal die Schwefeldioxydlösung in dasselbe Gefäß hineinfließen. In der Bürette verbleiben die nicht gelösten gesättigten Kohlenwasserstoffe.

¹⁾ Holde, Petroleum 18, 853 (1922); Holde und Weill, Brennstoffchemie 4, 177 (1923).

²⁾ Edeleanu, Petroleum, 9, 862 (1913/14).

³⁾ Marcussen; Tauß, Z. f. angew. Chem. 32, 175 (1919).

⁴⁾ Lieferant des Apparates Dr. Robert Muencke, Berlin N, Chausseestr. 8

Bei hochsiedenden Destillaten, wie Gasöl oder Schmieröl, genügt es, aus den beiden gewonnenen Produkten das Schwefeldioxyd zu verdunsten und die Mengenverhältnisse der beiden Kohlenwasserstoffgruppen entweder durch direktes Wägen oder aus dem spezifischen Gewicht der beiden gemessenen Produkte zu berechnen.

Bei verhältnismäßig niedrig siedenden Destillaten, wie Benzin und Leuchtöl, können beim Verdunsten des Schwefeldioxyds durch Mitreißen leicht siedender Anteile Verluste entstehen. Um diese zu vermeiden, empfiehlt es sich, bei solchen Destillaten die schweflige Säure nicht zu verdampfen, sondern in einem geschlossenen Gefäß mittels einer alkalischen Lösung zu absorbieren. Im letztgenannten Falle wird die Bestimmung in folgender Weise zu Ende geführt.

Nachdem man die Schwefeldioxydlösung abgelassen hat, verbindet man die Burette mittels eines Korkstopfens mit dem Glaskolben (Abb. 67a) und läßt allmählich die mit schwefliger Säure behandelte Ölschicht durch ein enges Rohr in einer Alkalilösung aufsteigen. Nach der Neutralisation des Schwefeldioxyds und Abkühlen des Kolbeninhalts lüftet man den Stopfen und läßt durch den Seitenansatz so lange Wasser zufließen, bis sich alles Öl im graduirten Teil des Halses gesammelt hat. Man liest nun das Volumen der Ölschicht ab, bestimmt das spez. Gewicht und berechnet aus den erhaltenen Daten die Menge der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Die Differenz zwischen diesem Gewicht und dem Gewicht des ursprünglichen Destillats ergibt den Gehalt an aromatischen und sonstigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Eine scharfe Trennung der Paraffin- und Naphthenkohlenwasserstoffe von den aromatischen und anderen ungesättigten Verbindungen ist, wie oben erwähnt, freilich durch flüssige schweflige Säure nicht möglich¹⁾. Auch von Braunkohlenteeröl sind nur die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit mehreren Doppelbindungen und die partiell hydrierten zyklischen Kohlenwasserstoffe in flüssiger schwefliger Säure löslich, die einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe dagegen ebenso wie die Paraffinkohlenwasserstoffe unlöslich²⁾.

Wenn man auch der Natur der Sache nach durch ein Lösungsmittel keine absolut genaue Trennung der einzelnen Gruppen von Kohlenwasserstoffen erzielt, so haben sich doch die mit der genannten Methode erhaltenen Versuchsdaten als Grundlage für die technische Bewertung der Erdöldestillate bei der sog. Edeleanisierung als hinreichend erwiesen.

Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Nitrierung³⁾. Die Methode beruht auf der Überführung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in ihre Mononitroderivate und deren Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure.

Der in Abb. 68 abgebildete Apparat⁴⁾ besteht aus einem Kolben von 500 cm³ Inhalt, dessen Hals eine Teilung von 0—60 cm³ besitzt. In dem Kolben werden 60 cm³

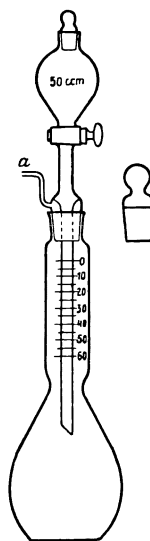


Abb. 68. Apparat von Heß.

¹⁾ Tauß und Stüber, Z. angew. Chem. **32**, 175 (1919).

²⁾ Harries, Verh. Ver. Gewerbefleiß 1920.

³⁾ W. Heß, Z. angew. Chem. **33**, 147, 176 (1920).

⁴⁾ Lieferant: Dr. H. Göckel, Berlin, Luisenstr.

des Öls und 200 cm³ technische Schwefelsäure (66° Bé) nach 5–10 Minuten langem Stehen in Eiswasser unter zeitweiligem Schütteln aus dem mit seitlichem Entlüftungsröhr versehenen Tropftrichter mit 50 g Nitriersäure (1 Teil Salpetersäure 43° Bé¹) und 2 Teile technischer Schwefelsäure 66° Bé) tropfenweise im Verlauf von etwa 15–20 min versetzt. Die Temperatur beim Nitrieren soll 10–12° nicht überschreiten. Bei einem höheren Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen als etwa 30–33% muß die Menge Nitriersäure vermehrt werden. Nach Beendigung der Einwirkung füllt man den Kolben nach Entfernung des Tropftrichters bis zur oberen Marke mit konzentrierter Schwefelsäure, schüttelt bei aufgesetztem Glasstopfen 15 sec, ohne zu kühlen, kräftig durch und läßt bei Zimmerwärme einige h, am besten über Nacht stehen. Das Volumen des nicht angegriffenen Öls, dessen Temperatur bei der Ablesung zu berücksichtigen ist, gibt zuzüglich 1 cm³ Korrektur für die in konzentrierter Schwefelsäure lösliche Menge unveränderter Kohlenwasserstoffe, deren Gesamtmenge bzw. die Differenz gegenüber den angewandten 60 cm³ die der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Bei Verwendung stärkerer Schwefelsäure und Salpetersäure, als angegeben, bilden sich leicht Dinitroderivate, die in konzentrierter Schwefelsäure weniger löslich sind oder sich fest ausscheiden und Emulsionen veranlassen. Außerdem würde dadurch die Salpetersäure zur Bildung der Dinitrokörper zu schnell verbraucht, so daß ein Teil der Kohlenwasserstoffe zu weitgehend, ein anderer Teil gar nicht nitriert würde.

Das Ablaufröhr des Tropftrichters muß die in der Abbildung skizzierte Länge haben, da bei zu kurzem Röhr Säuretropfen an den von der Hand erwärmten Hals gelangen und mit heraufgespritzten Flüssigkeitsteilchen zu stark reagieren können.

Trennung gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch wässerig-alkoholische Merkuriacetatlösung, worin Olefine und zyklische ungesättigte Kohlenwasserstoffe in der Kälte löslich sind und beim Kochen oxydiert werden, während Merkuracetat gebildet wird, das beim Abkühlen ausfällt. Butylen färbt sich dabei nach Engler rot, Amylen gelb, Hexylen rosa.

Versuchsausführung²):

An den Hals des zur Oxydation benutzten Rundkolbens ist seitlich ein Kühler angeschmolzen, den man als Rückfluß- wie als absteigenden Kühler verwenden kann; in dem geraden Hals ist ein Röhr eingeschmolzen, das bis 2 mm über dem Boden reicht und zur Einleitung von Wasserdampf dient. Zur Vermeidung von Verlusten leicht siedender Anteile ist auf den Rückflußkühler eine mit Alkohol-Kohlensäure zu kühlende Spirale aufgesetzt; auch beim Abdestillieren der mit Quecksilberacetat nicht reagierenden Bestandteile ist zweckmäßig an den Kühler ein Vorstoß angeschmolzen, der durch Alkohol-Kohlensäure gekühlt wird.

Für jedes Öl bestimmt man zunächst eine sog. Apparatenkonstante, indem man 50 cm³ Öl ohne Zugabe von Quecksilberacetat mit Wasserdampf destilliert und dabei die Verluste durch Verdampfung und Löslichkeit in Wasser ermittelt; sie betragen bei Benzin und Leuchtöl 0,2–1,2 cm³.

Bei leicht siedenden Ölen (Benzin) gibt man 30 g Quecksilberacetat, in 500 cm³ Wasser gelöst, in den Kolben, läßt durch den Kühler 50 cm³ der Probe und 15 cm³ Alkohol fließen, verschließt Kühler und freies Ende des eingeschlifenen Glasröhrs und schüttelt 5 min durch. Man erhitzt 8 h auf stark siedendem Wasserbade am schräg aufwärts gestellten Kühler, stellt dann den Kühler abwärts und destilliert die nicht in Reaktion getretenen Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf ab. Zur Entfernung von Essigsäure wäscht man die Kohlenwasserstoffe mit 100 cm³ verdünnter Natronlauge, zur Beseitigung etwa gebildeter Aldehyde und Ketone mit

¹) Die Salpetersäure 43° Bé wird vor der Mischung mit Schwefelsäure von Beimengungen salpetriger Säure durch Luftdurchsaugen bei 40–45° bis zur Hellfärbung der Säure befreit, damit störende Nebenreaktionen vermieden werden.

²) J. Tauß, Z. angew. Chem. **32**, 317 (1919).

100 cm³ Natriumbisulfidlösung. Unter Berücksichtigung der Apparatenkonstante berechnet man aus dem gefundenen Volumen an gesättigten Kohlenwasserstoffen den Gehalt an ungesättigten Anteilen.

Bei höher siedenden Ölen (Leuchtpetroleum) übergießt man 30 g Quecksilberacetat mit 30 cm³ Alkohol, läßt 50 cm³ der Probe zufließen und schüttelt den verschlossenen Kolben 5 min; nach Zugabe von 500 cm³ Wasser wird 8 h auf dem Wasserbade mit schräg gestelltem Kühler erhitzt und im übrigen, wie vorstehend beschrieben, verfahren.

Von der russischen und französischen Zollbehörde für die Asphaltbestimmung in Erdölprodukten vorgeschriebene Probe, sog. Akziseverfahren:

50 cm³ Öl werden mit 100 cm³ Benzin verdünnt und mit 10 cm³ konz. Schwefelsäure (1,84) drei Minuten lang geschüttelt. Nach 1stündigem Stehen wird das abgemessene Volumen Asphaltstoffe abgelesen und durch Multiplikation mit 2 der Asphaltgehalt in Vol.-% berechnet.

Die Probe gibt allenfalls darüber Aufschluß, ob ein Rohöl, Masut oder dergleichen zur Schmierölherstellung tauglich ist oder nicht¹⁾. Zur Bewertung von Schmierölen kann sie jedoch keinesfalls dienen, da einerseits die Säure die Asphaltstoffe nicht restlos aufnimmt, andererseits der entstehende Säuregoudron Benzin und Öl einschließt, so daß nach der Akziseprobe für den Asphaltgehalt Werte von 100 % und darüber gefunden werden können²⁾.

7. Schwefelgehalt.

Im rohen Erdöl finden sich eine ganze Reihe von Schwefelverbindungen, wie freier Schwefelwasserstoff, Sulfide, Thioäther, Schwefelsäureester, Mercaptane usw., unter Umständen auch freier Schwefel vor. Für die Verarbeitung der Öle spielen diese Verbindungen insofern eine Rolle, als sie, insbesondere bei Leuchtölen oder Benzin, je nach ihrer Menge eine entsprechend stärkere oder veränderte chemische Behandlung der Raffinate verlangen.

Seit der Verarbeitung des stark schwefelhaltigen Erdöls von Ohio, Texas, Kanada, Mexiko auf Leuchtöl nach dem Frash-Verfahren (s. S. 148) hat man bei der Prüfung des Petroleums auch die Bestimmung des Schwefels beachtet, da ein erheblicher Schwefelgehalt unangenehmen Geruch und Luftverschlechterung beim Brennen des Petroleums veranlaßt.

Die Bestimmung des Schwefels erfolgt nach den S. 79 ff. beschriebenen Methoden oder gemäß den Verfahren S. 149 für Petroleumprüfung. Hierzu wird das Erdöl in einer Menge von 5–10 % in einer Mischung von 5 Gewichtsteilen Äther, 45 Gewichtsteilen abs. Alkohol und je 20 Teilen Amylacetat und Leuchtölraffinat (mit metallischem Natrium behandelt) gelöst³⁾, je dicker das Erdöl, um so geringer der Zusatz. Für leichtes Erdöl genügt als Lösungsmittel entschwefeltes Leuchtöl.

¹⁾ L. Gurwitsch, Neftjanoje Djelo 1914, Nr. 6, Petroleum 9, 1303 (1913/14).

²⁾ s. a. Rakusin, Petroleum 18, 47 (1922).

³⁾ E. Albrecht und Spanier, Dissertationen Karlsruhe 1907 und 1910.

Tabelle 25.

In rohen Erdölen gefundene Schwefelmengen¹⁾:

Herkunft des Öls	Schwefelgehalt %	Herkunft des Öls	Schwefelgehalt %
Elsaß	0,34; 0,67	Texas	1,75 — 2,6
Pechelbronn	0,134—0,138	Alaska	0,098—0,116
Hannover, Peine	0,077—0,085	Kanada	0,92 — 0,99
Pennsylvanien	0,034—0,553	Baku	0,064—0,29
Ohio	0,5 — 1,0	Italien	0,59 — 2,0
Kalifornien	0,06 — 1,0		(3,47—4,71)
Mexiko	bis 5	Japan	bis 0,83

VI. Physiologische Eigenschaften²⁾.

Die physiologischen Eigenschaften des Rohpetroleums und der ihm nahestehenden Stoffe, wie Braunkohlenteer, Schieferteer usw. ergeben sich, da diese Stoffe Gemische von zahlreichen Einzelbestandteilen bzw. Gruppen von solchen, z. B. Benzin, Petroleum, Paraffin, Schmierölen usw. sind oder, wie der ebenfalls kompliziert zusammengesetzte Asphalt, beim Erhitzen Öldämpfe abgeben, aus den physiologischen Eigenschaften der Einzelbestandteile. Z. B. werden die leichten Destillate (Gasolin, Petroläther) zur Mischnarkose mit Äther und Chloroform benutzt.

Einzelne gereinigte hochsiedende Petroleumprodukte werden in der Therapie mit Erfolg verwendet, und zwar hauptsächlich zu dermatologischen Zwecken, z. B. Vaseline (S. 313), Paraffinum liquidum, sowie Naphthalan (als Salbengrundlage). Gewisse Mineralöle enthalten nach Entfernung der schädlichen Bestandteile ungesättigte partiell hydrierte Kohlenwasserstoffe von der Art der Terpene oder Polyterpene³⁾, denen eine ausgesprochene bindegewebsanregende Kraft zukommt; sie dienen unter dem Namen „Granugenol“ zum Reinigen der Wunden und Beförderung des Heilprozesses.

Reines Paraffinum liquidum wird in England seit langer Zeit zur Regelung der Verdauung als ein die Darmperistaltik anregendes Mittel benutzt. Die Verwendung nicht genügend reinen Öles ist bedenklich (s. weiter unten). Auch sonst sind gesundheitliche Schädigungen durch Petroleumprodukte erwiesen. Daß auf die Haut die hochsiedenden Produkte, wie z. B. Rohparaffin und hochsiedende Öle mehr

¹⁾ Engler-Höfer, 1, 468 und 470. Nach Feststellungen der DEA sind die Angaben des Schwefelgehaltes der Rohöle von Pechelbronn und Hannover-Peine, die einer Arbeit Kraemer u. Böttchers vom Jahre 1885 entstammen, zu niedrig. In Engler-Höfer 1, 470 (Spanier, Dissertation Karlsruhe 1910) finden sich Schwefelgehalte von Rohöl aus Pechelbronn im Mittel 0,66%, von Ölheim 0,57%, von Wietze (leichtes Öl) 0,59%. Im DEA-Laboratorium wurden neuerdings in der Calorimeterbombe gefunden: im leichten Wietzer Rohöl 0,60%, im schweren Wietzer Rohöl 1,24% Schwefel.

²⁾ Lehrbuch der Toxikologie von L. Lewin, II. Aufl., S. 202, 1897; E. Poulson, Lehrbuch d. Pharmakologie. 5. Aufl. Leipzig, Hirzel, S. 28, 274; Th. Weyl, Die Krankheiten der Petroleumarbeiter, Handbuch der Arbeiterkrankheiten. S. 210. 1907; A. Hoffmann, Die Krankheiten der Arbeiter in Teer- und Paraffinabriken. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öff. Sanitätsw., III. F., 5. Bd., Heft 2 und 6; W. Ebstein-Göttingen in Engler-Höfer, Bd. 1, S. 774ff, 1913.

³⁾ Rost, Z. angew. Chem. 29, 89 (1916).

schädigend als niedrig siedende einwirken, scheint seine Ursache in der ungenügenden Reinigung der Rohprodukte von sauerstoff- und schwefelhaltigen Stoffen zu haben.

Die Petroleumarbeiter sind namentlich durch die Petroleumvergiftung und durch die Paraffinkrätze bedroht.

Rohpetroleum kann in Dampfform oder als solches allgemeine Hautvergiftung erzeugen. Arbeiter, welche den hauptsächlich Benzinkohlenwasserstoffe enthaltenden Dampf, z. B. in Petroleumgruben, in Petroleumbottichen usw., einatmen, werden bewußtlos und asphyktisch. Die Pupillen werden eng, der Puls kaum fühlbar, Husten und Würgen und als Nachkrankheit Lungenentzündung können auftreten; nach häufiger Einatmung kann auch der Tod erfolgen. Reine Benzindämpfe bewirken Bewußtlosigkeit, Atemstörung, Erbrechen usw., und zwar scheint besonders Pentan die schädigende Substanz zu sein. In flüssiger Form eingeführt, erzeugen von Benzin 12 g, von Petroleum 750 g beim Menschen den Tod. Das Petroleum geht dabei als solches nicht in den Harn über. Auf Mäuse wirken Benzindämpfe giftig. Benzol tödlich¹⁾. Auch Menschen können infolge Einatmens von Benzoldämpfen sterben²⁾; die Dämpfe werden in den Luftwegen bei Menschen fast vollkommen resorbiert³⁾. Nach Versuchen von Lehmann ist Rohbenzol giftiger als Handelsbenzol, dieses wieder giftiger als Reinbenzol.

Die Haut wird von Benzolkohlenwasserstoffen stärker als von Benzin gereizt, indem sich schmerzhaft Blasen bilden; nach einiger Zeit kann Ablösen der Haut, unter Umständen auch Eiterung stattfinden.

Hautvergiftung durch Petroleumprodukte: Es entstehen bei Arbeitern an Petroleumumpen Akne in allen Stadien, Knötchen, Eiterblasen, Beulen usw. Auf die giftige Einwirkung von Benzin und Benzol auf die Haut sind auch die Hauterkrankungen im Buchdruckgewerbe zurückzuführen⁴⁾. Während diese Erscheinungen bei Benutzung von reinem Terpentinöl oder raff. Petroleum zum Waschen und Reinigen der Platten und Typen nicht oder nur sehr selten auftreten, verursacht die Verwendung benzin- und benzolhaltiger Terpentinersatzmittel starke Rötung und Spannung der Haut, Abheben in Blasen, also Erscheinungen einer Verbrennung ersten Grades; im späteren Stadium treten Abschürfungen und Ribbildungen der Haut ein, das Bild des typischen artefiziellen Ekzems.

Am häufigsten tritt bei den Paraffinarbeitern, welche das Rohparaffin abpressen, Petroleumkrätze, und zwar meistens auf dem Handrücken auf. Paraffin soll nicht selten Carcinom erzeugen. Die Petroleumkrätze beruht auf einer Erkrankung der Talgdrüsen der Haut.

Nach Hoffmann (l. c.) und Mitteilungen aus der Praxis können auch ungenügend gereinigte Öle aus Braunkohlenteer hautreizend wirken und die sog. Paraffinkrätze hervorrufen. Solche, noch Kreosotbestandteile enthaltende Braunkohlenteeröle können Reizungen der Augen, der Nasenschleimhaut usw. bewirken. Bei Arbeitern, die in derselben Asphaltkocherei beschäftigt waren, wurde nach kurzer Zeit eine akneartige Erkrankung der Haut des ganzen Körpers bemerkt.

Hochsiedende, nicht sorgfältig gereinigte Öle bewirken, eingeführt, Magenschmerzen, Erbrechen usw.; mit Mineralöl bereitete Bratheringe haben erhebliche Gesundheitsstörungen verursacht⁵⁾. Auch das zum Brotbacken benutzte mineralöhlhaltige sog. Brotöl soll zahlreichen Personen gesundheitliche Schädigungen zugefügt haben. Keller beobachtete ebenfalls bei mit Mineralölen (50% hellbraun, fast geruchlos) angemachten Bratheringen in vielen Fällen das Auftreten von schweren Verdauungsstörungen ohne Fieber, die in 1—2 Tagen ohne Nachwirkungen behoben waren. Graefe hat zwar bei ständigem Genuß von hellem Paraffinöl, das er zum Schlupfrigmachen von Salat benutzte, keine Beschwerden festgestellt, jedoch dürfte mit Rücksicht auf die obigen Fälle Vorsicht geboten sein. Mineralöl wurde zum Verschneiden von Olivenöl für Konservensardinen früher viel benutzt; die Raffinerien von Nobel und Schibajeff exportierten vor dem Kriege

¹⁾ H. Wolff, Carbid u. Acetylen 273. 1911. ²⁾ Leybold, J. Gasbel. 62, 177 (1919). ³⁾ F. Kölsch, Gewerbliche Schädigungen durch Benzol.

⁴⁾ Zellner und Wolff, Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. 75, 69 (1913).

⁵⁾ Klostermann und Scholta, Z. Nahr.- u. Genußm. 32, 353 (1916).

zu diesem Zweck jährlich gegen 5000 t von Gas- und Solaröl, die durch besonderen Raffinationsprozeß wasserhell und geschmacklos gemacht worden waren¹⁾. Bei Verwendung von unreinem Paraffinöl zur Suspension von Medikamenten für Injektionen traten sehr schmerzhaftige Krankheitserscheinungen auf²⁾. Für intravenöse Einspritzungen ist nur ganz reines, absolut geruchloses Paraffin zur Suspension zu verwenden.

B. Benzin.

I. Technologisches.

Bearbeitet von H. v. Schönthan.

Petroleumbenzin, das man in Amerika „naphta“³⁾, in England „spirit“³⁾, in Frankreich „essence“⁴⁾ nennt, wird bei der fraktionierten Destillation des Erdöls als der niedrigst siedende, bis zu etwa 150° übergehende Anteil erhalten. Die Benzinausbeuten schwanken je nach dem Vorkommen der Rohöle in sehr weiten Grenzen, allein auf dem amerikanischen Kontinent z. B. zwischen 40% (einige Rohöle von Oklahoma) und weniger als 1% (mexikanisches Panuco-Öl). Die durchschnittliche Benzinerzeugung betrug im letzten Jahrzehnt in den Vereinigten Staaten von Nordamerika (USA), welche z. Z. den größten Teil des Benzinbedarfs der Welt decken, 11% vom verarbeiteten Rohöl.

Für die Rohbenzin-Erzeugung Deutschlands, das seit dem Kriege über nennenswerte Erdölvorkommen im Inlande nicht mehr verfügt und lediglich auf die benzinarmen Wietzer Rohöle angewiesen ist, sind die aus den Leichtölen gewisser einheimischer Teere gewinnbaren, den Erdölbenzinen in ihren Eigenschaften zum Teil nahestehenden Braunkohlen-, Schiefer- und Torfteer-Benzine von erheblicher Bedeutung⁵⁾. Die Schwelteere der sächs.-thüring. Braunkohlenteer-Industrie, sowie die durch trockene Destillation der Messeler, der Jura- und württembergischen Schiefer erhaltenen Schieferöle liefern 4 bis 5% sog. „Benzine“⁶⁾. Durch Tieftemperatur-Verkokung (s. S. 410) können auch aus Steinkohle, die bis dahin bei der hohen Temperatur des Koks-ofens und der Gasretorte nur Leichtöle aromatischer Natur geliefert hatte, aliphatische, niedrig siedende „Benzine“ in einer Ausbeute von rund 1% gewonnen werden⁷⁾.

Die vor Begründung der Erdöl-Industrie in Pennsylvanien (1859) entstandene schottische Ölschiefer-Industrie, welche das Vorbild nicht nur der entsprechenden weniger bedeutenden deutschen Industrie,

¹⁾ G. Spieß, Bitumen 16, 5.

²⁾ O. Müller, Dtsch. med. Wochenschr. 45, 46 (1919).

³⁾ W. A. Hamor und F. W. Padgett, 1920, 40.

⁴⁾ R. Courau, Technique des Pétroles, Paris 1921, 192.

⁵⁾ S. a. F. Wirth, Die Versorgung Deutschlands mit flüssigen Brennstoffen, Brennstoff- und Wärmewirtschaft 4, 58 (1922); v. Löw, Kraftwagenbetrieb mit Inlandsbrennstoffen, Wiesbaden 1916, 1—10; Ed. Donath und A. Gröger, Die Treilmittel der Kraftfahrzeuge, Berlin 1917, S. 57.

⁶⁾ W. Scheithauer, Die Schwelteere, Leipzig 1922, S. 170 u. 182.

⁷⁾ Fr. Fischer und W. Glud, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle. Berlin 1918, 2, 315, 323.

sondern auch der sächs.-thüring. Braunkohlen-Schwelerei gewesen ist, hat bis zum Jahre 1918 England weitgehend mit Mineralölen versorgt und zuletzt über 250 000 Barrels „Naphtha“ erzeugt¹⁾. In England hat schon vor 25 Jahren der Coalite-Prozeß, in USA seit etwa einem Jahrzehnt das Carbocoal-Verfahren erhebliche Mengen benzinhaltiger Steinkohlen-Teere geliefert²⁾.

Infolge der gewaltigen Entwicklung des Automobilismus, des Motorboot-, Motorpflug-, Luftschiff- und Flugzeug-Baues ist der Weltbedarf an leichten Motor-Treibstoffen weit schneller gewachsen als die Welt-erzeugung an Benzin, das ursprünglich allein als Kraftstoff für alle Fahrzeugmotore in Betracht kam. In USA, dem automobilreichsten Land der Erde³⁾, ist eine fühlbare Benzinnot besonders dadurch entstanden, daß gleichzeitig mit dem stürmisch wachsenden Benzinbedarf der Ertrag der benzinreichen Erdölvorkommen schnell zurückging und die neu erschlossenen, sehr ergiebigen Erdölgebiete von Texas, Kalifornien und ganz besonders die von Mexiko überwiegend schwere, asphalt- und schwefelreiche, jedoch benzinarme Rohöle lieferten⁴⁾. Die Rohölförderung wuchs in USA während der letzten 10 Jahre um 142%, der Benzinbedarf dagegen um 700%⁵⁾. Man ist daher bereits vor einem reichlichen Jahrzehnt in USA dazu übergegangen, bisher nicht ausgenützte Quellen der Benzingerwinning nutzbar zu machen, indem man den meist als Begleiter des Erdöls in ungeheuren Mengen auftretenden Naturgasen durch Druck oder Kühlung oder beide Maßnahmen zugleich die in ihnen enthaltenen, leichtflüchtigen Benzin-Kohlenwasserstoffe entzog⁶⁾. Die zur Zeit in USA in vollster Entwicklung begriffene Industrie des „Naturgasolins“, auch nach dem Ort seines Auftretens „Rohrkopfgasolin“ (casinghead gasoline) genannt, liefert durchschnittlich 40 l Gasolin aus 100 m³ Erdgas und erzeugte bereits 1918 über eine Million Kubikmeter Gasolin. Der Anteil der Gewinnung von Benzin aus Naturgas an der gesamten Benzinerzeugung der USA ist von 1,3% in 1911 auf 19% in 1920 gestiegen⁷⁾. Auch in Galizien ist in jüngster Zeit eine solche, wenn auch weit weniger umfangreiche Industrie entstanden, welche, ebenso wie in USA, den unkondensierten Hauptteil der Erdgase noch wichtigen, meist der Erdölverarbeitung dienenden Heizzwecken zuführt.

Da auch trotz zunehmender Erfassung der Naturgasoline der Benzinbedarf der Kulturländer bei weitem noch nicht gedeckt werden konnte, hat man den Benzinmangel durch Ersatz oder Streckung des Benzins

¹⁾ P. Reichenheim, Die wirtschaftliche Bedeutung der flüssigen Treibstoffe. Berlin 1922, 55; E. J. Mills, Destruktive Distillation. London 1892, 43.

²⁾ S. a. W. Gluud, Tieftemperaturverkokung der Steinkohle. Halle 1919, 69; A. Faber, Z. angew. Chem. **36**, 1 (1923); Thau, Glückauf **55**, 525 (1919) **56**, 726 (1920).

³⁾ Prometheus v. 30. 10. 20: J. Ind. Eng. Chem. **14**, 972 (1922).

⁴⁾ S. hierzu Sommer, Petroleum **11**, 151 (1915/16).

⁵⁾ The Petroleum Times **8**, 506 (1922).

⁶⁾ J. D. Northrop, Mineral Resources of the U. S. 1916, Part. II; Burrell, Biddison und Oberfell, Bureau of Mines, Bull 120, Washington; P. Damm, Z. angew. Chem. **35**, 121 (1922); W. P. Dikema, Journ. Gaslight **149**, 19; Petroleum **11**, 759 (1915/16); Engler-Höfer **4**, 280. L. Singer, Petroleum **9**, 453 (1913/14). ⁷⁾ W. M. Burton, J. Ind. Eng. Chem. **14**, 163 (1922).

durch andere, leichtsiedende Motor-Treibstoffe zu beheben gesucht, in Deutschland vornehmlich durch das aus Steinkohle gewinnbare, für den Automotor vorzüglich brauchbare Benzol, in zweiter Linie durch den allerdings energieärmeren Spiritus¹⁾. Auch Mischungen von Benzin, Benzol, Spiritus, Aceton, Äther, Petroleum, Teeröl, Naphthalin u. a. sind wiederholt empfohlen worden. Das als Tetralit-Benzol oder Reichskraftstoff²⁾ bezeichnete Gemisch von Benzol, Spiritus und Tetralin (s. Abschnitt Steinkohlenteer, S. 431) ist längere Zeit mit Erfolg verwendet worden. In Frankreich wird das sog. „Carburant National“, eine Mischung von Benzol oder Benzin mit Spiritus, in Amerika „Alcogas“³⁾, ein Gemisch von Spiritus, Benzin, Benzol, Toluol und Äther, in England „Natalit“⁴⁾, eine mit organischen Basen denaturierte Mischung von Äthylalkohol und Äthyläther als Benzinersatz für Automotoren benutzt.

Neuerdings werden auch, besonders in USA, in erheblichen Mengen Benzine aus höher siedenden Kohlenwasserstoffen durch sog. Ölsplaltung gewonnen⁵⁾.

Die Technik der zersetzenden Destillation der Mineralöle geht auf eine im Jahre 1861 zufällig gemachte Beobachtung zurück⁶⁾. In einer Petroleumraffinerie zu Newark war durch unachtsame Beheizung die Temperatur einer Destillierblase und damit das Tempo der Destillation für einige Stunden so weit gefallen, daß in ganz dünnem Strahl ein Destillat von überraschend niedrigem spezifischem Gewicht in die Vorlage floß, welches durch fortwährendes Kondensieren der aus der mäßig beheizten Blase aufsteigenden Dämpfe im oberen Teil derselben und Zurückfließen in die Blase sich gebildet hatte. Aus dieser Entdeckung hat sich alsbald der in der amerikanischen Erdöl-Industrie planmäßig durchgeführte „Crack“-Prozeß entwickelt, dessen theoretische und praktische Grundlagen von einer Mehrzahl von Forschern geschaffen bzw. erweitert wurden⁷⁾. Wirtschaftliche Bedeutung haben die Ölsplaltungs-Verfahren erst im letzten Jahrzehnt erlangt⁸⁾. Im Jahre 1920 wurde der Benzinbedarf der USA zu

65% aus normaler Destillation von Rohölen,
19% mittels Kondensation aus Naturgasen,
16% durch Ölsplaltung

¹⁾ W. A. Dyes, Braunkohle 18, 410 (1919/20); v. Löw, a. a. O., 29. Formánek, Benzin usw. Berlin 1918, S. 190/93.

²⁾ W. Schrauth, Autotechnik, 10, Nr. 13 und 18 (1921).

³⁾ Chem.-Ztg. 44, 240 (1920). Brit. Pat. 128915, 128916, 128917 von 1919.

⁴⁾ Engineering v. 30. 1. 1920.

⁵⁾ Eine vorzügliche Übersicht über die Ölsplaltungs-Patente und Literatur vermitteln Lomax, Dunstan u. Thole im J. Ind. Eng. Chem. 9, 879 (1917); s. a. Kibling, Petroleum 11, 753 (1915/16); A. P. Lidoff, ebenda 12, 413; Engler-Höfer, 1, 562—587; R. v. Walther, Z. angew. Chem. 34, 329 (1921).

⁶⁾ S. Aisinmann, Die destruktive Destillation in der Erdölindustrie. Stuttgart 1900, 3; W. Gluud, Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle 2, 288 (1918).

⁷⁾ Berthelot (1866), Thorpe und Young (1871), Liebig's Annalen 165, 1; Ber. 5, 556, brit. Pat. 3345/1865; Krey (1886), Dewar und Redwood (1889); Engler, Ber. 30, 2908 (1897); Sabatier (1899), Kraemer und Spilker, Ber. 33, 2265 (1900); Ellis und Wells, J. Ind. Eng. Chem. 7, 1029 (1915).

⁸⁾ Ellis und Meigs, Gasoline and other motor fuels, 1921, S. 164—421, S. 22, 236—246, 261—262, 346—353.

gedeckt¹⁾. Trotz des ständig abnehmenden Benzingehalts der amerikanischen Rohöle ist das Verhältnis der Benzingewinnung zur Rohölförderung durch die Ausbildung der Crackverfahren und Naturgasgasolinegewinnung von 1:20 in 1904 auf 1:4 in 1919 gestiegen²⁾. Als Rohstoff der Ölsplattungsverfahren dient z. Z. allgemein das für Benzingewinnung besonders geeignete Gasöl.

Nach dem ältesten deutschen Ölsplattungs-Verfahren von Krey³⁾ werden schwere Paraffinöle aus Braunkohlenteer bei 6 atm. Druck unter gleichzeitiger Bildung hochviscöser Rückstände in leicht siedende, als Leuchtöl verwendbare Solaröle verwandelt. Graefe und v. Walther⁴⁾ destillierten Gasöl und Leuchtöl-Rückstände bei 20—50 atm. in liegender, vermittels eines Bleibades indirekt beheizter Blase. Bergius⁵⁾ versuchte den Spaltungsvorgang mit einer Reduktion zu verbinden, indem er die zu spaltenden, gegebenenfalls auch sehr schweren und asphaltreichen Öle in Gegenwart von Wasserstoff unter Hochdruck von 100—200 atm. destillierte. Beim Blümerschen⁶⁾ Verfahren wird das zu spaltende Öl unter 40 atm. Überdruck in einen Zersetzer eingeführt, der mit einem geschmolzenen Metall als Wärmeüberträger und beispielsweise mit Raschig-Ringen als Verteilungskörper gefüllt ist. Koetschau⁷⁾ hat die aus der Friedel-Crafts'schen Reaktion⁸⁾ bekannten Aluminiumchlorid-Kohlenwasserstoff-Verbindungen bei gewöhnlichem Druck auf die zu spaltenden Öle einwirken lassen und damit in Quantität und Qualität sehr befriedigende Benzine erzeugt.

Ähnliche, auf der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Kohlenwasserstoffe beruhende Spaltungen werden in USA nach Mc Afee⁹⁾ ausgeführt, welcher, ohne Überdruck und hohe Temperaturen anzuwenden, zu besonders hochwertigen künstlichen Benzinen, nämlich solchen von vorwiegend gesättigter Natur gelangen will. Dieses Verfahren hat sich nur dadurch in USA einführen können, weil dort ein wirtschaftliches Verfahren zur Darstellung und Wiedergewinnung des Aluminiumchlorids gefunden wurde¹⁰⁾. Im größten Maßstabe wird in USA das Verfahren von Burton¹¹⁾ angewendet, bei welchem ein Druck von 4—5 atm. nicht nur in der Destillationsblase, sondern auch in der Kondensation aufrecht erhalten wird. Das in USA während des Krieges

¹⁾ The Petroleum Times 8, 506 (1922).

²⁾ Reichenheim, a. a. O. 73; Dyes. Weltwirtschaftschemie, Berlin 1921, 636.

³⁾ D.R.P. 37 728 der Riebeck'schen Montanwerke. ⁴⁾ D.R.P. 303 883.

⁵⁾ Z. angew. Chem. 34, 218, 341 (1921); 35, 626 (1922); D.R.P. 301 231, 303 893, 304 348, 307 671; Fr. Fischer, Brennstoffchemie 2, 329 (1921).

⁶⁾ D.R.P. 338 846 und 340 991; W. Frey, Brennstoffchemie 3, 323 (1922); W. Frey und A. Faber, Chem.-Ztg. 46, 377 (1921).

⁷⁾ D.R.P. 292 387 der Continental Caoutchouc- und Guttapercha Co.

⁸⁾ Chem. Ind. 1878, 411. Brit. Pat. 4769 von 1877.

⁹⁾ USA-Pat. 1 099 096; 1 127 465; 1 144 304; J. Ind. Eng. Chem. 7, 737 (1915); s. a. Petroleum 11, 159 (1915/16); 12, 418 (1917/18); The Petroleum Times v. 23. 9. 22; Chem.-Ztr. 40, 175 (1916).

¹⁰⁾ S. a. DRP. 294 274 der Gulf Refining Co.

¹¹⁾ USA-Pat. 1 049 667; D.R.P. 358 299, J. Ind. Eng. Chem. 7, 737 (1915); 14, 159 (1922); The Petroleum Review 29, 491; The Petroleum Times 1922, 519; Petroleum 9, 322 (1913/14); 11, 755 (1915/16); 12, 418 (1917/18).

eingeführte Verfahren von Rittman¹⁾ bezweckte neben der Erzeugung von Benzin hauptsächlich diejenige von Benzol und Toluol aus Mineralölen. Hierzu wurden Erdöldämpfe in einen hoch erhitzten Gasraum übergeführt, in dem die Spaltung der Kohlenwasserstoffe bei 30 atm. Druck erfolgte. Das Verfahren gab nur geringe Benzol-Ausbeuten und scheint sich über den Krieg hinaus nicht erhalten zu haben²⁾, wie bisher überhaupt keiner der vielen Versuche zur „Aromatisierung“ des Erdöls dauernden technischen Erfolg gehabt hat³⁾. Snelling⁴⁾ benutzt bei seinem Verfahren die Beobachtung, daß die Spaltung von Paraffinen am günstigsten in der dampfförmigen Phase verläuft, und füllt die Druckdestillationsblase nur zu 25—30% mit dem zu spaltenden Öl. Jenkins⁵⁾ trachtete, die bei den meisten Druckdestillations-Verfahren sehr störenden Koksabscheidungen durch ständigen, sehr schnellen Umlauf des zu spaltenden schweren Öles durch ein System kommunizierender, direkt beheizter Röhren zu verhüten. Nach gleichem Grundsatz verfährt auch Isom⁶⁾.

In England scheinen die Spaltungsverfahren der Hall Motor Fuel Co.⁷⁾ besonders während des Krieges umfangreich benutzt worden zu sein. Die Druckspaltung erfolgt hier in einer „Convertor“ genannten Schlange, die kontinuierlich von dem zu spaltenden Öl durchflossen wird, während die Trennung der Destillationsprodukte durch fraktionierte Kühlung geschieht. Die New Oil Refining Ltd.⁸⁾ führt die zu zersetzenden Öle zusammen mit Wasser im dampfförmigen Zustand in hoch erhitzte und mit Metallen oder porösen Stoffen von großer Oberfläche gefüllte Retorten. Ähnlich wird auch nach den Angaben der Patent Hydrocarbon Ltd.⁹⁾ verfahren.

Von den einschlägigen französischen Erfindungen sind die Spaltungen mit gleichzeitiger katalytischer Hydrierung von Sabatier und Mailhe¹⁰⁾ sowie die Druckdestillation nach Testelin und Renard¹¹⁾ zu nennen, welche das Öl bei 400—450° durch enge Schlangenhöhre bei so hohem Druck fließen lassen, daß es dauernd in flüssiger Phase erhalten bleibt.

Von österreichischen Verfahren sei das von Porges, Stransky, Strache¹²⁾ stammende, von den in Rußland¹³⁾ entstandenen Verfahren

¹⁾ The Petroleum Times 1922, 506; brit. Pat. 9162/1915; Rittman und Tromay, J. Ind. Eng. Chem. 6, 383, 472; 7, 1014; 8, 21; J. Chem. Soc. 33, 626; Chem.-Ztg. 39, 334, 485, 530 (1915).

²⁾ S. hierzu W. A. Dyes, Chem.-Ztg. 41, 858 (1917); 39, 334, 530 (1915). Ausführliche Literatur über die Gewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe durch zersetzende Destillation von Mineralölen s. b. Kißling, Petroleum 2, 758; Engler-Höfer 1, 587; Gurwitsch, Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung. Berlin 1913, 149—155.

³⁾ Kißling, Technologie des Erdöls. Braunschweig 1915, 478.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 39, 359 (1915); Petroleum 11, 755 (1915/16); brit. Pat. 18419/1914.

⁵⁾ Petroleum 14, 607 (1918/19); Chem. Umsch. 27, 116 (1920).

⁶⁾ USA-Pat. 1285 200.

⁷⁾ D.R.P. 326323; Petroleum 12, 420 (1916/17); brit. Pat. 17 121/1913, 2449/1913, 437/1914, 2948/1914, 7282/1914, 12 962/1914.

⁸⁾ Brit. Pat. 28 460/1911, 20 074/1912, 20 075/1912. ⁹⁾ D.R.P. 226 135.

¹⁰⁾ Franz. Pat. 475 303, 476 876, 477 212.

¹¹⁾ D.R.P. 226 958. 268 176; Petroleum 11, 756 (1915/16); 12, 420.

¹²⁾ Franz. Pat. 474 588; brit. Pat. 1142/1914; österr. Pat. 76 302.

¹³⁾ S. hierzu Petroleum 12, 420, 423 (1916/17).

hauptsächlich dasjenige von Ragozin¹⁾ erwähnt, welches eine Spaltungs-Destillation bei verhältnismäßig niedriger Temperatur unter Durchleitung von Benzindämpfen durch das Destilliergut darstellt.

II. Eigenschaften und Anforderungen.

Die durch Ölspaltung gewonnenen Benzine unterscheiden sich von den natürlichen Benzenen durch höheren Gehalt an ungesättigten Verbindungen, gelbliche Farbe und den typischen sog. „Crack“-Geruch. Sie sind jedoch der Raffination mit Schwefelsäure, Natrium-Plumbit oder Hypochlorit zugänglich²⁾; ihre chemische Natur ist sehr kompliziert und fortgesetzt Gegenstand eingehender Untersuchungen³⁾. Charakteristisch ist bei ihnen eine hohe Jodzahl; diese betrug z. B. bei Rohbenzin, das aus Gasöl bei 5 atm. Druck erhalten wurde, bis zu 139. Aus diesen hohen Zahlen ist aber nicht ohne weiteres auf einen sehr hohen Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu schließen, da deren Molekül im gespaltenen leichten Destillat sehr klein und die Jodzahl entsprechend hoch sein kann.

Aus normaler Destillation hervorgegangene Benzine, die im wesentlichen nur aus gesättigten bzw. Naphthenkohlenwasserstoffen bestehen, haben dagegen verschwindend kleine Jodzahlen.

Rohbenzin, das für besondere Verwendungszwecke noch mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure und Alkali gereinigt wird, enthält in der Regel noch oberhalb 150° siedende Fraktionen, die im Großen, durch Redestillation abgetrennt, zur Leuchtölfraction geschlagen oder als Terpentinersatz benutzt werden. Die nur durch Redestillation gereinigten Produkte heißen rektifizierte, die gleichzeitig chemisch gereinigten raffinierte und rektifizierte (raff. rekt.) Benzine.

Die Anforderungen an die fertigen Benzine (s. auch S. 135) wechseln je nach Verwendungszweck (Waschbenzin, Extraktion, Leuchtzwecke, Terpentinersatz, Treibmittel für ortsfeste oder -bewegliche Motoren, d. h. Autos usw.).

Petroläther oder Gasolin ($d_{20} = 0,650/670$) dient für Leucht- und Extraktionszwecke, als unter -160° erstarrendes Schmiermittel für Flüssige-Luft-Maschinen.

Die früheren Benzinmarken in Österreich-Ungarn waren⁴⁾: Hydrür $d = 0,640/650$, Gasoline; Ligroin oder Petroläther 0,660/680; Fleckwasser, Putzbenzin 0,690/705; Motorenbenzin 0,680/760; Lackbenzin 0,760/785; Terpentinersatz (Testbenzin) 0,775/785; Petrolbenzin 0,790/795.

In Amerika hatte man folgende Benzinsorten⁵⁾: Zymogen (enthält Butan) $d = 0,590$; Rhigolen (enthält Pentan) $d = 0,625/631$, Kp. 18—37°;

¹⁾ Brit. Pat. 1411/1898; Aisinmann, a. a. O., S. 24; Gurwitsch, a. a. O., S. 130.

²⁾ J. C. Morrell und G. Egloff, Oildom, Okt. 1922. 62; Dunstan und Brooks, I. Ind. Eng. Chem. 14, 1112 (1922); ferner D.R.P. 290 946.

³⁾ S. hierzu Engler-Höfer, 1, 569; Aisinmann, a. a. O., S. 41.

⁴⁾ Formánek, Benzin usw. S. 17 (1918).

⁵⁾ Ebenda und Kißling, Chem. Technol. d. Erdöls, 568ff. (1915).

Kanadol (Sheerwoodoil) $d = 0,610$; Naphtha (Petroleumäther) $d = 0,670/700$, Kp. 50–60°; Petroleumbenzin (Gasolin, Kerosol) $d = 0,700/729$, Kp. 60–80°; Ligroin, $d = 0,722/737$, Kp. 80–120°; Putzöl (Terpentinölersatz) $d = 0,760/810$, Kp. 120–150°.

Rhigolen und Zymogen, die früher vereinzelt zur lokalen Anästhesie, zur Kühlung und Eisbereitung dienten, werden nach Kißling¹⁾ kaum noch im Handel angetroffen, während Gasolin oder Petroläther zur Herstellung von Luftgas (Gasolingas, wie oben erwähnt), zum Betrieb von Gaskraftmaschinen und von Lötapparaten in großem Maßstab dient.

Der letztgenannte Autor unterscheidet:

1. Leichtbenzinfabrikate, dahin gehörend: Rhigolen oder Zymogen und Gasolin oder Petroläther, sowie Motorenbenzin von $d = 0,695/0,725$ je nach der Verwendung als Luxusautobenzin oder für Lastautos.

2. Mittelbenzinfabrikate: Handelsbenzin $d = 0,710/735$ und Waschbenzin $d = 0,725/750$, Extraktionsbenzin, Kp. 60–145°, Grubenslampenbenzin, das aus Feuersicherheitsgründen und zur Vermeidung des Flackerns der Flamme nach Broockmann keine unter 60° siedende und keine hochsiedende Anteile enthalten soll, die nach dem von selbst eintretenden Erlöschen der Lampe einen starken Petroleumgeruch verbreiten und Verkrusten und Verschmieren des Dochtes bewirken.

Waschbenzin soll möglichst unterhalb 100° sieden, da höhersiedende unangenehmer riechende Fraktionen sich schwerer aus den gewaschenen Stoffen entfernen lassen.

Für die Extraktion von Ölsaaten oder Ölkuchen benutzt man nahe bei 100° siedendes Benzin, damit die Saat beim Beginn des Ausdampfens bereits 100° warm ist. Anderenfalls kann sich Wasser in der Saat kondensieren und deren Stärkegehalt verkleistern²⁾.

3. Schwerbenzinfabrikate: Ligroin, das als Leuchtöl speziell für die kleinen messingnen Ligroinlampen im Hause benutzt wurde und unter 200° sieden mußte; schweres Motorenbenzin $d = 0,735/770$; Lack- und Testbenzine (s. diese S. 135).

Motorenbenzin für Automobil- und Flugzeugmotoren sollen genügende Mengen unter 100° siedender Fraktionen enthalten, damit der Motor leicht anspringt, aber nicht zu viel von diesen Fraktionen, damit zu große Verdunstungsverluste vermieden werden. Die oberen Siedegrenzen dürfen bis gegen 180° reichen. Bedingung ist für den ruhigen und gleichmäßigen Gang des Motors, daß in der Siedekurve kein Sprung vorkommt. Die Zumischung noch höhersiedender Fraktionen bleibt wegen der schlechten Vergasung und des starken Geruches der ungenügend verbrannten Dämpfe immer nur ein Notbehelf³⁾. Je spezifisch leichter ein Motorenbenzin ist, um so besser ist im allgemeinen sein wärmetechnischer Nutzeffekt, vorausgesetzt, daß nicht störende Mengen schwererer Fraktionen durch Zusatz leichterer verdeckt sind. Für diese Fälle ist nicht das spezifische Gewicht, sondern die Siedekurve ausschlaggebend.

¹⁾ Kißling, l. c. ²⁾ Ubbelohde, Handbuch 1, 606.

³⁾ Aufhäuser, Lunge-Berl, VII. Aufl., 1, 446.

Der Flammpunkt ist für die Entzündung im Motor deshalb nur von mittelbarer Bedeutung, weil alle Motoren mit Kompression arbeiten, die der Dampfspannung des Betriebsstoffs entgegenwirkt.

Tabelle 26.
Unterscheidung von Motorbetriebsstoffen¹⁾.

Bezeichnung des Betriebsstoffs	d_{15}	Bis 100° sollen übergehen mindestens Vol.-%	Kp. der schwersten Anteile ° C	Verdunstungsprobe: längstens
Leichtbenzin	0,650/700	90	125	2 h
Mittelbenzin	0,701/730	70	140	2 ¹ / ₂ h
Schwerbenzin	0,731/750	25—20	150—170	3—4 h
90er Benzol	0,880/885	90	120	3 ¹ / ₂ h

„Tetralin“ und „Dekalin“ S. 431, Normal- und Lackbenzin S. 135.

III. Physikalische und chemische Prüfungen.

1. Spezifisches Gewicht.

Bedeutung und Bestimmung S. 4ff.

Tabelle 27.

Umrechnungen auf Normaltemperatur (z. T. nach D. Mendelejeff):

$d =$	Korr. für 1° Temperaturänderung	
	russische Öle	pennsylvanische Öle
0,700—0,720	0,000 82	0,000 86
0,720—0,740	0,000 81	0,000 82
0,740—0,760	0,000 80	0,000 77
0,760—0,780	0,000 79	0,000 72
0,780—0,800	0,000 78	0,000 68

2. Verdampfungsprobe.

Extraktionsbenzin, besseres Motorenbenzin usw. dürfen beim Verdunsten im Uhrglas auf schwach erhitztem Wasserbade keinen Rückstand hinterlassen. Auf Papier darf Benzin beim Verdunsten keinen Ölfleck hinterlassen. Bei Zimmerwärme (10 cm³ von 10 zu 10 min gewogen) verdunsten gute Leichtbenzine in Uhrgläsern an einem zugfreien Platz²⁾ in weniger als 2 h, Mittelbenzin in nicht mehr als 2¹/₂ h und gutes Schwerbenzin in höchstens 4 h (90er Benzol braucht 3¹/₂ h). Korrosions- und Gumming-Test s. S. 789.

¹⁾ K. Dieterich, Unterscheid. u. Prüfung der leichten Motorbetriebsstoffe. Berlin 1916. Verl. d. Mitteleurop. Motorwagenvereins. Anforderung an Benzol s. a. S. 425.

²⁾ K. Dieterich, loc. cit.

3. Fraktionierte Destillation.

a) Handelsübliche Probe. 100 cm³ Benzin werden im Englerkolben in der S. 101 angegebenen Weise destilliert; die Fraktionen werden von 10 zu 10⁰ aufgefangen. (Gleichzeitige Prüfung von 3 Ölen s. S. 147).

Ist der Barometerstand nicht normal, so ist dies bei der Angabe der Siedegrenzen und der Destillatmengen zu berücksichtigen¹⁾. Die Destillate werden nicht bei den vollen Zehnergraden abgelesen, sondern bei einer um so viel höheren oder tieferen Temperatur, als bei dem betreffenden Luftdruck der Siedepunkt des Wassers höher oder tiefer liegt als bei 760 mm Druck; für 1 mm 0,035⁰ Korrektur²⁾. Diese Korrekturen sind zu berücksichtigen, sobald der herrschende Luftdruck um mehr als ± 5 mm vom normalen (760 mm) abweicht. Durch Anbringung einer kleinen Wassersäule von veränderlicher Größe ist es möglich, stets bei 760 mm zu destillieren³⁾.

b) Zollamtliche Methode und Klassifizierung s. S. 103. Da als Benzin noch ein Material gilt, welches bis 10⁰/₁₀ über 150⁰ siedende Teile enthält, wird auch Rohbenzin als „Benzin“ behandelt.

c) Kolonnenapparat für genaue Fraktionierung s. S. 787.

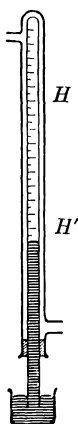


Abb. 69.
Dampfdruck-
meßapparat
für Benzin.

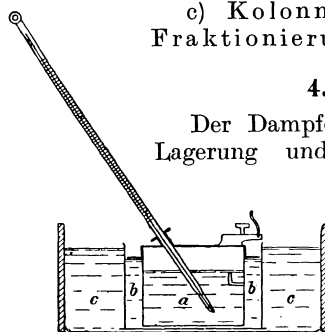


Abb. 70. Abelscher Flamm-
punktsprüfer für Benzin.

4. Dampfdruck.

Der Dampfdruck spielt bei Fragen der Lagerung und dergleichen von Benzin und ähnlichen feuergefährlichen Flüssigkeiten eine Rolle.

Bestimmung⁴⁾:

Man füllt ein etwa meterlanges, 10 mm weites, einseitig geschlossenes Glasrohr fast ganz mit trockenem Quecksilber; die anhängenden Luftbläschen beseitigt man mittels der an der Rohr-

wand gleitenden größeren Luftblase oder vollkommener durch Auskochen und stürzt das ganz gefüllte Rohr mit dem Finger verschlossen unter Quecksilber um. An einer Millimeterteilung hinter oder auf dem Rohr oder mit dem Kathetometer liest man die Höhe H der Quecksilbersäule ab. Man neigt das Rohr so weit, daß das Quecksilber oben anstößt, und bringt in das Toricellische Vakuum die luftfreie Substanz im Überschuß mit Hilfe einer umgebogenen Pipette. Die im Vakuum verdampfte Flüssigkeit drückt die Quecksilbersäule auf die Höhe H' herab, $H - H'$ ist dann die Dampfspannung des untersuchten Stoffes. Für Bestimmungen bei höheren Temperaturen ist das Barometerrohr mit einem Mantel umgeben, durch den man Dampf oder entsprechend erwärmte Flüssigkeiten strömen läßt (Abb. 69). Zu H' ist zuzuzählen erstens $h \cdot s/13,6$, wo s das spez.

¹⁾ Ubbelohde, Z. angew. Chem. **19**, 1155 (1906); Kießling, Chem.-Ztg. **32**, 695 (1908).

²⁾ Lohmann, Chem.-Ztg. **38**, 897 (1914).

³⁾ H. Bunte, Lieb. Ann. Chem. **168**, 139 (1873); Scheller, Chem.-Ztg. **37**, 917 (1913).

⁴⁾ Kohlrausch, Praktische Physik.

Gewicht und h die Höhe der nicht verdampften Flüssigkeit auf dem Quecksilber ist, zweitens bei höherer Temperatur die Spannkraft des Quecksilberdampfes¹⁾ selbst.

5. Flammpunkt und Brennpunkt.

Versuchsausführung. Das in das Gefäß *a* (Abb. 70) bis zur Marke eingefüllte Benzin wird durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Alkohol, das sich in den beiden emaillierten Blechtöpfen *b* und *c* von 60×90 bzw. 70×160 mm Größe befindet, bis auf -60° abgekühlt. Der ganze Apparat wird in schlechte Wärmeleiter (Handtücher oder Sägespäne) gestellt. Die Zündvorrichtung wird erst kurz vor Beginn des Probens in den Deckel von *a* eingesetzt, um Einfrieren des Petroleums im Docht des Zündflämmchens und Verlöschen des letzteren während der Versuche durch entweichende Kohlensäure zu verhüten. Auch der Federwerkmechanismus, welcher das Eintauchen des Zündflämmchens besorgt, funktioniert bei der starken Abkühlung nur mangelhaft und muß öfters durch Andrehen des auf dem Deckel sitzenden Aufzugsknopfs während des Versuchs unterstützt werden. Im übrigen wird von -50° oder -60° an auf Entflammbarkeit von $\frac{1}{2}^{\circ}$ zu $\frac{1}{2}^{\circ}$ in gleicher Weise wie bei der Petroleumprüfung geprobt, nachdem das Gefäß *a* aus dem Kältebade herausgenommen und mit einem Handtuch umwickelt ist.

Korrekturen für den Barometerstand und den herausragenden Alkoholfaden des Thermometers erübrigen sich.

Zur Bestimmung des Brennpunktes nimmt man den Deckel des Probers ab, spannt das Kältethermometer in ein Stativ ein und führt von $\frac{1}{2}^{\circ}$ zu $\frac{1}{2}^{\circ}$ ein Lötrohrflämmchen über die Oberfläche des Benzins. Derjenige Punkt ist der Brennpunkt, bei welchem ein fortdauerndes Brennen der Benzinoberfläche stattfindet.

Flammpunkte und Brennpunkte von Benzinen verschiedener Siedegrenzen²⁾:

Siedegrenzen . . .	50—60°	60—78°	70—88°	80—100°	80—115°	100—150°
<i>f</i> p	unter -58°	-39°	-45°	-22°	-24°	$+10^{\circ}$
<i>B</i> p	—	-34°	-42°	—	-19°	$+16^{\circ}$

Die Unterschiede zwischen Flammpunkt und Brennpunkt sind bei Benzinen bedeutend kleiner als bei höher siedenden Ölen.

Vergleichsflammpunkte anderer feuergefährlicher Flüssigkeiten: Absoluter Alkohol $+12^{\circ}$ bei 768 mm, 94 gew.-proz. Alkohol $+18^{\circ}$, 70 $\frac{0}{10}$ iger Alkohol 22° , 50 $\frac{0}{10}$ iger Alkohol $26,5^{\circ}$, Benzol -8° (710—713 mm), Terpentinöl zwischen 30 und 32° .

6. Explosionsgefahr.

Zum Betrieb von Gaskraftmaschinen werden explosive Gasluftgemenge erzeugt, um durch die Volumvermehrung der Gase bei der hohen Erhitzung der Verbrennungsprodukte motorische Leistungen zu erzielen. „Explosiv“ sind nur bestimmte Mischungen von brennbaren Dämpfen mit Luft oder Sauerstoff. Ist zuviel Luft zugegen, so wird dadurch das Gemisch am Entzündungsherd unter die Entzündungstemperatur abgekühlt, und aus diesem Grunde kann ein momentanes Fortschreiten der Explosionswelle durch den ganzen Gasraum hindurch nicht stattfinden. Dasselbe tritt ein, wenn im Verhältnis zum Sauerstoff

¹⁾ Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen. 4. Aufl. 376/77.

²⁾ Holde, Mitteilungen, 17, 70 (1899).

zu viel brennbares Gas vorhanden ist; dieses wirkt dann gleichfalls als Verdünnungsmittel und kühlt dadurch das Gasgemenge bis unter die Entzündungstemperatur ab. Demnach gibt es nur einen vergleichsweise beschränkten Explosionsbereich, dessen untere Grenze durch Luftüberschuß und Gasmangel, dessen obere Grenze durch Überschuß an brennbarem Gas und Luftmangel bedingt wird.

a) Bestimmung des Explosionsbereichs ¹⁾ erfolgt in einer Glasbürette von 19 mm Weite, bei der das Gasgemenge über Wasser durch einen starken elektrischen Funken entzündet wird (Abb. 71).

Diese Versuche werden stets unter denselben Bedingungen ausgeführt, da die Grenzen des Explosionsbereiches nicht nur von der Natur des Gases abhängig sind, sondern auch mit der Weite der benutzten Gefäße, der Art der Zündung, dem Druck und der Temperatur variieren. Während z. B. die untere Explosionsgrenze für Kohlenoxyd bei Zimmerwärme 16% beträgt, sinkt sie bei 400° auf 14,2%, bei 600° auf 7,4%.



Abb. 71.
Explosions-
bürette nach
Bunte.

Der Explosionsbereich der Benzindämpfe ist nach Tabelle 28 recht klein; da jedoch bereits geringe Mengen Benzindampf (im Gegensatz zu Leuchtgas und Wasser-gas) genügen, um mit Luft ein explosives Gasgemisch zu bilden, so ist die Explosionsgefahr für Benzin trotzdem beträchtlich.

Tabelle 28.

Explosionsbereiche verschiedener Gas-Luftmischungen.

Nr.	Art des Gases bzw. Dampfes	Prozentgehalt der Mischung an brennbarem Gas		
		keine Explosion	Explosions- bereich	keine Explosion
1	Kohlenoxyd . . .	16,4	16,6—74,8	75,1
2	Wassergas . . .	12,3	12,5—66,6	66,9
3	Wasserstoff . . .	9,4	9,5—66,3	66,5
4	Acetylen . . .	3,2	3,5—55,2	55,4
5	Leuchtgas . . .	7,8	8,0—19,0	19,2
6	Äthylen . . .	4,0	4,2—14,5	14,7
7	Alkohol . . .	3,9	4,0—13,6	13,7
8	Methan . . .	6,0	6,2—12,7	12,9
9	Äther . . .	2,6	2,9—7,5	7,9
10	Benzol . . .	2,6	2,7—6,3	6,7
11	Pentan . . .	2,3	2,5—4,8	5,0
12	Benzin . . .	2,3	2,5—4,8	5,0

Die Explosionsgeschwindigkeit beträgt bei Benzin 2,5 m/sec; bei Benzol ist sie geringer. Gewöhnliches Benzin ist insofern feuergefährlicher als Benzol, als es früher entflammt, rascher verdunstet und der Brand sich leichter ausdehnt ²⁾.

¹⁾ H. Bunte, J. Gasbel. 44, 835 (1901).

²⁾ K. Dieterich, Autotechnik 8, Nr. 8, S. 8 (1919).

Tabelle 29.

Beziehungen des Explosionsbereichs zur Entzündungsgeschwindigkeit und zum Dampfdruck ¹⁾.

Art des Gases	Maximum der Entzündungsgeschwindigkeit cm/sec	Siedepunkt ° C	Dampfdruck bei 20° C mm Hg	Explosionsgrenzen
Pentan	57	35—40	424	2,4 —4,9
Hexan	54	65—70	124	—
Benzol	32	80—85	75	2,65—6,5
Gasolin	68	30—85	—	—
Benzin	31	90—110	—	2,1 —4,9

b) Prüfung der Explosivität gegebener Benzin-Luftmischungen. In einem Gasometer wird über Wasser in einem gemessenen Luftvolumen eine bestimmte Menge Benzin verdampft und die Luft-Dampfmischung in eine Hempelsche Explosionskugelpipette durch Senkung der Niveaueugel gesaugt; in dieser wird durch Überschlagenlassen von elektrischen Funken zwischen den am Hals der Pipette eingeschmolzenen Platindrähten, die mit einem Induktionsapparat oder einem Bosch-Magneten in Verbindung stehen, die Explosivität des Benzin-Luftgemisches geprüft. Explosivität von Gemischen mit N_2O_4 s. S. 788.

Während man sich bei Heizvorrichtungen meistens jenseits der oberen Grenze des Explosionsbereiches halten muß, ist es für den Gasmotorenbetrieb erforderlich, das Explosionsgemisch an der unteren Explosionsgrenze zu halten, um mit möglichst geringer Gasmenge eine möglichst große motorische Leistung zu erzielen. Die durch gasreichere Mischungen hervorgerufenen heftigen Explosionen können von den beweglichen Teilen der Maschine viel weniger vollständig ausgenutzt werden als die langsamere, gewissermaßen mit Expansion verpuffenden gasärmeren Mischungen.

7. Elektrische Erregbarkeit (Brandgefahr) und Leitfähigkeit.

Wiederholte, in chemischen Wäschereien früher vorgekommene Brände waren darauf zurückzuführen, daß beim Auf- und Niederschwenken von Wollstoffen in Benzin dieses durch die Reibung elektrisch negativ, die Stoffe elektrisch positiv geladen wurden²⁾. Die so aufgespeicherten Elektrizitätsmengen verursachten beim Berühren der Stoffe mit leitenden Gegenständen, z. B. der Metallwand des Waschkessels oder der Hand des Arbeiters, Funkenbildung und hierdurch umfangreiche Brände. Zur Vermeidung der letzteren ist die Benzinwäsche in geschlossenen Gefäßen vorzunehmen, die mit der Erde leitend verbunden sind, und durch Zusatz von $\frac{1}{20}\%$ ölsaurer Magnesia (Richterol), Ammoniakseife oder 2% 96% igem Alkohol ist das Benzin elektrisch leitend zu machen. So wird die beim Schwenken der Wollstoffe in Benzin entstehende

¹⁾ Hofsäb, J. Gasbel. 58, 73 (1915).

²⁾ M. M. Richter, Die Benzinbrände in den chemischen Wäschereien, 1893, Verlag von R. Oppenheim, Berlin.

Reibungselektrizität schnell abgeführt und kann sich nie zu gefahrbringender Größe ansammeln.

Qualitativ kann man die Leitfähigkeit des Benzins, wie folgt, prüfen¹⁾: Eine Blechbüchse *A* (Abb. 72) wird mit Benzin gefüllt und letzteres mittels Draht *d* mit dem Knopf des auf 500 oder 1000 V durch eine geriebene Ebonitstange aufgeladenen Elektroskops *B* verbunden. *A* steht dabei isoliert auf Bernsteinstückchen *c*. Ist das Benzin gut, so fallen beim Erden von *A* die Spannungen in *B* nur sehr langsam, andernfalls momentan auf 0 V. Die elektrische Leitfähigkeit von Benzin wird bei normal oder annähernd gut isolierendem Benzin nach der Siemensschen Entlademethode, bei weniger gut isolierendem Benzin ($\kappa > 10^{-13}$) mittels Spiegelgalvanometers bestimmt, s. S. 66ff. Die spezifische Leitfähigkeit von Benzin beträgt gewöhnlich 10^{-13} bis 10^{-15} .

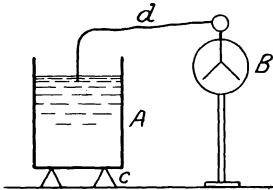


Abb. 72. Prüfung der Leitfähigkeit von Benzin.

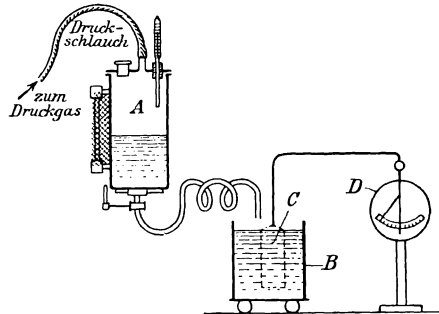


Abb. 73. Durchströmungsapparat Dolezalek-Holde zur Aufladung von Benzin usw.

Weiterhin können beim Strömen von Benzin, Äther und dergleichen durch enge Röhren, z. B. beim Fließen durch Trichter, beim Füllen von Tanks oder Kesselwagen durch Rohrleitungen infolge der Reibung an den Rohrwandungen die nichtleitenden Flüssigkeiten Ladungen bis zu mehreren Tausend Volt annehmen, die bei Annäherung eines leitenden Gegenstandes, z. B. der Hand des Arbeiters an eine geladene Gefäßwand, Funkenbildung veranlassen. Um diese Gefahren zu vermeiden, sind die beim Abfüllen benutzten Trichter, Rohrleitungen, Tanks usw. leitend mit der Erde zu verbinden.

Das größere Leitvermögen des Äthers ($\kappa = 10^{-9}$) im Vergleich zu demjenigen des Benzins deutet darauf hin, daß außer der Leitfähigkeit noch andere Faktoren bei der elektrischen Erregbarkeit eine Rolle spielen, z. B. der Grad der Dünnflüssigkeit oder ein in der chemischen Zusammensetzung der Flüssigkeit begründetes höheres Potential zwischen Flüssigkeit und Metall. Je dünnflüssiger ein Stoff ist, um so schneller wird er bei gleicher Rohrweite und gleichen Druckverhältnissen fließen, um so stärker wird er an den Rohrwandungen sich reiben und — ceteris

¹⁾ G. Just, Z. Elektrochem. 10, 202 (1904).

paribus — sich elektrisch aufladen. So ergibt unter normalen Druckverhältnissen z. B. Petroleum, erst recht natürlich Schmieröl, keine Spur von elektrischer Erregbarkeit. Über die Zähigkeit der hier in Betracht kommenden Stoffe s. S. 16. Ferner kann die verschiedene Erregbarkeit der feuergefährlichen Flüssigkeiten auch mit deren verschiedener Wasseraufnahme zusammenhängen (s. S. 74).

Die elektrischen Erregungen (bis zu 4000 V und darüber) von Benzin, Benzol usw. werden an dem in Abb. 73 skizzierten Apparat geprüft, indem man die zu untersuchende Flüssigkeit durch Kohlensäuredruck, z. B. 1,5—4 atm., aus dem Zylinder *A* durch das enge Ausflußrohr in das isoliert auf Bernstein stehende Gefäß *B* strömen läßt und die elektrische Spannung an der Wand von *B* mit einem an diese angeschlossenen Elektrometer *D* mißt¹⁾.

Bei den Prüfungen der elektrischen Erregbarkeit ist stets der Feuchtigkeitsgehalt der Luft, am besten mit einem Taupunkthygrometer (von Alexander Kuchler, Ilmenau) zu bestimmen, an dem die Feuchtigkeitsprozentage der Luft unmittelbar abzulesen sind.

Die elektrischen Aufladungen rühren von der Reibung des Isolators an den Rohrwandungen und nicht von dem sog. Lenardschen Wasserfalleffekt, d. h. der durch die Zerreißung der Oberfläche einer Flüssigkeit auftretenden Elektrizität her. Das ausgeströmte Benzin gibt seine Ladung sofort an die metallischen Wände des Auffangegefäßes bzw. an das eingehängte Elektrometerdrahtnetz ab. Aufladungen traten bei Benzin regelmäßig nur bei entsprechender Trockenheit der Luft auf (z. B. bei 30 bis 57% Luftfeuchtigkeit bis zu etwa 4000 V), während bei einer Luftfeuchtigkeit von 75 und mehr Prozent Aufladungen selbst bei einem Strömungsdruck von 5 bis 6 Atm. nicht auftraten²⁾.

Bei neueren Strömungsversuchen mit chemisch reinem Benzol³⁾ traten aber noch bei Luftfechtigkeiten von 81% Aufladungen bis zu 3000 V bei Messing, bei Eisen 3600, Aluminium 2200, Kupfer 1000, Glas 800 bei einem Strömungsdruck von $1\frac{1}{2}$ —2 Atm. auf.

Das in die Flüssigkeit eingehängte Drahtnetz *C* wird nach dem Aufladen durch die elektrisch erregte Flüssigkeit beim Laden von *B* bei Benzol wegen dessen im Vergleich zu Benzin höherer Leitfähigkeit (mindestens 10^{-12}) stets sofort entladen, nicht immer aber bei Benzin, das schlechter leitet. Darum ist die Gefahr bei Benzol noch geringer als bei Benzin.

¹⁾ F. Dolezalek, Z. Chem. u. Ind. d. Kolloide **35**, 166 (1912), Holde, Ber. **47**, 3229 (1914), Z. Elektrochem. **22**, 195 (1916).

²⁾ Holde, Verhandl. d. physik. Ges. **21**, 465 (1919); Techn. Ber., herausgegeben von der techn. Abt. d. Benzol-Verbandes G.m.b.H. 1919, Nr. 11, S. 1. Kleine Restladungen von 100—200 V bleiben gelegentlich im Benzin, das die Rolle des Glases als Dielektrikum in der Leidener Flasche (der Vergleich rührt von E. Warburg her, s. Holde, Z. Elektrochem. **22**, 4, [1916]) spielt, zurück. Im übrigen wird vorstehende Auffassung über die völlige bzw. fast völlige Entladung des geströmten Benzins durch spätere Feststellungen von W. Meißner (Verhandl. d. physik. Ges. **21**, 371 [1919]) bestätigt. Eine im Innern eines hohlen Leiters befindliche isolierende Flüssigkeit kann hiernach keine Raumladung enthalten, auch wenn der Leiter ein hohes Potential hat, weil die Ladung zufolge der abstoßenden Kräfte an die Oberfläche, d. h. an den Leiter wandern muß.

³⁾ Ausgeführt in Gemeinschaft mit K. Typke im Nov. 1919 und mit v. An-dreatta, Mai 1922.

Nach Quincke¹⁾ können unter Umständen bei elektrischen Erregungen infolge von longitudinalen elektrischen Schwingungen Funkenausgleiche selbst vom geerdeten zum benachbarten geerdeten Leiter stattfinden, wie dies z. B. bei einem Blitzumschlag in benachbarte Gas- und Wasserleitung beobachtet wurde.

8. Brechungsexponent und Dispersion s. S. 62, 457 u. 450.

9. Spezifische Wärme.

Die Kenntnis der spez. Wärme ist für die Berechnung der Heiz- einrichtungen usw. bei der Destillation wichtig (Bestimmung S. 47).

Amerik. Benzin hat die spez. Wärme 0,487²⁾. Spezifische Wärmen von Petroläther Kp. 35–40° bei tiefen Temperaturen³⁾:

t°	c	t°	c
– 161,20	0,588	– 74,15	0,601
– 126,91	0,592	– 52,95	0,604
– 96,15	0,596	– 25,55	0,608

10. Verbrennungswärme.

Seit der Benutzung des Benzins zum Betriebe von Explosions- motoren, besonders bei Automobilen (s. S. 119) sind Verbrennungswärme und Heizwert von Bedeutung, da ein Öl um so brauchbarer für diesen Zweck ist, je höher sein calorischer Effekt ist. Die Bestimmung geschieht in der calorimetrischen Bombe durch Verbrennung des in einer Gelatinekapsel eingeschlossenen Benzins (S. 53 ff.).

Tabelle 30.

Verbrennungswärmen von Benzin, Leuchtöl und anderen Brennstoffen.

Heizmittel	Verbrennungswärme (oberer Heizwert)
Benzin	11160 bis 11225
Petroleum	11000 „ 11100
Braunkohlenteeröl	10407
Benzol	10038
Motorenspirit	5940
Anthrazit	8000
Steinkohle	7000 bis 7500
Braunkohle, lufttrocken	4500 „ 5000

11. Prüfung auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

Qualitativ. Nach Holde. Ölfreier Petroleumasphalt, wie man ihn bei der Asphaltbestimmung in dunklen Mineralölen mittels Normalbenzin (S. 106) erhält, ist in Benzol leicht löslich. Er kann daher als Reagens auf Gegenwart von Benzol


¹⁾ Privatmitteilung. ²⁾ Graefe, Petroleum **2**, 523 (1906/07).

³⁾ Battelli, Lincei Rend. (3) **16** [1], 243 (1907), s. a. Phys. Z. **9**, 671 (1908).

in Benzin benutzt werden, das sich bei Anwesenheit von Benzol in Berührung mit dem gepulverten ausgewaschenen Asphalt gelb bzw. bei größeren Benzolmengen braun färbt. In Alkohol ist der Asphalt auch unlöslich; es ist dies ein Vorzug gegenüber der folgenden Probe, bei welcher allerdings das Reagens bequemer zu beschaffen ist.

Nach Dieterich ¹⁾. Das als Drachenblut bezeichnete Harz ist in Benzol (freilich auch in Spiritus, Methylalkohol, Aceton, Äther) mit roter Farbe löslich, in Benzin jedoch unlöslich. Schüttelt man mit Drachenblut getränktes Papier (Dracorubinpapier der Chem. Fabrik Helfenberg) mit der zu untersuchenden Probe, so färbt sich diese bei Gegenwart von aromatischen Verbindungen oder der anderen obengenannten Stoffe rot, bleibt im Falle reinen Benzins ungefärbt. Indische Benzine, welche auch unvermischt erhebliche Mengen von Benzol und seinen Homologen enthalten, geben dementsprechend positive Dracorubinreaktion, sowie Färbung in Berührung mit Asphalt, weshalb bei der Beurteilung Vorsicht geboten ist.

Indopheninreaktion ²⁾ beruht auf dem Nachweis des in jedem Handelsbenzol vorkommenden Thiophens C_4H_4S .

In einer mit reiner Schwefelsäure ausgespülten Porzellanschale werden einige Körnchen Isatin C_6H_4  mit konz. Schwefelsäure übergossen und mit der zu untersuchenden Probe überschichtet, mit einem Uhrglas bedeckt stehen gelassen. Bei Gegenwart thiophenhaltigen Benzols bilden sich blaue Ringe um das Isatin.

Indanthrenreaktion ³⁾: Indanthrendunkelblau-BT-Pulver und Indanthrenviolett-RT-Pulver sind in Benzin praktisch unlöslich, in aromatischen Kohlenwasserstoffen leicht löslich, im Gegensatz zu Dracorubin in Alkohol, Äther und Aceton nur wenig löslich. Wenn 20 cm³ Benzin in einer Stöpselflasche mit etwas Indanthrendunkelblau geschüttelt und nach 2stündigem Stehen in einen schmalen Glaszylinder filtriert werden, so zeigt benzolfreies Benzin nur einen schwach rosa-roten Stich, 2% Benzol geben deutliche Rosa-, 5% Benzol rosarote Färbung.

Quantitativer Nachweis s. S. 110ff.

12. Nachweis von Terpentinöl oder Kienöl.

Als Verfälschung des Benzins kommt Terpentinöl infolge seines hohen Preises naturgemäß nicht in Betracht. Umgekehrt besteht sog. Terpeninölersatz (s. S. 135) meist aus einer höher siedenden Benzinfraktion, bei welcher die charakteristischen Eigenschaften des echten Terpentinöls fehlen, indessen der Terpentinölgeruch durch kleine Mengen Terpeneol u. dgl. gelegentlich nachgeahmt wird. Ein von ungenügender Raffination herrührender starker Geruch des Benzins wird zuweilen durch geringe Zusätze von Terpentinöl oder Kienöl bei gleichzeitiger Einwirkung von Alkali verdeckt; die Zusätze werden wie folgt erkannt:

Qualitativ: Reines Petroleumbenzin (auch Benzol und dessen Homologe) färbt sich, sofern es nicht gecrackte ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthält, mit Bromdampf rotgelb, während Terpentinöl oder Kienöl das Brom ohne Färbung absorbieren.

Ein Tropfen Wallerscher Jodlösung, zu 5 cm³ Benzin gesetzt, färbt dieses rosa, die Färbung bleibt $\frac{1}{2}$ h gleich stark bestehen, während sie bei Gegenwart von Terpenölen bald verschwindet.

¹⁾ Motorfahrer 1915, Nr. 18. ²⁾ Bruchhausen, Pharm. Ztg. 58, 511 (1913).

³⁾ Formánek, Knop und Korber, Chem.-Ztg. 41, 713, 730 (1917).

Quantitativ wird Terpentinöl nach den S. 457 angegebenen Konstanten (Bromzahl 2,15 bis 2,3; $d = 0,865/75$ usw.) ermittelt.

13. Raffinationsgrad.

Im allgemeinen wird heute Benzin nur für besondere Zwecke raffiniert, um Verluste und Verbrauch an teuren Reagenzien zu vermeiden. Meistens wird es nur durch Destillation mit indirektem Dampf rektifiziert benutzt. Rohbenzin kann schwach gelblich gefärbt sein; gut rektifiziertes und raffiniertes Benzin ($Kp. < 150^{\circ}$) muß in 10 cm dicker Schicht völlig farblos sein und darf weder konz. Schwefelsäure färben, noch an Wasser irgendwelche sauren Bestandteile oder sonstigen Verunreinigungen abgeben. Die raffinierten Lackbenzine des Handels sind meistens in 10 cm dicker Schicht farblos, vereinzelt schwach gelblich gefärbt. Doktor- und Korrosions-Test zum Schwefelnachweis s. S. 789.

14. Löslichkeit in Alkohol.

Die Löslichkeit der Erdölkohlenwasserstoffe in Alkohol nimmt mit steigendem Siedepunkt ab.

Die Benzinfraktionen sind dementsprechend in absolutem und 96 $\frac{0}{0}$ igem Alkohol völlig löslich; mit verdünnterem Alkohol, z. B. 94 $\frac{0}{0}$ igem, mischt sich Benzin nicht mehr. (Unterscheidung von Lackbenzin und Leuchtpetroleum durch Alkohollöslichkeit s. S. 136.)

Benzol und dessen Homologe sind in Alkohol bedeutend leichter löslich als aliphatische Petroleumkohlenwasserstoffe.

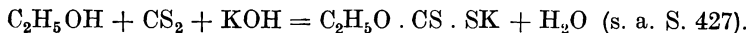
15. Löslichkeit in Anilin¹⁾.

In Anilin sind reine Benzine der Paraffinreihe völlig unlöslich, während aromatische Kohlenwasserstoffe, auch Terpentinöl, darin löslich sind. Reines, d. h. von aromatischen Zusätzen und gecrackten ungesättigten Kohlenwasserstoffen freies Benzin setzt sich beim Schütteln mit Anilin im Meßzylinder mit unvermindertem Volumen oberhalb des Anilins ab. Gleichzeitig gehen in das Anilin alle färbenden Substanzen.

Die Löslichkeitsverhältnisse in Mischungen sind noch näher zu erproben.

16. Prüfung auf Schwefelkohlenstoff.

Zur Prüfung auf Schwefelkohlenstoff (von Zusatz von Rohbenzol oder Benzolvorlauf herrührend) wird das zu untersuchende Material mit einer konz. alkoholischen Kalilauge versetzt, welche die Bildung farbloser, nadelförmiger Krystalle von xanthogensaurem Kali bewirkt.



¹⁾ H. C. Frey [Journ. Amer. Soc. 30, 420 (1908), Schimmel & Co. Ber. Okt. 1908, S. 126] benutzte die Löslichkeit von Terpentinöl und die Unlöslichkeit der Petroleumkohlenwasserstoffe in Anilin, um letztere im ersteren nachzuweisen (s. S. 459). Über Anilin als Lösungsmittel s. auch Holde, 5. Aufl. S. 536, Petroleum 18, 853 (1922); Holde und Weill, Brennstoffchemie 4, 177 (1923).

17. Normalbenzin.

Das zur Bestimmung des Asphaltgehaltes dunkler Mineralöle verwendete Benzin fällt (s. S. 106), je niedriger der Siedepunkt liegt, und je weniger ungesättigte Verbindungen es enthält, um so mehr Asphalt aus.

Das von der Fabrik C. A. F. Kahlbaum, Berlin-Adlershof, gelieferte, zur Bestimmung des Asphaltgehaltes von Mineralölen benutzte Normalbenzin wird vom Staatl. Materialprüfungsamt zu Berlin-Dahlem kontrolliert.

Die Siedegrenzen, 65 bis 95°, werden durch ununterbrochene Destillation aus einem Kölbchen mit 40 cm langem Dreikugel-Aufsatz nach Le Bel - Henninger (Abb. 74) bestimmt. $d_{15} = 0,695 - 0,705$. Das Benzin soll ferner frei von jeder Verunreinigung sein und darf höchstens 2% von Bestandteilen enthalten, die in einem Gemisch von 80 T. konzentrierter Schwefelsäure und 20 T. Schwefelsäureanhydrid bei viertelstündigem Schütteln löslich sind. Um absolute Gleichmäßigkeit des Normalbenzins und damit Übereinstimmung der Asphaltbestimmungen an verschiedenen Prüfungsstellen zu gewährleisten, wird bei Beglaubigung jeder Lieferung das Asphaltausfällungsvermögen an einem asphaltreichen Wietzer Erdöl gegenüber demjenigen des bisher benutzten Normalbenzins festgestellt.

Normalbenzin enthält höchstens 8—10% Naphthene¹⁾.

18. Sog. Lackbenzin (Terpentinersatz).

Lackbenzine, sog. Testbenzine²⁾, dürfen wie Leuchtpetroleum nicht unter 21° (Abelscher Prober) entflammen; sie zeigten früher spez. Gewicht 0,730 bis gelegentlich 0,810, häufiger 0,761—0,789, begannen bei 89—145,5° zu sieden und siedeten bis etwa 200°, gelegentlich bis 230°, so daß sie in die Eigenschaften der Leuchtöle eingriffen. Von letzteren werden sie für zolltechnische und eisenbahntarifliche Zwecke wie folgt unterschieden:

Siedeprobe: Bei der Destillation von Kohlenwasserstoffgemischen hat die siedende Flüssigkeit stets eine höhere Temperatur als der Dampf, und zwar ist diese Differenz um so größer, in je weiterem Temperaturbereich die Flüssigkeit siedet³⁾. So ergab bei der Normal-Destillation (S. 102) ein galizisches Erdöl von Kp. 100° bis über 300° eine Temperaturdifferenz zwischen siedender Flüssigkeit und Dampf von 35° bis über 59°, ein Sicherheitspetroleum von den wesentlich engeren Siedegrenzen 184 bis 252° nur eine Differenz von 6 bis 8°⁴⁾. Diese Erkenntnis kann zur

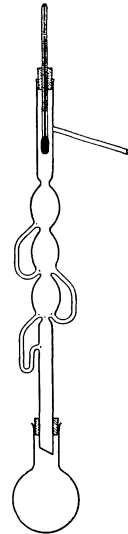


Abb. 74. Dreikugel-Aufsatz nach Le Bel-Henninger.

¹⁾ Holde, Chem.-Ztg. 38, 241, 264 (1914).

²⁾ Im Handel sollen nach W. Manasse früher auch sog. Lackbenzine ohne Test, d. h. mit $f_p < 21^\circ$. $d = 0,750/760$ und Kp. 110—200° vorgekommen sein. Der Verband Deutscher Lackfabrikanten schreibt heute für Lackbenzin Siedegrenzen 140—190° und Flammpunkt 21—24° vor.

³⁾ E. Graefe, Petroleum 3, 1128 (1907/08).

⁴⁾ Holde, Chem.-Ztg. 37, 414 (1913).

Unterscheidung von Lackbenzinen und Sicherheitspetroleum von Leuchtpetroleum dienen, da bei letzterem ähnliche Differenzen gefunden werden wie bei den Erdölen.

Eine beliebige Menge Öl wird im Englerkolben zum Sieden erhitzt, während sich gleichzeitig im Öl und im Dampf neben dem Abzugsrohr je ein Thermometer befindet. Die Temperaturdifferenz im Beginn des Siedens wird ohne irgendwelche Korrekturen für den herausragenden Faden des Thermometers bestimmt; sie beträgt für Lackbenzin 5 bis 18°, für Sicherheitsöl 5 bis 14°, für Leuchtpetrole 30 bis 45°.

Alkohollöslichkeit: Sicherheitspetroleum läßt sich, abgesehen von seinem höheren Flammpunkt, von den durchschnittlich niedriger siedenden Lackbenzinen, ebenso wie Leuchtpetroleum noch durch geringere Löslichkeit in 96 vol.-%igem Alkohol bei Zimmerwärme unterscheiden¹⁾. Lackbenzine lösen sich vollkommen im dreifachen Volumen 96%igen Alkohols auf, während alle Leuchtpetrole, auch Sicherheitsöl, in gleicher Weise behandelt, stark getrübt, beim Stehen beträchtliche Ölmengen ausscheidende Mischungen geben.

Ricinusölprobe. Schüttelt man 20 cm³ Öl bei 22° mit 10 cm³ Ricinusöl (D. A. B. V) 15 sec, so bleibt bei Lackbenzin nach Schwarz die Mischung nach Entweichen der Luftblasen klar, bei Petroleum getrübt.

In Amerika wird neuerdings für „Mineral Spirit“ (Lackbenzin) ein *fp* („Tag“ = Tagliabue, geschlossener Apparat) von mindestens 30°, ein Gehalt von höchstens 5% unter 130° siedender Anteile (Engler) und Verdampfbarkeit auf Filterpapier innerhalb 30 min vorgeschrieben.

Der Rückstand im Englerkolben soll nicht sauer reagieren²⁾.

Bestimmung der Verdunstungsfähigkeit von Lackbenzinen. Das Benzin und ebenso reines Terpentinöl werden in bestimmter Menge auf siedendem Wasserbad in einer Schale verdunstet, wobei nur Terpentinöl einen festen, 1,5 bis 2% betragenden Rückstand hinterlassen darf. Erhält man bei beiden Versuchen für die Verdunstungsdauer angenähert die gleichen Zeiten, so ist das Benzin, im Falle es keinen Rückstand hinterlassen hat, für die Lackfabrikation verwendbar.

Nach einem anderen, bequem in der Kälte ausführbaren Verfahren läßt man auf ein horizontal aufgehängtes Stück Filtrierpapier möglichst gleichgroße Tropfen von Terpentinöl und dem zu untersuchenden Benzin tropfen und beobachtet die Zeit, nach welcher das Papier völlig fleckenrein erscheint. Je schneller das Benzin verdunstet, desto feuergefährlicher ist es; verdunstet es langsamer als Terpentinöl, so besitzt ein damit hergestellter Lack geringere Trockenfähigkeit als ein Terpentinöllack von sonst gleicher Zusammensetzung. Lackbenzin soll also etwa gleichschnell wie Terpentinöl verdunsten und einen milden Geruch besitzen.

Lösungsvermögen von Lackbenzinen: Wichtig ist ein möglichst hohes Lösungsvermögen für Harze bzw. Mischbarkeit mit Harzen und Ölen (für geschmolzene Kopale und deren Mischungen mit Leinöl und Holzöl). Die Lösungen dürfen auch nach längerem Stehen nicht durch Ausfallen der Harzanteile getrübt werden.

Bestimmung von Terpentinöl neben Lackbenzin s. S. 133.

¹⁾ Holde, Chem.-Ztg. **37**, 610 (1913).

²⁾ Technical Paper 305, Bureau of Mines v. 1. 3. 22.

C. Leuchtpetroleum.

I. Definition.

Leuchtpetroleum (Leuchtöl, Petroleum, Kerosin, frz. huile lampante oder pétrole lampante, engl.-amerik. kerosene, illuminating oder burning oil) stellt die auf den gewöhnlichen Petroleumbrennern brennenden, in der Hauptmenge zwischen Benzin und Schmieröl, etwa zwischen 150 und 300° destillierenden, raffinierten Anteile des Erdöls dar. Meistens enthalten die Leuchtöle noch wechselnde Mengen unter 150° und über 300° siedender Anteile, einzelne sieden sogar nur bis 275°. Teure Qualitäten enthalten keine unter 150° und über 300° siedenden Anteile. Leuchtöl muß in Deutschland einen Flammpunkt über 21° C (Abel-Prober) haben und auf dem jeweilig in Frage kommenden Brenner (in Deutschland vorwiegend Kosmosbrenner) mit heller, stetiger Flamme ohne Rauch-, Ruß- und Geruchsentwicklung brennen.

II. Physikalische und chemische Prüfungen.

1. Colorimetrische Prüfung.

Normales Leuchtpetroleum soll in 10 cm dicker Schicht vollständig klar, durchsichtig und höchstens schwach gelblich gefärbt sein. Teurere Qualitäten, wie z. B. Water White, sind wasserhell, denn je schärfer ein Öl raffiniert ist, desto heller die Farbe. Dem Sonnenlicht ausgesetzt, büßen alle Petroleumsorten in bezug auf Farbqualität ein, sie werden gelber, ohne daß mit dieser Veränderung eine erhebliche Verringerung der Leuchtkraft verbunden zu sein braucht. In neuerer Zeit ist die Bestimmung der Farbintensität von der Brennprobe mehr verdrängt worden, da eine ganze Reihe von Leuchtölen trotz deutlicher Gelbfärbung genügende Brennfähigkeit zeigen.

Auf den Petroleummärkten wird das Petroleum freilich immer noch nach der Farbe gehandelt.

Die Farbmesser von Stammer, Saybolt und Wilson-Ludolph gestatten, bestimmte Normalzahlen für die Farbe zu ermitteln. Bei erstgenannten beiden

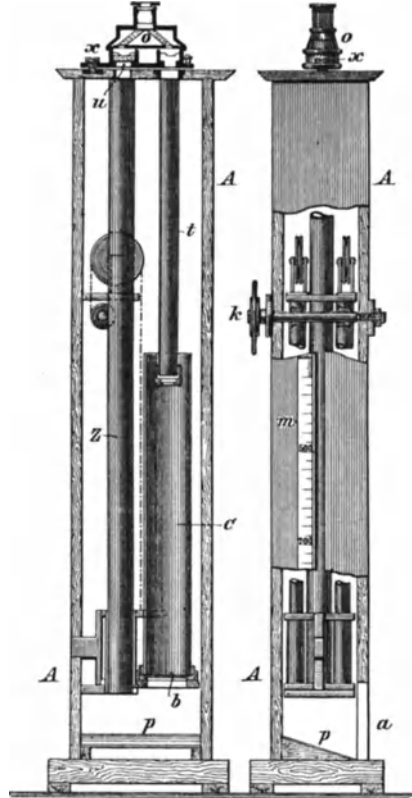


Abb. 75a und b. Colorimeter nach Stammer.

Apparaten wird diejenige Schichtdicke ermittelt, bei welcher das Petroleum gleich gefärbt erscheint wie eine Normalglasplatte von bestimmter Färbung, in dem Ludolphschen Colorimeter wird die Farbe ein und derselben Schicht des zu prüfenden Petroleums mit verschiedenen Farbglastypen verglichen.

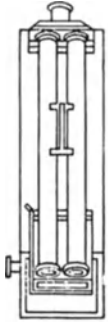


Abb. 76.

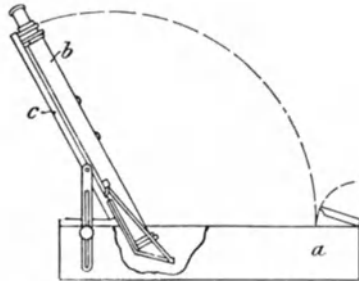


Abb. 77. Colorimeter von Wilson.

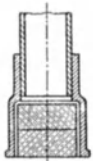


Abb. 78a.

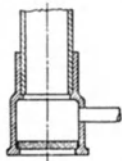


Abb. 78b.

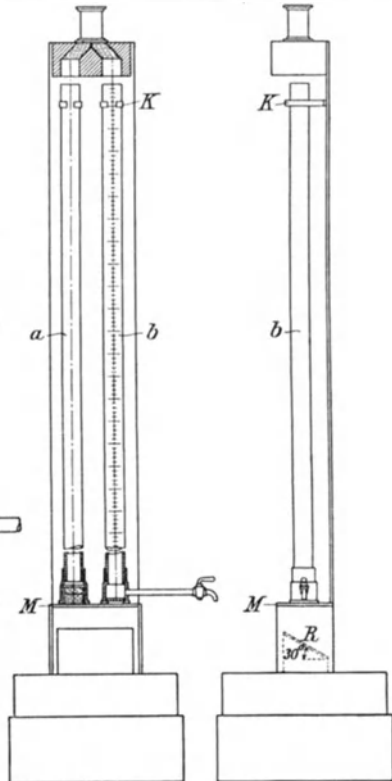


Abb. 78.

Abb. 79.

a) **Stammersches Colorimeter** (von Schmidt und Haensch, Berlin, gebaut, Abb. 75 a und b): *z* ist das feststehende Rohr, welches oben mit Farbglasplatte aus Uranglas versehen ist; *c* ist ein verschiebbarer, mit dem zu prüfenden Petroleum beschickter Zylinder, in welchen die Röhre *t* je nach dem Stand des Zylinders *c* verschieden hoch eintaucht. Durch Öffnungen im Boden von *z* und *c* gelangt das Licht über Spiegel *p* durch zwei Prismen nach Okular *O*. Die Schichthöhe des Petroleums, gemessen an der Teilung *m*, wird solange variiert, bis Übereinstimmung der Farbe in beiden Röhren eintritt¹⁾. Zur Vermeidung der Einwirkung des Metalls auf das zu prüfende Öl empfiehlt Engler den Zylinder aus Glas zu fertigen.

b) Beim **Colorimeter von Wilson**²⁾, das wohl die weiteste Verbreitung, besonders in England und Rußland, gefunden hat, sind an dem um einen beliebigen Winkel drehbaren Deckel *c* eines Holzkastens *a* zwei Messingröhren *b* angebracht, in welchen sich die zur Aufnahme des Petroleums und der Farbgläser dienenden Glasröhren befinden (Abb. 76 und 77); diese können durch dicht anschraubbare Glasdeckel geschlossen werden. Ein am unteren Ende des Brettes befestigter Spiegel sendet das reflektierte Licht durch die Röhren und Prismen, ähnlich wie beim Stammerschen Colorimeter in das Okular. Jedem Apparat wird ein Satz von vier Gläsern beigegeben, die, geordnet nach Helligkeit, je einer Farbenmarke für die Leuchtöle des Handels: Water White (hellstes

¹⁾ C. Engler, Dingers polyt. Journ. 264, 287 (1889).

²⁾ Bezugsquelle W. Ludolph, Bremerhaven.

Glas), Superfine White, Prime White, Standard White (dunkelstes Glas) entsprechen sollen.

Zur Bestimmung des Farbtones füllt man eine Röhre mit dem Probepetroleum und befestigt das Rohr am Brett; erscheint jetzt im Okular die eine Hälfte des Gesichtsfeldes gelb gefärbt, so wird in die oberhalb des Deckels an der zweiten leeren Röhre befindliche Halbringhülse das eine oder das andere der farbigen Gläser gelegt, bis der zweite Halbkreis im Okular mit dem ersten annähernd gleich gefärbt erscheint; dasjenige Glas, dessen Einfügung die annähernd gleiche Färbung der beiden Halbkreise des Gesichtsfeldes bewirkt, kennzeichnet die Marke des zu prüfenden Leuchtöls.

In Wirklichkeit entspricht der Farbton des Petroleums, d. h. seine Marke, selten genau einem der vier Gläser. Auf den verschiedenen Märkten schätzt man die Farben nur in ganzen Marken. Ist z. B. der Farbton eines Leuchtöls heller als Marke 3 und dunkler als Marke 2, so wird er mit der Marke 3, also mit der dunkleren Marke bezeichnet. In Baku ist die Schätzung der Farbe auch in Bruchteilen von ganzen Marken üblich¹⁾. Die Bruchteile der Farbmarke werden wie folgt ermittelt:

Ist zur Erzielung gleicher Färbung beider Halbkreise im Gesichtsfelde des Okulars auf die mit Leuchtöl gefüllte Röhre das Glas 2 M aufzulegen und auf die leere Röhre das Glas 3 M, so entspricht das Petroleum der Marke $2\frac{1}{2}$. Je nachdem es bei dieser Probe dunkler oder heller als 3 M erscheint, wird es mit $M\frac{2^3}{4}$ oder $2\frac{1}{4}$ bezeichnet. Mit $2\frac{1}{4}$ wird das Petroleum auch bezeichnet, wenn auf die gefüllte Röhre M 1 und auf die leere Röhre M 3 zur Erzielung von Farbgleichheit gelegt wird.

Für die Marken des Wilsonschen Apparates wurden beim Vergleich mit dem Apparate von Stammer die in Tab. 31 angegebenen Höhen der Leuchtölsäulen gefunden.

Die dort angegebenen ganzen Marken Wilson wurden auf dem Wege des Versuches ermittelt, die Bruchteile von Marken dagegen durch Berechnung.

c) Colorimeter von Saybolt (Abb. 78—79), in den Vereinigten Staaten benutzt, beruht auf dem gleichen Prinzip wie das Stammersche Instrument, nur daß die Schichtenhöhe des Petroleums hier durch verschieden hohe Auffüllung, regulierbar durch das seitliche Hahnrohr, gemessen wird.

Die beiden Glasröhren *a* und *b*, von denen *a* leer, *b* mit Petroleum gefüllt wird, ruhen, durch die Schlitzklemmen *K* gehalten, auf einer gemeinsamen Metallplatte *M*, durch deren 2 kreisrunde Öffnungen das Licht vom Reflektor *R* in das Okular gelangt. Der Fuß von *a* enthält in einer Metallhülse auswechselbar 1 oder 2 Uranglasplatten, während die mit seitlichem Hahn versehene Röhre *b* als Bodenplatte eine farblose Glasplatte enthält. Die Konstruktion der unteren Teile der Röhre *a* und *b* ergibt Abb. 78 a und b.

Da eine meßbare Einheit diesem Apparat nicht zugrunde liegt, die Angaben vielmehr auf der Farbtiefe der Farbgläser beruhen, ist die Farbe eines Öls in Zahlen, die von - 9 über 0 bis + 25 gehen, ausgedrückt, die wiederum von der in Zoll oder Teilen von Zoll gemessenen Höhe der Ölschicht abhängen, welche in der Tiefe der Farbe mit einem oder beiden Farbgläsern übereinstimmt. Mit Hilfe einer Tabelle werden die gefundenen Höhen in Zahlen verwandelt, so z. B. entspricht eine Höhe von $5\frac{3}{8}$ " bei Verwendung nur eines Farbglases einer Farbe von + 15 (im Wilson-Colorimeter = PW.), eine Höhe von 12" einer solchen von + 21 (im Wilson-Colorimeter = SuW.), während bei Verwendung von zwei Farbgläsern die Höhe von $5\frac{3}{8}$ " einer Farbe von + 3 und die Höhe von $10\frac{4}{8}$ " einer Farbe von + 15 entspricht.

¹⁾ S. R. Quitka, Arbeiten der Bakuschen Sektion der „Kaiserlich Russischen Technischen Gesellschaft“ 1889 bis 1891; Kwjatkowsky und Rakusin, Praktische Anleitung zur Verarbeitung der Naphtha, Berlin 1904.

d) Colorimeter von Hellige¹⁾ beruht auf demselben Prinzip (Abb. 80 a—c).

Das in einem Trog *C* von den Innenmaßen 10 mm Breite, 19 mm Höhe und oben 51 mm, unten 48 mm Länge eingefüllte Petroleum wird durch ein Beobachtungsfensterchen, hinter dem eine Helmholtzsche Doppelplatte (D.P.) angebracht ist, mit einer Normallösung (0,06 g Kaliumbichromat in 1 l Wasser) verglichen, die sich in einem hohlen Glaskeil *K* von 60 × 150 × 21 mm befindet. Die Rückwand des Apparates *Sch*

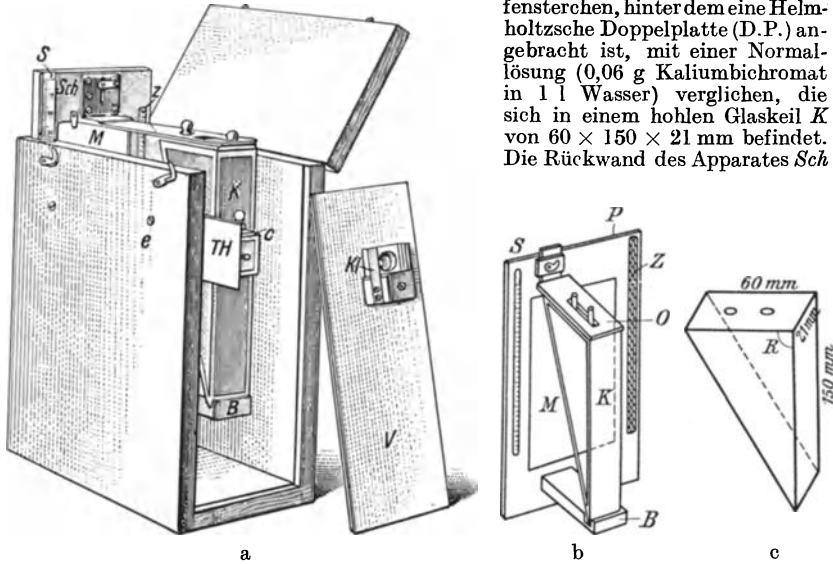


Abb. 80 a—c. Colorimeter von Hellige.

wird samt dem Keil so lange mit Hilfe des Zahnstangengetriebs *Z* verschoben, bis beide Felder des Gesichtskreises gleiche Farbstärke haben. Die Stellung der Skala ergibt die „Hellige-Zahl“.

Tabelle 31.

Beziehung verschiedener Colorimeterzahlen.

Petroleum	Marke Wilson	Stammer-Zahl mm	Hellige-Zahl
Standard white . .	4	50	75
„ „ . . .	3,5	68	55
Prime white . . .	3	86,5	43
„ „ . . .	2,75	115	32,5
„ „ . . .	2,5	143	26
„ „ . . .	2,25	172	22
Superfine white . .	2	199	19
Water white . . .	1,5	255	15
„ „ . . .	1	310	12

Die Stammerzah *S* findet man aus der Helligezahl *H* nach der Formel:

$$S = 3733,5/H.$$

¹⁾ Ubbelohde, Petroleum 10, 725 (1914/15).

2. Spezifisches Gewicht.

Bestimmung S. 5ff.

Tabelle 32.

Gewichtskorrekturen russischer Öle nach Mendelejeff.

Für spezifische Gewichte	Korrektion für 1° Temperatur- erhöhung
von 0,760—0,780	— 0,000 790
„ 0,780—0,800	0,000 780
„ 0,800—0,810	0,000 770
„ 0,810—0,820	0,000 760
„ 0,820—0,830	0,000 750
„ 0,830—0,840	0,000 740
„ 0,840—0,850	0,000 720
„ 0,850—0,860	0,000 710

Das spez. Gewicht von Petroleum erleidet bei längerem Stehen des Öles, selbst in verschlossenen Flaschen, durch Polymerisierung von Äthylenen zu Schmierölkohlenwasserstoffen merkliche Erhöhungen¹⁾.

3. Zähflüssigkeit und Capillarität.

Zum normalen Brennen des Petroleums muß der Docht der Flamme genügende Mengen Petroleum zuführen; die Oberflächenspannung treibt das Petroleum in die Dochtecapillaren, während die Zähigkeit der Bewegung in den Capillaren einen Widerstand entgegensetzt, der mit der Zähigkeit wächst²⁾. Die Abhängigkeit der in der Zeiteinheit im Dochte gehobenen Ölmenge (M) von der Capillarkonstante a und der Zähigkeit Z ist nach Stepanoff: $M = a^2/Z$.

Die Capillaritätskonstanten der verschiedenen Brennöle, etwa 2,7—2,8 mg/mm, weichen so wenig voneinander ab, daß sie für die Unterscheidung nicht in Betracht kommen, dagegen sind die Schwankungen der Zähigkeit größer. Die S. 20ff. beschriebenen Viscosimeter sind für Leuchtpetroleum wenig geeignet, weil infolge der zu großen Weite und zu geringen Länge der Ausflußöffnung der Apparate die Unterschiede in der Zähigkeit der verschiedenen Brennöle zu gering sind. Ein Zähigkeitsmesser von Ubbelohde mit längerem und engerem Ausflußröhrchen³⁾ ergibt für die verschiedenen Leuchtpetrole Zähigkeiten von 1,11—1,80 (nicht zu verwechseln mit den Englergraden!). Zur direkten Bestimmung der absol. Zähigkeit ist das auf S. 11 beschriebene Capillarviscosimeter brauchbar.

¹⁾ Engler, Ber. 43, 405 (1910); s. a. S. 90.

²⁾ Untersuchungen von Engler und Lewin, Lissenko und A. J. Stepanoff, Grundlagen der Lampentheorie, Deutsch von S. Aisinman, 1906.

³⁾ Ubbelohde, Petroleum 4, 861 (1908/09).

Ein in amerikanischen Raffinerien viel benutztes handliches und billiges Benzin- und Leuchtöl-Viscosimeter¹⁾ (s. Abb. 81 u. 81a) besteht aus der etwa 35 cm langen 1 mm im Lichten weiten Glascapillare *f*, welche in dem Hartgummistück *f* mittels kleiner Messingbänder *i* befestigt ist. (Die einander entsprechenden Teile sind in den Abbildungen gleich bezeichnet.) Oben an der Glascapillare ist der mit der kleinen Öffnung *e* versehene Gummiball *d* befestigt. Das Brett, auf welchem die Capillare befestigt ist, befindet sich in dem graduierten Glaszylinder *a*.

300 cm³ des zu prüfenden Leuchtöls oder Benzins werden in den Glaszylinder bis 1 cm über den auf dem Glaszylinder eingezätzten Strich *c* gefüllt, so daß das Niveau des Öles bei eingetauchter Capillare sich bei Strich *b* befindet. Nun wird mittels des Gummiballs *d* unter Verschuß von *e* mittels des Fingers die Flüssigkeit so lange aus der Capillare herausgedrückt, bis nur Luftblasen aus letzterer herauskommen. Dann wird der Finger von *e* entfernt und mit einer Stoppuhr die Zeit bestimmt, innerhalb welcher das Öl in der Capillare bis zur Marke *c* ansteigt. Die so bestimmte Ausflußzeit wird auf 15,5° C, die in den amerikanischen Raffinerien übliche Normaltemperatur, mittels einer Tabelle umgerechnet, welche jedes Fabriklaboratorium selbst entworfen hat und auf empirischer Ermittlung der Ausflußzeiten bei einer Reihe von Ölen zwischen + 5 und 38° C, sowie Aufnahme einer Kurve beruht. Aus letzterer wird für die Tabelle die Ausflußzeit bei + 15,5° entnommen, die als Maß der Viscosität dient.

Die Viscosität wird als Maßstab des Aufstiegs der Leuchtöle im Docht und Qualitätsprobe von zwei der größten amerikanischen Raffinerien bei allen Proben regelmäßig benutzt. Höher viscose Öle brennen schlecht.

Neuerdings wurde diese Bestimmung in Amerika auch zur Kennzeichnung der Herkunft und Qualität von Gasolin benutzt. Reines, normales Erdölbenzin hat andere Viscosität als die mit Benzol oder gekracktem Benzin vermischten Benzine.

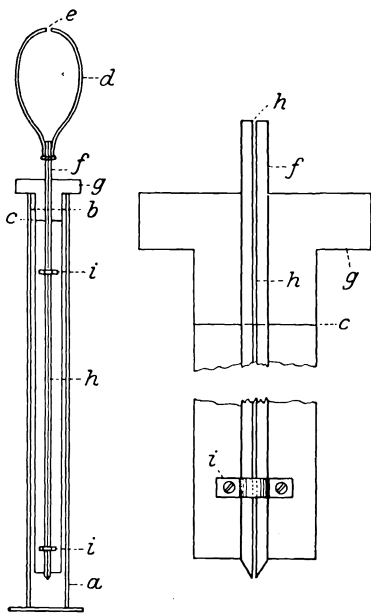


Abb. 81 u. 81a. Viscosimeter für Gasolin und Leuchtöl.

4. Erstarrungspunkt.

Petroleum, welches im Freien der Kälte ausgesetzt ist, soll auch bei tiefen Temperaturen völlig flüssig dem Docht zufließen und z. B. bei - 10° klarflüssig bleiben.

Die Prüfung wird auf dem S. 40 beschriebenen Apparat ausgeführt, indem man nach Anstellung eines Vorversuchs Proben je 1 h auf die in Frage kommende Temperatur unter Vermeidung von Bewegung abkühlt und den Wärmegrad feststellt, bei dem das Öl krystallinische Ausscheidungen gibt und schließlich zu fließen aufhört. Es sind zur Vermeidung von irrümlichen Ergebnissen nur frische, nicht

¹⁾ Die Beschreibung und Angaben über den Wert der Bestimmung stammen von Herrn Albert E. Miller, Betriebschemiker der Sinclair Refining Company.

schon vor dem Versuch abgekühlte Proben zu benutzen. Bei genauer Prüfung ist noch der Erstarrungspunkt des beim Abdestillieren des Petroleums bis 300° erhaltenen Rückstandes zu bestimmen.

Amerikanisches, nicht sorgfältig destilliertes und entparaffiniertes Petroleum zeigt schon bei -10° krystallinische Paraffinausscheidungen, während russisches Petroleum stets bei -20° klar bleibt; manche Marken des letzteren, z. B. das frühere Nobel-Petroleum, sind selbst bei -70° noch flüssig.

5. Flammpunkt

kennzeichnet die Feuergefährlichkeit eines Petroleums. Um Lampenexplosionen bei Verwendung zu leicht entflammenden Petroleums zu vermeiden, ist in den meisten europäischen sowie in den Vereinigten Staaten eine untere Grenze für die Temperatur, bei welcher ein Leuchtöl entflammbare Dämpfe entwickeln darf, gesetzlich festgelegt worden, z. B. in Deutschland und Österreich-Ungarn 21° C, Rußland 28° C und England 73° F (= $22,8^{\circ}$ C). Die früher zur Flammpunktsbestimmung benutzten offenen Prober sind der verschiedenen ihnen anhaftenden Fehlerquellen wegen durch die geschlossenen Prober ersetzt worden, z. B. durch den Abelschen Petroleumprober ¹⁾ in der Modifikation von Pensky, seit 1912 als Abel-Pensky-Apparat durch die I. P. K. international als maßgebend anerkannt.

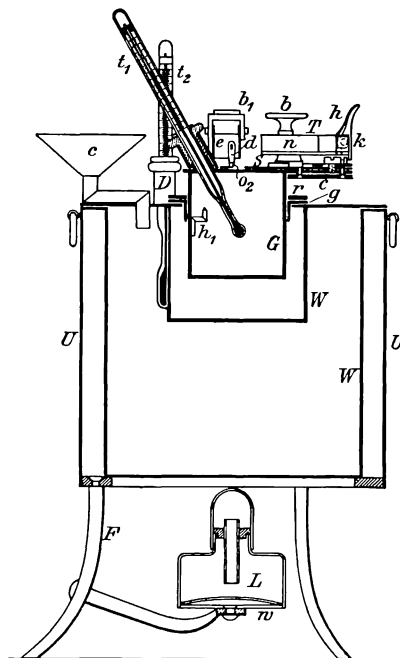


Abb. 82. Abelscher Petroleumprober.

Der Abelsche Petroleumprober.

Der Apparat (Abb. 82) besteht aus dem zur Erwärmung dienenden Wasserbad W , dem Petroleumgefäß G und dem Verschlussdeckel, welcher Thermometer t_1 und die Zündvorrichtung e trägt, die durch ein Triebwerk T in Bewegung gesetzt wird. Der Wasserbehälter W trägt Fülltrichter C und Ablaufrohr sowie Thermometer t_2 . Das in die Mitte von W eingelötete Kupfergefäß bildet einen Hohlraum, in welchen das Gefäß G eingesenkt wird. Der Deckel von Gefäß G trägt außer dem Thermometer t_1 den flach aufliegenden Schieber S , welcher durch das Triebwerk T in bestimmtem Tempo bewegt wird. Sowohl der Deckel als auch der Schieber sind mit mehreren entsprechenden Durchbrechungen versehen, welche in der einen Endlage des Schiebers verdeckt, in der anderen geöffnet sind.

¹⁾ C. Engler, Chem. Ind. **3**, 53 (1880); Ind. Bl. **17**, 98; Korrespondenzblatt des Vereins analyt. Chem. **1880**, 129; Chem. Ind. **3**, 389 (1880); Chem.-Ztg. **1880**, 767; mit R. Haas, Z. analyt. Chem. **20**, 1 (1881), ebenda S. 362.

Zum Aufziehen des Triebwerks wird Schraube *b* soweit als möglich nach rechts gedreht; beim Herunterdrücken des Hebels *h* dreht das Triebwerk selbsttätig den Schieber. Hierbei senkt sich das kleine, um eine horizontale Achse drehbare Lämpchen *e* derart, daß es bei völliger Öffnung der Durchbrechungen der Deckelplatte mit der eine kleine Zündflamme tragenden Dochtöhse *d* durch die größte Öffnung hindurch in den mit Luft und Petroleumdämpfen gefüllten oberen Teil des Petroleumgefäßes 2 sec lang eintaucht.

Das Proben auf Entflammbarkeit.

Das in das Gefäß *G* mittels Pipette bis zur Marke *h*₁ gefüllte Petroleum wird, da das Proben je nach dem herrschenden Barometerstand bei verschiedenen Temperaturen beginnt, auf 2° unter dem aus Tabelle 33 ermittelten Beginn des Probens abgekühlt. Dies kann direkt im Gefäß *G* geschehen, bevor dieses in das erwärmte Wasserbad *W* vorsichtig eingesenkt wird; das Petroleum darf die Wände des Gefäßes oberhalb der Auffüllmarke nicht benetzen.

Tabelle 33.

Beginn des Probens bei verschiedenem Barometerstand.

Bei einem Barometerstande		erfolgt der Beginn des Probens bei
von 685 bis einschl. 695 mm		+ 14,0° C
von mehr als 695	„ „ 705	14,5
„ „ „ 705	„ „ 715	15,0
„ „ „ 715	„ „ 725	15,5
„ „ „ 725	„ „ 735	16,0
„ „ „ 735	„ „ 745	16,0
„ „ „ 745	„ „ 755	16,5
„ „ „ 755	„ „ 765	17,0
„ „ „ 765	„ „ 775	17,0
„ „ „ 775	„ „ 785	17,5

Das Zündflämmchen, welches durch Anzünden eines mit Petroleum gespeisten Wattedochtes des Zünders *de* erzeugt wird, oder besser ein kleines Gasflämmchen ist und so groß sein soll wie die auf dem Gefäßdeckel befindliche weiße Perle, wird durch Drehen des Triebbrads *b* und Drücken gegen den Auslösungshebel *h*, nachdem das Bad 54 bis 55° erreicht hat und die Spiritusflamme *L* gelöscht ist, von 1/2° zu 1/2° eingetaucht. Das Zündflämmchen vergrößert sich etwas in der Nähe des Entflammungspunktes durch eine Art von Lichtschleier, doch bezeichnet erst das plötzliche Auftreten einer größeren blauen Flamme, welche sich über die ganze freie Fläche des Petroleums ausdehnt, den Flammpunkt.

Liegt der Flammpunkt über 35°, so erhitzt man das Wasserbad *W* auf etwa 99°, liegt er über 60°, so füllt man außerdem in den als Luftbad dienenden Raum zwischen *W* und *G* etwa 5 cm³ Wasser ein.

Wiederholung des Probens.

Nach Beendigung des ersten Probens ist dieses in der beschriebenen Weise mit einer anderen Portion desselben Petroleums zu wiederholen. Zuvor läßt man den erwärmten Gefäßdeckel abkühlen, währenddessen man das Petroleumgefäß zu entleeren, in Wasser abzukühlen, auszutrocknen und frisch zu beschicken hat.

Auch Thermometer und Gefäßdeckel sind vor der Neubeschickung des Petroleumgefäßes sorgfältig mit Fließpapier zu trocknen, insbesondere sind auch alle etwa den Deckel- oder den Schieberöffnungen noch anhaftenden Petroleumspuren

zu entfernen. Vor dem Einsetzen des Gefäßes in den Wasserbehälter wird das Wasserbad wieder auf die oben angegebene Temperatur (55° bzw. 99°) gebracht.

Bei Abweichungen des Flammpunktes um $0,5^{\circ}$ wird das Mittel aus 2, bei Abweichungen bis zu $1,5^{\circ}$ aus 3 Bestimmungen gebildet und der so gefundene Wert als der scheinbare Flammpunkt bezeichnet, d. h. derjenige Wärmegrad, bei welchem unter dem jeweiligen Barometerstande die Entflammung eintritt.

Weicht das zweite Ergebnis von dem ersten um 1° oder mehr ab, so ist die Prüfung zu wiederholen. Wenn alsdann zwischen den drei Zahlen die Unterschiede $<$ als $1\frac{1}{2}^{\circ}$ sind, so ist der Durchschnittswert aus allen dreien als scheinbarer Entflammungspunkt zu betrachten.

Berechnung des auf 760 mm Luftdruck bezogenen Flammpunktes

erfolgt nach Tab. 34, S. 146 (für in der Tabelle nicht berücksichtigte Temperaturen durch Interpolieren).

Beispiel: Die Prüfung habe die Werte $19,0^{\circ}$, $20,5^{\circ}$ und $19,5^{\circ}$, im Mittel $19,7^{\circ}$ ergeben.

Der Barometerstand betrage 742 mm. Da eine besondere Spalte für 742 mm in der Tabelle nicht vorhanden ist, so kommt die mit 740 mm überschriebene Spalte für die Ermittlung des auf 760 mm Luftdruck bezogenen Entflammungspunktes in Betracht.

In der mit 740 überschriebenen Spalte findet man als dem abgerundeten Durchschnittswert am nächsten kommend $19,8^{\circ}$;
ferner findet man in der Zeile, in welcher diese Zahl steht, und in der mit 760 überschriebenen Spalte die fettgedruckte Zahl $20,5^{\circ}$.

Die letztere ist somit der auf den Normalbarometerstand umgerechnete Entflammungspunkt des untersuchten Petroleums.

Über 50° entflammende Leuchtöle.

Als Bad wird höher erhitztes, eventuell siedendes Wasser benutzt. Bei Ölen mit einer zwischen 60 und 80° liegenden Entflammungstemperatur wird der Luft-raum zwischen Wasserbad und Petroleumbehälter mit einem Mineralmaschinenöl gefüllt. Das Wasserbad wird alsdann etwa 15° über den durch einen Vorversuch annähernd ermittelten Flammpunkt des Petroleums gebracht. In Rußland wird der Abelapparat bis zum Flammpunkt von 50° verwendet, für höhere Wärmegrade der Pensky-Martensapparat¹⁾. Der Penskyapparat ist nach Untersuchungen im Materialprüfungsamt zu Berlin-Dahlem bei vorsichtigem Ansteigenlassen der Temperatur für die Prüfung der zwischen 50 und 100° entflammenden Mineralöldestillate ebenfalls geeignet.

6. Brennpunkt,

d. i. diejenige Temperatur, bei welcher auf Annäherung einer Zündflamme an das Petroleum dessen Oberfläche kontinuierlich brennt, wird nur gelegentlich bei auffallend niedrigem Flammpunkt zur näheren Kennzeichnung der Feuergefährlichkeit im offenen Abelschen Prober bestimmt.

Man arbeitet entweder von vornherein mit offenem Gefäß, indem man ein Thermometer in das Petroleum eintaucht und von $\frac{1}{2}^{\circ}$ zu $\frac{1}{2}^{\circ}$ ein Zündflämmchen der Oberfläche 1 bis 2 sec lang nähert, ohne letztere zu berühren, oder man prüft unmittelbar nach Eintritt des Entflammens und Entfernen des Deckels des Probers nach Wiedereinführung des Thermometers in gleicher Weise weiter.

¹⁾ Rakusin, Untersuchung des Erdöls 1906, S. 35.

Tabelle 34.

Umrechnung des bei einem beliebigen Barometerstand gefundenen Entflammungspunktes auf den bei normalem Barometerstand ihm entsprechenden Entflammungspunkt.

Barometerstand in Millimetern.

650	655	660	665	670	675	680	685	690	695	700	705	710	715	720	725	730	735	740	745	750	755	760	765	770	775	780	785			
15,5	15,6	15,7	15,8	15,9	16,1	16,2	16,4	16,6	16,7	16,9	17,1	17,3	17,4	17,6	17,8	18,0	18,1	18,3	18,5	18,7	18,8	19,0	19,2	19,4	19,5	19,7	19,9	20,2	20,4	
16,0	16,1	16,2	16,3	16,4	16,6	16,7	16,9	17,1	17,2	17,4	17,6	17,8	17,9	18,1	18,3	18,5	18,6	18,8	19,0	19,2	19,3	19,5	19,7	20,0	20,2	20,4	20,5	20,7	20,9	
17,0	17,1	17,2	17,3	17,4	17,6	17,7	17,9	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,3	19,5	19,6	19,8	20,0	20,2	20,3	20,5	20,7	20,9	21,0	21,2	21,4	21,5	21,7	21,9
18,0	18,1	18,2	18,3	18,4	18,6	18,7	18,9	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,3	20,5	20,6	20,8	21,0	21,2	21,3	21,5	21,7	21,9	22,0	22,2	22,4	22,5	22,7	22,9
19,0	19,1	19,2	19,3	19,4	19,6	19,7	19,9	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,6	21,8	22,0	22,2	22,3	22,5	22,7	22,9	23,0	23,2	23,4	23,5	23,7	23,9
20,0	20,1	20,2	20,3	20,4	20,6	20,7	20,9	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,3	22,5	22,6	22,8	23,0	23,2	23,3	23,5	23,7	23,8	24,0	24,2	24,4	24,5	24,7	24,9
21,0	21,1	21,2	21,3	21,4	21,6	21,7	21,9	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,6	23,8	24,0	24,2	24,3	24,5	24,7	24,9	25,0	25,2	25,4	25,5	25,7	25,9
21,5	21,6	21,7	21,8	21,9	22,1	22,2	22,4	22,6	22,7	22,9	23,1	23,3	23,4	23,6	23,8	24,0	24,1	24,3	24,5	24,7	24,8	25,0	25,2	25,4	25,5	25,7	25,9			

Entflammungspunkt nach Graden des hundertteiligen Thermometers.

7. Fraktionierte Destillation

gibt Aufschluß über die Zusammensetzung eines Petroleums. Sie wird mit dem S. 101/102 beschriebenen gläsernen Engler-Ubbelohdeschen Apparat bei kontinuierlicher Destillierweise ausgeführt.

Ein normales Leuchtpetroleum soll im allgemeinen höchstens zu 10% unter 150° und höchstens zu 15% über 300° destillieren, also mindestens 75% Herzfraktion enthalten. Der Destillationsbeginn soll nicht unter 110° liegen. Erhebliche Mengen über 300° siedender Teile bewirken in der Regel schlechteres Brennen des Petroleums, insbesondere wenn die Brennversuche auf längere Dauer ausgedehnt werden. Bessere Sorten Leuchtöl enthalten gewöhnlich wenigstens 90% Herzfraktion und höchstens 5% über 300° siedende Teile. Entscheidend für die Brauchbarkeit eines Petroleums ist letzten Endes aber nur die Brennprobe.

Die I. P. K. bestimmte bezüglich der Ausführung der Destillation folgendes:

Der Barometerstand ist anzugeben und die Korrektur des herausragenden Quecksilberfadens zu berücksichtigen unter Verwendung gleich dimensionierter Thermometer (s. S. 102).

Das Kühlrohr muß vollständig trocken sein. Siedebeginn ist derjenige Punkt, bei welchem der erste Tropfen vom Abzugsrohr des Englerkolbens abfällt. Die Temperaturgrenzen, in denen die Destillate aufgefangen werden, sollen durch 25 ohne Rest teilbar sein.

Gewöhnlich mißt man die Fraktionen volumetrisch, den über 300° siedenden, im Kolben verbleibenden Rückstand wägt man. Für genauere Untersuchungen bestimmt man das Gewicht der Destillate und der angewendeten Menge.

Apparat zur gleichzeitigen Destillation von mehreren Leuchtöl- oder Benzinproben¹⁾.

Der in einigen der größten amerikanischen Raffinerien benutzte Apparat (Abb. 83 a—c) besteht aus drei Engler-Destillationsapparaten (s. S. 101) mit Stopfbüchsenvorrichtungen, welche das Ansatzrohr des Destillationskolbens *e* und das Kühlrohr *b* des Wasserkühlers *a* verbinden. Letzterer aus Elektrolytzinn ist etwa 30 cm breit, 60 cm lang und 18 cm hoch und enthält 3 Röhren, die über den 100 cm³ fassenden Meßzylindervorlagen *g* münden. Die Stopfbüchsenverbindung *c* mit den Kühlerröhren ist in Abb. 83c im einzelnen abgebildet; sie ist mit Asbestschnur abgedichtet und bewährt sich besser als die übliche Korkverbindung. Die Kupferröhren *b* sind in den Kühler *a* eingeschweißt, der einen Überlauf *l* hat und mit Eis und Wasser gefüllt wird. Die drei Destillationskolben stehen auf 0,6 cm dicken Asbestplatten von 15 × 15 cm Fläche mit einem Loch in der Mitte von 3,2 cm Ø bei Benzin und 3,8 cm Ø bei Petroleum. Die Abb. 83 a und 83 b zeigen Aufsicht und Seitenansicht des Kühlers mit dem Mehrfachröhrensystem.

Die Destillation geschieht nach der neuesten Methode des U. S. Bureau of Mines: 100 cm³ Benzin oder Motorbetriebsstoff, abgemessen

¹⁾ Beschreibung von Herrn Albert E. Miller.

in einem der drei Kolben, werden derartig erhitzt, daß der erste Tropfen in 5—10 min übergeht und dann 4—5 cm³ pro min destilliert werden; die Temperatur wird bei jeder Fraktion von 10% der Gesamtmenge abgelesen. Ein kleiner Wattebausch über der Quecksilberkugel des Thermometers *f* bewirkt gleichmäßigen Gang der Thermometersäule. Das obere Ende der Quecksilbersäule soll mit der unteren Ansatzstelle des Ableitungsrohres *e* abschneiden.

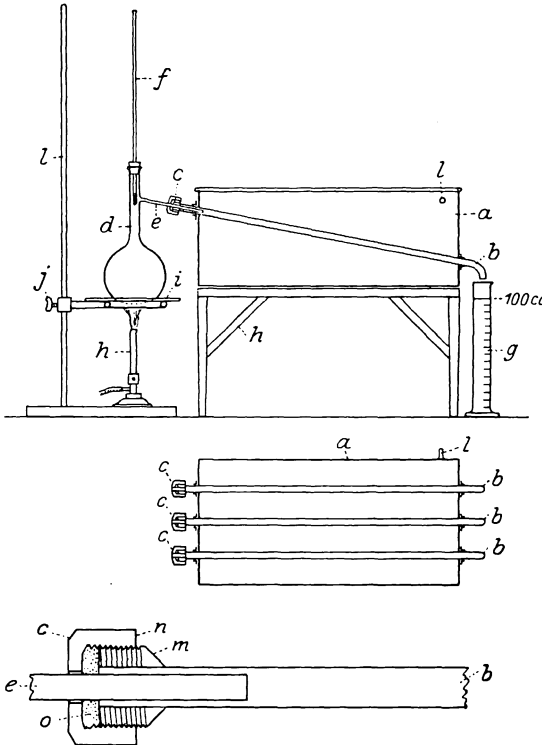


Abb. 83 a—c. Destillierapparat für 3 Ölproben.

S. 286 u. 408) durch Destillieren mit feingepulvertem, durch Beimischung von Öl in eine breiige Masse übergeführten Kupferoxyd, welches den Schwefel als Kupfersulfür bindet. Die verbrauchte Entschwefelungsmasse wird nach dem Abpressen des Öls durch einen Röstprozeß zu Kupferoxyd regeneriert. Man scheint ein Gemisch mehrerer Oxyde (75 T. Kupferoxyd, 10 T. Bleioxyd, 15 T. Eisenoxyd) zu verwenden. Weniger bewährt hat sich der „Dampfprozeß“, bei dem die Dämpfe des Öles durch fein verteilte Metalloxyde entschwefelt werden (C. F. Thiele, Chem.-Ztg. 18, 1519 (1894), Engler-Höfer, Bd. III, 546). Sehr bewährt hat sich auch die Schwefelbeseitigung aus widerlich mercaptanähnlich riechenden Erdöldestillaten, sofern nicht schon von vornherein das Rohöl mit Kupferoxyd entschwefelt wurde, durch Schütteln mit Kaliumplumbat ($K_2PbO_3 + 3H_2O$), welches durch Zusammenschmelzen von Bleisuperoxyd und Ätzkali erhalten wird. Über sonstige Entschwefelungsverfahren s. Kißling, loc. cit. S. 408.

Der Apparat eignet sich besonders zur gleichzeitigen Bestimmung von Proben mit nahe beieinander liegenden Trockenpunkten, d. h. Endpunkten der Destillation.

8. Raffinationsgrad.

Schwefelgehalt. Seit der Verarbeitung des stark schwefelhaltigen Texas- und Ohio-Erdöls hat man auch die Schwefelbestimmung bei der Leuchtölprüfung beachtet, da ein erheblicher Schwefelgehalt unangenehmen Geruch nach schwefliger Säure beim Brennen veranlaßt¹⁾.

¹⁾ Die Entschwefelung des Erdöls geschieht im großen nach dem berühmten Verfahren von H. Frash (D.R.P. 216 459, Kißling, Chemische Technologie des Erdöls, 1915,

Schwefel beeinflusst, sofern er nicht als Schwefelsäureverbindung vorliegt, die Leuchtkraft der Öle nicht¹⁾. Ätherschwefelsäuren bewirken aber Verkohlen des Dochts beim Brennen und verringern dadurch die Leuchtkraft.

Gut raffiniertes Petroleum enthält höchstens einige Hundertstel % Schwefel, so daß z. B. die Bestimmung nach Carius ungeeignet ist.

1. Bestimmung durch Verbrennung in der Bombe (S. 53/54 u. 79/80).

2. Verfahren von Heusler und Engler²⁾ beruht auf Verbrennung des Petroleums auf kleiner Lampe, Abb. 84, Absaugen der Verbrennungsgase und Absorption derselben von einer durch Lufterleiten entfärbten, unterbromigsaures Kali enthaltenden Lösung von Brom in Kalilauge oder Kaliumcarbonat (5%), welche die gebildete schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert. Letztere wird in üblicher Weise als Bariumsulfat bestimmt.

Der kleine Petroleumbehälter *A* ist mit Docht und Dochthülse *a* versehen. Der Lampenzylinder *B* setzt sich in der angeschmolzenen Röhre *b* bis zum Boden des Absorptionsbehälters *C* fort, welcher mit erbsengroßen Glasstückchen und etwa 20 cm³ der Absorptionslösung gefüllt ist; das Saugrohr *c* wird mit der Wasserstrahlpumpe verbunden, das U-Rohr *b* sitzt mittels Korken in *C* und auf dem Hals von *A*. Die durch die beiden Röhren der Metallkapsel *d* eingesaugte Luft verbreitet sich in dem ringförmigen Raum derselben und tritt durch das oben aufgelegte Drahtnetz und durchlochte Metallsieb gleichmäßig verteilt zur Flamme. Der kleine Petroleumbehälter faßt etwa 100 cm³ Öl und hat breiten Querschnitt, damit während des Brennens das Niveau des Öles nicht zu sehr sinkt und gleichmäßiges Brennen stattfindet. Der Abstand des Flämmchens vom Boden beträgt 9 cm.

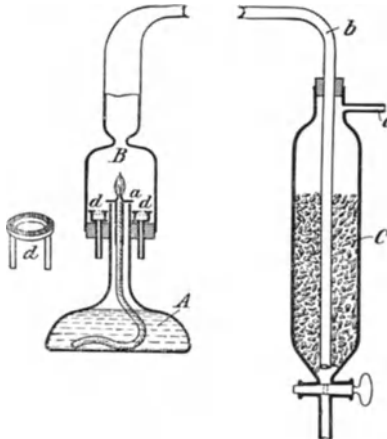


Abb. 84. Apparat zur Schwefelbestimmung nach Heusler-Engler.

Nach Anzünden der mit dem Öl gefüllten und gewogenen Lampe saugt man die Luft gerade so rasch hindurch, daß das Ölflämmchen ohne zu rußen brennt; zu heftiges Saugen bewirkt leicht Fortreißen der Absorptionsflüssigkeit. Der Sicherheit halber kann zwischen Absorptionsglas und Luftpumpe noch ein leeres Fläschchen eingeschaltet werden.

Die beiden Röhren *d* sind mittels eines T-Stücks mit einer Luftzuleitungsröhre verbunden, die nur reine Luft aus dem Freien und keine schwefelhaltige Laboratoriumsluft einführt. In 5 h, wobei eine ständige Aufsicht unnötig ist, verbrennen 10–12 g Öl, eine genügende Menge für alle Leuchtöle, die nicht einen abnorm niedrigen Schwefelgehalt aufweisen. Der Ölverbrauch wird durch Zurückwiegen des Ölbehälters bestimmt; die Flüssigkeit wird aus dem Absorptionsgefäß durch Öffnen des Hahns abgelassen, zum Ausspülen etwa 20 cm³ Wasser zugegeben, worauf Luft durchgesaugt und das Wasser wieder abgelassen wird. Letztere Operation wird ein- oder zweimal wiederholt. Man erhält so zusammen höchstens 100 cm³ Flüssigkeit, die nur etwa 1 g Kalisalz enthält. In dieser wird die Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise als Bariumsulfat bestimmt. Es kann nun sofort wieder frische Absorptionsflüssigkeit eingesaugt und eine neue Bestimmung ausgeführt werden. Dabei ist es nicht nötig, die Zylinderröhre *Bb* aus dem Gefäße *C* herauszunehmen.

¹⁾ E. Graefe, *Petroleum* **1**, 606 (1905/06). ²⁾ *Chem.-Ztg.* **20**, 197 (1896).

3. Beachtenswert erscheint die der Gasanalyse entlehnte Methode, die entstandene Schwefelsäure titrimetrisch zu bestimmen¹⁾. Das Petroleum (5–6 g) wird auf der kleinen Lampe *a* (Abb. 85) verbrannt. Die Vorlage, die einen mit der Wasserstrahlpumpe verbundenen Kjeldahlschen Kugelaufsatz trägt, ist zwecks Oxydation der schwefligen Säure mit 30 cm³ 3%iger Wasserstoffsperoxydlösung besetzt, die vor dem Versuch mit n/10-Natronlauge bei Gegenwart von Methylorange genau neutralisiert worden war. Die Schwefelsäure wird nach dem Versuch durch n/10-Natronlauge titriert.

4. In Amerika übliche Methode²⁾: Das zu untersuchende, schwefelhaltige Öl wird in eine kleine Lampe (Abb. 86) *a* gefüllt, die auf einfache Weise aus einem kleinen Erlenmeyerkölbchen hergestellt ist; als Fassungsräum hergestellt ist; als Dochtträger fungiert ein enges Glasrohr, das in einen Kork eingesetzt ist. Der mit *D* bezeichnete Teil des Absorptionsapparats ist mit Glasperlen gefüllt, um den durchstreichenden Verbrennungsgasen eine möglichst große Flüssigkeitsoberfläche darzubieten. Vor Inbetriebsetzung wird in *C* eine genau abgemessene Menge, z. B.

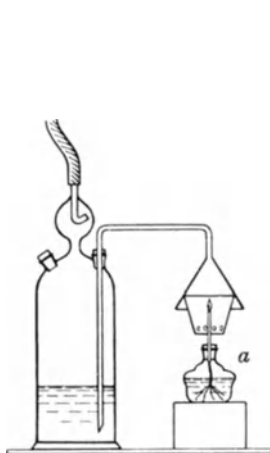


Abb. 85. Apparat zur Bestimmung des Schwefelgehalts.

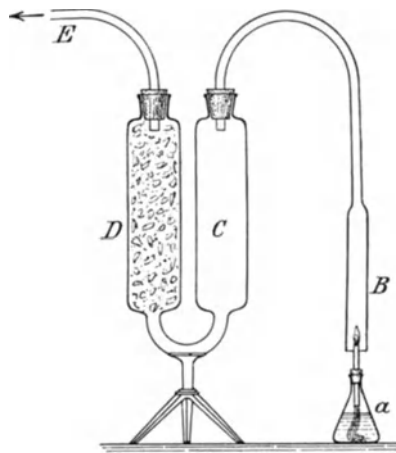


Abb. 86. Amerikanischer Apparat zur Schwefelbestimmung.

10 cm³ einer Lösung reinen Natriumcarbonats eingefüllt, die der Bequemlichkeit halber so eingestellt sein kann, daß 1 cm³ = 0,001 g Schwefel entspricht. Nachdem *E* mit der Wasserstrahlpumpe verbunden ist, wird die vorher gewogene Lampe *A* angezündet, unter das Abzugsrohr *B* gestellt und so stark gesaugt, daß die Flamme ruhig und ohne zu rußen brennt. Die in *C* eingefüllte Natriumcarbonatlösung wird in den Teil *D* hineingesaugt, wo die Absorption der in den Verbrennungsgasen enthaltenen Schwefelsäure stattfindet. Durch Zurückwägen des unverbrannten Öls und Titrieren der Lösung mit genauestens eingestellter Schwefelsäurelösung unter Benutzung von Methylorange als Indicator wird der im verbrannten Öl enthaltene Schwefel berechnet.

Bei allen diesen Bestimmungsmethoden kann nach P. H. Conradson³⁾ ein Fehler dadurch bedingt werden, daß die in vielen schlecht raffinierten Ölen vorkommenden Sulfosäuren und Sulfate sich der Bestimmung entziehen, wenn nur ein Teil des Öls in der Lampe verbrannt. Der genannte Autor empfiehlt daher, eine größere Menge des Öls vollständig zu verbrennen und auch noch den Docht zu untersuchen. Dies kann jedoch meistens entbehrt werden, da es nur auf die die Luftverschlechterung bedingenden wirklich verbrennenden Schwefelverbindungen

¹⁾ F. Schulz, Petroleum 8, 585 (1912/13). ²⁾ Engler-Höfer, 4, 65.

³⁾ Mat. grasses 1913, Nr. 58.

ankommt. Will man den Gesamtschwefel bestimmen, so ist das Verfahren von Rothe (S. 80) zu benutzen.

Nach früheren Analysen ¹⁾ zeigte Kaiseröl 0,01, Astralöl 0,02, gewöhnliches pennsylvanisches Petroleum 0,027/029, russisches Öl 0,027/030 galizisches 0,039/062, Ohioöl 0,04/05, Elsässer Öl 0,06/068^o/_o Schwefel.

Gutes Leuchtpetroleum soll nicht über 0,03^o/_o Schwefel enthalten. Der Schwefelgehalt dient auch neben der Jodzahl (s. S. 389 u. 576) zum Nachweis von Solarölen aus Braunkohlenteer, welche 0,5—1^o/_o, durchschnittlich 0,8^o/_o Schwefel enthalten, in Petroleum ²⁾ (s. a. S. 387).

Gehalt an Schwefelsäureestern, von dem Raffinieren des Petroleums mit Schwefelsäure herrührend, kann auch Dochtverkohlung verursachen, da diese Säuren beim Verbrennen Schwefelsäure geben ³⁾.

Zum Nachweis der Ätherschwefelsäuren wird Leuchtöl mit Anilin längere Zeit im Paraffinölbad auf 140° erwärmt. Bei dieser Temperatur tritt bei Gegenwart von Ätherschwefelsäuren durch Ausscheidung von Anilinsulfat Trübung der Flüssigkeit ein. (Bei höherer Temperatur, etwa 150—160°, findet bereits Verharzung des Anilinsulfats und Umwandlung in Sulfanilsäure statt.) Das ausgeschiedene Salz wird abfiltriert, mit Wasser zersetzt und die abgespaltene Schwefelsäure in der wässrigen Lösung nachgewiesen.

Der Schwefel aus Schwefelsäureestern kann auch in Eisessiglösung mit starkem Wasserstoffsuperoxyd und etwas Eisenchlorid leicht zu Schwefelsäure verbrannt werden ⁴⁾.

Säurebestimmung (I. P. K.):

1. Prüfung auf Mineralsäure: Beim Schütteln von 100 cm³ Leuchtöl mit 10 cm³ dest. Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen einer wässrigen Methylorangefärbung (1 : 1000) darf sich das Wasser nicht rosa färben.

2. Organische Säure: 100 cm³ des Leuchtöls, gelöst in neutralisiertem Benzol-Alkohol (2 : 1) müssen mit einem Tropfen einer n/10-Ätznatronlösung in einem Stöpselzylinder geschüttelt Rosafärbung geben.

Schwefelsäureprobe: Gut raffiniertes Petroleum darf, mit Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,73 geschüttelt, die Säure höchstens sehr schwach gelb färben.

Prüfung auf naphthensaure und sulfosaure Salze mittels der sog. Natronprobe ⁵⁾. Die genannten, im Petroleum gelösten Säuren und deren Salze beeinflussen die Brennfähigkeit ungünstig.

300 cm³ Petroleum werden mit 18 cm³ Natronlauge von 2° Bé (spez. Gew. 1,014) in einem 1/2-l-Kolben mit eingeschlifffenen Glasstöpsel im Wasserbad auf etwa 70° erwärmt und 1 min lang tüchtig durchgeschüttelt. Die Lauge, welche die Naphthensäuren und sulfosaure Salze löst, wird im Scheidetrichter abgetrennt und nach völliger Klärung, evtl. Filtration in 2 Reagensgläser von 25 mm Weite gleichmäßig verteilt. Zu dem einen Teil wird aus einer Tropfflasche konz. Salzsäure so lange zugetropft, bis Lackmuspapier oder Methylorange eben rot gefärbt wird. Zu der zweiten Portion des Laugenausgusses setzt man die gleiche Zahl Tropfen Salzsäure und beobachtet sofort nach dem Ansäuern, ob durch die Flüssigkeit hindurch Petitdruck noch deutlich lesbar ist. Ist dieses der Fall, so ist die Probe frei von nennenswerten Mengen der genannten Salze, im anderen Fall ist der Säuregehalt (S. 72), oder wenn keine freie Säure vorhanden ist, der Aschengehalt des Petroleums zu ermitteln. Denn nicht immer ist ein ungünstiger Aus-

¹⁾ Kißling und Engler, Chem. Umsch. **13**, 158 (1906).

²⁾ E. Graefe, Chem. Umsch. **12**, 271 (1905).

³⁾ Heusler und Dennstedt, Z. angew. Chem. **17**, 264 (1904).

⁴⁾ Neuberg und Mandel, Biochem. Z. **71**, 196 (1915).

⁵⁾ Charitschkoff, Chem. Umsch. **3**, 57 (1896).

fall der Natronprobe ein Beweis für das Vorhandensein jener Salze¹⁾. Längere Belichtung unter Luftwirkung macht Petroleum schon so sauer, daß die Natronprobe ungünstig ausfällt. Die besten Petroleumsorten (selbst Water White) erleiden hierbei nicht nur im Natrontest, sondern auch in der Farbe Einbuße.

Aschengehalt. Bestimmung s. S. 76. Gute Petroleumsorten enthalten höchstens 2 mg Asche im Liter. Die frühere Bakuer Vorschrift ließ 10 mg Asche im Liter zu²⁾.

Das sog. Brechen des Petroleums, d. h. Trübwerden, wird bisweilen bei längerem Stehen desselben beobachtet und beruht auf der Anwesenheit schwefelsauren Natriums oder sulfosaurer Salze. Diese werden durch Filtrieren abgetrennt und alsdann näher geprüft.

9. Gehalt an Carbüren.

Viele Petroleumsorten, besonders reichlich die galizischen und rumänischen Öle, enthalten ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Olefin-, Benzol- und teilweise hydrierter zyklischer Reihen.

Nach G. Kraemer und Böttcher³⁾ und Versuchen von M. Weger⁴⁾ ist der nach S. 110ff. bestimmte Gehalt an ungesättigten bzw. in konz. Schwefelsäure löslichen Kohlenwasserstoffen ein wichtiger Maßstab für die Beurteilung der Güte eines Leuchtöls. Die genannten Kohlenwasserstoffe sollen insbesondere Rotfärbung der Flamme bewirken, und deshalb erscheint bei gleicher Helligkeit die Flamme eines carbürreichen Leuchtöls dunkler als die eines carbürarmen. Dies ist jedoch nur der Fall auf den speziell für amerikanische Öle konstruierten Lampen. So zeigt sich Borneo- oder Bustenariöl, das in gewöhnlichen Lampen schlecht brennt, nach dem Entfernen der aromatischen Anteile hinsichtlich seiner Leuchtkraft den besten amerikanischen Ölen gleichwertig.

Bestimmung der Carbüre s. S. 112ff.

10. Löslichkeit in Alkohol.

Petroleum ist im doppelten Volumen abs. Alkohols bei Zimmerwärme leicht löslich. Erdölfraktionen bis zum spez. Gew. 0,835 sind sämtlich in jedem Verhältnis mit abs. Alkohol mischbar⁵⁾. Im dreifachen Vol. 96%igen Alkohols sind Leuchtöle nicht völlig löslich (s. S. 136). In Anilin sind nur die aromatischen und färbenden Bestandteile des Petroleums löslich.

11. Brennprobe und Leuchtwertbestimmung.

Man stellt die für den praktischen Gebrauch des Petroleums ausschlaggebenden Brennversuche zweckmäßig auf einem Bunsenschen Photometer mit Lummer-Brodhunschem Photometerkopf oder auf einem Weberschen Photometer an (s. S. 155).

¹⁾ Bergner, Z. angew. Chem. **16**, 545 (1903).

²⁾ Rakusin, Unters. d. Erdöls 115.

³⁾ Verh. Gewerbefleiß 1887. ⁴⁾ Chem. Ind. 1905, 24.

⁵⁾ Aisinman, Dinglers Polyt. Journ. **297**, Nr. 2 (1895); Chem. Umsch. **4**, Nr. 12, 13 (1897).

a) Präzisions-
photometerbank der
Physikalisch-Technischen Reichsan-
stalt¹⁾ Abb. 87.

Zwei mit Hartgummi überzogene Stahlrohre sind nebeneinander auf drei gußeisernen Böcken montiert und tragen drei auf je drei Rollen laufende Wagen *I*, *II*, *III*. Die Wagen besitzen in ihrer Mitte eindurch den Trieb *T* vertikal verschiebbares und durch *t* festzuklemmendes Stahlrohr. Auf die Stahlrohre sind aufgesetzt die Normallampe *N* (elektrische Normalbirne oder Amylacetatlampe nach Heßner), der Photometerkopf nach Lummer-Brodhun *LB* (Beschreibung siehe unten) und die zu messende Lichtquelle *L*. Jeder Wagen trägt eine Klemmvorrichtung und einen Index, mit dem seine Stellung auf einer Millimeterteilung von 2500 mm Länge abgelesen wird. Die Blenden *B* aus Aluminiumblech mitschwarzem Samtüberzug bewirken, daß nur das von *L* und *N* ausgehende Licht auf *LB* auftrifft.

Zur Messung wird der Wagen mit dem Photometerkopf *LB* so lange verschoben, bis die Helligkeit des von *N* bzw. *L* auftretenden Lichtes in *LB* gleich ist. Nachdem auf der Millimeterteilung die Entfernungen von *N* bis *LB* = *a* und von *L* bis *LB* = *b* abgelesen sind, dient zur Berechnung der Intensität der Lichtquellen die Formel:

¹⁾ Lieferant: Schmidt & Haensch, Berlin; einfacher ausgestattete billigere Instrumente von Elster, Weber (s. S. 155) u. a.

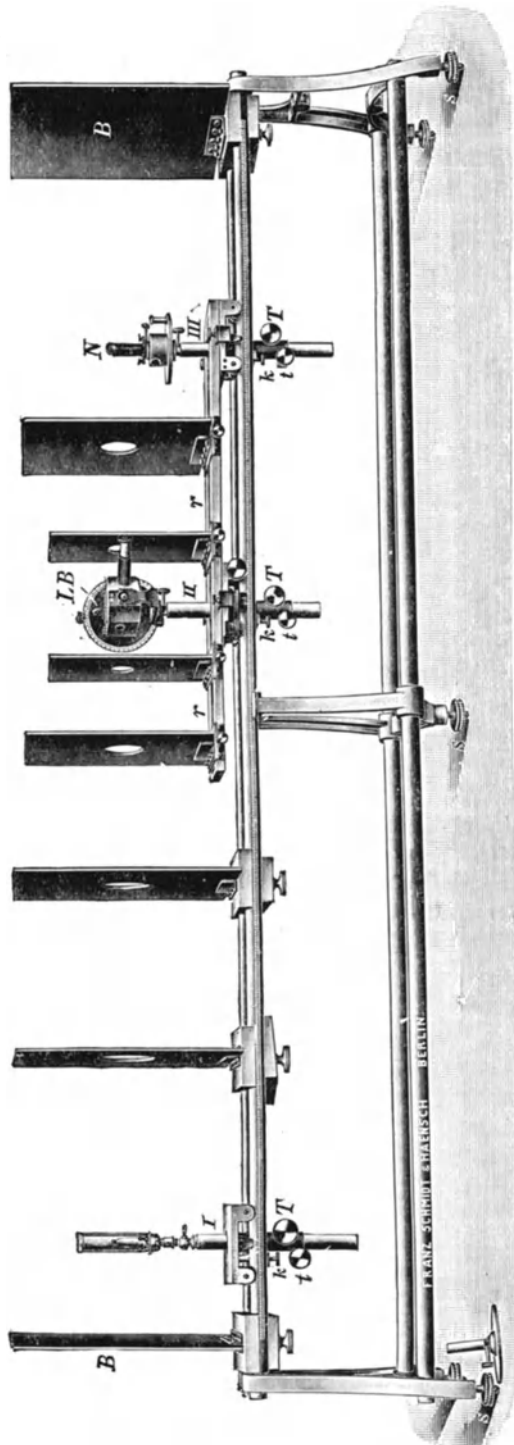


Abb. 87. Präzisionsphotometerbank.

$$L/N = b^2/a^2;$$

da aber N (im Falle der Amylacetalampe) = 1 ist, so ist

$$L = b^2/a^2.$$

In Abb. 88a ist die optische Einrichtung eines Lummer-Brodhunschen Photometeraufsatzes schematisch dargestellt; zur Erläuterung sei folgendes bemerkt: Die zu untersuchenden Lichtquellen beleuchten je eine Seite des Schirmes S . Die schräg von S ausgehenden Lichtbündel a und b werden zunächst an den Spiegeln A und B reflektiert, nach dem Durchgang (Strahlen d) bzw. nach Totalreflexion (Strahlen c) verlassen sie die Hypotenusenfläche des Lummer-Brodhun-Würfels, durchlaufen eine schwache Lupe und gelangen schließlich ins Auge, wo sie das in Abb. 88b gezeichnete Bild hervorrufen.

Der Lummer-Brodhunsche Würfel besteht aus zwei rechtwinkligen Prismen, deren vollkommen ebene Hypotenusenflächen aneinander gepreßt sind. Auf der

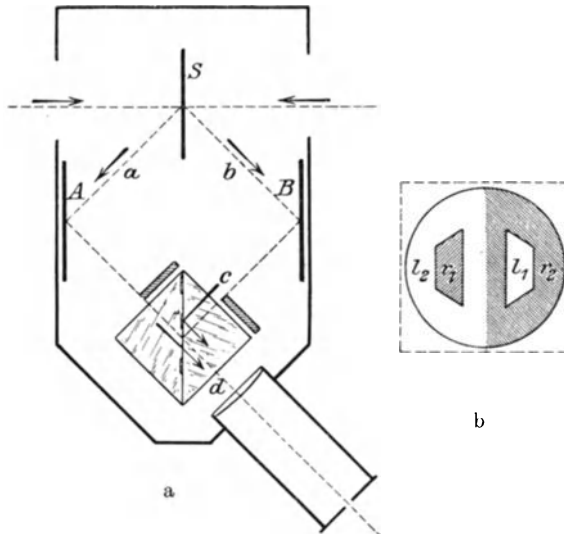


Abb. 88a und b. Photometerkopf nach Lummer-Brodhun.

Hypotenusenfläche des links liegenden Prismas sind einige Stellen durch Ätzen (oder Blasen) vertieft; an diesen Stellen wird das Lichtbündel c total reflektiert, während die nicht vertieften Stellen das Lichtbündel d durchlassen. Der Beobachter sieht also die vertieften Stellen von der rechten, die nicht vertieften Stellen von der linken Seite des Schirmes S beleuchtet und kann an der gleichen Helligkeit der vertieften und der nicht vertieften Stellen die gleiche Beleuchtung von S beurteilen. Man verschiebt den Photometerkopf so lange, bis im Gesichtsfeld die Trapeze r_2 und l_1 (Abb. 88b) gleich hell erscheinen, bzw. bis die Trennungslinie der beiden Hälften des Gesichtsfeldes verschwindet.

b) Photometer nach Weber ist von einfacher handlicher Form und geeignet für den Gebrauch in der Technik (Abb. 89 und 89a—c).

Das Instrument ist befestigt auf der Säule S und besteht aus einem feststehenden Tubus A mit dem Gehäuse für die Vergleichslichtquelle b , einem Benzolämpchen, dessen Flammenhöhe auf einer Skala ablesbar ist und auf eine gekennzeichnete Höhe verschoben werden kann; ferner aus dem um A als Achse drehbaren Tubus B , dessen Drehwinkel an dem Gradbogen s gemessen wird.

Die vor Tubus *B* (Abb. 89a—c) hingestellte zu untersuchende Lichtquelle (z. B. Petroleumlampe) beleuchtet ein Milchglas im Kasten *g*, die konstante Lichtquelle *b* wirft ihr Licht auf Milchglas *f*. Durch die Öffnung *O* wird mittels des Lummer-Brodhun-Würfels *P*, der hier eine etwas andere Form hat als bei *a*, die Helligkeit der beiden Milchgläser verglichen.

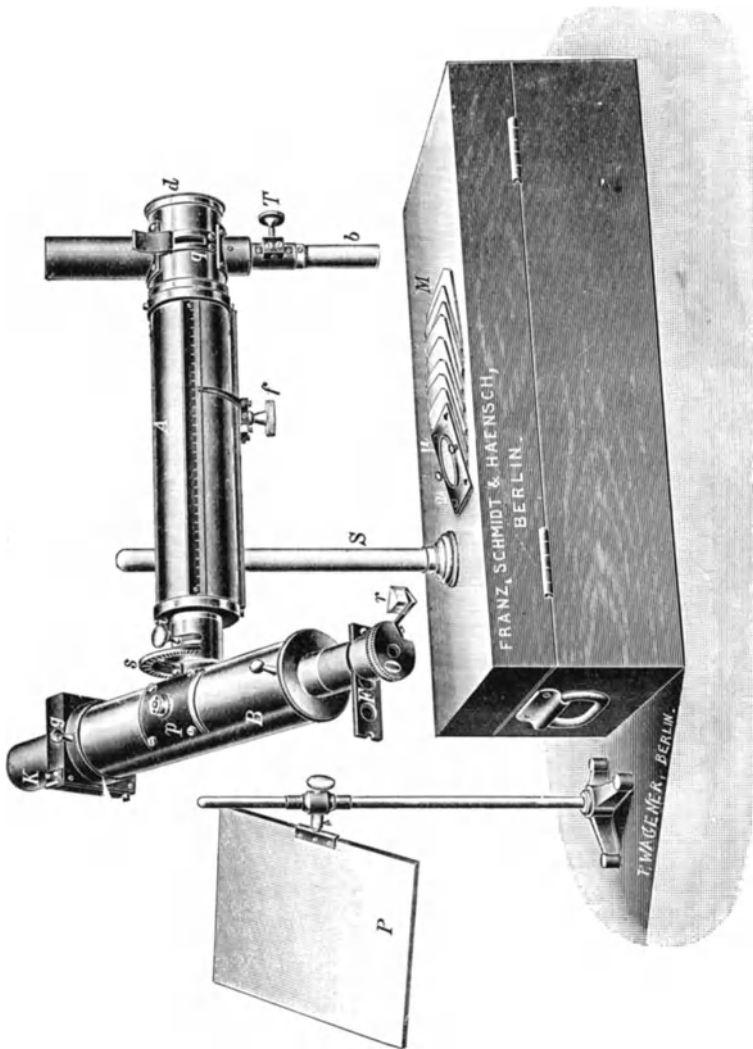


Abb. 89. Webersches Photometer.

Der Würfel läßt in einer Kreisfläche *d* (s. Abb. 89 c), wo die beiden rechtwinkligen Prismen eben sind und sich berühren, das von Milchglas in *g* kommende Licht ungeschwächt hindurch; das von *f* kommende Licht wird dagegen an dem Ringe *cc* total reflektiert. Das Auge sieht daher die in Abb. 89 b gezeichnete Erscheinung. Der innere Kreis ist von der zu untersuchenden Lichtquelle, der äußere Ring von der Vergleichslampe beleuchtet.

Bei Messungen mit dem Photometer müssen die photometrischen Vergleichsfelder, Ring und Kreis auf gleiche Helligkeit gebracht werden.

Es wird zunächst teils durch Verstellen des Tubus *A*, teils durch Drehen von *B* auf grelle Beleuchtung des inneren Kreises eingestellt. Dann wird die Entfernung *R* der Flamme von der im Kasten *q* befindlichen Milchglasplatte gemessen und die Flammenhöhe auf 20 mm reguliert. Durch Drehen des Knopfes *f* in Abb. 89 wird auf gleiche Helligkeit eingestellt (durch Verschieben des Milchglases *f* im Tubus *A*) und aus der Entfernung *R* und der Entfernung *r* der Vergleichsflamme von der Milchglasplatte, sowie aus einer Photometerkonstante C_3 die gesuchte Lichtstärke nach der Formel

$$J = C_3 R^2 / r^2 \text{ Hefnerkerzen}$$

berechnet.

Die Konstanten sind für jede Milchglasplatte aus einer dem Apparat beigegebenen Tabelle zu entnehmen.

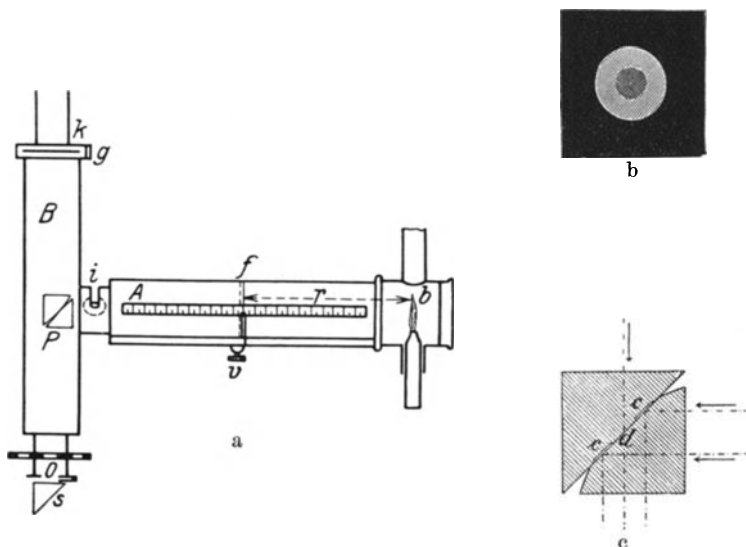


Abb. 89a—c. Inneneinrichtung des Weberschen Photometers.

Ausführung der Prüfungen¹⁾.

1. Konstruktion der Lampe, insbesondere Art der Luftzuführung, Höhe der Zylindereinschnürung über dem Brennerrand und sonstige Zylinderform, Art des Dochtes usw. beeinflussen mehr oder weniger erheblich die Leuchtkraft und Brennfähigkeit des Materials. Man muß daher die für die Benutzung des zu prüfenden Petroleums in Frage kommende Lampenkonstruktion wählen, insbesondere aber bei vergleichenden Bestimmungen stets die gleiche Lampenart verwenden.

Der Docht muß neu sein, vor der Prüfung bei 105° getrocknet und noch warm mit Petroleum gesättigt werden. Nach dem Anzünden wird er gleichmäßig so abgeschnitten und in der Hülse zusammengedrückt, bis die Flamme ohne Spitze brennt.

¹⁾ S. auch Eger, „Die Destillationsprodukte des Erdöls in ihrer Verwendung als Leuchtöl“, Chem. Umsch. 6, 81 (1899); M. Albrecht, Über den Brennwert des russischen Petroleums, ebenda 5, 189 (1898); Deutsche Verbandsbeschlüsse 1909; A. J. Stepanoff, Grundlagen der Lampentheorie, Stuttgart 1906; Pröbldorf, Physikalisch-photometrische Petroleumuntersuchungen; Petroleum 3, 231 (1907/8).

An den Versuchslampen sind immer möglichst weite Ölbehälter anzubringen, damit der Höhenunterschied zwischen Brennerrand und Ölniveau sich während des Brennens möglichst wenig ändert. In die Behälter sind 700 cm³ Öl zum Versuch einzufüllen.

Als Versuchslampe dient im allgemeinen ein 14'''-Rundbrenner. Zylinderhöhe 26 cm, Höhe der Einschnürung 5 cm, Weite der letzteren 2,5 cm. Für Öle, welche zur vollkommenen Verbrennung einer größeren Luftzufuhr bedürfen, wie z. B. naphthenreiche russische, galizische Öle sowie für die an schweren aromatischen Kohlenwasserstoffen reichen rumänischen Öle von Bustenari usw., sind vorteilhaft Reform-Rundbrenner (Schuster & Baer) zu verwenden. Mit der für indisches, an aromatischen Kohlenwasserstoffen reiches Petroleum bestimmten Crown-Lampe, welche stärkere Luftzufuhr und gute Vermischung der Verbrennungsgase mit der Luft ermöglicht, lassen sich auch bei schweren rumänischen Leuchtölen gute Resultate erzielen.

2. Einstellung der Flammenhöhe. Einige Petroleumsorten, insbesondere das russische Nobelpetroleum, bedürfen zur vollen Entfaltung ihres Brennwertes zu Anfang des Brennens der Einstellung einer niederen Flammenhöhe. Diese ist in den ersten 5 min etwa bis zur Einschnürung des Zylinders, dann langsam in der ersten Viertelstunde höher zu stellen, bis Zucken oder Rußen eintritt. Nachdem die Flamme $\frac{1}{4}$ h vor der ersten Lichtmessung auf die größtmögliche Höhe eingestellt ist, bleibt sie im weiteren Verlauf der Prüfung ungeändert. Die Einschnürungshöhe am Zylinder oder die Zylinderstellung sind so zu wählen, daß bei vollentwickelter Flamme das Maximum der Leuchtkraft erzielt wird. Die Flammenhöhe wird mit dem an einer senkrechten Skala verschiebbaren kleinen Visierrohr (Abb. 90), bei genaueren Messungen mit Kathetometer und Fernrohr festgestellt¹⁾.

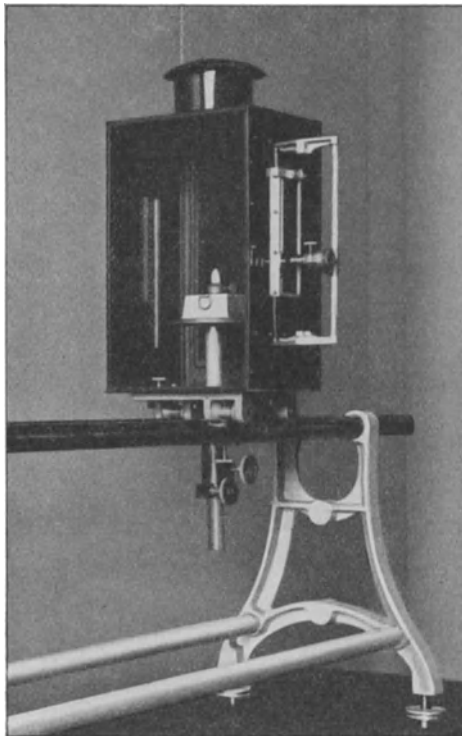


Abb. 90. Meßvorrichtung zur Bestimmung der Flammenhöhe.

3. Die Lichtstärke wird erst bei voller Flammenhöhe und wenigstens $\frac{1}{2}$ stündigem Brennen, bei genauen Ermittlungen nach 1, 2, 3, 4, 5 und 6 h gemessen.

Die mangelhafte Brennfähigkeit mancher Petroleumsorten, insbesondere solcher mit hohem Gehalt an über 270° siedenden Teilen, zeigt sich gewöhnlich erst bei längerem Brennen, indem die Lichtstärke nach mehrstündigem Brennen erheblich abnimmt.

¹⁾ Zur Messung der Flammenhöhe erscheint auch der optische Flammenmesser von Krüß beachtlich, s. J. Gasbel. 26, 717 (1883) und Abbildung bei Liebenthal, Prakt. Photometrie. Braunschweig 1907, 107.

4. Den Verbrauch an Petroleum stellt man durch Wägung der Petroleumlampe vor und nach dem Brennversuch, bei genauer Bestimmung nach jeder photometrischen Messung fest. Man gibt außer der mittleren Lichtstärke und dem Gesamtverbrauch auch den Verbrauch pro Kerzenstunde an und beobachtet gleichzeitig, ob sich Geruch entwickelt; auch die Höhe und das Gewicht der verkohlten, mit Äther von anhaftendem Öl zu reinigenden Dochtschicht werden erforderlichenfalls festgestellt.

5. Bei besonders eingehender Prüfung ergibt eine Destillationsprobe des nach dem Verbrennen der Hälfte des Öles in der Lampe zurückbleibenden Teils ein Urteil über die gleichmäßige Zusammensetzung des Öles vor und nach dem Brennen.

6. Als Lichteinheit dient in Deutschland die Hefner-Altenecksche Amylacetatlampe bei 40 mm Flammenhöhe. Der Arbeitsraum ist sorgfältig zu ventilieren, wenn die Lichtemission dieser Lampe nicht schwanken soll. Wo elektrischer Strom und die erforderlichen Meßapparate vorhanden sind, benutzt man als Normale eine elektrische Glühlampe von 10 HK, deren Kerzenstärke von Zeit zu Zeit mit der Hefnerlampe verglichen wird¹⁾.

Von dem Bureau of Standards in Washington ist eine von Amerika, England und Frankreich angenommene internationale Lichteinheit festgesetzt worden, die von Deutschland trotz der Anerkennung des Bedürfnisses für eine derartige Größe abgelehnt wird. Die Umrechnung gestaltet sich folgendermaßen:

$$1 \text{ internationale Kerze} = 1 \text{ amerikanische Kerze} = 1 \text{ Bougie décimale} = 0,104 \text{ Carcel} = 1,11 \text{ HK.}$$

7. Ohne praktische Brennversuche können physikalische und chemische Prüfungen — bei normalen Siedegrenzen des Petroleums — nur dann Aufschluß über den Brennwert geben, wenn die Herkunft des Petroleums zweifellos feststeht.

8. Beispiele: Auf einem Stobwasserbrenner (14''') zeigte amerikanisches Water White-Petroleum nach 1 h 18,8, nach 3 h 18,7 HK Lichtstärke. Für kaukasisches Nobelpetroleum waren die entsprechenden Lichtstärken 14,9 und 14,7 HK. Der Rückgang der Leuchtkraft, der fast bei allen Brennversuchen in größerem oder geringerem Maße eintritt, soll von einer Fraktionierung des Öles im Docht herühren.

Auf einem Patent-Reform-Rundbrenner, der sich von dem meistens benutzten Kosmosbrenner durch ein zweites, im Dochtrohr konzentrisch angebrachtes Rohr und einen eigenartig eingeknickten, eine flottere Verbrennung erzeugenden Zylinder unterscheidet, zeigte Water-White 21,7 bzw. 21,3 HK und Nobelpetroleum 18,2 bzw. 18,2 HK. Der Verbrauch war pro h und HK für Water White beim Stobwasserbrenner 2,81, beim Patent-Reformbrenner 2,71, für Nobelpetroleum 3,24 bzw. 2,90 g.

Auch rumänische Petroleumsorten, die viele schwere Kohlenwasserstoffe enthalten, brennen auf dem Reformbrenner gut, während sie auf dem gewöhnlichen Kosmosbrenner ohne Zusatz von leichterem amerikanischen Öl unbefriedigend brennen.

Ist für eine neue Leuchtölsorte die passendste Lampenkonstruktion herauszufinden, so führt man nach Prößdorf²⁾ auf den gebräuchlichsten Handelskonstruktionen der Lampen 28 Brennversuche auf 14'''- (den verschiedenen, im Handel befindlichen) Rundbrennern, 2 auf 15'''-Flachscheibenbrennern und 1 auf 15'''-Flachbrenner aus. Im allgemeinen begnügt man sich mit 2 Brennversuchen, einem auf dem Kosmosbrenner und einem auf dem Reformbrenner.

In manchen Bezirken Deutschlands werden Matador-Rundbrenner mit Brandscheibe für große Lichtstärken von Erich und Graetz, z. B.

¹⁾ Die Amylacetatlampe bedarf dauernder Kontrolle der Flammenhöhe, der Luftfeuchtigkeit und Temperatur der Luft. Die Flamme ist gegen Luftzug sehr empfindlich. Bei der elektrischen Normalkerze fallen diese Mängel fort.

²⁾ a. a. O.

in Wirtshäusern auf dem Lande viel benutzt. Das Verhältnis der am meisten verbreiteten Reform- und Kosmosbrenner war nach Mitteilung aus der Technik in Deutschland vor 1914 im Verkauf 1 : 3.

12. Heizwert.

Die Bestimmung ist für Petroleum, das für stehende Motoren als Treiböl oder als Heizöl benutzt wird, wichtig. Der Heizwert verschiedener Petroleumproben vom spez. Gew. 0,793—0,812 und *fp* 22—37,5° betrug 11011—11101 cal (s. S. 52).

13. Unterscheidung von Petroleumsorten verschiedener Herkunft.

Brom- und Jodaufnahme¹⁾: Versetzt man 2—3 cm³ amerikanisches Petroleum mit einem Tropfen Brom, so tritt fast augenblicklich Entfärbung ein, während russische Öle längere Zeit rot gefärbt bleiben.

Jodzahlen nach Hübl betragen bei Solaröl aus Braunkohlenteer 80, bei russischem Petroleum 0—1,6, bei amerikanischem 5,5—16,5, bei galizischem 0,1, bei Wietzer Petroleum 0,7²⁾. Die Jodzahl wird auch durch die Herstellungsweise des Petroleums (Crack- oder Wasserdampfdestillation) beeinflusst; im ersten Falle, z. B. beim amerikanischen Petroleum, finden sich erhebliche Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe und damit hohe Jodzahlen³⁾.

Tabelle 35.

Jodzahlen (nach Waller) und spez. Gew. von Leuchtölen.

Marke	Spez. Gew. × 10000	Jodzahl
1. Urania Salonöl (amerik.) . .	7915	7,0
2. Salonöl (amerik.)	7909	6,8
3. Amerikan. Petroleum	7999	15,2
4. Korffs Kaiseröl (amerik.) . .	7884	6,3
5. Meteor Salonöl (russisch) . .	7997	3,1
6. Nobel-Petroleum (russisch) .	8243	0,7
7. Reformpetroleum (galizisch) .	8057	1,9
8. Galizisches Petroleum	8096	0,7
9. Deutsches Petroleum	8092	0,9

Ozonprobe von Molinari und Fenaroli⁴⁾ zur Kennzeichnung der verschiedenen Petroleumsorten hat mehr theoretisches als praktisches Interesse.

Salpetersäureprobe nach Arragon⁵⁾: Ungefähr gleiche Teile von Leuchtöl und reiner Salpetersäure (spez. Gew. 1,4, durch Kochen mit etwas Harnstoff

¹⁾ Utz, Petroleum 2, 43 (1906/07); Weger, ebenda 101; Graefe, Z. angew. Chem. 18, 1580 (1905).

²⁾ E. Graefe, Chem. Umschau 12, 271 (1905).

³⁾ Holde, Eindrücke vom VIII. Internat. Kongreß f. angew. Chem. in New York usw. 1912. Chem.-Ztg. 37, 2, 53, 86, 129, 153 (1913).

⁴⁾ Ber. 41, 3704 (1908). ⁵⁾ Chem.-Ztg. 33, 20 (1909).

Tabelle 36.
III. Lieferungsbedingungen der deutschen Reichsbahnen für Petroleum¹⁾.

Staat	Äußere Erscheinungen	Spez. Gew. bei 20° × 1000	Flammpunkt nach Abel °C	Sonstige Eigenschaften
Preußen 1907	klar, wasserhell, weiß oder gelblichweiß, weder nach roher Naphttha noch nach Rohpetroleum riechend	792—807 amerik. bis 820 russisch, österreichisch, rumänisch	über 23	Bestreut, frei von mechanischen Verunreinigungen, mit heller und weißer Flamme brennend, nicht rußend oder riechend. Über praktische Brennpote werden später Bestimmungen erlassen.
Bayern 1908	klar, schwach gelblich, schwacher Geruch	amerik. nicht unter 805, bis 810 europäisches	amerik. nicht unter 24, europä. nicht unter 28°	Bestreut, helleuchtend brennend, nicht rußend oder riechend, keine Destillate unter 100° über 300° beim europäischen nicht mehr als 5%, beim amerikanischen nicht mehr als 10%. Nach 6 h Brenndauer darf Docht fast keine bzw. nur schwache Kruste ansetzen, nach 10 h soll Lichtstärke im 12" Brenner höchstens 4 HK Schwankungen zeigen.
Sachsen 1903	—	—	über 21	Rein und in geeigneten Lampen geruchlos brennend. Amerikanisches Öl bei —15°, russisches bei —21° klar flüssig.
Württemberg 1904	klar, weiß bis schwach gelblich, bläul. Schimmer, schwacher Geruch	bis 800 amerik. bis 830 russisch	amerik. über 23, russisch über 26	Rein, säurefrei, mit Schwefelsäure 1,53 (50 cm ³ und 50 cm ³ Öl) nur hellgelbe Färbung, ohne dunkler zu werden, Temperaturerhöhung hierbei höchstens 2°, keine unter 90° und wenige Procente über 300° siedende Anteile.
Baden 1910	klar, schwacher Geruch	bis 830 bei 15°	über 26	
frühere Reichslande 1913	klar	790—820	über 23	Vollkommen gereinigt, säurefrei, rußfrei, geruchlos mit ruhiger, nicht fallender Flamme brennend, ohne Dochtverharzung, Dochtkruste höchstens 100 mg auf 1 kg Petroleum, bei 6 h Brennzeit keine Kohlenkruste, beim Lagern nicht gelb werdend, sich nicht emulsierend, Brennbarkeit und Leuchtkraft beibehaltend, Natriumtest. Prüfung auf Raffinationsgrad durch Schütteln mit Schwefelsäure 1,73, Färbung höchstens = 0,04%, Bismarckbraun.

¹⁾ Anfang 1913 gültig.

von Jalspetriger Säure befreit) $\frac{1}{2}$ min kräftig umgeschüttelt geben bei amerikanischem Petroleum schön violette Färbung, während die Säure gelb wird, dagegen färbt sich österreichisches, galizisches und russisches Petroleum gelb, die Säure braun. Bei Gemischen der letztgenannten Petroleumsorten mit amerikanischem Öl färbt sich das Ganze zunächst schwach violett und schlägt nach 10—25 sec langem Schütteln in Gelb um.

Auf diese Weise sollen 10% österreichisches Öl in amerikanischem nachweisbar sein. Nach Graefe zeigen aber auch einzelne deutsche Petroleumsorten die charakteristische Rotviolett färbung.

D. Putzöle.

I. Technologisches.

Als Putzöle zur Säuberung der Maschinen von verbrauchtem Schmieröl und Schmutzteilechen dienen die etwa zwischen Leuchtöl und Gasöl siedenden, in den wertvolleren Produkten (Leuchtöl, Schmieröl) nicht unterzubringenden Teile des Erdöls, seltener auch über 100° siedende Benzine. Abweichungen von den angeführten Siedegrenzen finden nach oben und unten in einer nicht unerheblichen Zahl von Fällen statt. Unter den benzinartigen Produkten z. B. fanden sich früher öfter solche mit einem Siedebeginn von 70°.

Die je nach den Bedürfnissen der einzelnen Betriebe verschiedenen Anforderungen an die Feuersicherheit, Farbe usw. sind aus nachfolgender Tab. 37 zu ersehen. Z. B. sollen Putzöle keine Steinkohlenteeröle oder kreosothaltigen Braunkohlenteeröle enthalten, da diese leicht gesundheitsschädlich (hautreizend) wirken. (Über Putzöle aus Braunkohlenteer, die in der Regel mit Natronlauge entkreosotiert werden und $d = 0,848/850$ besitzen, s. S. 386ff.)

Entsprechend ihren Siedegrenzen sind die Putzöle entweder in allen Verhältnissen oder nur im doppelten Volumen absol. Alkohol löslich; schmierölähnliche Produkte sind in Alkohol nur wenig löslich. Die Flammpunkte der Putzöle liegen, je nach den Siedegrenzen, zwischen 70 und 155° im Pensky-Apparat (vereinzelt bei 38°), in der Mehrzahl der Fälle unter 100°, und zwischen 80 und 162° im offenen Tiegel.

Die Prüfung der verlangten Eigenschaften erfolgt nach den im Kapitel I beschriebenen Methoden, diejenige auf Kreosot gemäß S. 386.

II. Lieferungsbedingungen s. S. 162.

E. Gasöle.

I. Technologisches.

Die zur Gaserzeugung dienenden Öle werden in glühenden Retorten auf Ölgas verarbeitet oder dem Wassergas zwecks Carburierung im Regenerator zugesetzt und bei 800—850° vergast. Rohes Erdöl und dessen leichtere Destillate, auch Braunkohlenteer- und Schieferteeröle werden zum Vergasen benutzt. Die Gasöle sind in der Regel dünnflüssige, zwischen Leucht- und Schmieröl, d. h. etwa zwischen 200 und 400° siedende Öle; im doppelten Volumen Alkohol sind sie zum größeren

Table 37.
Lieferungsbedingungen der deutschen Reichsbahnen für Putzöl¹⁾.

Staat	Äußere Erscheinungen	Spez. Gew. bei 20° × 1000	Kältebeständig bei	Flammpunkt o. T. P = Pensky A = Abe	Sonstige Eigenschaften
Preußen 1907	klar, hell, schwacher Geruch	800/850	—	> 30° A	Säure-, harz-, fett- und wasserfrei, sowie keine sonstigen Verunreinigungen, muß Öle und Schmutzteile gut lösen, darf auf den zu putzenden Flächen keinen schmierigen Bezug hinterlassen und Lackierung nicht angreifen.
Bayern 1912	klar	—	—	mindestens 70° P	Soll Farben und Lacke nicht angreifen, keine Flecke auf Stoffen hinterlassen, Haut, Seh- und Riechorgane nicht angreifen, keine mechanischen Verunreinigungen haben, bei größtmöglicher Putzfähigkeit rasch und völlig verdunsten, nicht verharzen.
Sachsen 1913	klar, hell, schwacher, nicht widerwärtiger Geruch	800/850	—	—	Blanke Metallteile, Ölfarben und Lackanstriche sowie die Hände der Arbeiter nicht angreifend, daher keine freien Säuren und Phenole. Zwischen 200 und 250° mindestens 90% Destillat.
Württemberg 1904	klar, goldgelb	—	— 2° klarflüssig	—	Frei von Steinkohlenteeröl und Wasser, Farben und Lacke nicht angreifend, soll keine Flecke auf Stoffen hinterlassen, die Augen nicht belästigen, unlösliche Bestandteile nicht mehr als 1,5% haben, keinen Destillationsrückstand hinterlassen, unter 130° und über 300° keine Destillationsprodukte geben.
Baden 1910	hellgelb durchscheinend, kein übler Geruch	—	— 2° klarflüssig	—	Frei von Säure u. Steinkohlenteeröl, Harz, Fett, Fetttöl, Wasser, soll keinen Destillationsrückstand hinterlassen, unter 130° und über 300° keine Destillationsprodukte, unter 250° mindestens 50 Vol.-Proz. Destillate geben. Soll Farben und Lacke nicht angreifen, keine Flecke auf Stoffen geben, die Augen nicht belästigen.
frühere Reichslande 1912	hellgelb, schwacher Geruch	835/875 (15°)	— 10° flüssig	> 60° o. T.	Soll raffiniertes Erdölestillat sein.

¹⁾ 1913 gültig.

Teil löslich, die vereinzelt vorkommenden, niedriger siedenden Gasöle wie Petroleum völlig löslich.

Zwar lassen sich alle Mineralöle zur Gaserzeugung verwenden, d. h. durch Auftropfen auf glühende Flächen in Gas verwandeln, aber man benutzt zu diesem Zwecke natürlich nur solche Produkte, die sich als Leucht- oder Schmieröl nicht höher verwerten lassen. Bei der Ölgasbereitung läßt man das Öl in glühende Retorten tropfen, in denen es sich in Gas, Teer und Koks zersetzt, und zwar erhält man aus 1 kg Öl 500—600 l Gas, 300—400 g Teer und 40—60 g Koks. Bei der Ölvergasung spielt der Zeitfaktor eine große Rolle ¹⁾. Ein Gleichgewicht wird bei der Herstellung des Gases aus Erdölkohlenwasserstoffen nicht erreicht, da erneutes Durchleiten des entstandenen Gases durch den Ofen die Zusammensetzung ändert und die Ölzuflußgeschwindigkeit den Verlauf des Vergasungsprozesses erheblich beeinflußt.

Bei der Erzeugung von Wassergas aus Wasserdampf und glühenden Kohlen entsteht in der Periode des Warmblasens Generatorgas, mit dem man die mit Schamottesteinen ausgesetzten Vergasungsapparate (Carburatoren) heizt; läßt man in diese Carburatoren unter gleichzeitigem Einblasen von Wassergas Gasöl tropfen, so erhält man ein Gemisch von Wasser- und Ölgas, das genügende Leucht- und Heizkraft besitzt, um zur Vermischung mit Steinkohlengas zu dienen. In Deutschland ist der Verbrauch an Ölgas zurückgegangen, seitdem die preußische Staatsbahn zur Verwendung von Steinkohlengas übergegangen ist. Bayern benutzt nach wie vor Ölgas.

II. Beurteilungsgrundsätze.

Seit der Einführung der Gasglühlichtbrenner und der Benutzung von Generatorgas zum Betriebe von Gasmaschinen ist der Heizwert des Gases von weit größerer Bedeutung als sein Leuchtwert. Man hält deshalb ein Gasöl — *ceteris paribus* — für um so wertvoller, je mehr es durch seinen eigenen Heizwert den des carburierten Gases vergrößert. Wenn man auch den Heizwert direkt bestimmen kann, so ist damit der Carburierwert als solcher noch nicht genügend gekennzeichnet, da man nicht weiß, welcher Anteil des Heizwertes in das zu carburierende Gas übergeht. Daher wurde vorgeschlagen ²⁾, den Wert der Gasöle nach ihrem elementaranalytisch bestimmten Wasserstoffgehalt zu ermitteln. Jedoch wurde diese Bewertungsmethode als nicht ganz einwandfrei befunden, da die Konstitution der Öle von Einfluß auf ihren Carburierwert ist ³⁾. Hempel ⁴⁾ bewertet die Gasöle nach ihrer „Effektzahl“, d. h. dem Produkt aus Gasausbeute und oberem Heizwert. In Grenzen von $\pm 40^\circ$ um die günstigste Vergasungstemperatur (745—790°) bleibt die Effektzahl konstant, denn obwohl mit der Temperaturverschiebung eine weitgehende Änderung der Gaszusammensetzung (Olefine, Paraffine und Wasserstoff) stattfindet, bleiben die Energieverhältnisse

¹⁾ M. C. Withaker and C. M. Alexander, *J. Ind. Eng. Chem.* 7, 484 (1915).

²⁾ Spiegel, *J. Gasbel.* 50, 45 (1907).

³⁾ Roß und Leather, *J. Gaslight.* 1906, 825.

⁴⁾ *J. Gasbel.* 53, 53, 77, 101, 137, 155 (1910).

doch davon unberührt. Mit der Temperatur steigt die Gasausbeute, während der Heizwert abnimmt.

Ein Schwefelgehalt macht das zum Carburieren zu verwendende Öl nicht unbrauchbar, da man nach der Reinigung des Gases nur wenig Schwefel zurückbehält. So ergab ein Öl mit 1% Schwefel nach der Vergasung nur $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{3}$ g Schwefel pro Kubikmeter Gas.

Spez. Gewicht, Zähigkeit, Siedegrenzen und Flammpunkt werden zur allgemeinen Information über den Charakter der Öle oder als Identitätskontrolle nach den früher beschriebenen Methoden bestimmt. Für frachttarifarische Zwecke wurde Gasöl neuerdings als Mineralöl vom spez. Gew. bei $20^{\circ} > 0,835$, E_{20} höchstens 2,6 definiert¹⁾.

Der Wert der Gasöle wird in erster Linie, da die Prüfung auf Verfälschungen nicht in Frage kommt, nach ihrem Vergasungswert, d. h. Gasausbeute und Heizwert des gewonnenen Gases, beurteilt. Zu diesem Zwecke dienen kleine Versuchsgasanstalten, deren Einrichtung freilich der Kosten wegen nur für Spezialfabriken und -institute in Frage kommt.

III. Bestimmung des Vergasungswertes.

1. In der Versuchsgasanstalt. Ein Beispiel eines praktischen Vergasungsversuches²⁾ mit Mineralöl aus Erdöl nach der älteren Methode unter Bestimmung des Leuchtwertes des erzielten Gases sei im folgenden beschrieben:

Die Vergasung wurde in einem eingemauerten Normal-Ölgasofen nach Vorschrift des Konsumenten durchgeführt. Die Gasretorten waren zwecks Beobachtung der Temperatur mit Le Chatelierschen Thermoelementen ausgestattet. Der Ofen und die Leitungen waren durch eine Vorvergasung mit Braunkohlenteeröl in allen Teilen auf Gleichgewicht eingestellt und wurden während des Vergasens der Probe so lange mit dem aus dem zu prüfenden Mineralöl hergestellten Gas durchgespült, bis sicher nur dieses Gas in allen Leitungen vorhanden war.

Das Ölquantum soll im allgemeinen zu einer gleichmäßigen Vergasung während wenigstens 60 min reichen. Im vorliegenden Fall reichte es nur zu einer Versuchsdauer von 40 min; Gasmengen, Temperaturen und Ölzulaufgeschwindigkeiten wurden von 10 zu 10 min gemessen.

Temperaturen der oberen Retorte	} Grenzwerte	670—690°
		Mittelwert
Temperaturen der unteren Retorte	} Grenzwerte	740—750°
		Mittelwert
Versuchsdauer in Minuten		40
Vergaste Ölmengen in kg		12,91
Erzeugte Gasmenge in m ³ (gemessen an der Gasuhr)		7,70
Erzeugte Teermenge in kg (im Teerabscheider gewogen)		4,45
Gasölverbrauch pro 1 h in kg		19,37
Gaserzeugung pro 1 h in m ³		11,55
Aus 100 kg Öl werden mithin erhalten:		
Gas in m ³		59,64
Gas in kg		34,47
Das Gas hat im Brenner Nr. 60 (d. i. bei stündlichem Gasverbrauch = 35 l) eine Lichtstärke von Hefnereinheiten HK (4 Messungen in Abständen von je 10 min)	}	11,3

¹⁾ Petroleum 15, 237 (1918/19).

²⁾ Ausgeführt längere Zeit vor 1914 von F. Frank bei Jul. Pintsch in Fürstenwalde.

Das Öl entsprach bis auf den Teergehalt den zur Zeit der Versuchsanstellung maßgebenden Anforderungen der Preußischen Bahnverwaltungen (Lichtstärke und Gasausbeute waren sogar höher).

Eine in der Fabrik zu Webau früher benutzte Versuchsgasanstalt zeigt Abb. 91¹⁾.

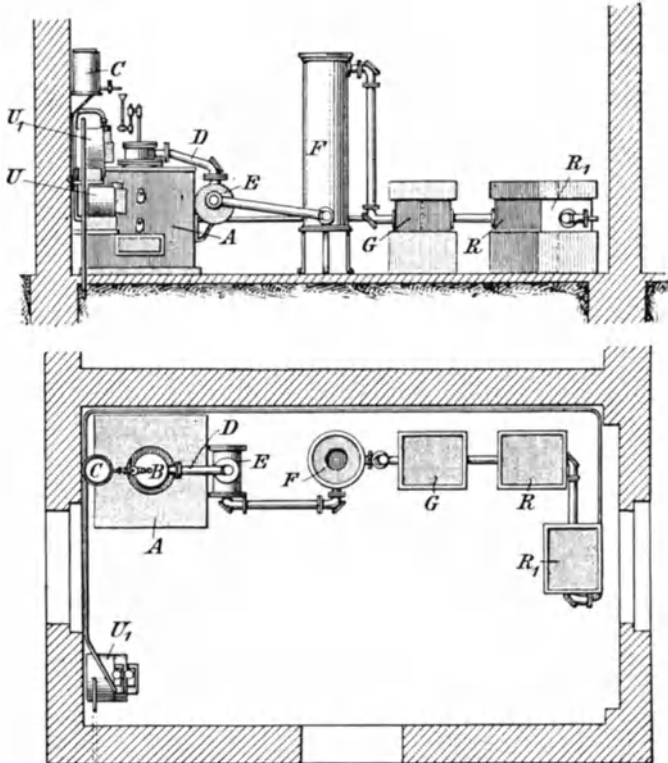


Abb. 91. Versuchsgasanstalt des Verkaufssyndikates für Paraffinöl zu Halle a. S. auf der Fabrik Webau.

A Ofen. C Ölbehälter. D Gasableitungsrohr. E Vorlage. F Teerabscheider. G Reiniger mit Putzwolle. R Reiniger. U Gasuhr.

2. Auf dem Laboratoriumsapparat von Wernecke, der sich bei der Prüfung von Gasölen nach Angaben aus der Technik gut bewährt hat und z. B. zur Wertbestimmung in den 1913 gültig gewesenen Lieferungsbedingungen einzelner Eisenbahnverwaltungen vorgeschrieben war. Es wird die Gas- und Teerausbeute von 100 cm³ Öl ermittelt (Abb. 92).

Das in den Hofmannschen Fülltrichter *s* eingefüllte Öl gelangt durch den Glaszylinder *z* und das U-Rohr *h* nach der Vergasungsretorte *g*. Die vergaste Ölmenge wird durch Wägung der Füllvorrichtung *s i h k* vor und nach dem Versuch,

¹⁾ Graefe, Laboratoriumsbuch S. 160.

ebenso Koks und Teer durch Wägung der Retorte g und des Teerabscheiders oo_1 ermittelt. Durch das mittels Schraube zu regulierende Nadelventil k gelangt das Öl über die Verteilungsglocke m nur tropfenweise auf die rotglühenden Retortenwände.

Nach Anheizung der Retorte durch Brenner d auf Rotglut wird die Nadel zunächst so weit als angängig zurückgeschraubt. Die Ölfüllung ist durch Drehen

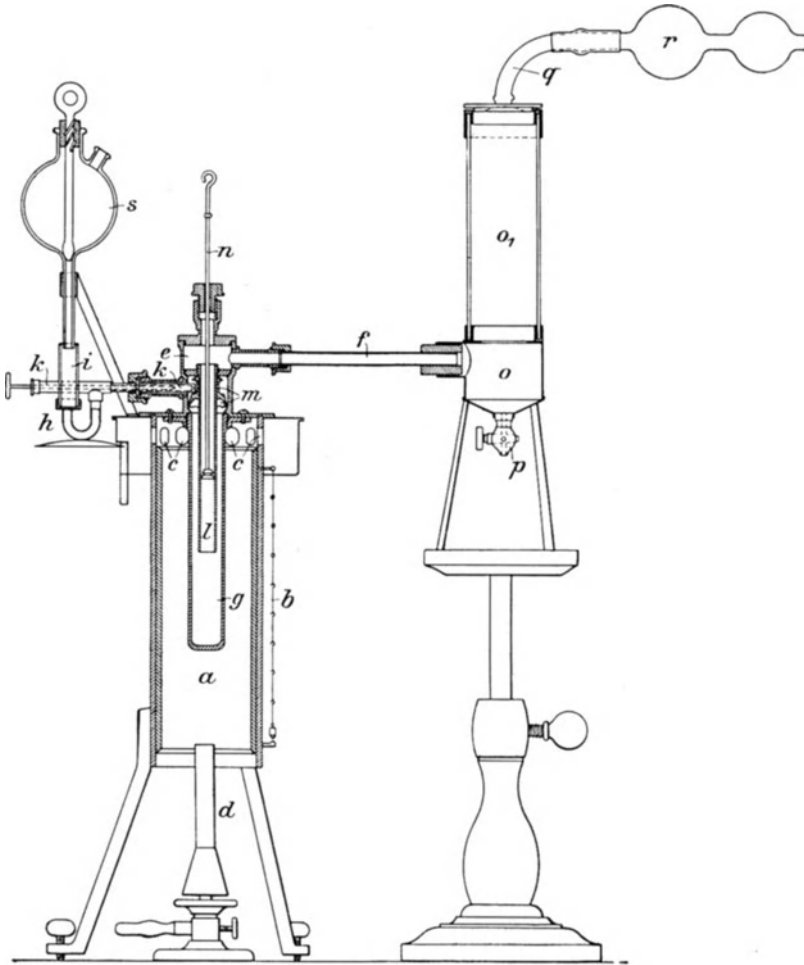


Abb. 92. Werneckes Apparat zur Bestimmung der Gasausbeute von Ölen.

des Glasstabes im Fülltrichter so zu bemessen, daß das Öl im Zylinder i stets in der Nähe der Nullmarke schwankt und 10–30 Tropfen Öl in 1 min vergasen. Die Tropfenzahl wird bei der Füllung des Zylinders i bis zur Nullmarke bestimmt. Während der Vergasung sind Schwankungen der Tropfenzahl und Heizung tunlichst zu vermeiden. Zur Kondensation der Teerdämpfe dient der Teerabscheider oo_1 und das Kondensationsrohr r ; hieran schließt sich ein Gasometer zur Sammlung und Messung des entwickelten Gases.

Verstopfungen des Abzugsrohrs *l* der Retorte steigern den Druck am Ölniveau im Füllzylinder *i* und werden durch den Schaber *n* ohne Unterbrechung des Versuchs beseitigt. Braune Farbe des Gases und Dunkelfärbung des Teers sind die Anzeichen für normale Vergasung, weißes Gas und hellbrauner Teer für unvollkommene Zersetzung.

Tabelle 38.

Lieferungsbedingungen der deutschen Reichsbahnen für Gasöl¹⁾.

Staat	Äußere Erscheinungen	Spez. Gew. bei 15°C × 1000	Flamm- punkt Grad C o.T. = offener Tiegel P = Pensky	Sonstige Eigenschaften
Preußen 1907	klar, satzfrei	bis 882 (20°)	—	Braunkohlenteeröl klar durchsichtig, satz- und wasserfrei, 100 kg bei 10 m ³ Gaserzeugung pro h mindestens 54 m ³ Gas, das bei stündl. Verbrauch von 35 l 11 HK Lichtstärke besitzt; geringe Rückstände beim Vergasen. Kreosotöle oder von ihrem Kreosotgehalt befreite sog. indifferente Öle, dgl: mit derartigen Ölen vermischtes Paraffinöl und Gasöl mit Kreosotgehalt über 2%, von der Annahme ausgeschlossen. Bestimmung einer Heizeffektzahl beabsichtigt.
Bayern 1907	klar, gelb bis hellorange-gelb, ganz schwacher Geruch	850—900	o.T. nicht unter 85, P nicht unter 70	Kreosotgehalt bis 2%, Paraffin in Spuren, Schwefelgehalt des hergestellten Gases höchstens 0,35 g in 1 m ³ . 100 kg Öl mindestens 50 m ³ reines Gas, stündlicher Gasverbrauch höchstens 35 l. Lichtstärke mindestens 11 HK.
Sachsen 1903	—	—	—	Dunkles Braunkohlenteeröl (Paraffinöl), soll bei 15° nicht so dickflüssig sein, daß es die Röhren des Zuflusses zu den Retorten verstopft. 100 kg Öl sollen mindestens 50 m ³ Gas von mindestens 11 HK Lichtstärke liefern.
Württemberg 1904	gelbbraun, schwacher Geruch	860—890	—	100 kg Ö mindestens 56 m ³ Gas und 44 bis 50% Teer, Lichtmenge bei 35 l Gasverbrauch mindestens 11 HK, wasserfrei. Kreosotgehalt höchstens 2%.
frühere Reichslande 1912	klar, hellbraun, durchsichtig	850—875	über 45	Frei von Teer und Wasser, aus 1 kg mindestens 500 l Gas, Kreosotgehalt höchstens 2 Vol.-Proz. Stündlicher Verbrauch 35 l, bei 8 mm Wasserdruck. Leuchtkraft mindestens 10 HK.
Pulverfabrik Spandau 1911	hellgelb, klar, nicht ranzig riechend	über 850	—	Doppelt geläutertes, gut filtrierte Paraffinöl, nicht mehr als 2% Kreosot, nicht mit anderen Ölen vermischt, möglichst enge Siedegrenzen, größtenteils unter 300° siedend. Flüssigkeitsgrad nach Engler bei 20° unter 5.

Die Bedingungen von Baden 1913 enthalten nur die Bestimmung, daß Vergasungsversuche im Apparat von Wernecke ausgeführt werden.

Den Werneckeschen Apparat hat Hempel etwas abgeändert, indem er das Gasentbindungsrohr gasdicht auf seinen Sitz durch eine Ringschraube preßte, wodurch vermieden wird, daß Öl unvergast abdestilliert²⁾. Obwohl die Übereinstimmungen der Versuchsergebnisse auf diesem Apparat wesentlich besser sind als auf dem ursprünglichen Werneckeschen,

¹⁾ Zur Herstellung von Ölgas, gültig 1913. ²⁾ a. a. O.

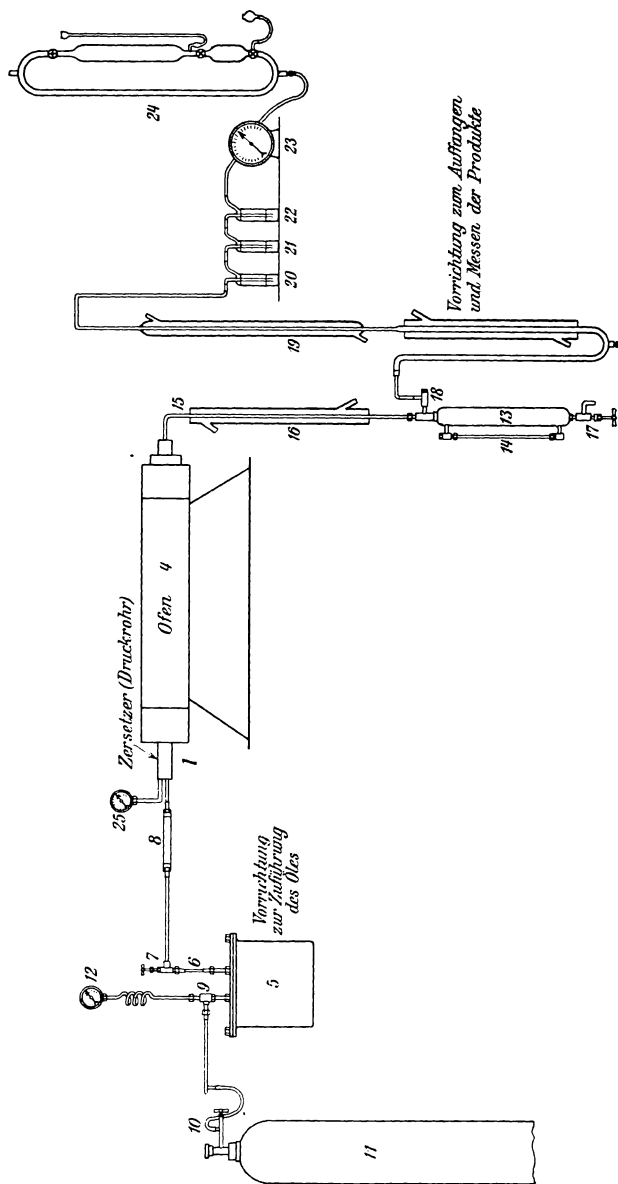


Abb. 93. Vergasungsapparat nach Ubbelohde und Philippide.

so sind sie jedoch nicht ausreichend, da die Erzielung von Temperaturkonstanz unmöglich ist. Der abgeänderte Apparat besitzt insofern eine gewisse Brauchbarkeit, als er die relativen Unterschiede der Öle

annähernd zum Ausdruck bringt; für exakte Bewertungen jedoch erscheint er wegen der Abweichungen von den Resultaten des Großbetriebes ungeeignet.

3. Apparat von Ubbelohde und Philippide. Da der von Hempel konstruierte Ofen ¹⁾ die Mängel des Werneckeschen Apparats (nicht genügend lange Strecken konstanter Temperatur, nicht ausreichende Erhitzungsdauer und streckenweise Überhitzung) zwar vermeidet, aber praktisch schwierig zu bedienen ist, empfehlen Ubbelohde und Philippide den nachstehend beschriebenen Apparat ²⁾ (Abb. 93).

Als Zersetzungsretorte dient ein aus nahtlosem Stahl verfertigtes Druckrohr 1 von 800 mm Länge, 30 mm lichter Weite und 6 mm Wandstärke, das in einem elektrischen Röhrenofen ³⁾ auf 600° erhitzt wird; die Messung der Temperatur erfolgt durch ein zwischen dem Rohr des elektrischen Ofens und dem darin befindlichen Zersetzer eingeführtes Silber-Nickel-Thermolement. Zum Verschließen des Druckrohrs dienen 1 mal bzw. 2 mal durchbohrte konische, durch Schraubenmuffen eingepreßte Verschlüsse, welche die Verwendung von Dichtungsmaterial entbehrlich machen. Durch Wasserstoffdruck aus der Bombe 11 wird das in dem montejusartigen Druckgefäß 5 befindliche Öl durch die bis auf den Boden reichende Röhre 6, durch Ventil 7 und die Meßvorrichtung 8 in den Zersetzer gedrückt. Die Meßvorrichtung, eine in einer starken Messinghülse befindliche Glascapillare von etwa 10 cm Länge und 0,1 mm Durchmesser, wird dadurch geeicht, daß man das Öl unter einem im Manometer 12 gemessenen Überdruck aus dem Montejus hindurchdrückt und an dem freien Ende der Capillare die in bestimmter Zeit ausfließende Ölmenge in graduieren Gefäßen auffängt. Aus der bei Benutzung verschiedener Drucke erhaltenen Eichungskurve kann man beim Vergasungsversuch die verdampften Ölmenge ermitteln, welche dem in den Manometern 12 und 25 gemessenen hydrodynamischen Druckgefälle an beiden Enden der Capillare entsprechen. Der bei der Zersetzung entstehende Teer passiert den Liebigkühler 16 und sammelt sich in der mit Flüssigkeitsstandglas 14 versehenen Vorlage 13, aus der er durch das Ventil 17 entnommen werden kann. Die Gase gelangen weiter durch das Reduzierventil 18 in den kräftig wirkenden aufrechten Kühler 19, in welchem jedoch niemals mehr Kondensation von Teer beobachtet wurde, von hier durch drei, mit schwerem Mineralöl zum Zurückhalten von Benzindämpfen gefüllte Waschflaschen 20—22 und durch Gasuhr 23 nach Apparat 24 zur Messung des spezifischen Gewichtes der Gase nach Hofsäß ⁴⁾.

F. Heizöle.

Neubearbeitet von W. Manasse.

I. Gewinnung und Verwendung.

Rohe Erdöle und deren flüssige Destillationsrückstände, auch Steinkohlen-, Braunkohlen- und Schiefernteeröle werden zur Beheizung von Dampfkesseln, Lokomotiv- und Schiffskesseln, von Öfen in der metallurgischen und keramischen Industrie und zu sonstigen Heizzwecken der Technik verwendet. Insbesondere in der Schifffahrt gewann die Ölfeuerung eine von Jahr zu Jahr wachsende Bedeutung. Von 1914—1922

¹⁾ a. a. O.

²⁾ St. Philippide, Inaug.-Diss. Karlsruhe 1914.

³⁾ Ubbelohde, Chem.-Ztg. **36**, 167 (1912).

⁴⁾ J. Gasbel. **34**, 841 (1913); Z. angew. Chem. **27**, 136 (1914).

ist der Anteil der ölfuernden Schiffe an der Welthandelstonnage von 2,62% auf 22,34% gestiegen ¹⁾).

Der Kohlenfeuerung gegenüber besitzt die Ölfeuerung eine ganze Reihe von Vorteilen. Abgesehen von ihrem höheren Heizeffekt hat sie den Vorzug einer asche-, rauch- und rußfreien Verbrennung, des leichten Anstellens der Feuerung, d. h. der größeren Betriebsbereitschaft, und ihrer einfachen Wartung. Hierzu kommt noch der geringere Raumbedarf des Öles, sowie die durch die Pumpfähigkeit des Öles gegebene Erleichterung des Bunkerns. Mit diesen Vorzügen ist eine sehr erhebliche Ersparnis an Menschenkraft verbunden. So konnte z. B. das Heizpersonal des Cunard Dampfers „Aquitania“ nach Umstellung des Schiffes auf Ölfeuerung von 350 auf 30—50 Mann herabgesetzt werden ²⁾).

Die Verarbeitung des rohen Erdöls auf Heizöl (fuel-oil) geht — wenn man als solches nicht wie beispielsweise in Kalifornien das vom Wasser und Schlamm befreite Rohöl verwendet — mindestens so weit, daß das Rohöl schon aus Sicherheitsgründen von den leichtentzündlichen Benzinanteilen befreit wird. In den meisten Erdölproduktionsländern wird jedoch außer dem Benzin auch das Leuchtöl abdestilliert, wobei die Destillationsrückstände — in Rußland „Masut“ oder „Astatki“, in Rumänien „Pacura“ genannt — als Heizöl Verwendung finden. Das so gewonnene Rückstandsöl wird häufig fälschlich als Rohöl bezeichnet; unzutreffend ist nach dem Vorhergesagten meist auch der Ausdruck „entbenziniertes“ Rohöl, der dem amerikanischen „topped crude“ nicht völlig entspricht. Für die Verarbeitung auf Heizöl kommen in erster Linie die minderwertigen Erdölsorten in Betracht, welche wie die asphaltreichen kalifornischen und mexikanischen Rohöle zur Gewinnung von Schmieröl weniger geeignet sind.

Für die Beantwortung der Frage, ob ein Rohöl besser auf hochwertige Handelsprodukte oder auf Heizöl zu verarbeiten ist, ist indessen seine Qualität allein nicht immer ausschlaggebend. Kohlenarmut des Landes, mangelnde Transport- oder Absatzmöglichkeit für Schmieröl und andere Gründe können dazu führen, Rohölrückstände, die vorzügliche Schmierölsorten liefern, zu verfeuern, wie das z. B. in Rußland und Rumänien geschieht. Andererseits hat man solche Rohöle, die man früher für die Schmierölgewinnung als ungeeignet betrachtete, auf hochwertige Handelsprodukte zu verarbeiten gelernt.

II. Anforderungen.

Trotz der großen Verbreitung, welche die Ölfeuerung in den letzten Jahren insbesondere in Nordamerika gefunden hat, enthält die einschlägige Literatur nur spärliche Angaben über die an Heizöl zu stellenden Anforderungen. Sie betrafen ursprünglich lediglich die aus Gründen der Feuersicherheit gebotene Flammpunktgrenze, die in den

¹⁾ Nach Lloyds Register belief sich der Bruttotonnagehalt ölbefuerter Schiffe von über 1000 t:

1914 auf	1 310 000 t
1919 „	5 337 000 t
1920 „	9 359 000 t
1921 „	12 797 000 t
1922 „	14 383 000 t

²⁾ Petroleum Times vom 11. 11. 19.

verschiedenen Ländern zwischen 60° und 93,3° C schwankte. Frühzeitig wurde auch auf hinreichendes Fließvermögen in der Kälte Wert gelegt. Ausführlichere Bedingungen schrieb zuerst die englische Admiralität für Flottenlieferungen vor. Sie erfuhren später einige Veränderungen und fordern gegenwärtig von einem Heizöl nachstehende Eigenschaften:

Flammpunkt (Pensky-Martens)	mindestens	79,5° C
Englergrad bei 0°.	höchstens	33
Schwefelgehalt	„	0,75%
Gehalt an wasserlöslicher Säure	„	0,05% als Ölsäure berechnet
Gehalt an Wasser	„	0,5 %
Abwesenheit von mechanischen Verunreinigungen.		

Im Jahre 1911 hat auch das Bureau of Mines, Washington, allgemeine Lieferungsbedingungen für Heizöle aufgestellt, die u. a. einen Mindestheizwert von 10 000 cal vorschrieben. Auch diese Bedingungen wurden später weitgehend abgeändert und für die Belieferung der Kriegs- und Handelsflotte spezifiziert. Gegenwärtig werden 4 Sorten Heizöl unterschieden, die nachstehenden Anforderungen genügen sollen:

Tabelle 39.

Eigenschaften von Heizölen (Amerikanische Kriegs- und Handelsflotte).

Heizölsorte	Fuel Oil (Navy Standard)	Bunker Fuel Oil A	Bunker Fuel Oil B	Bunker Fuel Oil C
Flammpunkt (Pensky-M.) mindestens ° C	65,6 ¹⁾	65,6 ¹⁾	65,6	65,6
Englergrad b. 25° C höchstens	26,7	26,7	—	—
Englergrad b. 50° C höchstens	—	—	26,7	80
Schwefelgeh. höchstens %	1,5	—	—	—
Wasser u. mech. Verun- rein. zus. höchstens %	1,0	1,0	1,0	Wasser 2,0 Mech. Ver. 0.25

Vorstehende Bedingungen waren mit etwas abweichenden Viscositätsgraden als „Spécifications interalliées 1917—1918“ anerkannt und gelten auch für Diesel-Treiböle (s. S. 173 ff.)²⁾; sie tragen dem hohen Schwefelgehalt einzelner, insbesondere mexikanischer Rohölsorten, dadurch Rechnung, daß wenigstens für die Handelsflotte Höchstgrenzen für den Schwefelgehalt nicht mehr aufgestellt werden. Die Befürchtung, daß der Schwefelgehalt des Heizöls zu Schädigungen der Kessel Anlaß gäbe, hat sich übrigens als ungerechtfertigt erwiesen, da die bei der Verbrennung entstehende schweflige Säure nur an kühleren Stellen einwirken kann, wo sie sich mit dem Wasserdampf niederschlägt. Unabhängig vom Bureau of Mines haben auch zahlreiche amerikanische

¹⁾ Falls die Viscosität 8 Englergrade bei 65,6° C übersteigt, darf der Flammpunkt nicht unter der Temperatur liegen, bei welcher das Öl 8 Englergrade zeigt.

²⁾ Technical Paper 305 der vom Bureau of Mines aufgestellten Specifications for Petroleum-Products 1922.

Eisenbahngesellschaften in der Vorkriegszeit Lieferungsbedingungen für Heizöle aufgestellt¹⁾.

Die Anforderungen der deutschen Marine waren im Hinblick auf die Versorgungsmöglichkeit mit Steinkohlenteerölen diesen angepaßt, auch mit Rücksicht darauf, daß diese Öle beim Ausfließen im Wasser untersinken, während leichtere Sorten auf dem Wasser schwimmen und — wie es im Kriege vorkam — in Brand geraten können.

Den Vorzug des über 1 liegenden spezifischen Gewichts besitzt auch das von der amerikanischen Submarine Defensive Association während des Krieges erprobte Kohlenheizöl (Colloidal fuel)²⁾, ein aus 45% Heizöl, 20% Teer und 35% Kohlenstaub bestehendes, sehr haltbares Gemisch, in welchem die Kohle unter Zuhilfenahme eines suspensionsfördernden Mittels (Fixateur) in der Schwebe gehalten wird.

Tabelle 40.
Eigenschaften von Heizölen.

Handelssorten	Spez. Gew. bei 15° C × 1000	Englergrade		Flamm- punkt Pensky ° C	Stoek- punkt ° C	Hart- Asphalt %	Schwefel %	Heizwert (oberer) cal
		20°	50°					
Mid-Continent-Heizöl, leichtes ³⁾	863	—	—	43	—	—	0,24	10 769
— schweres ³⁾	922	21	—	56	—	—	0,65	10 544
— durchschnittl. ³⁾	892	—	—	52	—	—	0,30	10 657
Kalifornisches Rohöl ³⁾	953	144	—	—	—	—	—	—
Oklahoma Heizöl ³⁾	868	4,9	—	—	—	—	—	—
Mexikan. Heizöl ⁴⁾ (Grenzw.) von	957	—	34,7	75	— 11	10,5	3,1	10 144
— bis	977	—	71,3	91	+ 11	14,4	4,5	10 423
— (durchschn.)	965	—	49,1	82	0	12,2	3,8	10 255
Rositzer Heizöl (Braunkohlen- generatoröl)(Grenzwerte) ⁴⁾ von	925	1,6	—	70	0	—	0,5	9 900
— bis	935	2,5	—	80	— 5	—	0,7	10 100
Messeler Schieferöl (Rohöl) ⁵⁾	917	—	—	80 _{o.T.}	—	—	0,5	10 221
Steinkohlenteer-Heizöl ⁴⁾	1007	1,8	1,3	74	— 20	—	0,5	9 300
— gestreckt ⁴⁾	1054	3,0	1,5	34	— 15	—	0,5	9 212

Aus vorstehender Tabelle ergibt sich, daß Braunkohlenteeröl und Schieferöl dem Heizöl aus Erdöl hinsichtlich des oberen Heizwertes sehr nahe kommen, was in dem Überwiegen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe seinen Grund hat. Tabelle 41 zeigt die Zunahme des Heizwertes mit steigendem Wasserstoffgehalt. Buchenholzteeöl hat infolge hohen Gehalts an Kresot, Guajacol usw., d. h. calorisch geringwertigeren Sauerstoffverbindungen einen Heizwert weit unter 8000 cal, in der Regel

¹⁾ Näheres siehe Hamor and Padgett. New York 1920.

²⁾ Braunkohle 18. S. 275 u. 551.

³⁾ Nach Roy Croß, Handbook of Petroleum, Asphalt and Natural Gas.

⁴⁾ Nach Feststellungen der D.E.A.

⁵⁾ Constam und Schläpfer, Z. Ver. d. Ing. 57, 1582 (1913).

6050—6250, maximal 6500¹⁾) und ist daher für Glüh- und Schmelzöfen weniger als die übrigen Öle geeignet. Bei weitgehender Entphenolierung steigt der Heizwert bis auf 9000 cal.

Tabelle 41.

Heizwerte und Elementaranalysen leichtflüssiger Brennstoffe ²⁾).

Nr.	Art des Brennstoffes	Spez. Gew. bei 15° × 1000	100 Teile enthalten			Heizwert in Cal. pro Kilogramm (unterer Heizwert)	Verbrennungswärme (auf flüssiges Wasser bezogen) (oberer Heizwert)
			Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff ³⁾		
1	Paraffinöl (aus Braunkohlenteer)	915	85,42	11,33	3,25	9 790	10 440
2	desgl.	890	85,58	11,49	2,93	9 836	10 454
3	Solaröl (aus Braunkohlenteer)	825	85,48	12,31	2,21	9 988	10 653
4	Petroleum	796	84,76	14,09	1,15	10 305	11 066
5	desgl.	789	85,24	14,34	0,42	10 335	11 109
6	Benzin	716	85,20	14,80	—	10 359	11 157

G. Treiböle.

Neubearbeitet von W. Manasse.

I. Technologisches.

Während beim Explosions- (Verpuffungs-, Automobil-) Motor ein brennfähiges Gemisch von gas- oder dampfförmigem Treibstoff und Luft verdichtet und — meist durch elektrischen Funken — entzündet wird, wird beim Verbrennungs- (Gleichdruck-, Diesel-) Motor der Treibstoff in verdichtete Luft (von 30—40 Atm.) eingespritzt und durch die hohe Kompressionswärme (ca. 600⁰⁾) entzündet.

Zum Betriebe beider Arten von Motoren werden vorzugsweise Kohlenwasserstofföle verwendet, die leichtsiedenden für den Explosionsmotor (s. S. 125), die höhersiedenden für den Dieselmotor, der bisher von allen bekannten Wärmekraftmaschinen den weitaus höchsten Wirkungsgrad hat.

Kutzbach⁴⁾) untersuchte als erster die allgemeinen Eigenschaften der für den Dieselmotor brauchbaren Öle, er schlug für diese den Namen „Treiböle“ vor und zeigte, daß sich die wasserstoffreicheren Erdölprodukte infolge ihrer leichteren Selbstentzündlichkeit dafür besser eignen als die aromatischen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers. Er führte dieses unterschiedliche Verhalten darauf zurück, daß die aliphatischen Kohlenwasserstoffe leichter der — mit der Bildung von

¹⁾ Nach Versuchen von Aufhäuser und Kohen.

²⁾ Langbein, Z. angew. Chem. 13, 1266 (1900).

³⁾ Für Öle aus Braunkohlenteer ist in die Sauerstoffmenge wohl auch die Schwefel- und Stickstoffmenge eingeschlossen.

⁴⁾ Z. Ver. d. Ing. 51, 521, 581 (1907).

Ölgas einhergehenden — pyrogenen Spaltung unterliegen als die aromatischen. Diese Ansicht wurde durch Untersuchungen an Braunkohlen- und Steinkohlenteerölen im vollen Umfange bestätigt¹⁾. Die Überlegenheit der Braunkohlenteeröle, die sich bei diesen Versuchen ergab, führte dazu, für die Beurteilung der Brauchbarkeit eines Treiböls dem Wasserstoffgehalt eine grundlegende Bedeutung zuzusprechen, insofern als er einen Rückschluß auf den paraffinischen oder aromatischen Charakter der Kohlenwasserstoffe zuläßt.

Auf Grund sehr eingehender Untersuchungen, die sich auf mehr als 200 Treibstoffe (Mineral- und Pflanzenöle, Teere und Teeröle aller Art) erstreckten, wurden dann die Dieselmotoren-Treiböle in drei Klassen eingeteilt²⁾:

1. Allgemein anwendbare mit über 10% H-Gehalt: entbenzinierte Destillate der Erdöle (Heizwert über 10 000 cal) und Braunkohlenteeröle (über 9700 cal).

2. Bedingt, d. h. bei besonders angepaßter Konstruktion des Motors brauchbare Öle: Steinkohlenteeröle (Heizwert nicht unter 8800 cal, Verkokungsrückstand nicht über 3%), Vertikalofen-, Kammerofen-, Wassergas-, Ölgasteer und gewisse Koksofenteere (Wassergehalt nicht über 3%, Heizwert nicht unter 8600 cal), gewisse Roherdöle.

3. Im allgemeinen unbrauchbar, jedoch unter gewissen Bedingungen noch verwendbar: Horizontal- und Schrägofenteere.

Die Schwierigkeiten, die sich anfänglich dem Betriebe des Dieselmotors mit Steinkohlenteerölen entgegenstellten, wurden nach dem Vorgange der Gasmotorenfabrik Deutz durch Anwendung eines sog. „Zündöls“ (Gas- oder Paraffinöl) überwunden, welches in Mengen von etwa 3—5 % gleichzeitig mit dem Teeröl, jedoch gesondert, zur Einleitung der Verbrennung eingespritzt wird.

Der Asphaltgehalt der Treiböle beeinträchtigt ihre Brauchbarkeit für den Dieseltreibetrieb nicht³⁾, da auch asphaltreiche Öle glatt verbrannt werden können. J. C. Allen nimmt als sicher an, daß es nach Überwindung konstruktiver Schwierigkeiten möglich sein wird, jedes asphalthaltige Rohöl im Dieselmotor zu verwenden, sofern es nur genügend flüssig und frei von Wasser und aschegebenden Bestandteilen ist⁴⁾. Nach ihm sind Öle mit Asphaltgehalt bis 21 % bereits mit Erfolg verwendet worden. Ebenso ist ein etwaiger Schwefelgehalt der Öle für die Motorleistung ohne Belang, jedoch ist ein schwefelarmes Öl wegen der Angreifbarkeit der Auspuffrohre vorzuziehen. Die entstehenden Schwefeloxyside sind nur bei Gegenwart von tropfbarem Wasser chemisch wirksam; bei der im Zylinder herrschenden hohen Temperatur kann sich Wasser jedoch nicht niederschlagen, so daß das Zylinderinnere jedenfalls nicht angegriffen wird.

Der Heizwert ist die wichtigste Eigenschaft der Treiböle. Beim Dieselmotor wie bei allen Heiz- und Treibölen (s. S. 52 und 58) kommt für die Heizwertbestimmung nur der „untere Heizwert“, d. h. die durch

¹⁾ Rieppel, Z. Ver. d. Ing. 51, 613 (1907).

²⁾ Constam und Schläpfer, ebenda 57, 1489, 1576, 1661, 1715 (1913).

³⁾ Graefe, Ölmotor, 1913, S. 449 (1912, S. 83).

⁴⁾ J. C. Allen, Petroleum 10, 16 (1914/15). Heavy oil as fuel for internal-combustion engines. Washington 1913.

Verbrennung in der Bombe ermittelte Verbrennungswärme (oberer Heizwert), vermindert um die Verdampfungswärme des gebildeten Wassers, in Betracht. Letzteres wird bei der Verbrennung in der Bombe wieder verdichtet, während es im Dieselmotor mit den Auspuffgasen dampfförmig entweicht. Um diesen Betrag würde also für den Dieselmotor der obere Heizwert zu hoch erscheinen. Der untere Heizwert beträgt für Leuchtpetroleum etwa 10 600, für Petroleumgasöle und Braunkohlenteeröle etwa 9800, für Steinkohlenteeröle etwa 9000 cal¹⁾.

II. Die an Treiböle gestellten Anforderungen (nach J. C. Allen).

Das Öl soll bei 0° noch flüssig sein, da sonst zu große Wärmemengen erforderlich sind, um es in den für die Zuführung zum Motor erforderlichen Flüssigkeitszustand zu versetzen. Bei der Prüfung auf Teergehalt sollen 10 g des Öles, mit 10 cm³ Xylol durchgeschüttelt und filtriert, nicht mehr als 0,04 g Rückstand auf dem Filter hinterlassen. Der Koksrückstand soll nicht über 3% betragen, da asphaltreiche Öle im Zylinder unangenehme Störungen durch Koksabscheidung ergeben. Freier Kohlenstoff, der Verstopfungen der Ventile und Niederschläge auf den Zylinderwandungen hervorruft, soll nur in Spuren zugegen sein. Bei der Destillationsprobe sollen mindestens 80% des Öles bis 350° destillieren; Öle mit mehr als 20% über 350° siedenden Anteilen geben bei der Verkokung zuviel Kohlenstoff. Der Flammpunkt soll zwischen 60 und 100° (Abel-Pensky) liegen; für das Zündöl ist ein niedrigerer Flammpunkt zulässig. Der Heizwert soll nicht weniger als 9000 cal betragen, Wasserstoffgehalt nicht unter 10%. Schwefelgehalt höchstens 0,75%. Freie Säuren und Alkalien müssen fehlen. Aschengehalt höchstens 0,05%. Der Wassergehalt soll 1% nicht übersteigen, da jedes Prozent Wasser den Heizwert um 1,06% erniedrigt. Der Kreosotgehalt kann bis zu 12% betragen, wenn auch Kreosot Rauchbildung bei der Verbrennung veranlaßt; noch kreosotreichere Öle würden durch zu starke Verkokung Störungen verursachen. Paraffin-gehalt soll nicht zu hoch sein; 15% Paraffin geben bereits Anlaß zu Störungen²⁾.

III. Untersuchung.

Die Prüfung erstreckt sich auf Feststellung der in den Anforderungen erwähnten Eigenschaften, sofern nicht eine bloße Kennzeichnung bzw. Identitätsprüfung beabsichtigt ist, die sich mit den allgemeinen Bestimmungen begnügt.

1. Verkokungsrückstand. Zu seiner Bestimmung kann die auf S. 103 geschilderte Arbeitsweise dienen. In Amerika wird vielfach folgende ganz ähnliche Vorschrift³⁾ benutzt.

Aus einem tarierten etwa 45 cm³ fassenden Quarzglaskolben, dessen Dampfableitungsrohr etwa 2,5 cm über der Kugel angesetzt ist, werden 25 cm³ Öl langsam abdestilliert und der Rückstand schließlich bis zur vollständigen Verkokung erhitzt. Im Hals- oder Ansatzrohr niedergeschlagenes Öl oder entstandener Koks werden nach Entfernung des Korkens durch Ausglühen entfernt. Nach dem Abkühlen wird der Kolben gewogen und aus seiner Gewichtszunahme der entstandene Koks prozentual berechnet.

Häufiger werden nachstehende zur Bestimmung der Koksausbeute von Steinkohlen dienende Tiegelproben auch zur Bestimmung des Verkokungsrückstandes von Ölen benutzt:

¹⁾ Rieppel, a. a. O.

²⁾ Neuerdings wurde bei der Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg ein langsamlaufender Dieselmotor lange Zeit störungslos mit einem mexikanischen Rohöl mit hohem Asphalt- und Schwefelgehalt betrieben.

³⁾ Gray, s. Hamor und Padgett S. 104.

Mucksche Probe¹⁾. 1 g der Probe wird in einem mindestens 3 cm hohen Platintiegel bei fest aufgelegtem Deckel über der mindestens 18 cm hohen Flamme eines Bunsenbrenners so lange erhitzt, bis keine bemerkbaren Mengen brennbarer Gase zwischen Tiegelrand und Deckel mehr entweichen, und der Tiegel nach dem Erkalten gewogen. Er muß von guter Oberflächenbeschaffenheit sein und während des Erhitzens von einem Dreieck aus dünnem Platindraht getragen werden; der Boden des Tiegels darf höchstens 3 cm von der Brennermündung entfernt sein. (Constam und Schläpfer erhielten nach diesem Verfahren sehr wenig übereinstimmende Werte und haben es daher etwas abgeändert.)

Die Bochumer (Bläh-)Probe²⁾. Nach dieser Arbeitsweise, einer Modifikation der Muckschen Probe, wird ein mittelgroßer Platintiegel (von etwa 22 mm unterem und 35 mm oberem Durchmesser) mit übergreifendem Deckel benutzt, der eine zentrale Öffnung von etwa 2 mm Durchmesser besitzt. Der bedeckte Tiegel nebst Inhalt wird so erhitzt, daß der Tiegelboden bei einer Gesamtflammenhöhe von 18 cm sich ungefähr 6 cm über der Brennermündung, der Tiegel selbst also in der oberen Oxydationszone der Flamme befindet. Das Erhitzen ist einzustellen, wenn sich über der Öffnung des Tiegeldeckels kein Flämmchen mehr zeigt. (Nach dieser Arbeitsweise werden gut übereinstimmende Ergebnisse, die 2—3% niedriger als nach Muck sind, erhalten.)

Die Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg hält vorstehende Arbeitsweise ein. Die Deutsche Teerproduktenvereinigung hat sie dahin erweitert, daß das Öl (1 g) anfänglich langsam erhitzt wird, bis es größtenteils abdestilliert ist, und dann erst der Brenner auf volle Flammenhöhe (18 cm) gebracht wird.

Amerikanische Probe³⁾. 1 g der Probe wird in einem mit gut schließendem Deckel versehenen, durch ein Platindreieck getragenen Platintiegel (von 20 bis 30 g Gewicht) in der vollen, 20 cm hohen Flamme eines Bunsenbrenners sieben min lang erhitzt. Der Tiegelboden soll sich 6—8 cm über der Brennermündung befinden. Von der Oberseite des Tiegeldeckels soll ein allenfalls entstehender Beschlag abbrennen, die Innenseite mit Kohlenstoff bedeckt bleiben.

Probe nach Finkener⁴⁾. Im Staatlichen Materialprüfungsamt wird die Finkenersche Probe benutzt, die gut übereinstimmende, aber höhere Werte liefert als die vorangehenden Proben.

Etwa 3—4 g Kohle (bzw. 1—2 g Öl) werden in einem geräumigen, unglasierten Rosetiegel (Inhalt etwa 40 cm³, Bodendurchmesser 20 mm, Höhe 50 mm, oberer Durchmesser 50 mm) abgewogen.

Man leitet zunächst mindestens 10 min lang zur Verdrängung der Luft Wasserstoff hindurch, wärmt hierauf etwa 2 min mit halber Bunsenflamme an und vergrößert diese allmählich, während gleichzeitig der Tiegel von zwei Seiten mit fächernder Flamme erhitzt wird. Sobald die gelbe Flamme der destillierenden Dämpfe verschwindet, wird der Tiegel an den Seiten stark erhitzt, um etwa gebildeten Ansatz noch flüchtiger Stoffe wegzuglühen. Über einem Dreibrenner führt man die Verkokung innerhalb weiterer 10 min. zu Ende, läßt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt.

Der Vollständigkeit halber sei noch auf die in USA zur Bestimmung des Verkokungsrückstandes von Ölen benutzte, von Conradson angegebene ziemlich komplizierte Apparatur verwiesen⁵⁾.

Der in Prozenten angegebene Verkokungsrückstand ergibt nach Abzug des Aschengehalts den Gehalt an fixem oder festem Kohlenstoff.

Die Zahl der Tiegelproben ist durch die vorstehend angeführten nicht erschöpft. Für die Steinkohlenuntersuchung sind in Frankreich

¹⁾ Muck, Chemie der Steinkohle 1891, II. Aufl., Leipzig, S. 9 u. 10; III. Aufl. hiervon ist von Hinrichsen und Taczack bearbeitet worden (1916).

²⁾ Z. angew. Chem. 17, 739 (1904). ³⁾ J. Amer. Chem. Soc. 21, 1122 (1899).

⁴⁾ Mitteilungen 30, 453 (1912). ⁵⁾ Hamor und Padgett, 105.

zwei dem Muckschen prinzipiell ähnliche Verfahren von Mahler und Goutal gebräuchlich, in Belgien eine mittelalterlich anmutende Tiegelprobe¹⁾. Die Zahlen für den Verkokungsrückstand fallen natürlich je nach dem benutzten Verfahren verschieden hoch aus. Zu den niedrigsten Zahlen führt die amerikanische Probe, die Bochumer zu höheren, die Mucksche Probe zu noch höheren, die Finkenersche Probe zu den höchsten Werten.

Von den beiden hauptsächlichsten Fehlerquellen der Verkokungsprobe, der unvollständigen Entgasung und dem unzureichenden Luftabschluß, läßt sich die letzte jedenfalls durch das Arbeiten im Wasserstoffstrom am sichersten ausschalten. Die Beurteilung der verschiedenen Proben geht selten von der Frage aus, ob das betreffende Verfahren theoretisch richtige Werte liefert, vielmehr wird meist dasjenige Verfahren bevorzugt, dessen Ergebnisse mit den Betriebsausbeuten am besten übereinstimmen. Diese Übereinstimmung verschwindet natürlich, sobald sich die Betriebsausbeute durch Einführung von technischen Verbesserungen erhöht.

Das Bedürfnis nach einem einheitlichen Prüfungsverfahren zur Bestimmung der Koksausbeute, das bei der Kohlenuntersuchung längst empfunden wurde, wurde noch fühlbarer, als sich bei der Übertragung der betreffenden Verfahren auf die Öluntersuchung vielfach große Unstimmigkeiten ergaben. Teilweise sind diese darauf zurückzuführen, daß bewußt oder unbewußt die Arbeitsvorschrift verändert wird, zum anderen Teil aber auch darauf, daß deren Fassung für das leichter verdampf- bzw. vergasbare Öl die Versuchsbedingungen nicht genau genug festlegt. So ist z. B. schon ein langsames oder schnelles Erhitzen des Öls von erheblichem Einfluß auf die Koksausbeute. Leider hat die von der I. P. K. 1912 angeregte Nachprüfung einer auf der Bochumer Probe fußenden Arbeitsweise noch zu keiner Vereinbarung geführt²⁾.

2. Zündpunkt. Zur Beurteilung der Brauchbarkeit eines Treiböls im Dieselmotor ist nach neueren Untersuchungen die Kenntnis des „Zündpunktes“ (Selbstentzündungspunkts), einer für jeden Brennstoff charakteristischen Konstante, besonders wertvoll.

Zur Bestimmung des Zündpunktes, d. h. derjenigen Temperatur, bei welcher der Brennstoff sich in Gegenwart von Sauerstoff von selbst entzündet, benutzte Holm³⁾ einen aufrechtstehenden Heraeus-Röhrenofen, Constam u. Schläpfer⁴⁾, zwei ineinandergestellte, durch eine Sandschicht voneinander getrennte Platintiegel. In den inneren Tiegel taucht ein Thermolement und die Sauerstoffzuführungsröhre ein. Es wird so lange unter Zutropfenlassen des zu prüfenden Treiböls mittels Bunsenbrenners erhitzt, bis eine scharf tönende Explosion die Verbrennung des Öles anzeigt. Moore⁵⁾ benutzt einen in einen Eisenblock eingesetzten Platintiegel, in welchen der Sauerstoff durch den Eisenblock eingeführt wird. So wird ein besserer Temperatenausgleich und eine Vorwärmung des zu der Prüfung benutzten Sauerstoffs erreicht. Wollers u. Ehmecke⁶⁾ stellten fest, daß Platin katalytisch den Zündpunkt nicht beeinflusst, sie verbesserten

¹⁾ Hinrichsen u. Taczak, Die Chemie der Kohle. Leipzig 1916.

²⁾ S. Steinkampf, Brennstoffchemie 4, 52 (1923).

³⁾ Z. angew. Chem. 26, 273 (1913). ⁴⁾ Z. Ver. d. Ing. 57, 1491 (1913).

⁵⁾ J. Chem. Soc. 1917, S. 109 (Z. Ver. d. Ing. 65, 1289 [1921]).

⁶⁾ Krupp'sche Monatshefte 2, 1 (1921).

Tabelle 42.
Selbstentzündungspunkte von Treibölen.

Paraffinöl	240°	Anthracenöl	472°
Leichtöl aus Urteer	326°	Naphthalinöl	500°
Teeröl	445°	Benzol (techn.)	507°
Vertikalofenteer	468°		

Tabelle 43.
Lieferungsbedingungen für Treiböle.

	Kaiserliche Werft 1913 (f. U-Boot-Treiböle)	Deutsche Teer- produkten-Ver- einigung ¹⁾	Englische Marine	Amerikani- sche Marine ²⁾ (für U-Boot- Treiböle)
spez. Gew. bei 15°	0,82 bis 0,88	—	0,82 bis 0,94	—
Viscosität E_{20} höchstens	2	—	—	—
Flammpunkt	mind. 65° o. T. höchst. 145°	über 65°	mind. 65°	mind. 65,6° P.M.
Stockpunkt	unter — 12°	b. + 15° gut flüssig, bei + 8° keine Aus- scheidungen	+ 10° flüssig, unterhalb — 5° stockend	—
Säuregehalt	säurefrei	—	frei von Säure, Teer und festen K.W.	säurefrei
Asphaltgehalt höchstens	—	—	3%	0,5%
Mechanische Verunreini- gungen	frei von Verun- reinigungen	höchst. 0,2%	—	} zusammen höchst. 0,1%
Wassergehalt höchstens	Spuren	1%	0,5%	
Siedegrenzen	Siedebeginn höchstens 260°. Bis 350° höchst. 60% übergehend	bis 300° mind. 60% übergehend	—	—
Verkokungs- Rückstand höchstens	1%	3%	3%	0,5%
Asche höchst.	0,05%	0,05%	50 g dürten keinen wägbaren Rückstand geben	—
Schwefel höchst.	0,5%	—	0,75%	—
Heizwert mindestens	10 000 WE (unterer)	8800 WE (unterer)	9900 WE	—
Wasserstoff	mind. 12,3%	—	—	—
Paraffin ‰	höchstens 1	—	—	—

¹⁾ Muspratts Chemie, Erg.-Bd. I, 1, 392 (1917).

²⁾ Siehe Bedingungen für Heizöle S. 171, Fußnote 2.

den Mooreschen Apparat gemäß Abb. 94, indem sie den Platintiegel fortließen, und erzielten damit überraschend genaue Werte — die Schwankungen bei Wiederholungen betragen etwa 3—5°. Eine sehr gleichmäßige Erwärmung des aus V.2.A.-Stahl hergestellten Blocks mit tiegelförmiger Aushöhlung wird durch Einbetten in einen senkrecht stehenden elektrischen Heizkörper erreicht.

Die Verfasser fanden mit dem (unveränderten) Mooreschen Prüfer die in Tabelle 42 angegebenen Zündpunkte — im Sauerstoffstrom bei Atm.-Druck — und konnten die Treibstoffe nach ihrem Verhalten im Dieselmotor in der gleichen Reihenfolge anordnen.

Die im Luftstrom erhaltenen Zündpunkts - Temperaturen sind wesentlich höher als in Sauerstoff¹⁾.

Dampfdruckkurven von Braunkohlen- und Steinkohlenteerölen hat K. Neumann²⁾ ermittelt, der auch den Einfluß von Druck, Temperatur und Zeit auf die Verdampfung der Treiböle und auf die Konzentration des entstehenden Ölgases untersuchte.

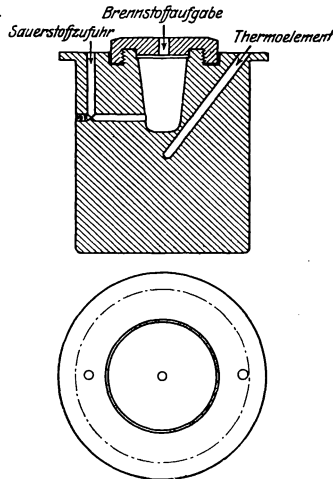


Abb. 94. Abgeänderter Zündpunktsprüfer nach Moore.

H. Transformatoren- und Schalteröle³⁾.

I. Technologisches.

Die Transformatoren der elektrischen Kraftanlagen, Schalter und Widerstandskästen werden vielfach zur Kühlung und zur Vermeidung von Funkendurchschlag zwischen den Drahtwickelungen und blanken Teilen in bedeckten Behältern vollständig in Öl eingestellt. Die Ölfüllung solcher Behälter beträgt oft mehrere Kubikmeter; sie verdankt ihre Eignung für diesen Zweck ihrem Isoliervermögen und der hohen Durchschlagsfestigkeit.

Die Durchschlagsfestigkeit⁴⁾ von Luft ist bei normalem Barometerstand und 20° C: Endwert ~ 28000 V/cm, Mineralöl (Transformatorenöl) 50000—300000 V/cm. Harzöl hat nach Versuchen der AEG nur ganz unerheblich höhere Durchschlagsfestigkeit als Mineralöl, welches in gut raffiniertem Zustand Durchschlagsfestigkeiten von mindestens 80000 V/cm zwischen Plattenelektroden von 4 cm Ø bei 5 mm Elektrodenabstand besitzt.

¹⁾ E. Daiber, Z. Ver. d. Ing. **65**, 1289 (1921).

²⁾ Z. Ver. d. Ing. **62**, 706, 722, 763 (1918).

³⁾ Bearbeitet unter Mitwirkung von Dipl.-Ing. K. H. Schünemann, Hamburg, und von Dr. v. d. Heyden von der Transformatorenfabrik der AEG Berlin. Literatur: Holde, Mitteilungen. **22**, 147 (1904); Brauen, Chem. Umsch. **21**, 138, 170 (1914), Elektrotechn. Z. 1914, H. 6; Stern, ebenda 1922, H. 5; Mitt. d. Ver. d. Elektrizitätswerke 1922, H. 312, 320, 325.

⁴⁾ W. Petersen, Hochspannungstechnik, 1911, Verl. Ferd. Encke, Stuttgart.

II. Spezielle Anforderungen an Transformatorenöle.

Das Öl muß sorgfältig von Wasser und Mineralsäuren befreit sein, damit es gut isoliert und das Kupfer sowie die Baumwollumspinnung nicht angreift. Da es sich im Transformator bis auf etwa 90° erhitzt und bei ziemlich großer Oberfläche benutzt wird, soll es möglichst wenig verdampfbar sein und auch wegen der Feuergefahr bei etwa vorkommenden Durchschlägen entsprechend hohen Flammpunkt haben¹⁾. Bei mehrstündiger Erhitzung auf 100° soll das Öl keine Zersetzungen oder Niederschläge an den kalten Wandungen zeigen, denn die asphaltartigen Ölausscheidungen setzen sich auf den Spulen fest, verhindern die Fortführung der Wärme durch das Öl und stören dadurch den Betrieb des Transformators ganz empfindlich; in das Öl gehängte Baumwollbänder dürfen infolge Freiwerdens saurer Bestandteile durch das Erhitzen des Öls keine Einbuße an Festigkeit erleiden (Bänderprüfung s. Nachtrag S. 791). Da im Freien aufgestellte Transformatoren der Winterkälte ausgesetzt sind, soll das Öl noch bei tiefen Temperaturen genügend flüssig sein.

Den an Transformatorenöle zu stellenden Anforderungen genügen helle, dünnflüssige Mineralschmieröle, wenn sie gut raffiniert sind. Ein Öl von der abs. Zähigkeit 0,69 ($E = 10$) ergab z. B. bei fünfstündiger Erhitzung auf 100° nur 0,06%, nach zweistündiger Erwärmung auf 170° 1% Verdampfungsverlust (s. S. 234). Mineralöle neigen mehr oder minder bei längerer Erwärmung zu Zersetzungen durch Oxydation und Ausscheidung fester asphalt- und harzartiger Produkte (S. 105); es zeigt sich im Öl eine Trübung und danach ein flockiger, gelber bis braunschwarzer Niederschlag von Oxydationsprodukten, der in Benzin nicht löslich ist. Auch niederschlagfreies, längere Zeit im Transformator benutztes Öl ist bisweilen nicht mehr klar löslich.

Deshalb gab Brauen²⁾ den schweren, dreifach raffinierten Harzölen den Vorzug, da sie infolge ihrer ringförmigen Struktur (Terpenabkömmlinge) sich weniger zersetzen als Mineralöle mit offenen Ketten. Die aus Harzöl beim Erhitzen im Transformator entstehenden sauren Produkte sind in Harzöl löslich, haben einen weniger stark sauren Charakter und greifen Metalle dementsprechend weniger an als die aus Mineralölen entstehenden Zersetzungsprodukte, welche außerdem unlöslich sind und demgemäß die Isolation stören und die Kühlung hindern. Harzöle werden zwar leichter dick als Mineralöle (bei 5 std. Erwärmung auf 100° im Holde-Apparat (S. 234) $1-1\frac{1}{2}\%$, bei 2 std. Erhitzen auf 170° 5,6—7,4% Verdampfungsverluste), aber da die Zähigkeit des Harzöls mit steigender Temperatur wesentlich stärker abfällt als die der

¹⁾ Nach Ansicht der Transformatorenfabrik der AEG spielt die Verdampfbarkeit keine so große Rolle, da es bei der Verdampfung aus einem Transformator nur auf den Querschnitt des Krümmers, d. h. des gebogenen Rohres ankomme, durch das die Öldämpfe in die Außenluft diffundieren. Der Verdampfungsverlust ist rechnerisch unter Zugrundelegung des Querschnitts dieses Rohres für einen Transformator von 5 m³ Inhalt zu etwa 30 cm³ pro Jahr, unter Voraussetzung ungünstigster Verhältnisse, also als äußerst gering ermittelt worden. ETZ 1922, H. 5. ²⁾ a. a. O.

Mineralöle, so ist selbst das eingedickte Harzöl bei der im Transformator herrschenden Temperatur noch dünnflüssig genug, um genügend zirkulieren und wärmeableitend wirken zu können.

1911—1914 sind Harzöle mit Erfolg in Transformatoren benutzt worden; heute sind sie wegen ihres hohen Preises nur noch wenig im Gebrauch. Nach anderen Mitteilungen aus der Transformatorentechnik von 1915¹⁾ wären durch geeignete Konstruktion der Transformatoren die Mängel der Ölfüllungen so gut wie verhindert, so daß die Öle unbegrenzt lange benutzt werden könnten, aber es waren damals noch zahlreiche Transformatoren älterer Konstruktion in Benutzung, in denen das Öl unbrauchbar wurde. Der Forderung, die durch die Stromverluste im Transformator erzeugte Wärme möglichst gut abzuleiten, wären nach Friese die leichter dick werdenden Harzöle, weil sie den Wärmeströmungen größeren Widerstand entgegengesetzten, weniger gewachsen. Außerdem leide ihre Isolierfähigkeit leicht dadurch, daß sie eher Wasser anziehen als Mineralöl, und dadurch, daß sie bei Funkendurchschlag, z. B. bei Blitzeinschlag, leicht Ruß bilden, der schließlich eine leitende Brücke gibt. Harzöle werden daher hauptsächlich dort benutzt, wo zufällig kein Mineralöl erhältlich ist (s. a. die folgenden Ausführungen unter Schalterölen).

III. Anforderungen an Schalteröle.

Zur Verhütung der Funkenbildung an Schaltern bei Benutzung sehr hoch gespannter Ströme werden sog. „Schalteröle“ benutzt. Für diese Zwecke müssen völlig wasser-, säurefreie und kältebeständige Öle mit möglichst hohem Flamm- und Brennpunkt verwendet werden. Das Öl muß ferner dünnflüssig sein, damit es schnell in die Unterbrechungsstelle eindringt und den Lichtbogen auslöscht. Die bei Zimmerwärme schon zu dickflüssigen Harzöle werden infolge ihres hohen Kohlenstoffgehaltes durch den Lichtbogen stark verkohlt, wodurch sie die isolierende Eigenschaft einbüßen. Man verwendet als Schalteröl ausschließlich dünnflüssige Mineralölraffinate (s. Lieferungsbedingungen, S. 182).

IV. Elektrische Prüfung von Transformatorenölen.

Die früher oft ausgeführte Bestimmung der spez. Wärme für Transformatorenöle erübrigt sich (die Werte liegen für verschieden zähflüssige Öle innerhalb enger Grenzen, d. h. zwischen 0,40—0,50). Der Temperaturanstieg des Transformators und seine Beharrungstemperatur sind daher durch die Wärmetransportfähigkeit des Öles bedingt, die durch die Zähflüssigkeit desselben genügend charakterisiert wird, während die spez. Wärme nach dem oben Gesagten nur eine untergeordnete zeitliche Bedeutung in diesem Falle hat.

1. Isolierungsvermögen wird gemäß S. 66ff. durch Ermittlung des spez. Leitvermögens bestimmt. Diese nach der Siemenschen Entlademethode ermittelte Eigenschaft ist allein, sofern sich nicht ein schlechtes Isolationsvermögen ($\alpha > 10^{-13}$) ergibt, für die Beurteilung der Durchschlagsfestigkeit eines Transformatorenöls

¹⁾ Prof. Friese, Siemens-Schuckert-Werk Charlottenburg, 27. VIII. 1915.

nicht maßgebend. (Schlechte Isolationsfähigkeit würde die Verwendung als Transformatorenöl ohne weiteres ausschließen.) Daher wird noch folgende Prüfung ausgeführt:

2. Durchschlagsfestigkeit ¹⁾: In einem mit dem Probeöl gefüllten Gefäß von 200 cm³ Inhalt und 3 cm Durchmesser wird eine Funkenstrecke angeordnet und die Spannung gemessen, bei welcher Funken überspringen. Die Tauchtiefe der Funkenstrecke muß bei den Versuchen immer dieselbe sein; die Funkenkugeln sollen glatt poliert sein. Wasser oder Luftblasen und kleine Fasern beeinflussen in hohem Grade das Meßergebnis.

Nach einer anderen Methode ²⁾ ermittelt man die Durchschlagsfestigkeit des Öles gegen Hochspannung zwischen zwei vertikal übereinander stehenden Stahlkugeln von 10 mm \varnothing und 5 mm Abstand. Das Öl wird auf 80° erwärmt und dann werden bei abnehmender Temperatur die Effektivwerte der Spannung ermittelt, bei welcher die 5 mm dicke Ölschicht kontinuierlich durchschlagen wird (s. Tab. 44).

Zu erwähnen ist ferner die Ermittlung der Durchschlagsfestigkeit zwischen Plattenelektroden und mittels der Zylinderfunkenstrecke nach Petersen ³⁾. Eine von Breth ⁴⁾ beschriebene Versuchsanordnung ist in Abb. 95 dargestellt. Bei Prüfung der Isolationsfestigkeit fängt man

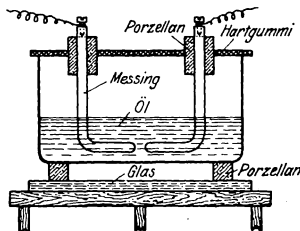


Abb. 95. Apparat zur Ermittlung der Durchschlagsfestigkeit.

Tabelle 44.

Temperatur	Durchschlagsspannung
68°	50 000 Volt
59°	48 000 „
45°	45 000 „
34°	43 000 „
26°	40 000 „

mit niedrigen Spannungen an und steigert dieselben allmählich. Plötzliches Einschalten des zur Erzeugung des hochgespannten Stromes dienenden Transformators kann Überschreitung der gewünschten Spannung und damit vorzeitigen Durchschlag zur Folge haben. Der Durchschlag zeigt sich im Überspringen eines Funkens zwischen den Messingelektroden ⁵⁾.

Nach Versuchen über die Beziehungen des Flüssigkeitsgrades von Transformatorenölen zur Durchschlagsfestigkeit ⁶⁾ ist ein Öl um so widerstandsfähiger gegen Funkendurchschlag, je dünnflüssiger es ist.

V. Sonstige Prüfungen und Anforderungen

nach den von der Vereinigung der Elektrizitätswerke herausgegebenen „Technischen Bedingungen für in Kesselwagen oder eisernen Fässern angelieferte Mineralöle für Transformatoren und Schalter“ ⁷⁾:

¹⁾ Organ f. Öl- u. Fetthandel 1904, Nr. 54. ²⁾ Chem. Umsch. 16, 232 (1909).

³⁾ Petersen, a. a. O. ⁴⁾ Breth, Petroleum, 7, 290 (1911/12).

⁵⁾ S. a. F. Schröter, Arch. f. Elektr., Heft I (1923). ⁶⁾ Breth, l. c.

⁷⁾ Mitt. d. Vereinig. d. Elektrizitätswerke 1922, H. 324.

1. Als Mineralerdöle sollen für Transformatoren und Schalter nur Raffinate verwendet und nicht in Holzfässern angeliefert werden.
2. Spez. Gew. nicht $< 0,85$ und nicht $> 0,95$ bei 20° .
3. Englergrad (Wasser von $20^{\circ} = 1$) bei 20° nicht $> 8^{\circ}$.
4. Flammpunkt nach Marcusson im offenen Tiegel nicht $< 145^{\circ}$.
5. Stockpunkt des Transformatorenöles $- 5^{\circ}$, des Schalteröles $- 15^{\circ}$, d. h. das Öl muß nach einstündigem Abkühlen auf $- 5^{\circ}$ bzw. $- 15^{\circ}$ noch fließen.
6. Bei 20° vollkommen klar; frei von Mineralsäure. Gehalt an organischer Säure höchstens 0,2, berechnet als Säurezahl. Gehalt an Asche darf $0,01\%$ nicht übersteigen.
7. Praktisch frei von mechanischen Beimischungen.
8. Verteerungszahl des ungebrauchten Öles nicht $> 0,3\%$.
9. Die Prüfung der Transformatoren- und Schalteröle hat nach den im folgenden nur auszugsweise wiedergegebenen Ausführungsbestimmungen zu erfolgen.

Anmerkung: Das Öl ist vor dem Einfüllen in die Transformatoren und Schalter zu trocknen.

Zu 1. Probeentnahme. a) Für Tankwagen:

Ein $1\frac{1}{2}$ —2 m langes, etwa 15 mm weites, auf der einen Seite rund abgeschmolzenes und auf der anderen Seite ein wenig stumpf ausgezogenes Glasrohr, das man gut mit dem Daumen verschließen kann, wird im geöffneten Zustande langsam durch den Dom des Wagens bis zum Boden des Tankwagens eingeschoben, so daß beim Durchschieben aus allen Teilen des Wageninhaltes Teile in das Rohr eintreten. Wenn das Rohr den Boden berührt, wird es mit dem Daumen verschlossen und aus dem Wagen herausgehoben. Der Inhalt des Rohres und das evtl. außen anhaftende Öl wird in ein Gefäß gebracht. In gleicher Weise wird die Probeentnahme so oft wiederholt, bis mindestens 2 l entnommen sind. Die so entnommene, gut umgerührte Probe wird in zwei Teile geteilt, von denen der eine als Kontrollprobe zurückgestellt wird.

b) Für Fässer: Ein Glasrohr gleicher Ausführung wie zu a) beschrieben, aber entsprechend kürzer, wird durch das geöffnete Spundloch eines jeden fünften Fasses eingeführt. Aus jedem dieser Fässer wird eine Probe entnommen oder doch jedenfalls so viel, daß aus der gesamten Sendung wieder eine Probemenge von rund 2 l gebildet werden kann. Auch hier wird wieder gut durchgemischt und im übrigen wie oben verfahren.

Zu 2. Spezifisches Gewicht. Die Bestimmung kann nach einer beliebigen Arbeitsweise (s. S. 4ff.) vorgenommen werden. Für die Umrechnung auf 20° dient die Ausdehnungskorrektur 0,0007 pro Grad (beispielsweise gefundenes

$$\begin{array}{r} \text{spez. Gewicht bei } 15^{\circ} = \dots\dots\dots 0,8700 \\ \text{Korrektur} = 5 \times 0,0007 = \dots\dots\dots 0,0035 \\ \hline \text{spez. Gewicht bei } 20^{\circ} = \dots\dots\dots 0,8665. \end{array}$$

Zu 3. Viscosität. Die Bestimmung geschieht im Apparat von Engler s. S. 20.

Zu 4. Flammpunkt. Die Bestimmung geschieht im Apparat mit horizontaler Flammenführung. Hierzu sind die vorschriftsmäßigen, von der P. T. R. geeichten Flammpunktsthermometer zu verwenden, bei deren Eichung die Korrektur für den herausragenden Faden bereits berücksichtigt ist (s. S. 45).

Zu 5. Stockpunkt. Das Verhalten des Öles in der Kälte ist im 15 mm weiten Reagensglas gemäß S. 40 unter Beobachtung folgender Punkte zu prüfen: Das Öl wird mittels einer Pipette eingefüllt, so daß die Glaswand nicht benetzt wird. und 1 h in senkrechter Stellung in der gefrierenden Salzlösung abgekühlt. Der flüssige Zustand des Öls zeigt sich nach dem Herausnehmen des kurze Zeit in schräger Lage im Kältebad belassenen Reagensglases daran, daß die Glaswandung vom Öl einseitig benetzt ist.

Zu 6. Reinheit des Öles. Zur Feststellung, ob das Öl klar ist, wird eine frisch aus dem Versandgebinde entnommene Probe in einem Reagensglase von 15 mm l. W. 1 h lang bei 20° der Ruhe überlassen. Ist die Probe nach dieser Zeit klar, so entspricht sie den Anforderungen.

Freie Mineralsäure wird gemäß S. 71 nachgewiesen, die Säurezahl gemäß S. 72 in 10 g Öl bestimmt.

Aschegehalt: Etwa 20 g, besser etwa 100 g Öl werden in einem Tiegel aus Platin, Porzellan oder Quarz auf der analytischen Wage eingewogen (Tiegel ist vorher auszuglühen und für sich zu wägen) und über freier Flamme langsam bis zum Brennpunkt erhitzt. Sobald die Öldämpfe sich entzündet haben, muß man mit dem Erhitzen vorsichtig fortfahren, um Verspritzungen zu vermeiden. (Besser als das Abbrennen des Öles ist das Abschwelen, s. S. 76). Nachdem das Öl abgebrannt ist, wird der entstandene Ruß vorsichtig abgeglüht. Sollte sich schwer verbrennlicher Koks gebildet haben, so ist die Asche mit heißem Wasser auszuziehen und durch ein quantitatives Filter zu filtrieren. Das Filtrat wird in dem vorher benutzten Tiegel, nachdem die Kohle und das Filter in diesem völlig verbrannt sind, zur Trockne eingedampft. Der gesamte Rückstand wird dann vorsichtig bis zur beginnenden Rotglut erhitzt und nach dem Erkalten gewogen.

Zu 8. Verteerungszahlbestimmung¹⁾:

Methode a, gilt bei Transformatoren- und Schalterölen als Schiedsverfahren: 150 g des frischen, ungebrauchten Öles werden in einem 300 cm³ fassenden Erlenmeyerkolben (Schott & Gen., Jena) in einem Ölbad 70 h ununterbrochen unter gleichzeitigem Durchleiten von Sauerstoff auf 120° erwärmt. Der Sauerstoff passiert zwei Waschflaschen, von denen die erste mit Kalilauge (spez. Gew. 1,32), die zweite mit konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) beschickt ist (die Waschflaschen sollen ein Fassungsvermögen von mindestens $\frac{1}{4}$ l haben bei hoher zylindrischer Form und sollen zu etwa ein Fünftel ihrer Höhe mit der Waschflüssigkeit beschickt sein). Die Erwärmung wird in einem zuverlässig regulierbar geheizten Ölbad mit Rührwerk ausgeführt. Als Bad kann auch ein elektrisch heizbares Luftbad mit selbsttätiger Temperaturregelung von W. C. Heraeus benutzt werden. Die vorgeschriebene Temperatur ist in dem zu untersuchenden Öl zu überwachen. Der Kolben ist durch einen Korkstopfen mit seitlicher Einkerbung verschlossen, durch den das 1—2 mm über den Boden des Kolbens mündende Einleitungsrohr von der lichten Weite genau 3 mm führt; die Anzahl der Blasen soll pro sec 2 betragen.)

Nach der geschilderten 70stündigen Vorbehandlung werden 50 g des gut durchgerührten Öles in einem mit Rückflußkühler versehenen, 300 cm³ fassenden Erlenmeyer nach Zusatz einiger Siedesteine 20 min lang auf siedendem Wasserbade mit 50 cm³ einer Lösung erwärmt, welche durch Auflösen von 75 g möglichst reinem Ätznatron in 1 l dest. Wasser und durch Hinzufügen von 1 l 96⁰/₁₀₀igen Alkohols zu bereiten ist. Ohne den Rückflußkühler zu entfernen, wird hierauf das warme Gemisch 5 min lang kräftig geschüttelt, wobei der Kolben zweckmäßig mit einem Tuch umwickelt wird. Sein Inhalt wird nach dem Erkalten in einen Scheidetrichter übergeführt und nach eingetretener Schichtung ein möglichst großer Anteil der alkoholisch-wäßrigen Lauge durch ein gewöhnliches Filter in ein Kölbchen filtriert. Von dem Filtrat werden 40 cm³ abpipettiert, in einem zweiten Scheidetrichter mit einigen Tropfen Methylorange versetzt und mit Salzsäure bis zur deutlichen Rotfärbung der Flüssigkeit angesäuert (hierzu sind etwa 6 cm³ Salzsäure vom spez. Gew. 1,124 erforderlich). Die durch das Ansäuern abgeschiedenen Teerstoffe werden in 50 cm³ reinem Benzol vom Siedepunkt 80/82° (das beim Eindampfen auf dem Wasserbade keine Spur eines Rückstandes hinterlassen darf) aufgenommen. Starkes Schütteln ist wegen Emulsionsbildung zu vermeiden. Das Ausschütteln ist mit 50 cm³ Benzol in einem dritten Scheidetrichter noch einmal zu wiederholen.

¹⁾ Diese Verfahren sind Fortbildungen der von Kibling zuerst für die Beurteilung von Turbinenölen vorgeschlagenen Prüfungen, s. Chem.-Ztg. 30, 932 (1906); 31, 328 (1907); 33, 529 (1909); Chem. Umsch. 13, 302 (1906); 16, 3 (1909); Petroleum 3, 108, 938 (1907/08).

Nach dem Ablassen der wäßrigen Schicht wird der erste Benzolauszug im Scheidetrichter Nr. 3 mit dem zweiten Benzolauszuge vereinigt, wobei der Scheidetrichter Nr. 2 mit etwas Benzol nachzuspülen ist. Der Benzolauszug wird dann im Scheidetrichter Nr. 3 zweimal mit je 50 cm³ destilliertem Wasser sorgfältig ausgeschüttelt.

Nach dem Ablassen der letzten sichtbaren Wasserreste wird die im Scheidetrichter zurückbleibende Benzollösung in einen Weithalsstehkolben von 250 cm³ Inhalt (Schott & Gen., Jena) übergeführt, der zuvor mit einigen Siedesteinen gemeinsam auf der analytischen Wage gewogen wurde. Dieser Kolben wird mit einem tadellosen, gut ausgepreßten und von jeglichem Korkstaub befreiten, durchbohrten Korken, in dem ein möglichst dicht über ihm abgebogenes weites Dampfableitungsrohr steckt, das in einen Kühler mündet, verschlossen und mittels eines Ringes, welcher Einkerbungen zum Durchleiten des Wasserbaddampfes besitzt, auf das Wasserbad gestellt. Kolben und Ableitungsrohr werden hierauf mit einem oben geschlossenen Blechmantel überdeckt, der an einer Seite zur Durchführung des Ableitungsrohres geschlitzt ist. Das Wasserbad wird dann so stark erhitzt, daß die in den Blechmantel steigenden Dämpfe diesen und damit auch Kolben und Ableitungsrohr miterwärmen und so jegliches Dephlegmieren der Benzoldämpfe verhindern. Nach dem Eindampfen wird etwas Alkohol (absoluter oder 96%iger) zugegeben, um etwa vorhandenes Wasser zu verjagen und der Kolben offen und liegend auf das mit gewöhnlichem Ringe versehene Wasserbad gestellt, so daß die schweren Dämpfe bequem abfließen können. Nunmehr wird der Kolben in einem auf 105° eingestellten Trockenschrank 10 min lang getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Die gefundene Teermenge wird mit 2,5 multipliziert, d. h. die Verteuerungszahl prozentual errechnet.

Methode b: Natriumsuperoxyd-Methode, vorgeschlagen von der AEG. Falls die Ergebnisse den Grenzwert 0,3% überschreiten, ist der Wert der Bestimmungsmethode a ausschlaggebend.

Bei Ausführung der Natriumsuperoxyd-Methode kommt die 70stündige Vorbehandlung mit Sauerstoff in Fortfall. Es werden in dem 400 cm³ fassenden Erlenmeyer-Kolben, der absolut trocken sein muß, 3 g des Natriumsuperoxyds eingewogen. Dazu werden 50 g des frischen filtrierten Öls gegeben und danach 50 cm³ der oben beschriebenen alkoholisch-wäßrigen Lauge hinzugefügt. Der Kolben wird mit Rückflußkühler verschlossen und auf dem Wasserbade vorsichtig unter häufigem Umschütteln 20 min lang erwärmt. Wird die Reaktion zu heftig, so muß zwischendurch der Kolben vom Wasserbade entfernt werden.

Die weitere Arbeitsweise ist die gleiche, wie oben geschildert, nur mit der Änderung, daß zum Ansäuern der Lauge eine größere Menge Salzsäure erforderlich ist.

Die Natriumsuperoxydmethode entsprang dem Bedürfnis, Transformatorenöle schnell auf Brauchbarkeit zu prüfen, ohne entsprechend der Methode a 70 h unter Durchleiten von reinem Sauerstoff zu erhitzen, und erscheint brauchbar, wenn man es mit Ölen gleicher Provenienz zu tun hat und ihre Werte mit denen der Methode a einmal verglichen hat.

Methode c von Schwarz und Marcusson: Versuchsausführung s. S. 267. Bei dieser Methode werden wenig niedrigere Werte, die aber in einem bestimmten Verhältnis zu den Werten der Methode a zu stehen scheinen, erzielt. Fortfall der Durchleitung von Sauerstoff (dessen oxydierende Wirkung offenbar nicht erheblich ist) und kürzere Dauer sind Vorzüge.

VI. Schlammbildungsprobe (sog. Sludge Test)¹⁾.

Zur Bewertung von Transformatorenölen benutzt man in England und einigen anderen Ländern den sog. Sludge Test. Hierbei wird das Öl

¹⁾ Michie, The Institution of Electrical Engineers, 19. März 1913.

unter Durchleiten von Luft 45 h auf 150° erhitzt und dann die Menge des in Benzin unlöslichen Schlammes (Sludge) bestimmt.

Ausführung: 100 cm³ Öl werden in einen mit einem Glaskühler *C* versehenen Kolben *A* von 200 cm³ Inhalt (Abb. 95a) gefüllt und unter Durchsaugen von Luft in einem regulierbaren, mit Rührwerk versehenen Ölbad (Abb. 95b) 45 h lang auf 150° erhitzt. *B* bzw. *D* in Abb. 95b dient zum Auffangen von Kondenswasser. Durch den Gummistopfenverschluß des Kolbens führen 2 Glasrohre von 4 mm lichter Weite, von denen das längere 3 mm über dem Boden mündet. Durch das kurze Rohr wird mittels einer Saugpumpe Luft durch das Öl gesaugt. (Druckschlauch für die Gummiverbindungen!) Als Katalysator dient ein kleines Stück blankes Kupferblech *G*, 51 mm lang, 32 mm breit und 0,01 mm stark, das zusammengerollt in Form eines aufgeschlitzten Zylinders mit umgebogenen Ecken mit 6 mm Öffnungsweite das lange Glasrohr im zu untersuchenden Öle umgibt. Es hat den Zweck, die Oxydation zu fördern und beim Versuche einen ähnlichen Zustand zu schaffen, wie er im großen im Transformator vorliegt, wo das Öl auch

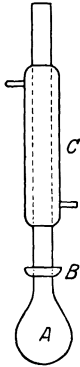


Abb. 95a. Kolben zum Sludge-Test-Apparat.

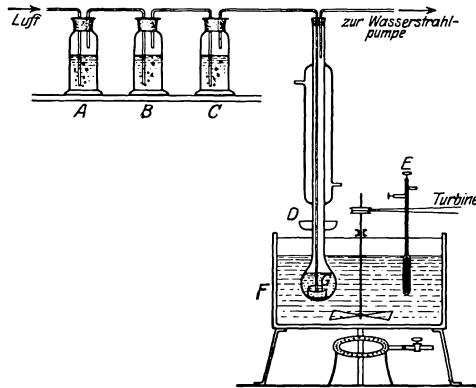


Abb. 95b. Sludge-Test-Apparat.

mit blanken Kupferteilen in Berührung kommt. Die durchgesaugte Luft passiert drei Waschflaschen, von denen die erste *A* mit Natronlauge (1,335 spez. Gew.), die zweite *B* mit 10%iger Silbernitratlösung, die dritte *C* mit konz. Schwefelsäure gefüllt ist, und dann eine weitere, mit Paraffinum liquidum gefüllte (in der Abbildung fehlende) Flasche, die zum Zählen der durchgesaugten Blasen dient. Die Anzahl der Blasen soll 3 pro sec betragen; die in 1 h durchgesaugte Luftmenge ungefähr 2 l. Nach 45 h entfernt man den Kolben aus dem Ölbad, läßt abkühlen und verdünnt das Öl mit dem dreifachen Volumen Benzin (0,70–0,72 spez. Gew., entspricht dem Kahlbaumschen Normalbenzin), läßt 12 h absitzen, filtriert und wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit Benzin ölfrei aus. Dann trocknet man das Filter bei 100° und wägt den Niederschlag. Zweckmäßig bringt man die Hauptmenge des Niederschlags vom Filter in einen Kolben und löst dann den Rest mit heißem Benzol ab, destilliert das Benzol ab, trocknet bei 100° und wägt den Rückstand:

Prozente Sludge = $\frac{\text{Niederschlag in g} \times 100}{\text{spez. Gew. des Öles}}$.

Es wäre einseitig und falsch, die Güte eines Transformatorenöles nur nach dem Sludge Test zu beurteilen, da hierbei die sauren, im Öl gelösten Bestandteile, die man bei der Bestimmung der Verteerungszahl (Methode a) ermittelt, überhaupt nicht berücksichtigt werden, trotzdem sie hinsichtlich der Verminderung der Durchschlagsfestigkeit und ihres

Einwirken auf die Isolierungen schädigend wirken. Außerdem dürfte die Temperatur von 150° , die im Transformator nicht erreicht wird, zu hoch gegriffen sein.

J. Staubbindende Öle.

Die Wirkung der Straßenimprägnierung mit Teer oder Öl zur Staubverhütung beruht auf dem äußerst langsamen Verdunsten der schweren Ölanteile, ihrer Oxydationsfähigkeit unter Bildung asphaltartiger Produkte, wobei gleichzeitig Teere und Teeröle desinfizieren. Der heiß auf die Straße gebrachte Teer wird durch Bürsten automatisch in den Straßenboden hineingebürstet, oder man sprengt unter Zusatz emulsionsbildender Stoffe hergestellte Mischungen von Öl und Wasser (z. B. Westrumit) auf den Boden. Zur Staubverhütung dienen Erdöle, schwere Asphaltöle, Abfallöle, Teere, flüssige Asphalte u. dgl., nach Raschig ein Gemisch von Teer und Ton, sog. Kiton.

Zur Staubbeseitigung in Buchdruckereien und Schriftgießereien wurden die Fußböden früher oft mit nicht trocknendem Öl geölt, da bei einem derartigen Anstrich der Staub am Boden festgehalten und, ohne aufzuwirbeln, durch trockenes Kehren beseitigt werden kann; durch die Ölung wird der Fußboden aber schlüpfrig, wodurch leicht Unfälle vorkommen.

Nach R. Heise ¹⁾ sind sog. wasserlösliche (s. S. 297), vor dem Gebrauch mit Wasser verdünnte Öle nicht empfehlenswert. Dünnflüssige reine, unmittelbar auf den Fußboden aufgetragene Mineralöle sind am zweckdienlichsten. Im Handel kommen als Fußbodenöle teils reine Mineralöle mit Farb- und Riechstoffsätzen, teils Mischungen von Mineralöl mit fettem Öl (Leinöl, Rüböl, Lanolin) sowie Riechstoffen, Farbstoffen und Desinfektionsmitteln vor. Zusätze von Riechstoffen sollen nicht erwünscht, Nitrobenzolzusatz vom gesundheitlichen Standpunkt zu verwerfen sein. Auch Zusatz von fettem Öl wird von Heise als zweckwidrig betrachtet, da es klebrige Ausscheidungen und dadurch Unreinlichkeit des Bodens veranlassen kann. Ein Zusatz von einigen Prozenten Olein soll jedoch von Vorteil sein, weil dadurch das Aufwaschen der Fußböden mit Seifenwasser oder verdünnten Laugen erleichtert wird ²⁾. Als Entscheidungsmittel für die benutzten Mineralöle darf Chinolingelb verwendet werden; Nitronaphthalinzusatz (s. S. 77) ist unzulässig, da es im Sonnenlicht nachdunkelt und Dunkelfärbung des Fußbodens veranlaßt.

Zur Ölung von Holzfußböden soll reines Mineralöl benutzt werden, das zur Vermeidung des Abfettens und von zu großer Schlüpfrigkeit (η) = 30—40 bei 20° , entsprechend $E_{20} = 4,5$ —5,5 besitzen und nach einigen Wochen keine klebrigen Abscheidungen geben soll.

Breitet man 1 cm^3 Öl in einer flachen Glasschale von etwa 9 cm Durchmesser und 1 cm Randhöhe aus und setzt es dann vier Wochen der Luft und dem Licht aus, so sollen nach dieser Zeit das Öl und etwa vorhandene Ausscheidungen sich durch Zusammenschaben mit einem Kartonblatt leicht entfernen lassen; zähe, fest am Boden des Glases haftende Schichten dürfen nicht vorhanden sein.

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 30, H. 1 (1909).

²⁾ F. C. Krist, Seifensiederztg. 40, 850, 879 (1913).

Auch deshalb sollen als Fußbodenöle reine Mineralöle von geringer Viscosität verwendet werden¹⁾, damit sie möglichst schnell in die Poren des Fußbodens eindringen und umgekehrt wieder schnell in der sich ansammelnden Staubschicht durch Capillarwirkung emporsteigen und den Staub abbinden. Am besten sollen sich gut raffinierte, geruchsschwache Mineralöle vom spez. Gewicht 0,800—0,885 und nicht über 6,5 E bei 20° bewahren. Reines Mineralöl ist zur Ölung von Linoleum ungeeignet, da es dessen Gefüge oberflächlich lockert und dadurch rasche Abnutzung bedingt; zur Ölung von Linoleum sind den Bohnermassen ähnliche Präparate zu verwenden, welche die Oberfläche mit einer indifferenten Schutzhaut von Wachs überziehen.

K. Mineralschmieröle.

I. Herstellung²⁾.

Nach Abtreibung der leichter siedenden Benzin-, Leuchtöl- und Gasölfractionen aus dem rohen Erdöl (S. 82) verbleiben flüssige, in Rußland „Masut“, in Rumänien „Pacura“ genannte Rückstände³⁾. Diese werden entweder roh oder nach Reinigung mit konz. Schwefelsäure als Schmieröle (z. B. für Eisenbahnwagen-, Kleinbahnwagenachsen usw.) evtl. unter Zugabe dünnerer Destillate, sog. Stellöle, benutzt oder durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf in einzelne, verschieden zähflüssige Fractionen und weitere Rückstände zerlegt. Die Fractionen werden je nach den gewünschten Eigenschaften des Endproduktes (leichte, schwere Maschinenöle, Zylinderöle) untereinander oder mit Rückständen der Destillation gemischt, mit konz. Schwefelsäure oder Monohydrat raffiniert, mit Laugen nachbehandelt⁴⁾. Da bei diesen Operationen, besonders bei Raffination dickerer Öle, beträchtliche Mengen Öl (bis zu 25%) als solches durch Verharzung und Emulsionsbildung verloren gehen können, wurden die teureren Raffinatöle auch infolge der vorübergehend herrschenden Schwefelsäureknappheit nur für diffizilere Verwendungszwecke (s. S. 193) benutzt und insbesondere auch zur Ersparung von Kraft mehr dünnflüssige Öle an Stelle der teureren dickeren Öle verwendet. Die

¹⁾ Derselbe, l. c.

²⁾ Engler-Höfer, Bd. III, bearbeitet von L. Singer; Holde, Eindrücke vom VIII. Internat. Kongreß f. angew. Chem. 1912, Chem.-Ztg. **37**, 53 (1913). R. Kißling, Chemische Technologie des Erdöls, 1915.

³⁾ Minus-Pacura ist Rückstandsöl aus paraffinfreiem Rohöl, Plus-Pacura solches aus paraffinhaltigem, s. a. Allner, Beiträge zur Frage der Hochtemperaturbehandlung von Kohlenwasserstoffen und Phenolen, Petroleum **18**, 1338 (1922).

⁴⁾ In der Raffinerie der Standard Oil C. of Illinois in Whiting bei Chicago wurde 1912 bei der Laugung von raffiniertem Illinoisöl statt Natronlauge Ammoniak benutzt, weil sich die Ammoniakseifen besser als Natronseifen auswaschen lassen. Ammoniak verwendete zuerst zum Entsäuern de Kayser 1868 (Engler-Höfer, Bd. 3, S. 451). Ferner werden in den großen amerikanischen Erdörraffinerien in großem Maßstabe Schmieröle durch Filtration über Fullererde, also durch Adsorption gereinigt, wobei das in der Bleicherde verbleibende Öl mit Benzin ausgezogen und als geringere dunklere Marke wiedergewonnen wird.

bei der Raffination abfallenden Säureharze (s. S. 338) werden anderweitig, z. B. nach Abstumpfung mit Kalk, zur Herstellung fester Schmiermaterialien nutzbar gemacht.

Die mit überhitztem Dampf überdestillierten Fraktionen werden durch Luftkühlung (s. Abb. 55—61, S. 96—101), nach ihrer Schwere und Zähigkeit geordnet, getrennt. Zur Vermeidung von Zersetzungen und Erzielung hoch entflammbarer Schmieröle, hochschmelzender Paraffine usw. wird zweckmäßig neben überhitztem Dampf ein hohes Vakuum angewendet.

In vielen, insbesondere amerikanischen Raffinerien werden Schmieröledestillate aus den Residuen auch zunächst zur Erhöhung der Leuchtöl- und Benzinausbeute (s. S. 170) mit direkter Feuerung abgeblasen und dann erst, nach erfolgter Abtrennung der letztgenannten leichteren Destillate (durch Redestillation), mit überhitztem Dampf destilliert.

Paraffinreiche Destillate werden durch Abkühlen und Abpressen in Filterpressen von Paraffin befreit, aus welchem zuletzt noch durch einen Schwitzprozeß (s. S. 304) die letzten Ölrreste entfernt werden.

Von den Zylinderölen waren früher die russischen in der Regel Destillate, die amerikanischen und die meisten anderer Herkunft sind Rückstände der Destillation, die z. T. in Verdünnung mit Benzin oder Petroleum raffiniert und durch Filtration über Knochenkohle, Fullererde usw. aufgehellt werden. Vereinzelt werden auch gewisse Sorten schwerer Erdöle, z. B. diejenigen von Mekka, Ohio, Erie, Comty, Franklin, Westvirginia usw. nach Entwässerung und Entfernung von Schmutz und Satz, in besonderen Fällen nach oberflächlicher Abtreibung leichter Anteile mittels Dampf oder durch Besonnung bei flacher Ausbreitung unmittelbar als Schmieröle benutzt.

II. Allgemeine Anforderungen.

1. Dynamische: Die Schmiermittel sollen an Stelle der hohen Reibung der metallischen, sich aneinander bewegenden Gleitflächen die geringere Reibung des zwischen die Gleitflächen gebrachten Schmiermittels setzen¹). Die Theorie der Reibung geschmierter Flächen ist zuerst von Newton behandelt worden. Nach Petroff²) ist der Gesamtreibungswiderstand geschmierter Flächen der inneren Reibung der Öle (d. h. $[\eta]$) und der Geschwindigkeit der reibenden Teile direkt, dagegen dem Druck umgekehrt proportional. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit der Auswahl verschiedenen zähflüssiger Öle je nach Geschwindigkeit und Druck im Lager. Da

¹) Der Reibungskoeffizient μ (Ingenieur Taschenbuch der Hütte 1902, S. 203) ist bei 31,5 kg/cm² für Stahl auf Gußeisen 0,354, für Messing auf Gußeisen 0,208, nach Tower und Thurston bei 36,5 kg/cm² (ebenda S. 213) Stahlpapfen in Bronzeschale ($d = 102$ mm, $l = 152$ mm) von oben einseitig belastet bei Mineralölschmierung 0,00123 bei 8,8 m/s Geschwindigkeit und 0,00178 bei 2,13 m/s.

²) Neue Theorie der Reibung, Hamburg 1887, Verl. v. Leop. Voß, s. a. Reynolds. On the theory of lubrication etc. Philosophical Transactions Royal Society of London 1886 and Scientific Papers Vol. II, p. 228 und Striebeck, Z. Ver. d. Ing. 46, 341 (1902): Die wesentlichen Eigenschaften der Gleit- und Rollenlager, abgedruckt in den Mitteilungen über Forschungsarbeiten.

die Schmieröle einschließlich der festen Schmierfette je nach ihrer Konsistenz verschieden hohe innere Reibung besitzen, so ist zur Ersparung von Reibungsarbeit den jeweiligen Druck-, Geschwindigkeits- und Temperaturverhältnissen entsprechend das tunlich dünnflüssigste Öl anzuwenden, wobei natürlich auf die Erhaltung einer genügend starken Schmierschicht Rücksicht zu nehmen ist. Man benutzt mithin für die unter sehr großer Geschwindigkeit, aber geringen Drucken laufenden Spindeln, für Ringschmierlager von Dynamos, Turbinen usw. dünnflüssige, für schwerbelastete Lager dickflüssigere Öle, für Dampfzylinderschmierung die dickflüssigsten, oft vaselineartigen Öle (Anforderungen s. S. 254ff.).

Petroff hat freilich¹⁾ irrtümlich die konzentrische statt der exzentrischen, von Reynolds zuerst erkannten Lagerung der Welle angenommen, dagegen hat er, wie später auch Gümbel, festgestellt, daß die Dicke der durch Reibung erzeugten Schmierschicht bei freier Einstellung der Welle im Lager umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Pressung ist. Sommerfeld²⁾ ist nach Gümbel zu falschen, durch Versuche nicht gestützten Schlüssen über die Art der Verlagerung der Welle in der Lagerschale gelangt, hat aber auch die Verlagerung als solche in der Drehrichtung festgestellt (die neueren Versuche über die Verlagerung der Welle s. S. 194).

Nach Gümbel und Ubbelohde³⁾ ist die Zähigkeit der Öle (von ersterem „Schubmodul“ genannt) und der Verlauf der Temperaturkurve der Zähigkeit das wichtigste hydrodynamische Kriterium für die Eignung der Schmieröle. Die Adhäsion des Schmieröls an den Wänden, d. h. die äußere Reibung desselben, ist für alle Flüssigkeiten nach letzterem unendlich groß und kann gegenüber der Zähigkeit vernachlässigt werden. Diese Adhäsion ist nach Ubbelohdes sowie E. Warburgs und Couettes Versuchen von dem Grade des Benetzens, also auch von der Größe des Randwinkels unabhängig, so daß alle Flüssigkeiten an allen festen Substanzen haften und die äußere Reibung von ihm bei allen als unendlich groß anzunehmen ist.

Obwohl z. B. bei Ausflußversuchen von Wasser in Glascapillaren, die noch mit Öl benetzt waren, das Wasser nicht die Wände benetzte, wurden dieselben Ausflußzeiten wie bei den von Öl völlig gereinigten, von Wasser benetzten Capillaren gefunden. Wenn mithin die innere Reibung der Schmieröle, d. h. $[\eta]$ oder (η) nach seiner Meinung auch die wichtigste Konstante für deren Beurteilung ist, so hält Ubbelohde doch das Benetzen, d. h. einen möglichst geringen Randwinkel und geringe Oberflächenspannung der Öle deshalb für wichtig in bezug auf ihre dynamische Wirkung, weil diese Eigenschaft der echten Öle im Gegensatz zu Flüssig-

¹⁾ Siehe Gümbel, „Das Problem der Lagerreibung“, Vortrag, gehalten im Berliner Bezirksverein deutscher Ing. am 1. 4. 14, s. Monatsblätter des Berliner Bezirksvereins 1914, sowie „Einfluß der Schmierung auf die Konstruktion“, Vortrag, gehalten auf der XVIII. ordentl. Hauptversammlung der Schiffbautechnischen Ges. 23. Nov. 1916.

²⁾ Z. f. Mathematik u. Physik 1904, 97.

³⁾ Petroleum 7, 773, 882, 938 (1912).

keiten mit größerer Oberflächenspannung (Quecksilber, Wasser) das Eindringen der Schmieröle in die engen Räume zwischen den Gleitflächen erst vermittelt ¹⁾. Weiterhin stellt Ubbelohde aber unter Hintansetzung der capillaren Eigenschaften doch die Zähigkeit als ausschlaggebende dynamische Konstante zur Beurteilung der Schmierfähigkeit in den Vordergrund, weil er die Reibungskoeffizienten verschiedener Öle bei gleicher Zähigkeit auf der Ölprobiermaschine von Martens gleich hoch fand. Er hält deshalb die Prüfungen auf Ölprobiermaschinen zur Beurteilung der Schmierfähigkeit gegenüber der weit einfacher zu bestimmenden Zähigkeit, nach der man die Reibungskoeffizienten auf diesen Maschinen vorhersagen könne, für unnötig.

Dieser Parallelismus zwischen den Reibungskoeffizienten auf der Martensschen Maschine und den Zähigkeiten der Öle erstreckt sich freilich nur auf das Gebiet der flüssigen Reibung und ist auf beliebige praktische Verhältnisse nicht immer übertragbar. Z. B. zeigten Versuche mit Voltolen (d. h. künstlich durch Glimmentladungen eingedickten tierischen Ölen oder Mischungen dieser mit Mineralschmierölen, s. S. 271 ff.), die auf dem Spindelkasten einer Schnelldrehbank auf ihren mechanischen Wirkungsgrad (Kraftleistung und Reibung, sowie Temperaturkurve der Viscosität) im Vergleich zu normalen Mineralmaschinenölen geprüft wurden ²⁾, daß die Reibungszahlen der bekannten Ölprobiermaschinen (Martens und Ossag) oder die spezifischen Zähigkeiten die Leistungsfähigkeit der Öle im praktischen Betriebe nicht immer klar beurteilen lassen. Deshalb erscheinen in solchen Fällen zur endgültigen Entscheidung über den Gebrauchswert eines Öles praktische Dauerversuche oder andere, dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßte praktische Versuche nötig. Für den Praktiker kommt es nach Schlesinger ³⁾ darauf an, was weder die Zähigkeit noch der Reibungskoeffizient auf der Probiermaschine klären könne, zu erfahren, um wieviel er durch Anwendung eines bestimmten Öles den Kraftverbrauch seines Betriebes (z. B. Werkstatt) herabsetzen könne. Wie im Abschnitt „Voltol“ gezeigt wird, sind die guten, mit diesen Ölen gemachten Erfahrungen auf die besonders günstige Temperaturkurve der Zähigkeit zurückzuführen.

Nach Gumbel und Ubbelohde ist der Reibungskoeffizient im geschmierten Lager außer von der Zähigkeit des Öles, dem Druck und der jeweiligen Geschwindigkeit, auch von der Form des Lagers, insbesondere von der Differenz der Radien von Lagerschalen und Zapfen abhängig. Das Lager der Martens-Maschine (drei schmale Stege)

¹⁾ Später haben Duffing und v. Dallwitz-Wegener („Neue Wege“) ihnen wichtig erscheinende Beziehungen der capillaren Kräfte der Schmieröle zum Verbrauch an Öl, der sog. Schmierergiebigkeit, gefunden (s. S. 203), indessen scheinen die von letzterem Autor aufgestellten Formeln für diese Beziehungen durch ein noch nicht genügendes praktisches Versuchsmaterial gestützt zu sein, weshalb sie auch noch nicht von der Praxis aufgenommen sind (Über die Methoden zur Bestimmung der capillaren Kräfte von Schmierölen s. S. 34 u. 236).

²⁾ Schlesinger und M. Kurrein, Werkstattstechnik 1916, H. 1–3.

³⁾ Diskussion zum Vortrag von Gumbel über das Problem der Lagerreibung im Berliner Bezirksverein Deutscher Ing. (s. S. 190, Fußnote 1).

hätte eine von den gebräuchlichen Lagern ganz abweichende Form (s. S. 226). Dieser Einwand ist nicht mehr ganz zutreffend. Bei wiederholten sorgfältigen Ölprüfungen auf der Martensmaschine, die seit längerer Zeit für die laufenden Öl- und Fettprüfungen mit umfassenden Lagerschalen ausgestattet ist und mit Tropfölschmierung bzw. bei konsistenten Fetten mit Büchenschmierung ohne künstliche Kühlung des Versuchszapfens arbeitet, wurden nämlich Reibungs- und Temperaturkurven erhalten, die den mit den gleichen Ölen im praktischen Betriebe gewonnenen Ergebnissen recht gut entsprachen. Nach diesen Erfahrungen dürfte die Martens-Maschine bei der neueren Form der Lager und der sonstigen neueren Prüfweise für die Beurteilung des Schmierwertes von Ölen bzw. des Einflusses von Zusätzen wie Kautschuk oder Graphit auf den Schmierwert in vielen Fällen eine brauchbare Handhabe darbieten.

Ein ungünstiger Einfluß einer größeren Oberflächenspannung von sog. Teerfettölen (s. S. 36 und 217) im Vergleich zu Mineralölen auf Reibungs- und Temperaturkurve hat sich z. B. bei derartigen Vergleichsversuchsreihen zwischen Praxis und Ölprobiermaschine nicht feststellen lassen. Nach Gumbel¹⁾ sollen auch die geringen Unterschiede in den Oberflächenspannungskräften gegenüber den anderen Faktoren, welche die Reibungs- und Temperaturkurve bedingen, von untergeordnetem zahlenmäßigem Wert sein.

Dagegen ist nach letztgenanntem Autor Vorbedingung der Reibungsverminderung ausreichender Zufluß des Öles zu den Gleitflächen und deshalb Bearbeitung und Form des Lagers, insbesondere die Anordnung der Schmiernuten (s. S. 205) von großer Bedeutung.

Die im Jahre 1914 erfolgte Unterbindung der Einfuhr von genügenden Mengen Schmieröl, insbesondere von teureren viscoseren Mineralölen nach Deutschland hat in allen beteiligten Fachkreisen die durch die Versuche Viegws (s. folgenden Abschnitt) nochmals bestätigte wichtige Erkenntnis in den Vordergrund gerückt (s. a. S. 190), daß man nicht ohne Zwang viscosere, sondern zur Ersparung von Kraft und Herstellungskosten bei nicht zu hoch belasteten Lagern möglichst nur dünnflüssigere Öle und nicht raffinierte Destillate, nur bei den S. 193 erwähnten diffizileren Verwendungszwecken sog. Raffinate, die teurer sind, verwenden soll. Diese Erfahrungen sind in den Tab. 54—57, 59 und 62 (konsistente Fette) betr. die „Richtlinien“ für die an Schmieröle der Eisenhüttenpraxis gestellten Anforderungen zahlenmäßig niedergelegt.

Die „Richtlinien“, eine Erweiterung der von der früheren Mineralölversorgungsgesellschaft an Schmieröle und Arbeitsöle²⁾ im Jahre 1918 aufgestellten Anforderungen, versuchen eine Normierung dieser Öle nach Verwendungszweck auch vom ökonomischen Standpunkt aus, so daß auch die Frage, ob Raffinat, Destillat, Rückstandsöl oder Mischöl verwendet ist, weitgehend berücksichtigt wurde.

¹⁾ Privatmitteilung. ²⁾ Holde, 5. Aufl., S. 730.

Die Richtlinien werden fortlaufend vom Verein Deutscher Eisenhüttenleute und dem Ausschuß 9 des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik kontrolliert und revidiert.

2. Spezielle physikalische Anforderungen: Nicht nur an die Zähigkeit, sondern auch an die Erstarrungspunkte der Schmieröle werden je nach der Verwendungsstelle sehr abweichende Anforderungen gestellt; z. B. müssen die Schmieröle in der Eismaschine und, wo es das Klima erfordert, in der Winterkälte bei Eisenbahnwagen- und Lokomotivachsen bei -20° bzw. -15 bis -20° flüssig bleiben. Bei Maschinen zur Erzeugung flüssiger Gase kommen Temperaturen von weit unter -100° in Betracht, weshalb man hier als Schmiermittel Benzin¹⁾ oder unter Umgehung eines flüssigen Schmiermittels, z. B. bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs, Graphit zum Schmieren benutzt²⁾.

Bei Dampfzylindern, in denen mit Erhitzungen des Dampfes und Öles bis über 300° zu rechnen ist, werden besonders dickflüssige bis vaselineartige schwer verdunstbare Öle von möglichst hohem Flammpunkt verwendet. Da die Anforderungen an hohen Flammpunkt für Heißdampfzylinder nur von sehr teuren ausländischen Ölen erfüllt werden, ist man z. T. mit den Überhitzungen, allerdings unter Preisgabe erhöhter Leistungen, herabgegangen, hat aber neuerdings durch geeignete Konstruktionsmaßnahmen bei den Zylinderschiebern usw. eine Herabsetzung der Anforderungen an den Flammpunkt der Öle bei gleich hohen Leistungen der Maschine erstrebt.

An Naßdampföle werden wegen der niedrigeren Dampftemperatur naturgemäß geringere Anforderungen an den Flammpunkt als an Heißdampföle gestellt (s. Tab. 57 S. 260).

Alle hellen, d. h. im Reagensglas durchsichtigen Mineralöle sollen in Benzin, die dunklen in Benzol völlig löslich sein, soweit nicht künstlich mit Seifen verdickte homogene Öle in Betracht kommen. Für Flugzeugmotoren eignen sich benzinlösliche Öle weniger als das in Benzin unlösliche Ricinusöl, da Öl und Benzin hier gleichzeitig in den Motorzylinder eingespritzt werden.

3. Chemische Anforderungen: Die Öle müssen in dünner Schicht unter den verschiedenen praktischen Bedingungen der Einwirkung von Luft und Temperatur völlig flüssig bleiben. Asphaltfreie Mineralöle bleiben in dünner Schicht genügend flüssig, während ein erheblicher Gehalt an in Benzin unlöslichem Asphalt Verharzungen und Erhöhung der Reibung, im Motor- oder Dampfzylinder Krusten- und Rückstandsbildung veranlassen kann. Die in bezug hierauf früher gestellten Anforderungen sind später aus den auf S. 192 angeführten Gründen herabgesetzt worden. Aus denselben Gründen sind auch späterhin viel unraffinierte Destillate, z. B. zur Schmierung von Transmissionen, Motoren, Kurbeln, Kreuzköpfen, Luftpumpen usw. benutzt und Raffinate nur zur Schmierung empfindlicherer Maschinen, z. B. Turbinen, Kompressoren, Spinnereispindeln, Kältemaschinen usw. herangezogen worden.

¹⁾ Claude, D.R.P. 165 744, Kl. 23 c.

²⁾ W. Nernst, Z. Elektrochem. 23, 120 (1917).

Wegen der Anforderungen an chemische Widerstandsfähigkeit und Reinheit dürfen die Öle auch keine trocknenden Öle oder Harzzusätze, auch keine noch so geringen Mengen von Mineralsäuren, z. B. Schwefelsäure von der Raffination herrührend, enthalten. Organische Säuren — in der Regel Naphthensäuren — dürfen in kleinen Mengen bei Achsenölen und Ölen für andere weniger gefährdete Verwendungsstellen zugegen sein (s. S. 237 u. 254), weil sie in diesem Fall keine schädigenden Wirkungen auf die Lager ausüben.

Es gibt auch Fälle, in denen überhaupt keine Öle als Schmiermittel benutzt werden. Z. B. werden Sauerstoffkompressionszylinder mit wässrigem Glycerin geschmiert, da Mineralöle in ihnen verbrennen würden.

Chlorkompressionsmaschinen werden mit konz. Schwefelsäure geschmiert, weil Chlor Mineralöle zerstört. Bei Schwefligsäure-Eismaschinen und Dampfmaschinen, in denen die Expansionskraft der verdampfenden flüssigen schwefligen Säure zur Ausnützung des Abdampfes benutzt wird, übt die flüssige schweflige Säure selbst genügende Schmierwirkung aus. Bei Kohlensäure-Kompressionsmaschinen hat sich Glycerin als Schmierflüssigkeit bewährt, für Luftverflüssigungsmaschinen verwendet man zweckmäßig tief erstarrendes Benzin; s. a. Tab. 54 S. 254 und ölfreie Schmierung mit Graphitstiften.

III. Versuche über die Dicke des Ölfilms im Lager¹⁾.

V. Vieweg geht von der Reynoldschen, von Sommerfeld fortgeführten Theorie der exzentrischen Lagerung der Welle im Lager aus und unterscheidet zwischen trockner, halbflüssiger und flüssiger Reibung beim Anlaufen und normalen Lauf einer Welle. Hat man es beim Dauerbetrieb einer Welle normalerweise nur mit der flüssigen Reibung zu tun, so kommen beim Anfahren und kleinen Geschwindigkeiten bei großem Lagerdrucke die beiden ersteren Arten der Reibung in Betracht, indem sich die aufeinander gleitenden Flächen teils mit ihren Vorsprüngen berühren (trockne Reibung), teils durch die Ölschicht getrennt sind (halbflüssige Reibung).

Der Autor erwähnt neben den schon oben gestreiften theoretischen Arbeiten noch die klassischen experimentellen Arbeiten von Striebeck, Tower und Lasche und zeigt zunächst an Messungen der Reibung an den einmal mit hochviscosen Öl, später mit dünnflüssigem Spindelöl geschmierten Ringschmierlagern eines Umformers *A* (Abb. 96) mittels eines Torsionsdynamometers *C*, daß sich im ersteren Fall eine Lagerübertemperatur von 19,50°, im zweiten Fall von nur 7,5° gegenüber der Raumtemperatur von 20° C ergab. Das Drehmoment des Torsionsdynamometers ging bei dem dünneren Öl auf etwa die Hälfte zurück, entsprechend einer Energieersparnis von etwa 1 kW.

In der Technik wird aber nach den Beobachtungen Viewegs bei derartigen Umformern mit viel zu viscosen Ölen und dementsprechender zu großer Energievergeudung gearbeitet.

Vieweg stellt nun an der Hand folgender Auswertung der Reynold-Sommerfeldschen Theorie der exzentrischen Lagerung der Welle auf optischem Wege die Größe dieser Verlagerungen fest: Beim Still-

¹⁾ Vieweg, Drucksehr. d. Ver. dtsh. Maschinenbauanst. 1919, Nr. 16, S. 182 und Arch. f. Elektrot. 8, 364 (1919); Petroleum 18, 1405 (1922) und Wiss. Abhandl. d. phys.-techn. Reichsanstalt 6, 233 (1923).

stand liegt die Welle im Lager unten auf, und die sich berührenden Flächen greifen mit ihren Vorsprüngen ineinander ein. Beim Eintritt der Bewegung findet zunächst im Lager infolge der Rauhgigkeit der Flächen und des radialen Lagerspieles (Lagerluft) ein Aufwälzen der Welle statt, was eine Seitenbewegung und ein Anheben der Welle bedingt. Bei kleinen Geschwindigkeiten tritt dann der Zustand der halbflüssigen Reibung ein, d. h. die Flächen berühren sich teilweise mechanisch mit ihren Vorsprüngen oder Zacken. In diesem Zustand der halbflüssigen Reibung führt die Welle unter dem Einfluß der Rauhgigkeit der Flächen eine tanzende oder zitternde Bewegung aus. Mit wachsender Geschwindigkeit nimmt die Schmiermittelschicht zwischen den gleitenden Flächen zu, und bei einer bestimmten kritischen Geschwindigkeit wird die

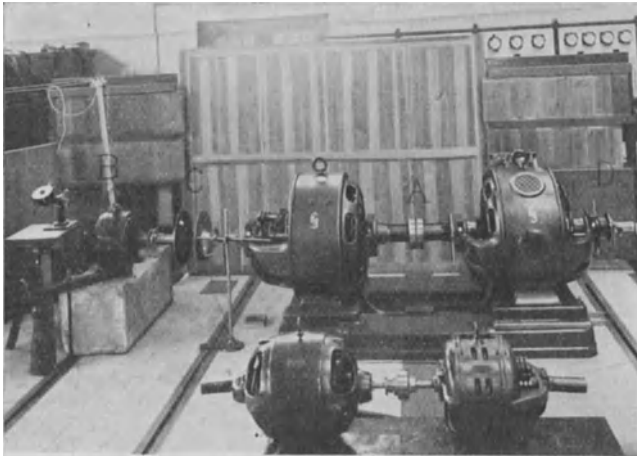


Abb. 96. Meßanordnung zur Bestimmung der Reibung und der Verlagerung an einem Umformer.

A Umformer. *B* Antriebsmotor. *C* Torsionsdynamometer. *D* Gerät zur Messung der Verlagerung.

Schicht so dick, daß ein Ausklinken der Zacken stattfindet, d. h. eine völlige Trennung der Flächen durch das Schmiermittel eintritt. Bei reiner Flüssigkeitsreibung weicht die Welle im Sinne der Bewegung des Zapfens in der unteren Lagerschale senkrecht zum Normaldruck aus, wie aus Abb. 97 ersichtlich.

Für die Lösung des Lager- und Schmiermittelproblems ist die Bestimmung der Dicke der Ölschicht von größter Bedeutung. Bei der Verlagerung einer Welle treten Bewegungen bis zur Größe des radialen Lagerspieles (Lager- oder Ölluft) auf, also in der Größenordnung bis 100μ oder 200μ ($1 \mu = 0,001 \text{ mm}$). Die angestellten Versuche, die Dicke des Ölfilms auf mechanischem Wege zu messen, wurden wegen der Überlegenheit der optischen Methoden aufgegeben. Auf mechanischem Wege sind von Gumbel und von Stoney ähnliche Messungen ausgeführt worden.

Methode mit umlaufendem Raster.

Auf der Stirnfläche der Welle *a* (Abb. 98) des zu untersuchenden Lagers *b* wurde ein poliertes Metallplättchen mit einem Kreuzgitter *c* (Raster von $2-4 \mu$ Strichabstand) befestigt. Beim Umlauf der Welle bildet sich bei Beleuchtung mit zerstreutem Licht der Schnittpunkt der Drehachse der Welle mit der Rasterebene als ein mikroskopisch feiner, fast schwarzer Punkt aus, während die übrige Fläche des umlaufenden Rasters, von schwachen, zu diesem Punkte konzentrisch liegenden Kreisen abgesehen, strukturlos erscheint. Geht die Drehachse nicht durch den Schnittpunkt zweier Gitterlinien, sondern durch die Mitte eines Feldes, so erweitert sich der Punkt zu einem Kreis, während der Eindruck der übrigen Erscheinung der gleiche bleibt. Die Bewegung dieses Punktes und damit die Verlagerung der Welle wurde mit einem Mikroskop mit Ocularmikrometer beobachtet und gemessen. Bei kleineren Geschwindigkeiten (< 60 Umdreh./min) löst sich das Bild des rotierenden Rasters auf, die einzelnen Gitterfelder werden wieder sichtbar. Auch hier ist bei Sorgfalt und einiger Übung

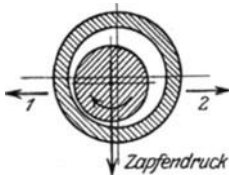


Abb. 97. Beziehung zwischen der Drehrichtung u. Seitenbewegung eines Zapfens.

1. Richtung der Seitenbewegung bei flüssiger Reibung.
2. Richtung der Seitenbewegung bei halbflüssiger und trockener Reibung.

bildet sich je nach der Lage der Rotationsachse in bezug auf den Schnittpunkt zweier Gitterlinien in den beiden Grenzlagen das Rotationszentrum als ein schwarzer oder weißer Punkt aus. Mit einem solchen Versuchsmodell kann näherungsweise die Erscheinung des Bildes im Meßmikroskop bei dem Rasterverfahren wiedergegeben werden.

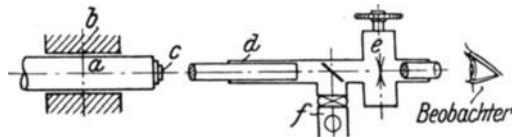


Abb. 98. Schematische Meßanordnung beim Rasterverfahren.

a Welle, *b* Lager, *c* Kreuzgitter (Raster), *d* Mikroskop, *e* Ocularmikrometer, *f* Beleuchtung.

die Verlagerung noch meßbar. Abb. 99 zeigt prinzipiell die dem Rasterverfahren zugrunde liegende Art der optischen Beobachtung einer Rotationsachse. Auf einer Schwungscheibe wurde ein Kreuzgitter aus zwei senkrecht zueinander stehenden Liniensystemen befestigt (kariertes Linienblatt). Rotiert diese Scheibe, so

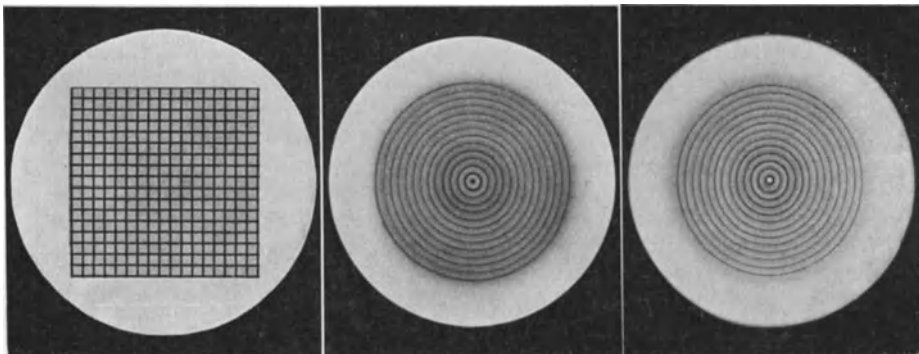


Abb. 99. Festlegung der Drehachse einer Welle durch umlaufendes Raster.
a Raster in Ruhe, *b* Die Drehachse geht durch die Ecke eines Gitterfeldes, *c* Die Drehachse geht durch die Mitte eines Gitterfeldes.

Die verwendeten Raster wurden wie folgt angefertigt: Auf polierten Stahl- oder Silberplättchen wurden mittels feinen Schmirgelpapiers kreuzweise Strich-

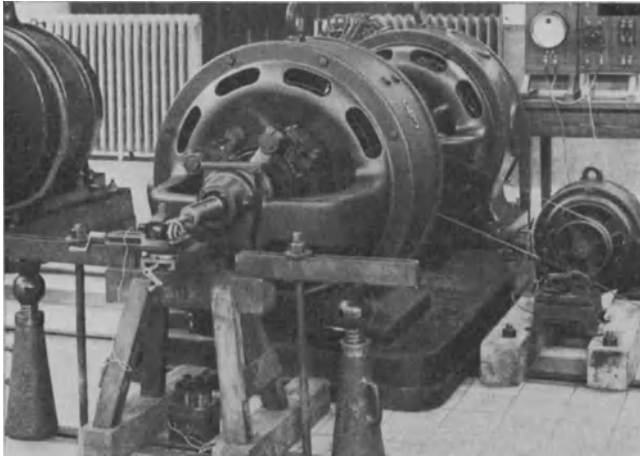


Abb. 100. Messung der Verlagerung nach dem Rasterverfahren an einem Umformer.

systeme gezogen. Von diesen unregelmäßigen Rastern wurden mit dem Mikroskop die brauchbaren Stellen ausgesucht und auf der Welle aufgekittet. Später wurden regelrechte auf der Teilmaschine hergestellte Raster benutzt.

Die Verlagerung wurde nach diesem Verfahren an dem vorderen Ringschmierlager der Gleichstrommaschine des bereits erwähnten Umformers geprüft (Abb. 100). Die Drehzahl betrug 750 Umdr./min, der Lagerdurchmesser 65 mm, die Länge 250 mm, die spezifische Lagerbelastung etwa 1 kg/cm^2 . Die Maschine wurde bei diesen Versuchen von außen durch einen Elektromotor mittels Riemen am hinteren Lager angetrieben. Das Mikroskop war auf einem Kreuzsupport befestigt und die optische Achse des Mikroskops mit der Welle genau parallel ausgerichtet, da wegen des axialen Spieles der Welle bei verschiedenen Umlaufzahlen das Mikroskop zur Scharfeinstellung in der Achsenrichtung verschoben werden mußte.

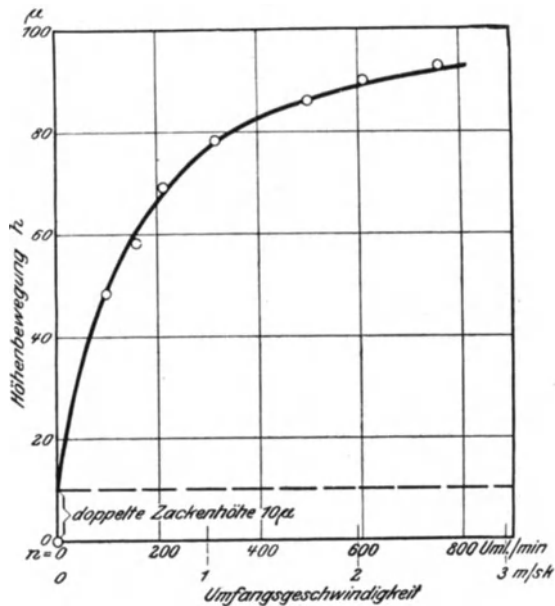


Abb. 101a. Höhenbewegung der Welle bei normaler Drehrichtung (Ölschmierung).

Dieses neue optische Verfahren mittels umlaufenden Rasters gestattete, die Drehachse einer Welle eindeutig festzulegen und ihre Verlagerung sowohl im Gebiete der Flüssigkeitsreibung als auch im Gebiete der halbflüssigen Reibung zu beobachten. Der Übergang von halbflüssiger in flüssige Reibung, das Ausklinken,

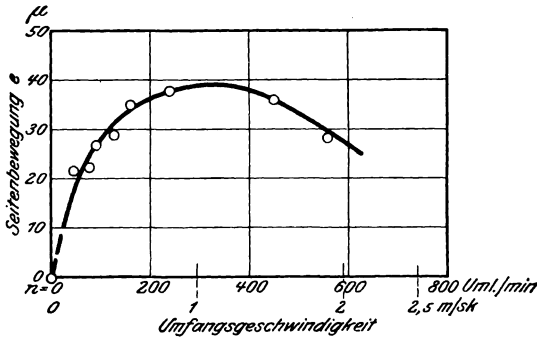


Abb. 101 b. Seitenbewegung e der Welle bei normaler Drehrichtung (Ölschmierung).

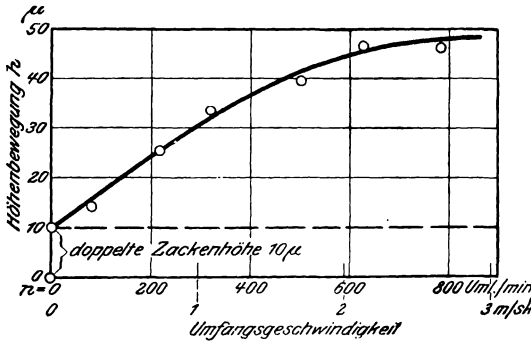


Abb. 102 a. Höhenbewegung h der Welle bei normaler Drehrichtung (Petroleumschmierung).

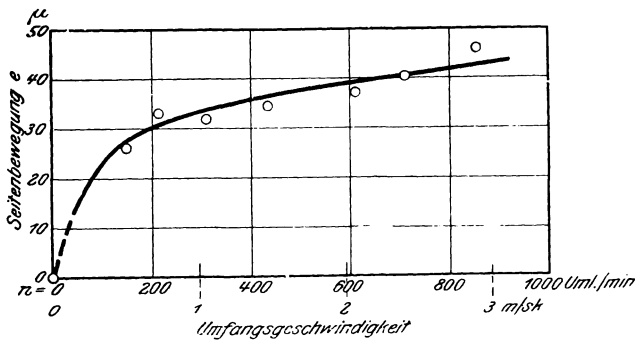


Abb. 102 b. Seitenbewegung e bei normaler Drehrichtung (Petroleumschmierung).

war durch das plötzliche Aufhören der zitternden oder tanzenden Bewegung des Punktes scharf gekennzeichnet. Dadurch ließ sich die Zackenhöhe des Materials der gleitenden Flächen bestimmen. Nach diesem Verfahren wurden die in Abb. 101 a u. b und 102 a u. b wiedergegebenen Verlagerungen gemessen, und zwar für die Schmierung mit einem dickflüssigen Öl und mit Petroleum. In der Nähe des Nullpunktes sind in den Abbildungen diese Kurven nur gestrichelt gezeichnet. Die Verlagerung der Welle im Gebiete der halbflüssigen Reibung und beim Ausklinken war deshalb nicht zu messen, weil der Antriebsmotor nicht stationär mit der geringen Drehzahl betrieben werden konnte. Der Vergleich der Abbildungen 101 a u. b und 102 a u. b ergibt, daß die Dicke der Schmier-schicht bei Petroleumschmierung kleiner ist als bei Ölschmierung. Die mittlere Zackenhöhe wurde zu etwa 10–15 μ ermittelt. Man sollte annehmen, daß die Umkehr der Drehrich-

tung der Maschine ohne wesentlichen Einfluß auf den Charakter der Kurven ist. Tatsächlich ergibt aber die Beobachtung an mehreren Maschinen durchweg erhebliche Unterschiede für die beiden Drehrichtungen. Die normale Drehrichtung, die Richtung des Einlaufs der Maschine, scheint eine bevorzugte Stellung einzunehmen. Ebenso ist möglicherweise die Richtung der Bearbeitung der Welle und des Lagers von Einfluß.

Die Messungen nach dem Rasterverfahren erfordern in der Ausführung wegen der empfindlichen Justierung und Beleuchtung und wegen der

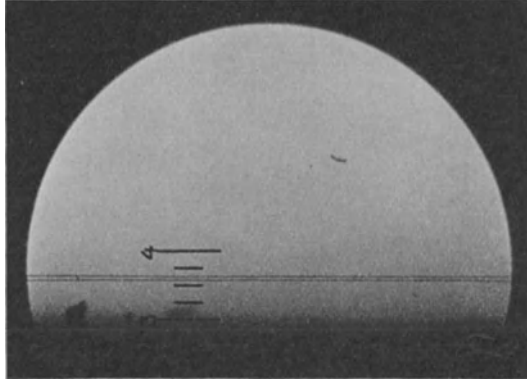


Abb. 103. Unscharfes Bild der Kontur einer Welle bei diffuser Beleuchtung.

Störung durch das axiale Lagerspiel große Sorgfalt. Die Rastermethode ist nur an Endlagern und für stationäre Zustände anwendbar. Für die Klärung der Vorgänge beim Schmiermittelproblem ist aber die Anwendung für jedes beliebige Lager und die Beobachtung der nichtstationären Vorgänge, d. h. des Anlaufs und Auslaufs erwünscht.

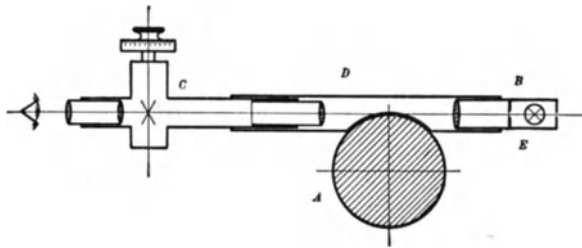


Abb. 104. Schematische Darstellung des Beugungsstreifenverfahrens.
A Welle. B Kollimator. C Mikroskop mit Ocularmikrometer. D Verbindungsrohr.
E Spaltblende.

Verfahren mittels Beugungsstreifen.

Ein zweites Verfahren, das diese Forderungen erfüllt, beruht auf der Verwendung von Beugungs-Interferenz-Streifen. Betrachtet man eine Welle in der Richtung senkrecht zu ihrer Achse mit bloßem Auge oder mit dem Mikroskop, so sind bei gewöhnlicher Beleuchtung die

parallel der Achse verlaufenden Konturen der Welle für eine Messung nicht definiert. Der Grund hierfür ist hauptsächlich in den an der Welle auftretenden Spiegelungen zu suchen. Abb. 103 stellt eine photographische Wiedergabe des Gesichtsfeldes bei Betrachten mit dem Mikroskop und

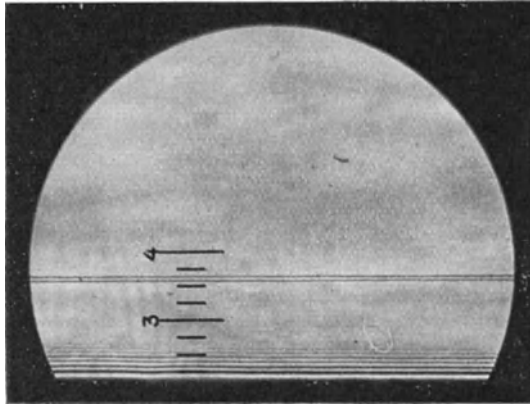


Abb. 105. Scharfes Bild der Kontur einer Welle mit Beugungs-Interferenzstreifen.

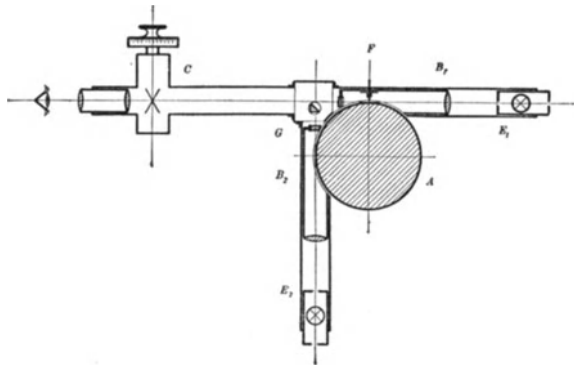


Abb. 106. Schematische Darstellung zur Messung beider Koordinaten der Verlagerung nach dem Beugungsstreifenverfahren.

A Welle. *B*₁, *B*₂ Kollimatoren. *C* Mikroskop mit Ocularmikrometer. *E*₁, *E*₂ Spaltblenden. *F* Hilfsblende. *G* Prisma.

Beleuchtung mit diffusem Licht dar. Die Unschärfe des Wellenumrisses verschwindet bei der Beleuchtung der Welle mit parallelem Licht (s. Abb. 105).

Der Beobachtungsapparat (Abb. 104) besteht im wesentlichen aus dem Mikroskop *C* mit dem Ocularschraubenmikrometer und dem Kollimator *B*, die miteinander durch das Rohr *D* starr verbunden sind. Die gemeinsame Achse verläuft tangential zur Welle *A*. Das Mikroskop ist auf den Berührungspunkt der optischen Achse mit der Welle *A* eingestellt. In der Brennebene des Kollimatorobjektivs befindet sich ein zur Welle paralleler Spalt *E*, der durch eine Lichtquelle beleuchtet wird.

Bei dieser Anordnung tritt im Bildfeld des Meßmikroskops ein System scharfer Beugungs-Interferenz-Streifen auf. Jede radiale Verlagerung der Welle senkrecht zur Achse des Apparates macht sich durch eine Verschiebung des Streifen-systems bemerkbar und kann mit dem Ocularmikrometer gemessen werden. Abb. 105 gibt das Gesichtsfeld im Mikroskop wieder. Man sieht die verhältnismäßig

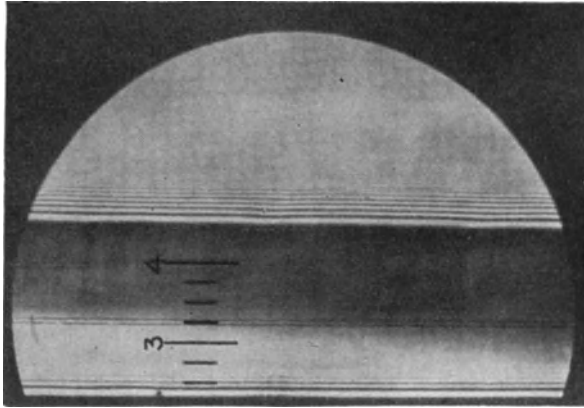


Abb. 107. Gesichtsfeld im Mikroskop zur Ausmessung beider Koordinaten der Verlagerung.

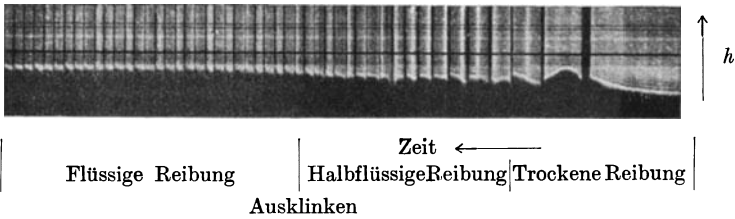


Abb. 108. Verlagerung (Höhenbewegung h) beim Anlauf mit dickflüssigem Öl.



Abb. 109. Verlagerung (Höhenbewegung h) beim Auslauf mit dickflüssigem Öl.

scharfe Kontur der Welle und die noch schärferen Beugungsstreifen. Die Spaltblende wird mit einer Metallfadenlampe beleuchtet. Zur gleichzeitigen Beobachtung der Koordinaten der Verlagerung der Welle sind zwei zueinander senkrecht angeordnete Beobachtungsmikroskope mit Kollimatoren nötig. Diese können zu einem Apparat vereinigt werden, wenn man den Strahlengang des einen Mikroskops so durch ein Prisma umlenkt, daß das von diesem erzeugte Beugungsstreifensystem ebenfalls in der Bildebene des anderen Mikroskops entsteht. Abb. 106 stellt schematisch die Anordnung zur Bestimmung der beiden Koordinaten der Verlagerung

einer Welle dar, und Abb. 107 gibt das Gesichtsfeld des Mikroskops für die gleichzeitige Beobachtung der Koordinaten wieder.

Die Apparate sind wegen ihrer einfachen Handhabung und Anordnung nicht nur für das Prüffeld, sondern auch für den Betrieb verwendbar ¹⁾. Die Meßgenauigkeit der Verlagerung von Wellen beträgt etwa $\pm 1 \mu$.

Man kann mit der Methode mittels Beugungsstreifen nicht nur stationäre Zustände der Verlagerung messen, sondern auch die einzelnen Phasen der Verlagerung fortlaufend photographisch festhalten. Für diese Aufnahmen bildet man die Bildebene des Mikroskops mit Hilfe des Mikroskopoculars auf einer photographischen Platte ab und blendet mit einem unmittelbar vor dieser befindlichen senkrecht zu den Beugungsstreifen verlaufenden schmalen Spalt einen Streifen des Meßmikroskopbildfeldes aus. Bewegt man jetzt die photographische Platte mit einem Uhrwerk in ihrer eigenen Ebene in Richtung der Beugungsstreifen, so erhält man eine zeitliche Registrierung der Bewegungsvorgänge des Zapfens im Lager. In dieser Weise wurden die in Abb. 108 bis 110 wiedergegebenen Aufnahmen

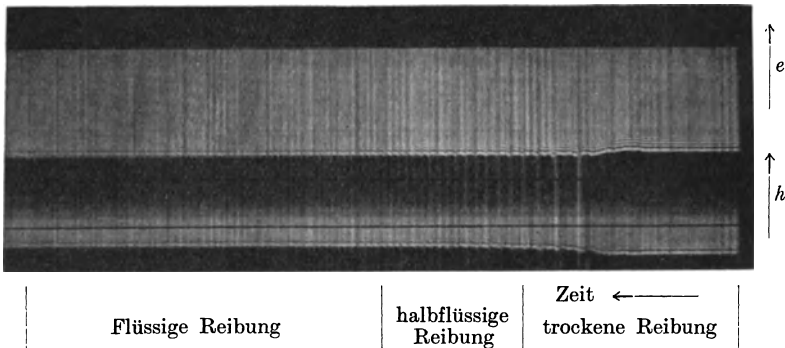


Abb. 110. Verlagerung der Welle beim Anlauf mit dünnflüssigem Öl. Höhenbewegung h . Seitenbewegung e bei normaler Drehrichtung.

erhalten. Abb. 108 und 109 wurden unter Verwendung eines Apparates nach Bauart der Abb. 104, die Abb. 110 unter Verwendung eines solchen nach Abb. 106 aufgenommen. Man sieht an Aufnahme 108 deutlich, wie der Zapfen vom Zustand der Ruhe aus sich durch eine Wellenbewegung langsam hebt und sich dabei nach und nach der Ölfilm bildet. Man kann ohne weiteres die Zustände der trockenen und der flüssigen Reibung unterscheiden, ebenso ist das Ausklinken der Zacken deutlich sichtbar. Die photographische Registrierung des Anlaufvorganges begann erst, nachdem die Welle im Lager durch die Ölschicht durchgesackt war. Abb. 109 stellt die Vertikalbewegung am Ende des Auslaufs bis zum Stillstand und daran anschließend einen neuen Anlauf dar. Man sieht, daß bei diesem Anlauf die wellenförmigen Erhebungen des Zapfens geringer sind und die Filmbildung rascher vor sich geht, weil die Ölschicht noch nicht, wie im vorigen Falle, weggedrückt ist. Die schwarzen vertikalen Streifen sind Zeitmarken, die von der in dem Wellenstumpf vorhandenen Keilnute herrühren.

Das Ziel der Arbeit war die gleichzeitige fortlaufende photographische Aufnahme der beiden rechtwinkligen Koordinaten der Verlagerung eines Zapfens im Lager. Die Abb. 110 zeigt eine solche Aufnahme:

¹⁾ Die Apparate werden von der Firma C. P. Goerz, Berlin gebaut und in den Handel gebracht.

Man sieht zunächst das Aufwälzen beim Anlaufvorgang aus der Ruhelage und dann das Ausweichen des Zapfens beim freien Schwimmen der Welle im Schmiermittel. Das Ausweichen bei reiner Flüssigkeitsreibung findet im Sinne der Bewegung in der unteren Lagerschale statt und ist der Seitenbewegung der Welle beim Aufwälzen und bei halbflüssiger Reibung entgegengesetzt.

IV. Bimolekulare Schichten der Schmiermittel.

Es ist festgestellt, daß als Elementarschicht bei dünnen Flüssigkeitsschichten, speziell bei Ölsäure, eine bimolekulare Schicht von $4 \cdot 10^{-7}$ cm Dicke auftritt. Für das Verhalten eines Schmiermittels wird diese Tatsache insofern als wichtig angesehen, als die bimolekularen Schichten sich hinsichtlich der Reibungsvorgänge anders verhalten müssen wie größere Mengen des Schmiermittels, in denen die Moleküle ungeordnet sind ¹⁾. Vorstehende Hinweise dürften in bezug auf die neuerdings (s. vorstehenden und folgenden Abschnitt) in Angriff genommen eingehenden Studien der Ölfilmfrage beim Schmiervorgang recht beachtenswert sein.

V. Schmierergiebigkeit und Capillarkräfte.

Duffing und v. Dallwitz-Wegener haben gegenüber den durch Reibungsversuche, physikalische und chemische Versuche zu kennzeichnenden „Schmiereigenschaften“ (s. S. 206 ff.) den Begriff „Schmierergiebigkeit“ eingeführt (s. S. 191) und die mathematisch-experimentelle Definition dieser Größe auf Grund von praktischen Versuchen durch Beziehungen dieses Wertes zu verschiedenen experimentell festzustellenden capillaren Eigenschaften der Schmieröle versucht ²⁾. Diese Arbeiten wurden hauptsächlich durch die in Fachkreisen bekannte Tatsache veranlaßt, daß die oft sehr ähnlichen bisher ermittelten physikalischen und chemischen Eigenschaften zweier Öle von ganz verschiedenen hohen Preisen es nicht erklären lassen, wieso das eine einen bedeutend geringeren Verbrauch bei der Benutzung zum Schmieren aufweist als das andere, sich also wirtschaftlich wesentlich vorteilhafter stellt ³⁾. Durch die Feststellung der neuen Wertzahl soll also im weiteren Sinne als bisher die Preiswürdigkeit der Öle bestimmt werden.

Die nach den genannten Autoren durch die capillaren Eigenschaften der Öle bedingte Schmierergiebigkeit stellt das zur ausreichenden Schmierung erforderliche Schmiermittelminimum dar und ist von der Reinheit und Klarheit der Schmiermittel unabhängig, dagegen hängt sie von der Kraft ab, mit der das Öl an der zu schmierenden Fläche haftet, also von der Feinheit des Ölfilms, der sich auf der zu schmierenden

¹⁾ P. V. Wells, Physical Review [2] 18, 157 (1921) d. Chem. Zentralbl. 93, III, 805 (1922).

²⁾ v. Dallwitz-Wegener, „Neue Wege“ und Petroleum 16, 250, 285 ff. (1920).

³⁾ Warum die „Schmierergiebigkeit“, die nach Duffing und Dallwitz-Wegener eine der wichtigsten, durch physikalische Eigentümlichkeiten der Öle bedingten Schmiereigenschaften ist, von letzteren abgetrennt werden soll, erscheint noch nicht ganz plausibel (Holde).

Fläche bildet. Zur Kennzeichnung dieser Adhäsionseigenschaften dienen folgende physikalische Konstanten: die capillare Steighöhe, der Randwinkel und die Oberflächenspannung.

Theorie: Die Ausbreitung eines Öltropfens (III) auf einer Metallfläche I erfolgt in einem Gas II gemäß Abb. 111 in der Weise, daß auf das Teilchen m drei Oberflächenkräfte, Oberflächenspannungen einwirken, die Kraft α_{12} , die das Teilchen über die Metalloberfläche ziehen und ausbreiten will, die Kraft α_{13} , die das Teilchen in entgegengesetzter Richtung in das Innere des Tropfens ziehen will, und die Oberflächenspannung α_{23} , das ist die Kraft, welche das Teilchen in der Richtung der Oberfläche der Flüssigkeit zu ziehen sucht. Der Randwinkel θ , den die Flüssigkeitsoberfläche bei m mit der Metallfläche bildet, steht zu diesen Kräften in folgender Beziehung:

$$\cos \theta = \frac{\alpha_{12} - \alpha_{13}}{\alpha_{23}} = \frac{\beta}{\alpha_{23}} \quad (1).$$

Je kleiner der Randwinkel ist, je größer also die Kraft $(\alpha_{12} - \alpha_{13})$ gegenüber α_{23} ist, um so mehr wird der Tropfen sich ausbreiten. Man

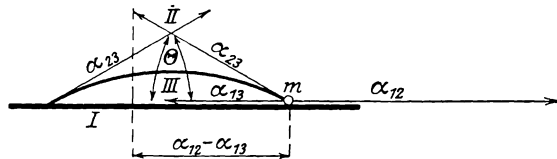


Abb. 111. Ausbreitung eines Öltropfens.

hat deshalb, um möglichst ergiebig zu schmieren, ein Öl von möglichst kleiner Oberflächenspannung α_{23} zu wählen, sowie ein Metall I von einer kleinen Oberflächenspannung α_{13} gegen das Öl und einer großen Oberflächenspannung α_{12} gegen Luft oder das Gas II. Als Maß der Schmierergiebigkeit dient die Differenz:

$$\Delta = \alpha_{23} - (\alpha_{12} - \alpha_{13}) \text{ mg/mm.}$$

Mit Hilfe der capillaren Steighöhe kann man Δ ermitteln:

$$\Delta = \frac{d\delta}{2} \left(\frac{2\alpha_{23}}{d\delta} - h_d \right),$$

worin h_d die capillare Steighöhe in einem Spalt von d mm Weite bedeutet, δ das spez. Gewicht des Öles. Hat man von einem Testöl a das zur gerade ausreichenden Schmierung erforderliche Schmiermittelminimum zu Q_a ermittelt, so ergibt sich für ein unbekanntes Öl n , daß sich die Schmiermittelminima etwa wie die dritten Potenzen der Differenzen Δ verhalten:

$$Q_n = Q_a \left(\frac{\Delta_n}{\Delta_a} \right)^3.$$

¹⁾ β ist die sog. Lenardzahl und stellt die Oberflächenfliehkraft dar (vgl. S. 33).

Wenn auch die Formeln zur Ermittlung der Schmierergiebigkeit aus den capillaren Eigenschaften (Randwinkel, capillare Steighöhe, sowie α_{23}) sich nur auf ein geringes praktisches Versuchsmaterial stützen (s. S. 191) und deshalb von der Praxis nicht aufgenommen sind, so schien eine Erwähnung der vorstehend kurz besprochenen Arbeiten, an deren Ausbau in den letzten Jahren auch P. Lenard in Gemeinschaft mit Dallwitz-Wegener beteiligt ist, doch angebracht, um das Bild der wissenschaftlichen hydrodynamischen Problemstellungen auf dem Gebiet der Schmiermittel zu vervollständigen.

Bestimmung der einzelnen Capillaritätskonstanten S. 34 und 217 ff.

VI. Schmiervorrichtungen.

Für die ökonomische Leistung eines Schmiermittels (Öl oder Fett) ist die Art der Zuführung (Schmiervorrichtung) von erheblicher Bedeutung. Der ausreichende Zufluß des Öles zu den Gleitflächen hängt sehr von der Bearbeitung der Lagerflächen, der Anordnung der Schmiernuten und der Wahl der Schmiervorrichtung ab¹⁾.

Man unterscheidet a) örtlich angebrachte Schmiervorrichtungen:

Tropföler, Dochtöler, Schmierhähne, Ringschmierlager, Kugellager, Staufferbüchsen, Calypsollager für konsistente Fette usw.

Die Docht- und Nadelöler schmieren auch bei Stillstand der Maschine, sind also in diesem Fall unökonomisch, wenn man nicht während des Stillstandes die Dochte oder Nadeln aus den Röhren herauszieht. Die Wirkung dieser Öler wird durch mechanische Verunreinigungen oder sonstige feste Ausscheidungen der Öle (Seifen, Graphit usw.) sehr beeinträchtigt, weil sie die Schmierkanäle verstopfen können.

Bei den immer mehr für Transmissionen, Dynamics usw. sich einführenden Ringschmiervorrichtungen taucht ein exzentrisch auf der Welle hängender Ring in ein unter der Welle im Lager angebrachtes Ölbad und bringt bei Umdrehung der Welle jedesmal Öl zwischen diese und die obere Lagerfläche. Das überschüssige Öl fließt in den Ölbehälter zurück. Die Schmierung ist infolgedessen nicht nur sehr vollkommen, sondern auch ebenso sparsam. Da außerdem das ganze Schmiersystem nach außen ziemlich gut abgeschlossen ist, so ist das Öl auch gegen Veränderungen durch Lufteinwirkung geschützt und braucht erst nach sehr langer Betriebsdauer, z. B. $\frac{1}{2}$ oder 1 Jahr, durch frisches Öl ersetzt zu werden. Sehr ökonomisch sowohl in bezug auf Öl- als auch hinsichtlich Reibungersparnis wirken die fast hermetisch nach außen abgeschlossenen, bei Fahrrädern usw. seit langer Zeit benutzten Kugellager, bei denen die Reibung nur an Punkten der Kugelfläche einsetzt.

Bei den Staufferbüchsen für konsistente Fette wird das infolge seiner konsistenten Beschaffenheit nicht abtropfende und daher sehr sparsam schmierende Fett durch den Druck einer Feder nach der Schmierstelle hin bewegt; die Feder muß allerdings nach Bedarf von Zeit zu Zeit nachgespannt werden. Außerdem ist natürlich bei Benutzung konsistenter Fette mit größerer Reibung im Lager, also mit größerem Kraftbedarf bzw. Verbrauch an Kohle für die Antriebskraft zu rechnen.

¹⁾ M. Rudeloff, Z. Ver. d. Ing. 33, 1047 (1889); Künkler, Die Maschinenschmierung; L. Singer in Engler-Höfer, Das Erdöl 4, 619; derselbe, Petroleum 7, 1307 (1911/12); Gumbel, Einfluß der Schmierung auf die Konstruktion, Vortrag, geh. auf der XVIII. ord. Hauptvers. der Schiffbautechn. Ges. 23. 11. 1916. Lager und ihre Schmierung, 1923. Deutsche Vacuum-Öl A. G. Hamburg.

Bei Walzenständern, in denen die Achsen der Walzen für das Auswalzen von glühenden Eisenblöcken zu Schienen, Blechen usw. laufen, wird das feste Schmiermittel in Form von Briketts unmittelbar in einen Hohlraum zwischen Walzenachse und Ständerlager gebracht und allmählich von der sehr heißen Achse, die mit Wasser gekühlt wird, abgenutzt (s. a. S. 280).

Graphit wird nicht nur in kolloidaler oder mechanischer tunlichst feiner Suspension im Öl (s. S. 290), sondern auch in Form von Stiften, sog. Carbonstiften, die ein Bindemittel enthalten, in die Lager eingelassen.

b) Zentral verteilende Schmiervorrichtungen. Ebenso wie beim Ringschmiersystem die Bewegung der Welle die Schmierung bewirkt, so wird auch bei anderen Schmiervorrichtungen, z. B. beim Dampfzylinder, durch die Kolbenbewegung automatisch eine Schmierpumpe oder Presse betätigt, welche tropfenweise das Öl aus den Ölgefäßen in die Zylinder und Schieberkästen hineintreten läßt. Bei dem Mollerup-Apparat ist der Hub verstellbar, also die Ölzuführung zu regulieren.

Für Schmierung der Dampfzylinder mit graphithaltigen Ölen ist zur Vermeidung des Niederfallens des Graphits in den Ölkanälen gleichzeitig im Ölgefäß ein von der Maschine bewegter Rührer angebracht, welcher den Graphit im Öl gleichmäßig verteilt.

Auch für Gasmotoren und viele andere Maschinen sind noch in weiterem Sinn zentral verteilende Schmiervorrichtungen vorgesehen, welche durch die Eigenbewegung der Maschine betätigt werden, indem eine von letzterer angetriebene Pumpe das Öl aus einem größeren Behälter auf die verschiedenen Teile des Motors (Zylinder usw.) verteilt.

Die von den geschmierten Teilen ablaufenden bzw. bei Dampfmaschinen in den Abdampf mitübergehenden Ölanteile werden gesammelt, von Wasser und mechanischen Verunreinigungen durch Dekantieren und Filtrieren gereinigt und wieder benutzt.

c) Umlaufschmierung. Bei vielen Werkzeugmaschinen, auf denen Formstücke durch Fräsen, Schneiden, Bohren usw. unter Kühlung durch Öl bearbeitet und große Mengen Öl ständig den Bearbeitungsstellen bzw. den Angriffsstellen der Werkzeuge zugeführt werden müssen, wird im Großbetrieb mit sog. Umlaufschmierung gearbeitet, bei welcher alles ablaufende Öl kontinuierlich wieder aus dem Auffangebehälter durch geeignete Pumpen den Arbeitsstellen zugeführt wird.

Auch die Schmierung der Dampfturbinenachsen ist eine Umlaufschmierung, bei welcher das Öl ständig zwischen einem größeren Sammelbehälter und dem Achsenlager zirkuliert. Die Dampfturbine ist diejenige Antriebsmaschine, welche den geringsten Schmierölbedarf hat, weil in ihr die lebendige Kraft des Dampfes unmittelbar in die rotierende Bewegung der Antriebswelle umgesetzt wird, während beim Dampfzylinder erst die horizontale Kolbenbewegung in rotierende Bewegung verwandelt wird. Auch der Explosionszylinder hat aus dem gleichen Grunde einen größeren Ölbedarf zum Schmieren als die Dampfturbine.

VII. Physikalische Prüfungen.

1. Äußere Erscheinungen.

Die Farbe variiert, abgesehen von selten vorkommenden künstlichen Färbungen der Öle, je nach dem Reinigungsgrad von wasserhell (Paraffinum liquidum) über gelb, rötlichgelb usw. bis blutrot im durchfallenden Licht. Die nicht mit Entscheidungsmitteln (Nitronaphthalin, Anilinfarbstoffen) behandelten oder durch rauchende Schwefelsäure bzw. durch Behandlung mit ultravioletten Strahlen entschleimten hellen Öle fluorescieren sämtlich, amerikanische Öle mit stark grasgrünem, russische mit bläulichem Schimmer, der besonders gut an einem Tropfen auf schwarzem Glanzpapier zu beobachten ist; entschleimte Mineralöle

und fette Öle erscheinen bei dieser Probe grünlichschwarz bis tief-schwarz.

Rückstandsöle, welche nicht mit Entfärbungsmitteln, wie Fuller- oder Floridaerde (Aluminiummagnesiumhydro-silikat), Frankonit, Tonsil n. dgl. behandelt wurden, sind undurchsichtig und braun- bis grün-schwarz im auffallenden Lichte, z. B. Eisenbahnwagen- und Lokomotiv-öle, Bergwerks- und sonstige Kleinbahnöle oder Zylinderöle. Maschinen-öle sind in der Regel destilliert und im Reagensglas, sofern sie auch raffiniert sind, immer durchsichtig, als Destillate oft kaum durch-scheinend.

Bei sehr hellen Ölen ist die Farbe in 10 cm dicker Schicht anzugeben; colori-metrische Messungen, wie für Petroleum, kommen für Schmieröle in Deutschland im allgemeinen nicht in Frage; in Amerika, z. T. auch in deutschen Raffine-rien findet man aber sog. Tintometer, d. h. Farbmesser auch für Schmieröle, z. B. das sehr verbreitete Lovibond-Tintometer; sie dienen dazu, die in Rücksicht auf die Farbe der Raffinate von den Käufern gestellten Anforderungen vor der Abgabe der Öle sicherzustellen.

Der Apparat besteht aus einem langgestreckten, horizontal liegenden Kasten (s. Abb. 112 — Anordnung der Deutschen Vakuum-Öl-Ges., Hamburg), an dessen hinterem offenen Ende ein kleiner, mit dem zu prüfenden Öl gefüllter Glasbehälter *c* von rechteckiger Grundfläche, sowie daneben nummerierte Glasplatten *b* verschie-dener Färbung in wechselnder Zahl, bis zur Farbübereinstim-mung eingesetzt werden. Das Gesichtsfeld des am vorderen Ende angebrachten Oculars *d* wird zur Hälfte von der Ölschicht, zur anderen Hälfte durch die Farbgläser bedeckt und durch das von einem weißen Schirm *a* reflektierte Tageslicht beleuchtet. Gewöhnlich sind dem Apparat 4 Ölbehälter von $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Zoll Tiefe beigegeben, die schmäleren für dunklere, die breiteren für die helleren Öle. Die Farbe des Öles wird in der Zahl ausgedrückt, mit welcher das farben-gleiche Farbglas numeriert ist, bzw. bei mehreren Platten in dem sich durch Addieren der Nummern ergebenden Zahlenwert. Dieser Wert gilt natürlich nur für eine bestimmte Ölschicht und ist daher durch Angabe der Behältertiefe, z. B. „ $\frac{1}{2}$ Zoll-Zelle“ zu ergänzen. Die in Amerika am meisten gebräuchliche Farben-glas-Serie ist die gelbe Lovibond-Serie 500 ¹⁾.

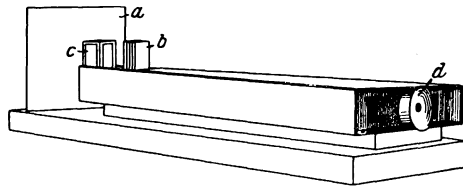


Abb. 112. Tintometer.

Nach Beschlüssen der I. P. K. 1912 wird die Färbung im durchfallenden und auffallenden Licht in der Regel durch den bloßen Augenschein im Reagensglas (15 mm Weite), nur in besonderen Fällen in parallelepipedischen 10 cm hohen, 10 cm breiten und 15 mm weiten Gefäßen aus reinem weißen Glas von 5 mm Wand-stärke festgestellt.

Geruch. Der für den Kenner oft charakteristische Geruch der Öle wird im Reagensglas bzw. in der Probeflasche, in Zweifelsfällen durch Zerreiben eines oder einiger Tropfen auf der Handfläche festgestellt.

¹⁾ Nach Hamor und Padgett, S. 89, soll die Farbprüfung von Schmier-ölen außer mit dem Lovibond-Tintometer auch nach den Vereinbarungen der „Ame-rican Petroleum Association“ bei Schmierölen in einem ähnlichen Instrument, dem „Union-Colorimeter“ in länglichen Flaschen von 125 g Inhalt erfolgen; Zylinderöle werden zuvor mit wasserhellem Benzin (im Verhältnis 15:85) verdünnt.

Konsistenz. Folgende Unterschiede der Konsistenz sind ungefähr nach dem Augenschein wahrzunehmen:

dünnflüssig oder petroleumartig,
wenig zähflüssig oder spindelölartig,
mäßig zähflüssig, entsprechend leichten Maschinenölen,
zähflüssig, entsprechend schweren Maschinenölen,
dickflüssig, entsprechend flüssigen Zylinderölen,
salbenartig (dünn- oder dicksalbenartig),
schmalzartig,
butterartig,
talgartig.

Dampfzylinderöle, bei denen Bewegungen und Temperaturschwankungen vor der Prüfung öfter recht wechselnde Konsistenz veranlassen, werden wie folgt geprüft:

Die Öle werden im 15 mm weiten Reagensglas 3 cm hoch aufgefüllt, 10 min im kochenden Wasserbad erwärmt und dann noch 1 h unter Vermeidung von Bewegung im Wasserbad von 20° belassen. Die Prüfung der Konsistenz geschieht durch Neigen des Probeglasses. Für zolltechnische Zwecke (Feststellung der Tara) ist ein kalibriertes Standglas von 40 mm lichter Weite und 60 mm Höhe bis zu 30 mm mit Öl zu füllen. Ist die Oberfläche des 1 h lang auf + 15° gehaltenen Öls nach 2 min langem Umkehren des Glases unverändert, so ist das Öl als salbenartig, sonst als flüssig zu bezeichnen.

Kautschukhaltige Öle (S. 277) verraten sich häufig durch ihre fadenziehende Beschaffenheit beim Ablaufen vom Glasstab oder beim Proben zwischen den Fingern; auch Zusätze von Seifen können die gleiche Erscheinung hervorrufen. Nur wenn diese nach dem Zersetzen der etwa vorhandenen Seifen bestehen bleibt, ist die Gegenwart von Kautschuk anzunehmen.

Trübungen durch feste Teilchen. Breitet man das Öl in dünner Schicht auf einer Glasscheibe aus, so sind häufig kleine Teilchen bemerkbar, die in der Wärme schmelzen. Sie können von Nitronaphthalinkryställchen, Asphalt, Paraffin oder Erdwachs herrühren, von denen die drei letzteren als natürliche Bestandteile des Öls vorkommen. Diese Trübungen unterscheiden sich von den nachstehend angegebenen dadurch, daß beim Anwärmen des Öls auf 40–50° die Trübung verschwindet und nach dem Erkalten allmählich wiederkehrt.

Durch Wasser bedingte Trübungen entstehen schon durch geringe Wassermengen; sie verschwinden beim Erwärmen unter Schäumen oder Bildung sichtbarer Wassertropfen am Boden oder an den Seitenwänden des Glases und kehren nach dem Erkalten, wenn bis zum Verschwinden des Schaumes erhitzt wurde, nicht wieder. Wasserhaltige Öle schäumen stark beim Erhitzen und verursachen bei größeren Wasserzusätzen das als „Stoßen“ bezeichnete Geräusch (S. 74).

Mechanische Verunreinigungen, wie Strohteilchen, Spundfasern usw., welche man bei hellen Ölen schon in der Probeflasche oder beim Umgießen erkennt, lassen sich in dunklen Ölen beim Durchgießen einer genügenden Menge, z. B. 250 cm³ Öl, durch ein Sieb von 1/3 mm Maschenweite erkennen. Bestimmung S. 75.

2. Fettfleckprobe ¹⁾.

Die Öl- oder Fettfleckprobe gilt nach den „Richtlinien“ als einfaches bequemes Mittel, Öle und Fette auf Reinheit, Übereinstimmung von Angebots- und Lieferungsprobe usw. zu prüfen. Die Probe beruht auf den capillaren Eigenschaften der Öle beim Ausbreiten auf Filtrierpapier und ist nach den „Richtlinien“ wie folgt anzuwenden:

Man bringt auf ein gehärtetes, nicht zu starkes Filterpapier (Nr. 598 und 602 [hart], 7 cm Durchmesser von Schleicher und Schüll, Düren) mit einem

¹⁾ Richtlinien, S. 60.

ausgezogenen Glasstäbchen, und zwar bei allen Ölproben stets demselben Stäbchen, einen Tropfen des Öles, der sich langsam über das Papier ausdehnt. Bei hellen leichtflüssigen Ölen deutet ein schwärzlicher Fleck in der Mitte des Ölfleckens in Größe des ursprünglichen Tropfens auf grobe Verunreinigung; reine Öle sollen einen Fleck gleichmäßiger Farbe und gleichmäßig im Licht durchscheinend ergeben. Ein oder mehrere glänzende schwarze Punkte im Flecken zeigen Hartasphalt oder Pech an; entstehen größere dunkle Flecken, die außen von einem hellen Kranz umgeben sind, gegen den sie sich durch mehr oder minder scharfe Grenzen abheben, so kann man auf Gehalt an Weichasphalt oder Harzen schließen. Manchmal zeigen sich drei bis vier konzentrische Kreise, von außen nach innen zu dunkler werdend, die der Reihe nach das reine Öl, Weichasphalt und Harze, Asphalt und Pech, endlich in der Mitte grobe Verunreinigungen anzeigen.

Bei dickflüssigen Zylinderölen legt man das Filterblättchen zweckmäßig auf eine Heizung oder in einen mäßig geheizten Trockenschrank. Bei Zylinderölen zeigt, besonders auffällig und leicht erkennbar, ein glänzend schwarzer Fleck den Hartasphaltgehalt an, während der Weichasphalt meistens dunkelgelb bis braun und fettig sich im Kreise darum absetzt.

Durch Aufbewahren der Fleckproben von Mustern und Vergleich mit den Fleckproben der Lieferungen gewinnt man schnell eine große Sicherheit in der Beurteilung der richtigen Lieferung; auch ist es ratsam, die Fleckproben mit den Analysen auf Gehalt an Hartasphalt, Pechen, Weichasphalt und Harzen zu vergleichen; man erlangt dann leicht eine derartige Übung, daß die Fleckproben den Einkauf der Schmiermittel wesentlich erleichtern.

Zu ähnlichen Zwecken dient das Verfahren von Dr.-Ing. Dreves (Düsseldorf-Oberkassel), der statt des Tropfens einen Kreis von etwa 3 cm Durchmesser mit einem in das Öl getauchten Glas- oder Holzstäbchen auf das Filterpapier aufbringt. Mit einer Stoppuhr beobachtet er die Zeit, die das Öl gebraucht, um den Kreis auszufüllen. Das etwas anders hergestellte Papier¹⁾ wird vollständig durchsichtig und gestattet deshalb leicht die genaue Beobachtung der notwendigen Zeit. Durch Einteilung des Papiers in gleiche Vierecke wird diese Beobachtung erleichtert.

Durch Aufzeichnen der erforderlichen Zeit bei dem Muster und durch den Vergleich mit der Zeit, die bei gleicher Größe des Ringes und möglichst gleichdickem Kreisstrich das gelieferte Öl gebraucht, um den Kreis auszufüllen, ist die Feststellung, ob das gelieferte Öl dem Angebot entspricht, mit ziemlicher Sicherheit möglich. Das Drevessche Verfahren zusammen mit der oben erwähnten Öl- bzw. Fettfleckprobe wird deshalb als einfaches Hilfsmittel empfohlen.

Ausführung der gewöhnlichen Fettfleckprobe für konsistente Fette s. S. 281.

3. Spezifisches Gewicht.

Bestimmung und Bedeutung s. S. 4.

Tabelle 46.

Temperaturkorrekturen für d bei schweren russischen Petroleumfraktionen nach Mendelejeff.

Für spez. Gewicht	Korrekturen für 1° Temperaturunterschied	Für spez. Gewicht	Korrekturen für 1° Temperaturunterschied
von 0,860 bis 0,865	0,000700	von 0,890 bis 0,895	0,000650
„ 0,865 „ 0,870	0,000692	„ 0,895 „ 0,900	0,000640
„ 0,870 „ 0,875	0,000685	„ 0,900 „ 0,905	0,000630
„ 0,875 „ 0,880	0,000677	„ 0,905 „ 0,910	0,000620
„ 0,880 „ 0,885	0,000670	„ 0,910 „ 0,920	0,000600
„ 0,885 „ 0,890	0,000660		

¹⁾ Lieferant, auch der gesamten Prüfungseinrichtung, Schleicher & Schüll, Düren.

Das spez. Gewicht von paraffinhaltigem Öle, z. B. von Tscheleken, Masul oder Ssurachany, bei Zimmertemperatur kann durch vorheriges Erwärmen der Probe geringe Veränderungen im steigenden oder fallenden Sinne erleiden, indem in ersterem Falle ein stärkeres Auskrystallisieren von Paraffinteilchen bei Zimmertemperatur, im letzteren Falle eine verstärkte (übersättigte) Lösung der Paraffinteilchen bewirkt wird ¹⁾.

4. Ausdehnungskoeffizient (α).

Die Werte für α (Bestimmung s. S. 8) betragen bei schweren, zähflüssigen Mineralmaschinen- und Wagenölen ($d > 0,908$) zwischen $+20^\circ$ und $+78^\circ$: 0,00070 bis 0,00072, sie steigen geradlinig proportional der Temperatur wie bei sonstigen homogenen Flüssigkeiten. Bei Ölen, die unter 20° feste Vaseline- oder Pechteilchen enthalten, ist unter 20° infolge Schmelzung der festen Teile α höher als bei den anderen ganz homogenflüssigen Ölen, nämlich 0,00075 bis 0,00081; bei diesen Ölen sinkt α zunächst mit steigender Temperatur bis zur vollständigen Verflüssigung aller schmelzbaren Teile, um dann mit steigender Temperatur wieder zu wachsen.

Das Paraffin erleidet beim Schmelzen größere Ausdehnung als die gleichzeitig miterwärmten flüssigen Ölteilchen, daher sind die spez. Gewichte und die Englergrade der völlig flüssigen Auflösungen von Paraffin in anderen Ölen niedriger als die entsprechenden Werte der ursprünglichen Öle. Auflösungen von 1 bis $1\frac{1}{2}\%$ Paraffin in paraffinarmen russischen Ölen verringern den Englergrad um 10 bis 15% , das spez. Gewicht um 0,001 bis 0,002¹⁾.

Bei leichtflüssigen, zum Schmieren leichtgehender Teile, z. B. von Spindeln, kleinen Dynamos usw., benutzten Ölen ($d < 0,905$) ist α höher als bei schweren Maschinenölen, nämlich 0,00072 bis 0,00076 zwischen 20 und 78° . Für rumänische Erdölresiduen ist nach Singer $\alpha = 0,00073$ bis 0,00079.

α ist bei Mineralölen verschiedener Herkunft, aber gleicher Zähigkeit erheblich verschieden, was den Unterschieden der chemischen Zusammensetzung entspricht.

Die Korrektur für die Umrechnung des spez. Gewichts von einer gegebenen Temperatur auf eine höhere oder niedere berechnet sich nach der Formel $d_2 = d_1 \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_2}$; sie beträgt, für technische Berechnungen genügend genau, für 1° : $\alpha \times$ spez. Gewicht, bei flüssigen Mineralschmierölen für je 1° : 0,00063 bis 0,00072 oder etwa 0,00068 im Mittel, für vaselineartige, sehr schwerflüssige Zylinderöle ($\alpha = 0,000777$ bis 0,000876) im Mittel 0,00075.

¹⁾ Holde und Ruhemann, Mitteilungen 13, Erg.-Heft I, L. 50 ff (1895); L. Gurwitsch, Petroleum 19, 183 (1923).

5. Zähigkeit.

Die Bedeutung der Zähigkeit für die Beurteilung der Schmierfähigkeit der Mineralöle ist S. 189ff. erörtert worden¹⁾. Aus den Tabellen 54 ff. ergibt sich, welche Anforderungen in der Technik an die Zähigkeit der Öle bei den verschiedenen in Frage kommenden Verwendungszwecken gestellt werden.

Veränderungen der Zähigkeit, z. B. um 2—13% des Englergrades, bei Zimmerwärme können bei dunklen, feine Paraffin- oder Asphaltteilchen suspendiert enthaltenden Mineralölen durch vorangehendes Abkühlen auf tiefere Temperaturen (0° oder darunter) oder Erwärmen, z. B. auf 80—100°, dadurch eintreten, daß durch Ab-

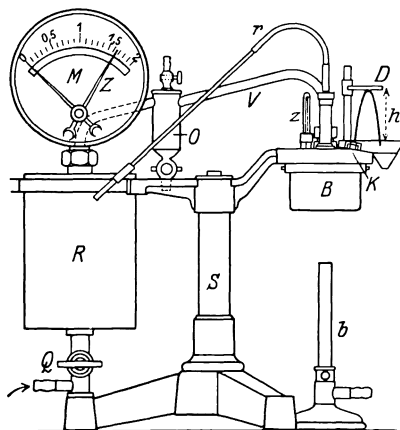


Abb. 113. Viscosimeter von Dallwitz-Duffing.

kühlen ausgeschiedene feste Teilchen bei Zimmerwärme nicht ganz in Lösung gehen und die Viscosität erhöhen, im anderen Fall die durch Erwärmen gelösten Paraffin- bzw. Asphaltteilchen nach dem Abkühlen auf Zimmerwärme unvollständig bzw. erst nach längerer Zeit wieder abgeschieden werden und übersättigte Lösungen geben, deren Viscosität allmählich durch Ausscheidungen fester

¹⁾ In theoretischer Hinsicht ist noch bezüglich der Beziehung der chemischen Zusammensetzung zur Zähigkeit folgendes zu bemerken: Nach G. Chavanne und H. van Risseghem, Bull. soc. chim. belg. **31**, 87 (1922); Chem. Zentralbl. **93**, III, 241 (1922) ist bei Kohlenwasserstoffen mit offener Kette die Viscosität um so größer, je größer die Teile der Methylseitenketten und je höher die Symmetrie des Moleküls ist. Die Isomeren mit größter Viscosität haben gleichzeitig den höchsten Schm. und den niedrigsten Kp. — Die Viscosität der Zyklopentane ist gegenüber den Pentanen mit offener Kette beträchtlich erhöht. Der Eintritt von CH₃-Gruppen in den Fünf-Ring vermindert die Viscosität nicht wie beim Benzol und Hexan mit offener Kette. Der Eintritt einer CH₃-Gruppe erniedrigt sie, der der 2. CH₃-Gruppe wirkt gleichsinnig, wenn er in *m*-Stellung erfolgt, ist jedoch von einer Erhöhung der Viscosität begleitet, wenn er in *p*-Stellung und in noch höherem Grade, wenn er in *o*-Stellung stattfindet.

Teilchen wächst. Bei hellen pech- und paraffinfreien Mineralölen sind Änderungen der erwähnten Art bisher nicht beobachtet worden ¹⁾.

Bestimmungen der Viscosität (Ergänzung zu S. 10ff.).

Das S. 33 kurz skizzierte Viscosimeter Dallwitz-Duffing wird unter diesem Namen seit einiger Zeit in vervollkommneter Form (S. 211, Abb. 113) hergestellt. Wenn auch die Beschaffung des Instruments wegen des ziemlich hohen Preises nur für besser dotierte Laboratorien möglich ist, so sei hier die neuere Form dieses theoretisch interessanten und praktisch vielseitigen Instruments an Hand der Abbildung nochmals näher erläutert:

Theorie: Die Meßmethode²⁾ beruht wie bei allen genaueren Capillarviscosimetern auf dem Poiseuilleschen Gesetz, nur daß durch eine sinnreiche Anordnung die Zeitmessung für den aus der Capillare ausfließenden Strahl als Viscositätsmaß ausgeschaltet und an deren Stelle die nur minimale Zeit beanspruchende, eine ganze Reihe von Bestimmungen gestattende Druckmessung vorgesehen ist.

In der Poiseuilleschen Formel (s. S. 11) $V = \frac{\pi r^4}{8 l} \cdot \frac{p}{[\eta]}$, bei der die im Zähler vorkommende Ausflußzeit $t = 1$ sec gesetzt ist, bedeutet V das pro sec durch die Capillare fließende Volumen.

Wird nun V konstant gehalten (r und l bis auf die geringen Wärmedehnungen bei ein und derselben Versuchsröhre konstant), so ist η genau proportional p , und es kann daher durch Messung von p die Reibungszahl η bestimmt werden, wenn für eine genau bekannte Flüssigkeit ein Wert p_w für das bekannte $[\eta]$ durch Eichung ermittelt worden ist. Dies ist das Prinzip des Apparates. Als Eichflüssigkeit wird Wasser (destilliert) von 20° C gewählt, wofür $[\eta] = 0,01004$ ist.

Hauptbestandteile des Apparates: Die Capillare K ist in ihrer ganzen Länge in den Ölbehälter B eingebettet, so daß sie dieselbe Temperatur wie das Versuchsöl hat.

Der Regulierluftbehälter R , der durch die Leitung V mit B in Verbindung steht und in welchem der Luftdruck auf einer solchen Höhe gehalten wird, daß der aus K austretende Ölstrahl die Sprunghöhe h erreicht. Diese wird durch ein Visier D genau eingestellt.

Der Luftdruck in R wird durch einen kombinierten Präzisions-Regulier- und Absperr-Hahn Q eingestellt und an einem Manometer M mit Maximalzeiger Z abgelesen.

Alle diese Teile sind am Stativ S befestigt, Behälter B und die Capillare K können leicht zwecks Reinigung herausgenommen werden.

Der Ölsack O verhindert, daß bei eventuellem Überkochen des Öls aus B Öl in der Leitung V sitzen bleibt oder in den Behälter R fließt. Ein Schwimmer z zeigt den Stand der Flüssigkeit in B an, der möglichst hoch gehalten werden soll, damit die Temperatur der Capillare gleich der Öltemperatur ist. Der Rührer r dient zur gleichmäßigen Verteilung der Temperatur in B , für deren Ablesung ein Thermometer in B angebracht wird.

¹⁾ Holde und Ruhemann, l. c. Ein K. S. gezeichneter Autor hat auch erhebliche Schwankungen des Englergrads bei 50° an einem bei Zimmertemperatur durch Paraffinausscheidungen sehr dickflüssigen Maschinenöl nach dem Erwärmen auf 80° und darauffolgendes Abkühlen auf Zimmertemperatur festgestellt (Ölkurier 1923, S. 7).

²⁾ Fabrikant des Apparates Arthur Pfeiffer, Wetzlar.

Die gewünschte Höchsttemperatur (bis 300° C) wird durch den Bunsenbrenner b hergestellt; die Temperaturstufen der Versuche stellen sich selbsttätig durch Luftkühlung oder bei Temperaturen unter Zimmertemperatur durch ein einfaches Wasserbad ein.

Sobald die gewünschte Temperaturstufe erreicht ist, wird bis zur Visierhöhe h gespritzt, was nur einige Kubikzentimeter Öl erfordert, und der zugehörige Luftdruck abgelesen. Auf diese Weise kann man ein Zähigkeitsdiagramm von 5–6 oder mehr Punkten in weniger als einer Stunde Zeit aufnehmen.

Die notwendige Druckluft wird durch einen mit anmontierter Handluftpumpe versehenen an Hahn Q angeschlossenen Hauptluftbehälter geliefert.

Um bei der Eichung des Apparates auch mit sehr niederen Drucken arbeiten zu können, für welche die Zeigerwerte des Präzisions-Manometers nahe der Nullstellung liegen und nicht immer genau genug wären, ist auf den Deckel des Ölsackes O noch ein kleiner Hahn aufgesetzt, an welchem mittels Gummischlauches ein Wassermanometer angeschlossen werden kann.

Ausführung des Versuchs: Das Ende der Capillare, aus welchem der Ölstrahl austritt, ist mit einem Stückchen durchlochten Filtrierpapier zu bedecken, damit der austretende Ölstrahl nicht an der Metallfassung kleben bleibt.

Wenn der Regulierhahn Q geöffnet ist, ist die Regulierschraube an demselben so weit zu öffnen, bis an dem Tropfen über dem Capillarende sich ein kleiner Hügel zeigt, und alsdann die Regulierschraube in ihrer Position zu belassen. Bald löst sich der Ölstrahl von dem Tropfen los und steigt langsam bis zur Höhe h . Sobald der Scheitel der Parabel (Mittellinie) mit dem Visier koinzidiert, ist der Hahn Q plötzlich abzusperrern, worauf der Druck am Zeiger Z (unter Benutzung des Spiegelbildes) abgelesen wird. Es wird ferner der Ölstand z abgelesen und die Temperatur nochmals kontrolliert.

Durch stetiges Umrühren muß während des ganzen Versuches für gleichmäßige Temperaturverteilung Sorge getragen werden; das Umrühren darf nicht heftig erfolgen, weil der Ölstandschwimmer leicht hängen bleibt, wenn ein Öltröpfchen in das Standrohr z hineinspritzt.

Vor dem Versuch ist die Visierhöhe h mit dem beigegebenen Stichmaß für die Sprunghöhe des Öls sorgfältig zu kontrollieren.

Das Visier D nimmt bei allen Versuchen ein und dieselbe Stellung ein.

Der Absperrhahn Q ist geschlossen, wenn der Flachgriff desselben horizontal steht. Durch Drehung nach rechts bis zur Vertikalrichtung befindet sich der Hahn in Durchlaßstellung. Durch Lösen (Links-drehung) der Feinregulier-Ventilschraube und langsames kontinuierliches Weiterdrehen derselben kann man den Luftstrom zur gewünschten Druckhöhe exakt einregulieren. Ist dies erreicht, was etwa 2 bis 3 Sekunden Zeit erfordert, so wird der ganze Hahnkörper momentan nach links zurückgedreht, wodurch der Luftstrom sofort abgesperrt ist. — Die Feinregulierschraube ist dann ebenfalls wieder durch Rechtsschrauben in die Verschlussstellung zu bringen; alsdann kann der nächste Versuch beginnen.

Berechnung der Zähigkeit $[\eta]$: Der am Manometer abgelesene Gesamtdruck P wird verbraucht:

1. um dem Ölstrahl die der Steighöhe h entsprechende Geschwindigkeit zu erteilen,
2. um den Anteil p zur Überwindung der Reibungswiderstände innerhalb des Capillarrohrs zu liefern,
3. um den Eintrittswiderstand des Öls beim Übergang von dem Behälter in das Capillarrohr zu überwinden.

Die Widerstände unter 1 und 3 (gemessen in Atmosphären) $1 \text{ at} = 1 \text{ kg/l cm}^2 = 1000 \text{ cm Wassersäule}$, sind nicht bedeutend. Bezeichnet d das spezifische Gewicht des Öls und mißt man alle Drucke in cm Wassersäule, so ist der Verlust unter 1 gleich $h \cdot d$.

Der Verlust unter 3 kann in Beziehung zu 1 gesetzt werden, und zwar gleich $\zeta \cdot h \cdot d$, worin ζ einen sog. hydraulischen Widerstandskoeffizienten bedeutet.

Nicht vergessen darf werden, daß die Mündung der Capillare um den Betrag Δ cm, der vom Schwimmer angezeigt wird, höher als der Ölspiegel liegt, so daß schließlich

$$P = h \cdot d + p + \zeta h d + \Delta d,$$

oder

$$p = P - \Delta \cdot d - (1 + \zeta) h d.$$

Bei dem Apparat ist nun $h = 5$ cm und aus Versuchen mit verschiedener Sprunghöhe wurde $(1 + \zeta) h$ ermittelt.

In der Poiseuilleschen Formel ist für p in absolutem Maße Dyn/qcm einzusetzen, was in vorliegendem Falle ohne Belang ist, da es nur auf Druck-Verhältnisse ankommt.

Die Eichungsweise des Apparates ist in der demselben vom Verfasser beigegebenen Arbeitsvorschrift beschrieben, auf welche hier der Kürze wegen nur hingewiesen sei.

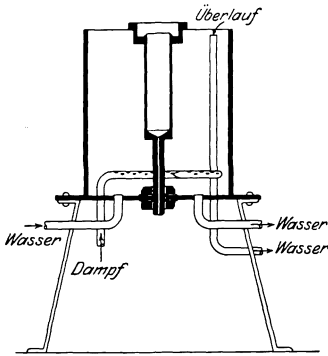


Abb. 114. Sayboltviscosimeter der Deutschen Vakuum-Öl-Ges. Hamburg.

Vogel-Ossag-Viscosimeter: Ein neueres, teils in Glas, teils in Messing gefertigtes handliches kleines Viscosimeter, bei dem unter Benutzung von nur kleinen Ölmengen und capillaren Glasröhren unter Ausschaltung von Turbulenzströmungen der sog. Zähigkeitsfaktor, d. h. $\frac{(\eta)}{d}$ direkt ermittelt

bzw. aus diesem durch Multiplikation mit dem zu bestimmenden spez. Gewicht des Öles der Wert (η) in Centipoisen berechnet werden kann, ist kürzlich von Vogel vorgeschlagen worden¹⁾. In Verbindung mit diesem Vorschlag sind allgemeine wichtige Studien über die Theorie der Zähigkeitsmesser (s. a. S. 19)

und die Beziehungen der Temperatur zur Zähigkeitskurve angestellt worden. Die nähere Beschreibung des Apparates, der neuerdings in mehreren Punkten verbessert wurde, und auch die Messung von Engler-, Redwoodgraden usw. erlaubt, ist aus der Originalarbeit zu ersehen.

In Abb. 114 ist das Sayboltviscosimeter (s. S. 28) in der Form skizziert, wie es bei der Deutschen Vakuum-Öl-Ges. Hamburg benutzt wird.

Die folgenden Tabellen 47—49²⁾ ermöglichen die gegenseitige Umrechnung der Viscositäten nach Engler, Redwood und Saybolt.

¹⁾ H. Vogel, Z. angew. Chem. 35, 561 (1922). Hersteller Sommer & Runge, Berlin-Friedenau. D.R.P. 373 779.

²⁾ A Handbook of Petroleum, Asphalt and Natural-Gas von Roy Cross, Kansas City Testing Laboratory 1919.

Tabelle 47.

Faktoren zur Umrechnung von Englergraden in Saybolt- und Redwood - sec.

Engler-grad	Faktor zur Umrechnung von E in Saybolt-sec	Faktor zur Umrechnung von E in Redwood - sec	Engler-grad	Faktor zur Umrechnung von E in Saybolt-sec	Faktor zur Umrechnung von E in Redwood - sec
1,00	28,1	26,7	2,10	34,2	29,7
1,05	28,4	27,0	2,20	34,5	29,9
1,10	28,8	27,2	2,30	34,8	30,0
1,15	29,1	27,4	2,40	35,1	30,1
1,20	29,5	27,6	2,50	35,3	30,2
1,25	29,8	27,8	2,60	35,5	30,3
1,30	30,1	28,0	2,70	35,7	30,3
1,35	30,4	28,2	2,80	35,9	30,4
1,40	30,8	28,3	2,90	36,1	30,4
1,45	31,1	28,5	3,00	36,2	30,5
1,50	31,5	28,6	3,50	36,7	30,7
1,60	32,0	28,8	4,00	37,0	30,9
1,70	32,5	29,0	4,50	37,3	31,1
1,80	33,0	29,2	5,00	37,4	31,2
1,90	33,5	29,4	6,00	37,5	31,3
2,00	33,9	29,6
			50,00	37,5	31,3

Tabelle 48.

Faktoren zur Umrechnung von Saybolt-sec in Englergrade (E) oder Redwood-sec.

Saybolt-sec	Faktor zur Umrechnung von Saybolt-sec in Englergrade	Faktor zur Umrechnung von Saybolt-sec in Redwood-sec	Saybolt-sec	Faktor zur Umrechnung von Saybolt-sec in Englergrade	Faktor zur Umrechnung von Saybolt-sec in Redwood-sec
28	0,0357	0,95	70	0,0293	0,87
30	0,0352	0,95	75	0,0289	0,86
32	0,0346	0,94	80	0,0286	0,86
34	0,0342	0,94	85	0,0284	0,86
36	0,0337	0,94	90	0,0282	0,85
38	0,0334	0,93	95	0,0280	0,85
40	0,0330	0,93	100	0,0278	0,85
42	0,0327	0,92	110	0,0276	0,85
44	0,0323	0,92	120	0,0274	0,84
46	0,0320	0,91	130	0,0272	0,84
48	0,0317	0,91	140	0,0271	0,84
50	0,0314	0,90	160	0,0269	0,84
55	0,0308	0,90	180	0,0268	0,84
60	0,0302	0,89	200	0,0267	0,84
65	0,0297	0,88
			1800	0,0267	0,84

Tabelle 49.

Faktoren zur Umrechnung von Redwood-sec in Saybolt-sec oder Englergrade.

Red-wood-sec	Faktor zur Umrechnung von Red-wood-sec in Saybolt-sec	Faktor zur Umrechnung von Red-wood-sec in Englergrade	Red-wood-sec	Faktor zur Umrechnung von Red-wood-sec in Saybolt-sec	Faktor zur Umrechnung von Red-wood-sec in Englergrade
26	1,05	0,0377	65	1,16	0,0335
28	1,05	0,0372	70	1,16	0,0333
30	1,06	0,0368	75	1,17	0,0331
32	1,06	0,0364	80	1,18	0,0330
34	1,07	0,0361	85	1,18	0,0329
36	1,07	0,0358	90	1,18	0,0328
38	1,08	0,0355	95	1,19	0,0327
40	1,09	0,0353	100	1,19	0,0326
42	1,10	0,0351	110	1,19	0,0325
44	1,10	0,0349	120	1,20	0,0324
46	1,11	0,0347	130	1,20	0,0322
48	1,12	0,0345	140	1,20	0,0321
50	1,13	0,0344	160	1,20	0,0321
55	1,14	0,0340	180	1,20	0,0320
60	1,15	0,0337
			1500	1,20	0,0320

Aus Tab. 47 ergibt sich z. B. die folgende Vergleichstabelle 50.

Tabelle 50.

Vergleichung von Viscositäten nach Engler mit Redwood- und Sayboltgraden (d. h. sec).

Engler	Redwood	Saybolt	Engler	Redwood	Saybolt
1	27	28	21	657	788
2	59	68	22	689	825
3	92	109	23	720	863
4	124	148	24	751	900
5	156	187	25	783	938
6	188	225	26	814	975
7	219	263	27	845	1013
8	250	300	28	876	1050
9	282	338	29	908	1088
10	313	375	30	939	1125
11	344	413	31	970	1163
12	375	450	32	1002	1200
13	407	488	33	1033	1238
14	438	525	34	1064	1275
15	470	563	35	1096	1313
16	501	600	36	1127	1350
17	532	638	37	1158	1388
18	563	675	38	1189	1425
19	595	713	39	1221	1463
20	626	750	40	1252	1500

Engler	Redwood	Saybolt	Engler	Redwood	Saybolt
41	1283	1538	71	2222	2663
42	1315	1575	72	2254	2700
43	1346	1613	73	2285	2738
44	1377	1650	74	2316	2775
45	1409	1688	75	2348	2813
46	1440	1725	76	2379	2850
47	1471	1763	77	2410	2888
48	1502	1800	78	2441	2925
49	1534	1838	79	2473	2963
50	1565	1875	80	2504	3000
51	1596	1913	81	2535	3038
52	1628	1950	82	2567	3075
53	1659	1988	83	2598	3113
54	1690	2025	84	2629	3150
55	1722	2063	85	2661	3188
56	1753	2100	86	2692	3225
57	1784	2138	87	2723	3263
58	1815	2175	88	2754	3300
59	1847	2213	89	2786	3338
60	1878	2250	90	2817	3375
61	1909	2288	91	2848	3413
62	1941	2325	92	2880	3450
63	1972	2363	93	2911	3488
64	2003	2400	94	2942	3525
65	2035	2438	95	2974	3563
66	2066	2475	96	3005	3600
67	2097	2513	97	3036	3638
68	2128	2550	98	3067	3675
69	2160	2588	99	3099	3713
70	2191	2625	100	3130	3750

6. Capillaritätskonstanten.

Die nach der S. 36 beschriebenen einfachen Stalagmometermethode ermittelten Werte von α für Benzol 3,04, amerikanisches Leuchtöl 2,48, russisches 2,791, Anilin 4,43, Nitrobenzol 4,44, Chloroform 2,70, Glycerin 6,50, Olein 3,18, Knochenöl 3,29, Cottonöl 3,23, Leinöl 3,27—3,32, Mineralschmieröle 3,12—3,19, Schmieröl, aus Cumaronharz destilliert, 3,96 stimmten gut mit älteren Literaturangaben und den Ergebnissen neuerer Prüfungen nach der Capillarplattenmethode¹⁾ sowie Bestimmung der Wulstgewichte an Platten, Berührungs- und Abreibmethode²⁾ überein.

Gegenüber den nach folgender apparativ komplizierterer Methode (Proctor Hall) ermittelten Werten ergaben sich Abweichungen von 10—11%, deren Ursachen noch aufzuklären sind.

¹⁾ Grunmach und Bein, S. 36, Fußn. 1.

²⁾ Bein und Hartmann, Private Mitteilung, s. Holde und Singalowsky, Z. angew. Chem. 33, I, 267 (1920), sowie Holde, Chem.-Ztg. 46, 3 (1922).

Proctor Hallsche Filmabreißmethode zur Ermittlung von α_{23} (s. S. 204)¹⁾.

Die Methode beruht auf Feststellung der Kraft, welche erforderlich ist, um einen Ölfilm zu zerreißen, welcher sich beim Herausheben eines feinen Drahtbügels (Dicke $< 0,02$ mm) aus der zu prüfenden Flüssigkeit bildet, und soll nach Dallwitz-Wegener, was noch zu erwähnen ist, die Ermittlung von α am genauesten gestatten. Der im Vergleich zum Stalagmometer (S. 37) bedeutend kostspieligere Apparat (Abb. 115), genannt Alphameter, besteht in folgendem²⁾:

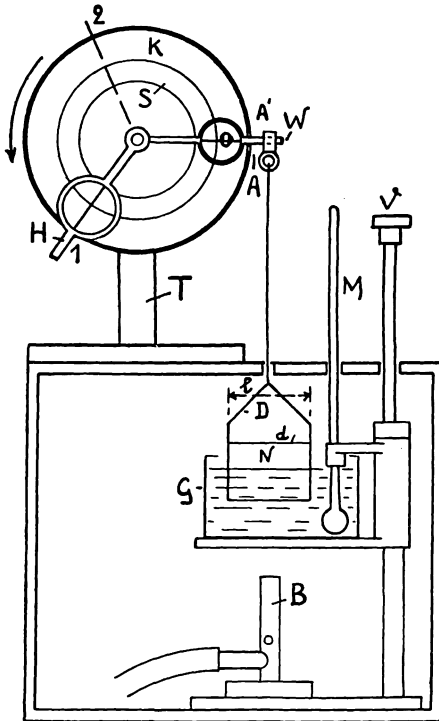


Abb. 115. Alphameter nach Dallwitz-Wegener.

Auf einem Kasten steht eine der bekannten Torsionsmikrowagen T für eine Höchstbelastung von 1000 mg. Am Wagenarm W der Wage hängt der Meßbügel D aus feinem Draht, der über einer Leere so geformt ist, daß seine Spreizung genau $l = 5$ cm beträgt. Zwischen den Schenkeln des Bügels ist der feine Haardraht d , der eigentliche Meßdraht, aus Platin, gespannt, der also ebenfalls $l = 5$ cm lang ist. Der Bügel D taucht in ein Glasgefäß G mit dem zu untersuchenden Öl, das durch einen Bunsenbrenner B zunächst auf die höchste Temperatur, die interessiert, gebracht wird, worauf der Bunsenbrenner verlöscht oder klein geschraubt werden kann. Am Thermometer M liest man die Öltemperatur ab. Der Bügel D wird also bis über den Meßdraht d ins Öl getaucht, durch Verdrehung des Stellwerks V . Dann wird das Glasgefäß wieder mit V gesenkt. Der Bügel kommt nun aus dem Öl heraus. Zwischen dem Öl und dem Meßdraht d hat sich dabei ein Öl-

schleier N gebildet, der mit der Oberflächenkraft $2\alpha l$ Dyn den Meßdraht festhalten und zum Ölniveau herunterziehen will. Dabei geht der Wagenarm W nach unten auf den unteren Anschlag A der Wage. Nun verstellt man langsam den Hebel H in der Pfeilrichtung, wodurch man die Wagenfeder tordiert und den Wagenarm wieder nach oben zwingt. Man achtet darauf, daß der Wagenarm wieder auf Null einsteht, und dreht nun den Hebel langsam weiter. Dadurch wird der Wagenarm nach oben über die Nullstellung herausgehen wollen. Dem wirkt man entgegen, indem man mit V das Glasgefäß wieder etwas tiefer senkt, so daß der Wagenarm auf Null stehen bleibt. Mit der linken Hand bedient man den

¹⁾ Verbessert von P. Lenard und v. Dallwitz-Wegener, Z. angew. Chem. 34, 433 (1921).

²⁾ Lieferant: Arthur Pfeiffer, Wetzlar.

Hebel H , mit der rechten den Versteller V . So fährt man fort, bis schließlich der Meßdraht d sich vom Öl trennt, weil der Schleier reißt. Der Hebel H möge dabei in der gezeichneten Stellung 1 stehen und dieser einer Wagenbelastung von P_1 mg entsprechen. K ist die Skala des Instruments und S ist ein Spiegel zur Vermeidung von Ablesefehlern. Der Wagenarm ist durch diesen Vorgang nach oben an den oberen Anschlag A' der Wage gegangen. Das Glasgefäß bleibt nun so stehen, wie es im Abreißmoment stand, V wird nicht mehr verstellt, aber den Hebel H dreht man nun langsam zurück, bis der Wagenarm unter der Last des zwar leeren, aber von Ölresten belasteten Bügels wieder auf Null steht. Der Hebel H möge dabei in der Stellung 2 stehen, die einer Wagenbelastung von P_2 mg entsprechen soll. Dann ist $P_1 - P_2$ mg das Gewicht, das der Ölschleier tragen konnte, und die gesuchte Oberflächenspannung bei der Versuchstemperatur

$$\alpha = \frac{P_1 - P_2}{2l} \cdot 0,981 \text{ Dyn/cm}$$

oder

$$\frac{P_1 - P_2}{20l} \text{ mg/mm.}$$

Ist z. B. $P_1 = 750$ mg und $P_2 = 400$ mg, so wird, da $l = 5$ cm ist, die Oberflächenspannung $\alpha = 3,5$ mg/mm oder etwa 35 Dyn/cm. Inzwischen sinkt die Temperatur im Glasgefäß, und man kann dann sofort eine neue Bestimmung machen.

Capillare Steighöhe.

Die capillare Steighöhe h in einem Spalt von d mm Breite ist abhängig von dem Material, das diesen Spalt bildet, und wird bei dem Capillarimeter nach v. Dallwitz-Wegener¹⁾ durch Einlegen von Platten verschiedener Metalle für alle möglichen Materialien geprüft (Abb. 116). Ist δ das spez. Gewicht des Öles, α_{23} die Oberflächenspannung Öl-Luft θ der Randwinkel, so ist

$$h = \frac{2}{d} \frac{\alpha_{23}}{\delta} \cdot \cos \theta = \frac{2}{d} \frac{\alpha_{12} - \alpha_{13}}{\delta}.$$

Zwei Eisenprismen E_1 und E_2 von 15 mm Stärke sind, getrennt durch die Zwischenlage Z von d mm Stärke, miteinander verschraubt, so daß ein capillarer Spalt von d mm Weite zwischen ihnen frei bleibt. Soll die Steighöhe nicht zwischen Eisenplatten gemessen werden, so bringt man Einlagen K aus dem betreffenden Material zwischen die Platten. Der Körper wird an dem Stativ mit Hilfe der Stellschrauben S und des Lotes L genau senkrecht ausgerichtet und dann durch die Vorrichtung H vertikal heruntergeschraubt, bis die beiden Nullkerner N gerade die Öloberfläche berühren. Die Spitzen der Nullkerner müssen mindestens 7 mm vom Körper E_1, E_2 des Capillarimeters entfernt sein, damit sie außerhalb der Randerhebung des Öls den Ölspiegel berühren können. Die Steighöhe wird mit dem Diopter D festgestellt, indem man unter dem doppelseitigen Draht F die tiefste Stelle der capillaren Erhebung im Spalt beobachtet und die Mikrometerschraube M langsam niederdreht, bis der Lichtblick zwischen F und dem Öl verschwindet.

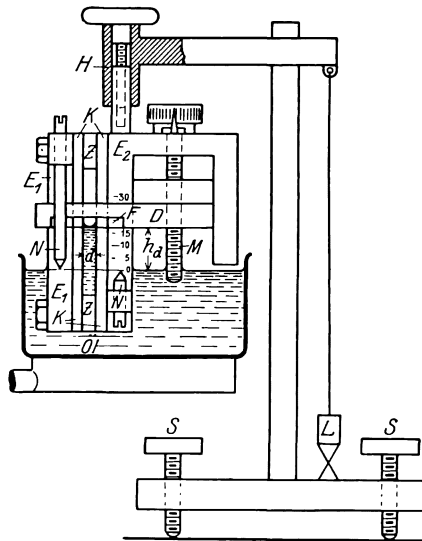


Abb. 116. Capillarimeter nach Dallwitz-Wegener.

¹⁾ Der Apparat ist inzwischen von dem Autor als ungeeignet durch einen verbesserten Apparat ersetzt worden, dessen Anerkennung aber noch aussteht. Petroleum 34, 1247 (1923).

Statt des Diopters verwendet man zweckmäßig ein kleines Fernrohr, in dessen Fadenkreuz man den unteren Meniskus des capillar gehobenen Öles einstellt. Man kann so die capillare Steighöhe auf $\frac{1}{100}$ mm genau messen. Mit der Temperatur ändert sich die capillare Steighöhe der Öle, etwa um $0,5\text{‰}$ für 1° .

Für Knochenöl z. B. betrug die Steighöhe in einem Spalt von $0,4\text{mm}$ Weite je nach der untersuchten Metallart 16,42–18,96 mm.

Randwinkel.

Der Randwinkel, den ein Öl beim Anstehen gegen eine Metallwand ausbildet, läßt sich mit Hilfe der im vorhergehenden angegebenen Formel berechnen:

$$\cos \theta = \frac{h \cdot d \cdot \delta}{2 a_{23}}$$

d. h. aus der capillaren Steighöhe h in einem Spalt von d mm Weite, aus dem spez. Gewicht des Öles δ und seiner Oberflächenspannung a_{23} läßt sich der Randwinkel θ rechnerisch ermitteln. Je kleiner der Randwinkel ist, um so größer ist die Öladhäsion gegen das zu schmierende Material und damit um so größer die

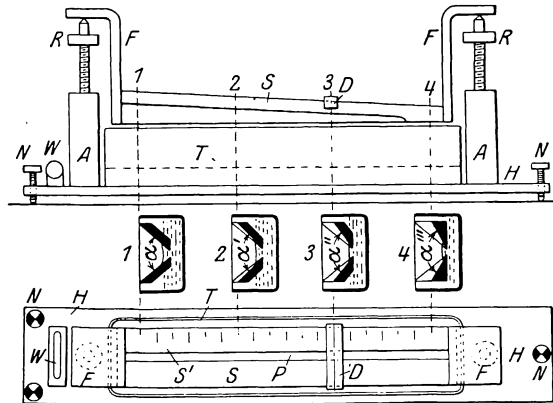


Abb. 117. Thetameter nach v. Dallwitz-Wegener.

Schmierergiebigkeit. Um den Randwinkel schnell angenähert zu bestimmen, benutzt man das Thetameter ¹⁾ nach v. Dallwitz, das in Abb. 117 in Seitenansicht und Draufsicht abgebildet ist. In den sorgfältig gereinigten Trog T füllt man etwa 200 cm^3 Öl und richtet ihn mittels der Stellschrauben N nach der Wasserwaage W wagrecht aus. Die Meßschienen S reinigt man mit Benzin oder Benzol von anhängenden Ölresten und bearbeitet sie dann mit heißem Wasser, Wiener Kalk und einer weichen Bürste so lange quer zu ihrer Richtung, bis sie sich mit Wasser benetzen lassen; die Schienen werden heiß abgespült und getrocknet. Die glänzend blanken Schienen hängt man mit den Trägern F auf die Spitzen der Schrauben R und schraubt sie langsam und gleichmäßig nieder in das Öl, bis dieses durch den mittleren Spalt P zwischen den Meßschienen aufsteigt. Der schmale Ölspiegel zwischen den Meßflächen wird dem Beobachter auf der einen Seite (Schnitt 1 und 2) eine konkave, auf der anderen Seite (Schnitt 4) eine konvexe Oberfläche zuehren. Dazwischen liegt eine Stelle (Schnitt 3), an welcher das Öl eben gegen die Wand der Meßschienen ansteht. Zur leichteren Auffindung dient der Reiter D , ein auf den Schienen verschiebbarer Rahmen mit diagonal gespanntem feinem Draht. Auf der einen Seite der Schienen erscheint das Spiegelbild des Drahtes mit nach rechts, auf der anderen Seite mit nach links umgebogenen Enden; wo das Spiegelbild des Drahtes gerade erscheint, wird am Index der Schiene

¹⁾ Lieferant: Arthur Pfeiffer, Wetzlar. Der Apparat hat sich bei der Nachprüfung in der Technik nicht bewährt.

der Randwinkel abgelesen. Benutzt man eiserne Meßschieben, so gilt der ermittelte Randwinkel nur als Gütemaß für Schmierung von Eisen auf Eisen, genügt jedoch als allgemeiner Wertmesser, der bei sehr gutem Öle 27–30°, manchmal noch weniger, bei Ölen von mittlerer Güte bis 35° beträgt. 40° ist als obere Grenze für brauchbare Öle anzusehen.

Bestimmung der Oberflächenspannung gegen Wasser.

Während beim normalen Schmiervorgang nach dem Vorangesagten die Oberflächenspannung der Öle gegen Luft und Zapfen bzw. Lagermetall, sowie des letzteren gegen Luft eine Rolle spielt, gibt es eine Reihe von Fällen, in denen die Oberflächenspannung der Öle gegen Wasser eine wesentliche Rolle spielt, insbesondere in denjenigen Fällen, in denen Emulsionen mit Wasser oder wäßrigen Seifenlösungen schädlich wirken (Turbinenöle) oder gerade Emulsionswirkungen erforderlich sind (Schiffsmaschinenöle, Emulsionsöle für Dampfzylinder usw.). Dieses Gebiet sei daher im folgenden an Hand einer neueren Arbeit von L. Gurwitsch ¹⁾ kurz erörtert.

a) Die Ursache der Emulsionsbildung: Schüttelt man ein sehr hoch raffiniertes Öl, z. B. das wasserhelle Paraffinum liquidum mit Wasser, so vereinigen sich nach dem Schütteln die aufgeperlten Öl- und Wassertropfen von selbst wieder zu den voneinander getrennten Öl- und Wasser-Schichten. Nur die kleinsten Tröpfchen Öl bleiben in der Wasserschicht, bzw. die kleinsten Tröpfchen Wasser in der Ölschicht mehr oder weniger suspendiert und bewirken unter Umständen feine Trübungen.

Ist aber das angewendete Öl nicht oder unvollkommen gereinigt und von den darin gelösten, die Oberflächenspannung gegen Wasser erniedrigenden Erdölharzen nicht frei, oder enthält das Wasser gelöste, die Oberflächenspannung desselben herabsetzende Stoffe, wie z. B. Alkaliseifen, Sulfosäuren usw., so treten nach dem bekannten Gibbs'schen Satz derartige Konzentrationsanreicherungen der gelösten Stoffe an der Oberfläche der aufgeschüttelten Tropfen ein, daß sich daselbst Häutchen der gelösten Stoffe bilden (s. S. 222) und die Vereinigung der Tropfen hindern. Besonders sind kolloidal gelöste Körper geneigt, solche Häutchen zu bilden. So scheiden z. B. Seifen- und Leimlösungen beim Eindampfen an der Oberfläche, d. h. der Trennungsschicht gegen Luft, im Gegensatz zu krystalloiden Salzlösungen, feste Häute aus. Bekannt sind auch die Ausscheidungen fester Seifenschichten beim Ausschütteln von Seifenlösungen mit Petroläther usw. Diese den Analytiker oft störenden Erscheinungen sind nach dem Satz von Gibbs nunmehr leicht zu deuten und zu bewältigen. Die Entstehung der Emulsion kann also sowohl in der Beschaffenheit des Öls wie in derjenigen der wäßrigen Flüssigkeit ihre Ursache haben.

Die bedeutende Erniedrigung der Oberflächenspannung von Öl gegen Wasser durch gelöste Naphthenseife oder Erdölharze, bzw. von Benzin, Kerosin und Spindelöl durch gelöste Harze wurde von dem genannten

¹⁾ Petroleum 18, 1269 (1922).

Autor zahlenmäßig nachgewiesen. Wurden Erdölharze ¹⁾ in Benzinlösung mit Wasser geschüttelt, so bildete sich eine wabenartige Emulsion, und die meist eckigen großen, mit Wasser gefüllten Waben bestanden aus Öl- bzw. Harzhäutchen, welche so fest waren, daß sie ein von oben hereingeworfenes leichtes Glasstückchen auffingen und aufhielten, ohne zu zerreißen. Daß diese Häutchen nicht aus der ursprünglichen Benzinlösung, sondern aus Harzteilchen ²⁾ bestanden, ergab sich aus dem in der abgetrennten Benzinlösung vorhandenen, im Vergleich zur ursprünglichen Lösung noch merkbar verminderten Harzgehalt. Solche Häutchenbildung hat Briggs ³⁾ auch für Emulsionen von Benzol mit wäßriger Oleinseifenlösung nachgewiesen. Sie bilden sich auch, wie L. Gurwitsch zeigte, beim Schütteln von Erdölen, welche freie organische Säuren (Naphthensäuren) enthielten, mit stark eingedampftem, erdalkalische Salze enthaltendem Meerwasser, das mit den Naphthensäuren Seifen bildet; solche Erdöle haben alsdann gegen Meerwasser eine bedeutend niedrigere Oberflächenspannung als gegen destilliertes Wasser (5,5 gegen 26,0). Erdöle von Ssurachany und Bibi-Eybat, von denen ersteres ein spez. Gewicht von nur 0,798 hat, bilden natürliche, bis zu 90% Wasser enthaltende, selbst durch anhaltendes Erwärmen nur teilweise zerstörbare Emulsionen, die jedoch durch Zusätze kleiner Mengen, z. B. 1/2%, Naphthensäure in kurzer Zeit zu beseitigen sind ⁴⁾. Die Gegenwart von Seifen in diesen Häutchen wurde nach der Zerstörung der Emulsion mit Äther und Auswaschen der zusammengeballten Häutchen mit Benzin ⁵⁾ nachgewiesen (Naphthensäuren durch die Charitschkoffsche Kupferreaktion, Kalk durch Veraschung). Die emulsionszerstörende Wirkung des Naphthensäurezusatzes beruht auf der Bildung von sauren im Öl löslichen Seifen, so daß die Bildung von Seifenhäutchen aus der wäßrigen Lösung verhindert wird.

Die Oberflächenspannung von Benzin gegen Wasser wird durch Zusatz von Seifen stärker vermindert als diejenige von Kerosin gegen Wasser und bedeutend stärker als diejenige von Spindelöl, sowie von Benzol gegen Wasser. Deshalb gibt Benzin beim Schütteln mit Seifenlösungen, schon mit 1%iger, die widerstandsfähigsten Emulsionen, während der entsprechende Versuch mit Spindelöl beweglichere Emulsionen ergibt. Die Benzinemulsion zeigt ein wabenartiges Skelett, die Spindelölemulsion freischwimmende Öltröpfchen. Bei Kerosin sind die steifen Emulsionen in der Raffinationstechnik seltener als bei der Schmieröllaugung, aber nur deshalb, weil das ungelagte Kerosin meistens bedeutend weniger

¹⁾ Nach Holde und Eickmann, Mitteilungen 25, 148 (1907), durch Adsorptionsmittel abgetrennt.

²⁾ Bzw. an Harz angereicherter Benzinlösung — Holde.

³⁾ Journ. phys. chemistry 1915, S. 210.

⁴⁾ L. Berkahn, Russ. Priv. 26675.

⁵⁾ Die Charitschkoffsche Reaktion, beruhend auf der Grünfärbung der Benzinlösung der Kupfernaphthenseifen, hat sich nach J. Davidsohn, Seifensiederztg. 36, Nr. 51 (1909) und 50, 3 (1923) nicht als stichhaltig erwiesen, da ungesättigte aliphatische Säuren die gleiche Färbung geben, s. jedoch S. 301.

freie Säure enthält und das zur Laugung erforderliche Laugenvolumen bedeutend kleiner ist als beim Schmierödestillat¹⁾.

Auch Sulfosäuren, die aus Schmierödestillat mit rauchender Schwefelsäure gewonnen werden, erniedrigen die Oberflächenspannung von Benzin, Kerosin, Spindelöl usw. gegen Wasser, besonders stark, wenn die Sulfosäuren in Maschinenödestillat löslich sind. In diesem Fall sind beim Aufsteigenlassen des Öles aus dem unten umgebogenen capillaren Ende einer Tropfbürette die Tropfen so klein und unregelmäßig, daß sie schon mit reinem Wasser emulgieren. Die Fettsäuren bilden erst von der Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ an Salze, welche die Oberflächenspannung des Wassers stärker erniedrigen, und diese Salze geben im Gegensatz zu denjenigen der niederen Fettsäuren kolloidale Seifenlösungen. Dagegen erhöht Alkoholzusatz die Oberflächenspannung der Seifenlösungen, so daß wäßrig-alkoholische Lösungen auch bei Alkalisalzen der höheren Fettsäuren keine kolloidalen, sondern echte Lösungen darstellen²⁾. Daher verhindert Alkoholzusatz die Ansammlung von Seifenhäutchen in den Grenzflächen und damit die Emulsionsbildung. Dem in der Fett- und Ölanalyse bewanderten Chemiker ist diese Wirkung des Alkohols bei Beseitigung von störenden Emulsionen bekannt.

b) Bedeutung der Emulgierfähigkeit bei Schmierölen.

Schiffsmaschinenöle, die zur Schmierung sehr schwer belasteter Teile der Schiffsmaschinen, z. B. der Propellerwellen, dienen, müssen mit geblasenen Rübölen oder Voltolen (s. S. 271 ff.) vermischt werden, weil diese compoundierten Öle besser mit Wasser emulgieren, welches zur Kühlung der Lager auf diese gespritzt wird, und weil die dicken Emulsionen verhindern, daß das Öl von den Lagern infolge der starken Erhitzung fortfließt. Die niedrige Oberflächenspannung dieser sog. compoundierten Maschinenöle gegen Wasser ist daher eine erwünschte Eigenschaft, z. B. wurde die Oberflächenspannung eines reinen Maschinenöls gegen Wasser von Gurwitsch zu 34,0, diejenige des mit 20% geblasenen Rüböls gemischten Öles zu 21,1 gefunden.

Unter „Dampfturbinenölen“ ist an anderer Stelle (S. 265 ff.) gezeigt, daß die Emulgierfähigkeit der Verwendung der Öle entgegensteht und in besonderen Versuchen geprüft wird. Da die Ergebnisse dieser Versuche aber sehr von der Reinheit der Gefäßwandungen³⁾, der Stärke des Schüttelns abhängig sind, empfiehlt Gurwitsch noch die Bestimmung der Oberflächenspannung gegen Wasser, d. h. im vorliegenden Fall des Volumens des sich aus einer bestimmten Öffnung unter Wasser bildenden Tropfens.

¹⁾ Bei sehr starkem und langem Schütteln bildet Kerosin auch mit kleinen Mengen Seifenlauge steife Emulsionen, s. Gurwitsch, loc. cit.

²⁾ Krafft, Ber. 21, 1595 (1899). Nach Donnan wird die ungeheure Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers durch Zusatz von Seifen durch den kolloidalen Charakter der Seifenlösung bewirkt. Z. physik. Chem. 31, 92 (1899); Z. f. Kolloidchem. 7, 208 (1910).

³⁾ Wa. Ostwald, Z. f. Kolloidchem. 6, 106 (1910).

c) Bestimmung der Oberflächenspannung gegen Wasser und des Tropfenvolumens¹⁾.

Man bestimmt zunächst das Tropfenvolumen von reinem Benzol in einer Tropfbürette, deren unteres Ende nach oben gebogen ist, unter Wasser, indem man die Zahl der aufsteigenden Tropfen mißt, welche ein an der Bürette abgelesenes Benzolvolumen bildet. Die Tropffläche muß genau bearbeitet sein (s. S. 37).

Ist v das Volumen eines Tropfens Benzol ($a_{20^\circ} = 28,8$ gegen Luft) und v_1 dasjenige der geprüften Flüssigkeit, so ist, da nach S. 37 $a_1 = g_1 a/g$, für die Bestimmung von a_1 gegen Luft

$$a_1 \text{ (gegen Luft)} = v_1 d_1 \cdot 28,8/v \cdot d,$$

wobei d und d_1 die spez. Gew. von Benzol und der zu prüfenden Flüssigkeit sind. $28,8/v \cdot d$ würde also die Konstante des Apparates für Benzol analog der S. 37 berechneten Konstante a/g für Wasser beim gewöhnlichen Stalagmometer sein.

In die obige Formel sind aber für die Bestimmung von a_1 gegen Wasser die bekannte Oberflächenspannung von Benzol gegen Wasser $a_{20} = 32,6$ und statt der spez. Gewichte d und d_1 deren Unterschiede gegenüber demjenigen von Wasser bzw. wäßr. Lösung (z. B. von Lauge, Seife usw.) bei der Versuchstemperatur einzusetzen, da die Kraft, welche den sich an der Ausflußöffnung der Tropfbürette unter Wasser bildenden Tropfen abreißt, nur seinem Auftrieb, d. h. dem Produkt aus seinem Vol. und der genannten Differenz der spez. Gew. gleich ist. Wenn 100 Tropfen Benzol in Wasser von 20° ein Vol. von $5,27 \text{ cm}^3$ und 100 Tropfen eines Öles vom spez. Gew. $0,851$ das Vol. von $3,10 \text{ cm}^3$ einnehmen, so ist

$$a_1 = 32,6 \cdot 3,10 (0,999 - 0,851) / 5,27 (0,999 - 0,876) = 23,1.$$

Da der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung für Erdölprodukte klein ist (gegen Luft etwa $0,3$, gegen Wasser etwa $0,5\%$), so kann die Temperatur während des Versuchs Schwankungen bis zu 1° zeigen.

Die Zeit der Tropfenbildung muß wenigstens $40-50 \text{ sec}$ pro Tropfen betragen, da bei zu schnellem Tropfen zu große Werte für a gefunden werden. Der Tropfen soll sich frei ablösen.

7. Praktische Erprobungen von Schmierölen und Prüfung auf Ölprobiermaschinen.

Die mechanische Prüfung des Reibungswertes der Öle geschieht in der Praxis oft auf einfachen, den jeweiligen Fabrikbedürfnissen angepaßten Einrichtungen, bestehend aus Versuchszapfen mit Lager, durch Messung der Temperatur an einem in die Lager eingelassenen Thermometer, bei genaueren Prüfungen noch unter Messung der zur Umdrehung der Welle erforderlichen Arbeitsleistung (z. B. bei elektrodynamischem Antrieb Messung des Wattverbrauchs); letztere gibt den Maßstab für die Größe der Reibung im geschmierten Versuchslager,

¹⁾ Das von Gurwitsch (loc. cit.) beschriebene Verfahren schließt sich an das von R. Willstätter und E. Waldschmidt, Ber. 54, 1420 (1921) zur Prüfung der Oberflächenspannung von Natronseifen der Phenyl-naphthyl-metacarbonsäure benutzte Verfahren an, welches F. S. Donnan, Z. ph. Chem. 31, 42 (1899) als Maß für das Emulgierungsvermögen von Seifen früher vorgeschlagen hat. Als Maß dient die Verminderung der Grenzflächenspannung, die zwischen verdünnter Alkalilauge und öligen Kohlenwasserstoffen nach Auflösen von Fettsäuren in letztern eintreten. Willstätter und Waldschmidt lösten $0,1 \text{ g}$ der zu prüfenden Säuren in 25 cm^3 eines Gemisches von flüssigem Paraffin und 1 Vol. Toluol und ließen aus einer nach oben umgebogenen Capillarpipette gleiche Volumina (20 cm^3) der zu vergleichenden Fettsäurelösungen gegen eine $1-2 \text{ cm}$ hohe Schicht von $1/1000 \text{ n}$ -Lauge ausfließen, um die als Maß der Grenzflächenspannung dienende Zahl der Tropfen zu bestimmen.

welches möglichst in seiner wesentlichen Einrichtung den Transmissionslagern oder anderen zur Beurteilung in Frage kommenden Lagern der Betriebsstelle angepaßt ist. Siehe z. B. die von Schlesinger und Kurrein vorgeschlagene praktische Prüfung auf einer Spindeldrehbank (S. 191).

Die genaue, sich allerdings auf längere Betriebszeit erstreckende Beobachtung der Lagertemperaturen hat sich bei Benutzung eines neuen, in physikalischer und chemischer Hinsicht als einwandfrei befundenen Öles im Vergleich zu einem erprobten Öl in der Mehrzahl der Fälle in der Praxis sehr bewährt und die Einführung billigerer Öle ermöglicht. Denn die Temperatur ist ein guter Indicator für die Höhe der Reibung, wenn es sich um die Prüfung von Schmierölen für Transmissionen, Achsen, Antriebswellen usw. handelt.

Bei Ölen für Dampfzylinder, wo mit den gegebenen hohen Temperaturen des Zylinders zu rechnen ist, wird der mechanische Wirkungsgrad der mit dem zu prüfenden Öl geschmierten Dampfmaschine festgestellt, indem man die effektive und indizierte elektrische Leistung der mit einer Gleichstromdynamomaschine belasteten Dampfmaschine mißt¹⁾.

Die bekannten speziellen Ölprobiermaschinen für Lageröle sollen unmittelbar oder mittelbar Reibungskoeffizienten, d. h. den auf die Einheit des Druckes und der Geschwindigkeit reduzierten Reibungswiderstand zu ermitteln gestatten.

Der Reibungskoeffizient hängt, wie S. 189 bemerkt, vom Flächen- druck, der Geschwindigkeit der rotierenden Welle, Temperatur und Dicke der Schmierschicht, Lager- und Zapfenmetall, Bearbeitungszustand der letzteren, insbesondere auch sehr erheblich von der Differenz der Radien von Lagerschale und Zapfen ab.

Die verschiedenen Ölprobiermaschinen weichen aber in wesentlichen, die Reibungszahlen erheblich beeinflussenden Prinzipien ihrer Konstruktion nicht nur voneinander, sondern auch von den mannigfaltig gestalteten Arbeitsmaschinen der Praxis so beträchtlich ab, daß nur die auf derselben Prüfmaschine ermittelten Reibungskoeffizienten untereinander vergleichbar sind. Bei richtiger Interpretation der Ergebnisse und genügender Vertrautheit mit praktischen Vergleichen gestatten die Zahlen in vielen Fällen eine Auswertung für den praktischen Gebrauch der Öle. Hieraus erklärt sich auch, daß eine Reihe von behördlichen und privaten Ölverbrauchern, aber auch Schmieröl herstellende große Firmen mit maschinellen Einrichtungen zur praktischen Erprobung der Öle versehen sind.

Den Bedingungen der Schmierung von Dampf- und Gasmotorzylindern, Dampfturbinenanlagen usw. sind die bekannteren Ölprobiermaschinen noch nicht angepaßt.

a) Die Ölprobiermaschine von A. Martens²⁾ (Abb. 118).

Die im Prinzip der Messung der Reibung nach Thurstons Vorgang gebaute Maschine gestattet, in den bei Transmissionen und sonstigen Achslagern am

¹⁾ Hilliger, Die Schmierung von Dampfzylindern mit Ölemulsionen. Z. Ver- d. Ing. 34, 248 (1921).

²⁾ Zu beziehen von den Berlin-Karlsruher Industrierwerken A.-G. in Karlsruhe, Baden. Eingehende Beschreibung: Mitteilungen 8, I (1890).

häufigsten vorkommenden Fällen der horizontal gelagerten Achse, die Öle unter wechselnden Geschwindigkeits-, Druck- und Temperaturverhältnissen zu prüfen. Sie dürfte in der Praxis wohl am meisten verbreitet sein und besteht in ihren wesentlichen Teilen aus der Welle *a*, Versuchszapfen *b*, welchem durch Riemenantrieb

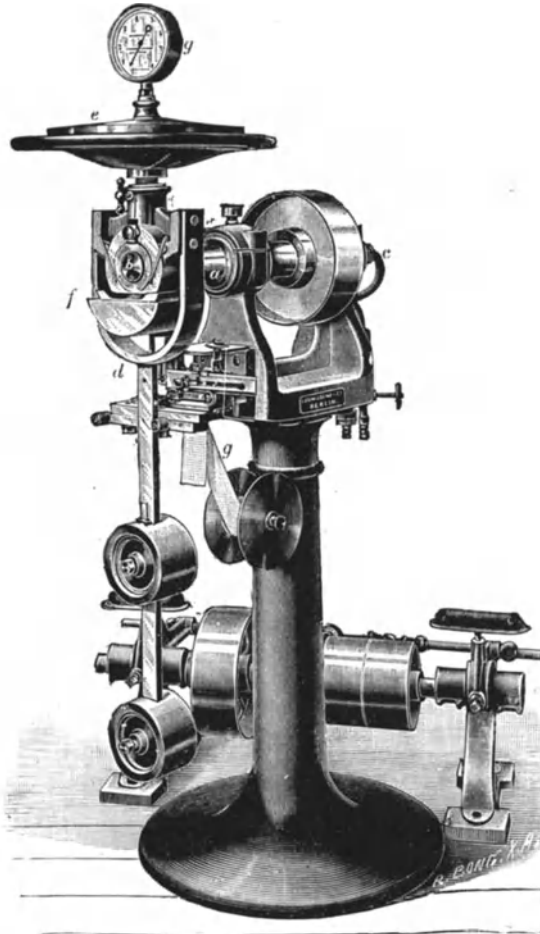


Abb. 118. Ölprobiemaschine von Martens.

vollkommen rundlaufend geschliffen und hochglanzpoliert. Das Einlaufen der Lagerschalen mittels Polierrot und Öl geschieht so lange, bis bei einer Anzahl von Versuchen mit einem raffinierten Mineralmaschinenöl unter gleichen Bedingungen gleiche Pendelausschläge beobachtet werden.

Der Reibungskoeffizient wird durch den Ausschlag des Pendelkörpers *d* gemessen. Der auf die Schmierschicht wirkende Flächendruck wird durch den Napolischen Druckerzeuger *e* hervorgerufen. Dieser wird in den Kopfkörper hineingeschraubt und drückt mittels eines Stempels auf die obere Lagerschale. Der Druck überträgt

Oberflächengeschwindigkeiten von 0,5, 1,0 und 2,0 m/sec erteilt werden, dem auf dem Zapfen reitenden Pendelkörper *d*, welcher die drei Lagerschalen trägt, aus einer Wasserkühlung, welche die Temperatur der Schmierschicht regelt, und aus einer Schreibvorrichtung, welche auf einem Papierstreifen den Pendelausschlag verzeichnet.

Die Schmierung bewirkte früher nur das feststehende Tauchbad *f*, doch werden seit längerer Zeit nach Bedarf Tropföler und für konsistente Fette Büchenschmierung sowie umfassende Lagerschalen mit Schmiernuten, wie sie in der Praxis üblich sind, bei den laufenden Prüfungen auf der Maschine des Staatlichen Materialprüfungsamtes benutzt. Die Lagerschalentemperatur kann nach Bedarf durch eine künstliche Wasserkühlung *c* auf bestimmte, der Umdrehungsgeschwindigkeit und dem Druck anzupassende Beträge gebracht werden, doch ist diese Methode seit längerer Zeit bei den laufenden Ölprüfungen im Amt nicht mehr üblich, sondern es wird die natürliche Temperaturkurve neben den Pendelausschlägen ermittelt.

Der 100 mm starke und 70 mm lange Versuchszapfen ist aus zähem, dichtem Stahl hergestellt,

sich durch die Kopfplatte des Stempels und durch die abschließende Gummischeibe auf das im oberen Raum des Druckerzeugers befindliche Wasser und von hier aus auf das Manometer *g*.

Die Prüfungen auf der Maschine werden bei 0,5, 1,0 und 2,0 m/sec Umfangsgeschwindigkeit und 10–60 Atm. Druck ausgeführt.

Der normale Zustand der Reibungsflächen usw. wird von Zeit zu Zeit durch Prüfung eines reinen Mineralmaschinenöls auf der Maschine kontrolliert. Die Reibungskoeffizienten müssen innerhalb der Fehlergrenzen von 10% unter gleichen Versuchsbedingungen die gleichen werden. Ist dies nicht der Fall, so muß man die Maschine unter mittlerem Druck ($p = 50-70 \text{ kg/cm}^2$) so lange einlaufen lassen (zuweilen wochenlang), bis sie den normalen Zustand wiedererlangt hat.

b) Maschine von Duffing¹⁾:

Der Elektromotor *M* (Abb. 119) bringt die hohle Welle *W* über ein Dynamometer *D* zur Umdrehung. Die Welle lagert in einem normalen Lager *L* von B a m a g oder Wülfel, auf dessen beiden Seiten die Kugellagerringe *K* sitzen, durch welche die Welle bzw. das Lager vermittels Hebel, die auf die äußeren Ringe von *K* drücken, mit senkrecht nach unten gerichteten Druckkräften *P* belastet werden kann. In das Lager *L* wird das zu untersuchende Öl eingefüllt und geprüft, bis zu welcher Lagerbelastung das Öl das Lager schmiert, welche Temperaturen dabei das Lager annimmt und welche Drehmomente bei den verschiedenen Belastungen durch die Ölreibung entstehen. Der Hebel *D'* des Dynamometers *D* bewegt einen Zeiger *Z*, der auf einer umlaufenden Skala *S* das jeweilige Ölreibungsdrehmoment aufträgt. Da die Welle *W* noch zweier Stützlager bedarf, sind die aufgezeichneten Drehmomente nicht ganz eindeutig, jedoch soll die Maschine sich zur Erprobung der Verwendbarkeit von Ölen, auch von vielen Ersatzölen, sehr gut bewährt haben.

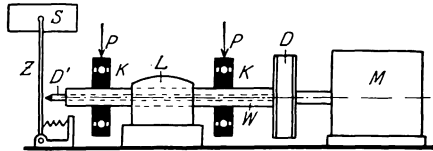


Abb. 119. Maschine v. Duffing.

c) Ossag-Maschine der Ölwerke Stern-Sonneborn A.-G.²⁾. Nach neueren Darlegungen Duffings³⁾ kommen infolge der exzentrischen Lagerung der rotierenden Welle im Lager große Drucksteigerungen, Temperaturänderungen und Beanspruchungen des Ölfilms in Frage, wobei die molekularen Eigenschaften des Öls, sein Haftvermögen am Lagermetall sowie die Oberflächenspannung neben der Zähigkeit von Einfluß sind. Da es heute noch unmöglich ist, sämtliche die Reibung bedingenden Umstände rechnerisch zu erfassen, so ist man auf den Weg des Experiments mit der Ölprobiermaschine angewiesen, für welchen der genannte Verf. neuerdings die Ossag-Maschine (Abb. 120) empfiehlt. Die Maschine soll die Prüfung der Fabrikate unter Verhältnissen ermöglichen, die sich dem praktischen Betrieb weitgehend anpassen, und der weiteren Erforschung des Gebietes der Schmiertechnik dienen.

Die Maschine besteht aus einem Regelmotor *a*, einem Rädergetriebe *b* mit verschiedener Übersetzung, die gestattet, Umdrehungszahlen von 16–3000 je Minute zu erzielen, einer Belastungsvorrichtung *c*, Bügel *d* zur Aufnahme der Prüflager, die genau so beschaffen sind, wie sie im wirklichen Betrieb verwendet werden.

Ferner ist ein Wirbelstromtachometer *e* angebracht, das eine sehr genaue Bestimmung der Umdrehungszahl ermöglicht, sowie ein Spannungszeiger *f* und Stromzeiger *g*. Die Maschine ist so eingerichtet, daß man Prüfungen bei einer

¹⁾ v. Dallwitz-Wegener, Neue Wege usw. S. 45.

²⁾ Duffing, Z. angew. Chem. 35, 605 (1922). ³⁾ Ebenda.

Belastung von 8000 kg und einer Umdrehungszahl von 16–3000 je Minute vornehmen kann. Das Handrad *H* dient zum Betätigen der Belastungsvorrichtung.

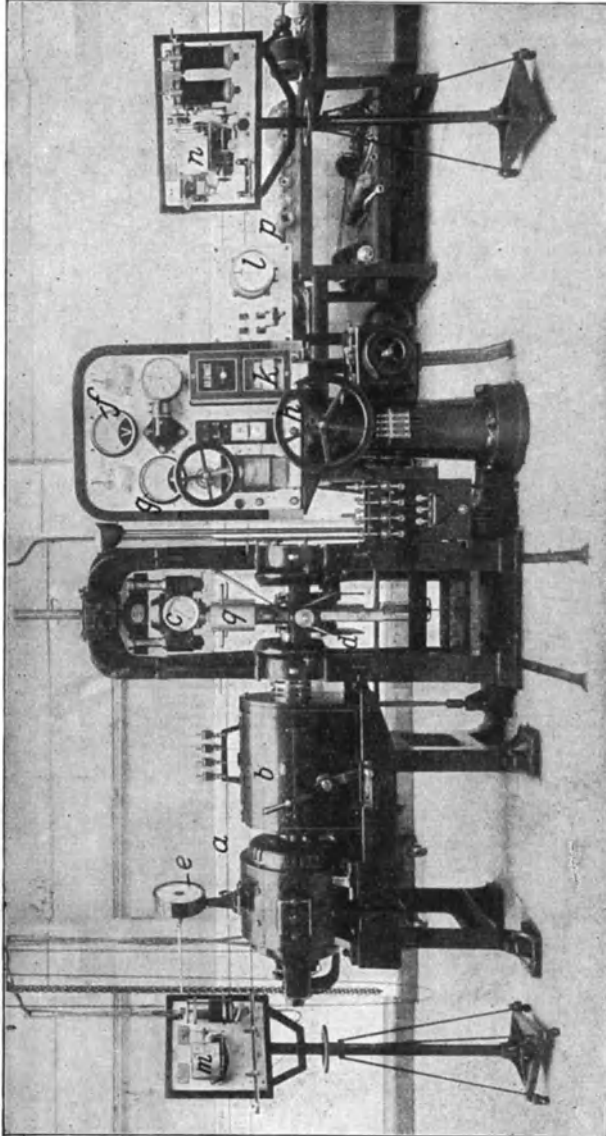


Abb. 120. Oessig-Maschine der Ölwerke Stern-Sonneborn.

Zum Messen der Reibungswiderstände dient lediglich die Reibungswage Abb. 120a, zum Messen der verbrauchten Ölmenge dient ein Apparat *m*, der automatisch schreibt. Zum Registrieren des Fettverbrauchs ist der Fettmesser *n*

angebracht. Die Prüfwellen p und die verschiedenen Lager haben 30–200 mm Durchmesser.

Der spezielle Zweck der Maschine ist Messung und Aufzeichnung der Reibungsmomente (Abb. 120 b und 120 c) und Bestimmung des Reibungskoeffizienten unter

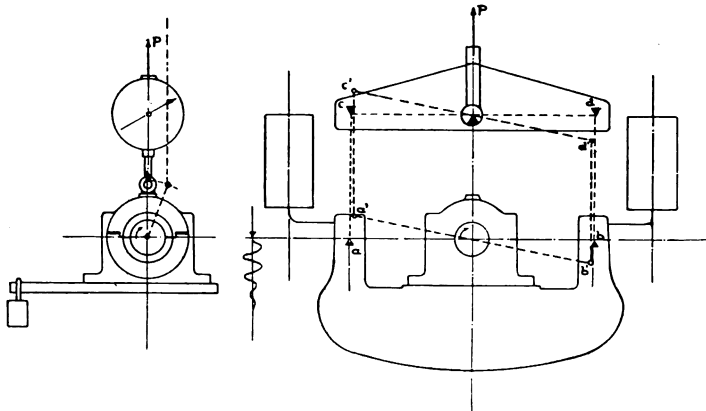


Abb. 120 a. Reibungswage.

Berücksichtigung aller maßgebenden Nebenumstände wie Zähigkeit, Temperatur, Zapfenbelastung, Zapfengeschwindigkeit, Lagerspiel und Schmiermittelverbrauch.

Bei den Versuchen wird der größte Wert auf Ermittlung des Reibungsminimums, des Eintritts der halbtrockenen und trockenen Reibung gelegt, weil das

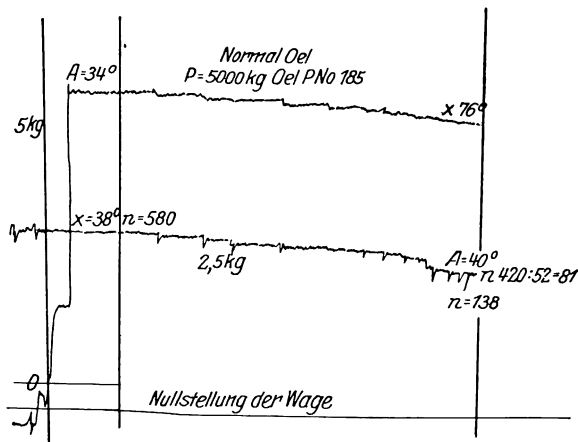


Abb. 120 b. Reibungsdiagramme der Ossag-Maschine.

diesbezügliche Verhalten der Öle kennzeichnend für den Schmierwert ist und heute noch nicht rechnermäßig erfaßt werden kann.

Die von der Maschine aufgezeichneten Diagramme erhalten Treppenform, weil die Regulierung der Geschwindigkeit nur in Stufen möglich ist.

d) Dettmarsche Ölprüfmaschine¹⁾.

In dem zur Ölprüfung dienenden Lager läuft eine mit Schwungringen versehene Achse, die durch einen Elektromotor in Umdrehungen versetzt wird. Bei einer bestimmten Umdrehungszahl wird der Motor abgekuppelt, so daß Achse und Schwungmassen sich selbst überlassen sind und allmählich auslaufen. Aus der Auslaufkurve werden Kennzahlen für das Öl abgeleitet.

e) Wendtsche Maschine²⁾.

Eine hin und her gehende wagerechte Scheibe nimmt eine darauf ruhende andere Scheibe je nach der auftretenden Reibung mehr oder weniger mit. Die Bewegung der mitgenommenen Scheibe wird durch ein Schreibwerk aufgezeichnet.

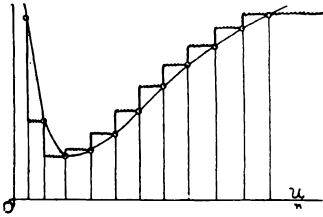
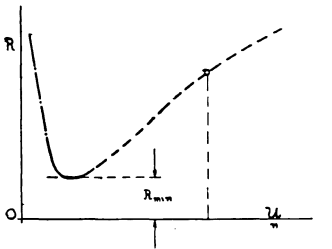


Abb. 120c. Reibungsmomente.

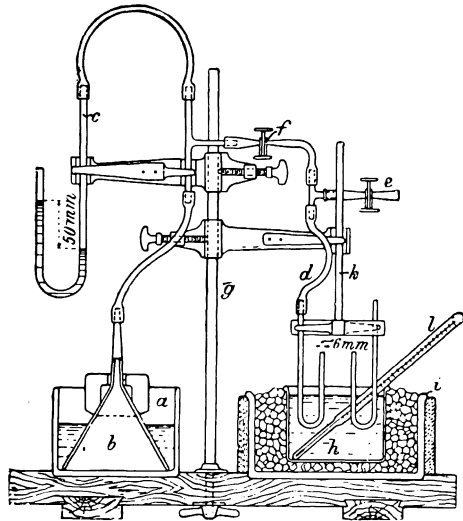


Abb. 121. U-Rohr-Kälteprüfer.

Erwähnt seien noch die Probiermaschinen von Woodburg³⁾, Tower⁴⁾, Kapff⁵⁾, Striebeck⁶⁾, Lasche-Thurston⁷⁾, Hoffmann⁸⁾.

8. Prüfungen auf Fließvermögen in der Kälte.

Im Mineralölhandel prüft man den Stockpunkt im allgemeinen nach dem S. 39/40 beschriebenen einfachen Vorversuch (Abb. 29), wobei aber das Reagensglas im Kältebad geneigt wird, bevor man es zwecks Feststellung der Konsistenz herausnimmt. Die hiervon grundsätzlich verschiedene Prüfung des Fließvermögens bei einer vorgeschriebenen

¹⁾ Fabrikant Lahmeyer u. Co., Frankfurt a. M. Z. Ver. d. Ing. 18, 1169 (1905), s. a. H. Dettmar, Dinglers Polyt. Journ. 1900, S. 88.

²⁾ Z. Ver. d. Ing. 22, 514 (1909); 1530 (1911).

³⁾ Z. Ver. d. Ing. 1885, S. 451. ⁴⁾ Ebenda 1885, S. 837.

⁵⁾ Ebenda 11, 536 (1898). ⁶⁾ Ebenda 15, 1341 (1902).

⁷⁾ Ebenda 15, 1881 (1902). ⁸⁾ Glückauf 1908, S. 1598.

Temperatur, z. B. nach Verfahren a oder nach S. 40, geschieht nur nach besonderen vertraglichen Bedingungen (s. Amerik. Verfahren).

a) Sog. U-Rohr-Verfahren der Preußischen Bahnverwaltung (Abb. 121):

Das in der Probeflasche gut durchgeschüttelte Öl wird zur Entfernung mechanischer Verunreinigungen durch ein Sieb von $\frac{1}{3}$ mm Maschenweite gegossen. Da vorangehende Erwärmung den Kältepunkt häufig beeinflusst, werden zwei unerhitzte und zwei 10 min auf 50° im Wasserbade erhitzte und dann $\frac{1}{2}$ h bei $+20^{\circ}$ belassene Proben geprüft. Das Erhitzen der Probe erfolgt im Proberöhrchen im Wasserbad und kann sowohl erhöhend als auch erniedrigend auf den Kältepunkt wirken ¹⁾.

Die Öle werden in die U-Röhren durch den langen Schenkel mittels kleiner mit Gummiball versehenen Pipetten bis zur 0-Marke eingefüllt; bei dem kürzeren Schenkel schließt sich an die 0-Marke nach oben hin eine Millimeterteilung an. Die Röhrchenweite darf, auch an der Biegungsstelle, gegen die vorgeschriebenen 6 mm höchstens um $+0,3$ mm abweichen und ist vor Benutzung der Röhrchen durch kleine Stahlkugeln (Durchmesser 5,7 bzw. 6,3 mm) zu messen. Die schwächere Kugel muß eben durch die Biegungsstelle hindurchgehen, die stärkere jedoch nicht. Die innere Entfernung der beiden Schenkel der U-Röhren voneinander soll 7 mm betragen.

Der oben durch die Schlauchklemme *f* und das Wassermanometer *c* abgechlossene Trichter *b* wird, beschwert durch ein Bleigewicht, auf das Wasser im Gefäß *a* gesetzt. Hierdurch entsteht in dem Trichter und dem anschließenden Luftraum in den Verbindungsschläuchen und Röhren ein der Niveaudifferenz im Trichter und außerhalb desselben entsprechender Druck, der im Manometer gemessen wird. Die Einstellung des Druckes auf genau 50 mm Wassersäule geschieht durch Zugießen von Wasser in *a* oder Lüften des Quetschhahnes *f*, wobei Quetschhahn *e* geöffnet ist.

Nach einstündiger Abkühlung der Proben, wobei die Oberfläche des Öles in den U-Röhren mindestens 1 cm unter dem Niveau der Kältelösung zu halten ist, wird der Quetschhahn *e* von dem Schlauch des Dreiwegestücks abgezogen, damit das Zusammenpressen der Luft während des nunmehr folgenden Aufsetzens der Schläuche auf die U-Röhren vermieden wird. Hierauf wird Schlauch *d* auf die U-Röhre gestülpt und der Quetschhahn *e* wieder angebracht. Dann läßt man den Druck 1 min lang auf die Öle einwirken, indem man den Quetschhahn *f* lüftet. Durch schnelles Abziehen des Quetschhahnes *e* wird nunmehr der gewöhnliche Luftdruck hergestellt. Der an der Skala am kürzeren Schenkel jetzt beobachtete Aufstieg, welcher auch nach dem Abfließen des Öles an der Benetzung der Wände zu erkennen ist, wird in mm abgelesen und soll nach den Bedingungen der Bahnverwaltungen wenigstens 10 mm in 1 min betragen. Im Öle bemerkte Trübungen oder Ausscheidungen von Paraffinkristallen sind zu beachten.

b) Richtlinienverfahren ²⁾.

Ein Reagensglas von etwa 18 cm Länge und etwa 4 cm lichter Weite ³⁾ wird 4–4,5 cm hoch mittels Pipette mit dem zu prüfenden Öl so gefüllt, daß das Öl an dem Rande nicht herunterfließt. Zu empfehlen ist die Anbringung einer Strichmarke am Reagensglas für die Auffüllung.

In die Mitte des Öles wird ein Kältethermometer, das durch einen auf das Reagensglas passenden Korken senkrecht gehalten wird, derart eingeführt, daß das untere Ende der Quecksilberkugel etwa 1,7 cm über dem Boden des Reagensglases steht und das obere Ende der Quecksilberkugel einige Millimeter hoch

¹⁾ Holde, Mitteilungen 10, 253 (1895) und 11, 113 (1896); Gurwitsch, Petroleum 19, 183 (1923).

²⁾ Richtlinien 1922, S. 64.

³⁾ Das Verfahren stellt infolge der Anwendung sehr weiter Proberöhren eine Erleichterung der Anforderungen dar, die an den Kältepunkt gestellt werden.

mit Öl bedeckt ist. Bei besonders kurzen oder langen Quecksilberbehältern des Thermometers muß entsprechend weniger oder mehr Öl eingegossen werden.

Auf diese Weise wird erreicht, daß bei einer durchschnittlichen Dicke des Thermometers von 0,5 cm die Thermometerwandungen überall gleich weit von den Wandungen des Reagensglases entfernt sind. Diese auf allen Seiten gleiche Entfernung des Thermometers von den Reagensglaswandungen bürgt für ein gleichmäßiges Vordringen der Kälte nach der Thermometerkugel, so daß sie tatsächlich die Temperatur des umspielenden Öles wiedergeben muß.

Das Reagensglas mit dem Öl wird in einer Salzlösung langsam abgekühlt, welche durch Viehsalz und Eis abgekühlt wird. Dabei muß die Kältemischung mindestens 1 cm über die Öloberfläche ragen, damit das Öl oben nicht wärmer bleibt als unten. Zugleich muß dafür gesorgt werden, daß das Reagensrohr senkrecht in der Kältemischung steht und von allen Seiten von ihr umgeben wird.

Beim Herausnehmen und Neigen des Glases sieht man, wie das Öl ringförmig von außen nach innen erstarrt. Das Neigen muß von Grad zu Grad wiederholt werden.

Die Temperatur, bei der sich beim Neigen unmittelbar am Thermometer keinerlei Wulst und keine sofort sichtbare Bewegung mehr zeigt, gilt als der Stockpunkt.

Ein Bewegen des Thermometers ist nicht erforderlich, da bei der Größe der Oberfläche hinderliche Oberflächenspannungen nicht auftreten.

Die beschriebene Art der Prüfung durch Neigen des aus der Kältelösung herausgenommenen Glases ist nicht genügend scharf, weil sich bei dem allmählichen Übergang des Öles aus dem flüssigen in den nichtflüssigen Zustand die Bewegung des Öles erst zeigt, nachdem die Temperatur um $\frac{1}{2}$ — 1° gestiegen ist. Es erscheint daher richtiger, das Reagensglas in der Kältelösung zur Prüfung einige Zeit, z. B. $\frac{1}{2}$ min, bei gleichbleibender Prüfungstemperatur geneigt zu stellen, dann herauszunehmen und zu beobachten, ob sich der Ölspiegel geneigt hat. Besser wäre es, das

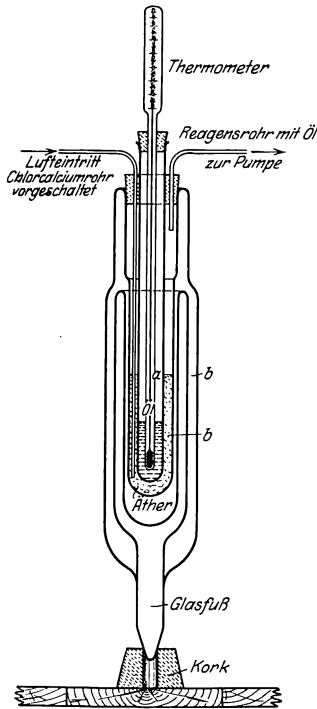


Abb. 122.

Verfahren analog dem unter 1. beschriebenen U-Rohr-Verfahren auszubilden.

c) Kältepunktbestimmungsapparat für Ätherabkühlung¹⁾.

Der Apparat (Abb. 122) besteht aus einem durchsichtigen Dewar-Glasgefäß *b*, durch dessen inneren mit Äther gefüllten Teil mittels einer Wasserstrahlpumpe Luft durchgesaugt wird. Den Erstarrungspunkt ermittelt man durch zeitweises Herausnehmen und seitliches Neigen des mit Öl gefüllten in das innere Gefäß eingesetzten Reagensrohres *a* (Weite 15 mm). Damit der Apparat durchsichtig bleibt, schaltet man zweckmäßig ein Chlorcalciumrohr vor, welches den Niederschlag der Luftfeuchtigkeit als Eis im Äther verhindert. Man arbeitet mit

¹⁾ Zu beziehen von der Firma Carl Stelling, Hamburg, Rödingsmarkt; der Apparat ist bei Eismangel zu benutzen.

dem Apparat sehr schnell und erhält Werte, die auch mit dem Reagensglasverfahren (S. 40) gut übereinstimmen. Temperaturen von -25 bis -30° lassen sich unschwer erreichen. Natürlich ist es nicht möglich, das Öl 1 h auf einer bestimmten Temperatur zu halten, da die Äthermenge dazu nicht ausreicht.

d) Toleranzen: Nach den Richtlinien¹⁾ beträgt die Toleranz für den Stockpunkt 3° . Ein mit Stockpunkt -12° angebotenes Öl darf also bei Lieferung äußerstens bei -9° stocken, während es mit Stockpunkt -8° zurückzuweisen ist. Wird eine Höchst- oder Mindestgrenze für den Kältepunkt vorgeschrieben, so ist diese unter allen Umständen einzuhalten. Die Toleranz fällt also hier fort.

9. Entflammbarkeit und Verdampfbarkeit.

Die Mineralschmieröle sollen erst bei starker Erhitzung verdampfen. Als Vergleichsmaßstab wurde früher der verhältnismäßig einfach zu bestimmende Flammpunkt (s. S. 43ff.) angesehen, da bei tief liegendem Flammpunkt niedrig siedende Bestandteile vorhanden sind. Maschinen- und Dampfzylinderöle werden daher auch nach der Höhe des Flammpunktes beurteilt. Dieser gestattet aber nicht, den Grad der Verdampfbarkeit eines Schmieröls näher zu kennzeichnen. Im Bedarfsfall wird daher ein quantitativer Verdampfungsversuch im offenen Gefäß gemäß umstehenden Verfahren a oder b herangezogen. Im allgemeinen werden diese Bestimmungen allerdings nur bei Satteldampfzylinder-, Heißdampfzylinder-, Dampfturbinen- und Transformatorenölen gelegentlich ausgeführt (s. auch Tab. 57).

Der Brennpunkt (Bp.) wird gegenüber dem Flammpunkt von einzelnen Fachleuten noch als schärferes Maß der Verdampfbarkeit der Schmieröle angesehen, weil die Flammpunktsbestimmung, besonders im geschlossenen Prober, schon sehr geringe Mengen leicht entzündlicher Dämpfe (z. B. Benzin) anzeigt.

Die Bestimmung des Flammpunktes und Brennpunktes s. S. 42ff.

Cleveland-Flammpunktsprüfer²⁾:

Etwa 70 cm^3 Öl werden in den kupfernen bzw. aus einer Kupferlegierung bestehenden im Lichte $6,4 \text{ cm}$ weiten, $3,3 \text{ cm}$ tiefen Tiegel *a* (Abb. 123) so hoch eingefüllt, daß das Öl bei der Flammpunkttemperatur noch etwa 1 cm vom Rand entfernt ist. Die Thermometerkugel wird entsprechend der Abb. so weit

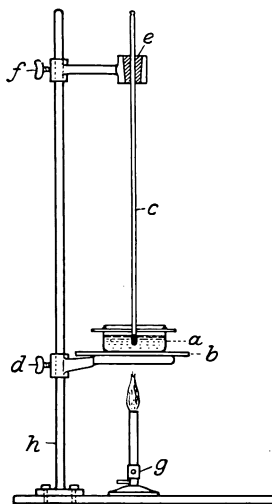


Abb. 123. Verbessertes Cleveland-Flammpunktsprüfer.

¹⁾ S. 3. Aufl. S. 13 (1922).

²⁾ Der Prober wird von den größeren amerikanischen Raffinerien in dieser Form benutzt (Bureau of mines, Technical Paper p. 298) und ist in den Vereinigten Staaten der offizielle Flammpunktsprüfer für alle Öle mit *fp* (o. T.) über 79° mit Ausnahme der Heizöle.

eingetaucht, daß sie ganz vom Öl bedeckt ist und nicht den Boden berührt. Der Tiegel ruht auf der 15 cm breiten, 0,6 cm dicken Stahlplatte *b*. In den Raffinerien prüft ein Laborant gleichzeitig 4 Öle, die in Abständen von je 10 min angeheizt werden. Diese Erhitzungsdauer erscheint recht lang. Die Prüfungen werden in einem dunklen, gut ventilierten Raum (Flammpunktzimmer) ausgeführt, der mit dünnen, schwarz angestrichenen Stahlwänden versehen ist. Die Temperatur soll 5–6° pro min steigen.

Über die an Flammpunkte und Verdampfbarkeit gestellten Anforderungen s. Tab. 54–57, S. 254 ff.

Die Toleranzen, welche alle unvermeidlichen Versuchsfehler einschließen, betragen nach den „Richtlinien“ S. 13 beim Flammpunkt, der bei Schmierölen nahezu allgemein im offenen Tiegel bestimmt wird, $\pm 5^\circ$. Hierüber hinausgehende Abweichungen sind unzulässig.

Ist aber eine Mindestgrenze für den Flammpunkt bei Lieferungsverträgen vorgeschrieben, so ist diese innezuhalten. Die Toleranz fällt dann fort.

Bestimmung der Verdampfbarkeit.

a) Richtlinienv erfahren: Die Bestimmung wird in den Richtlinien¹⁾ als überaus wertvoll für Beurteilung vieler Öle angesprochen, aber in den eigentlichen Anforderungen nur als fakultativ (erwünscht) behandelt.

Die Prüfung wird in den zur Flammpunktsbestimmung benutzten, bis zur Strichmarke mit Öl gefüllten bzw. auch mit Öl gewogenen Flammpunktstiegeln aus Porzellan im Trockenschrank ausgeführt, in dem die gewogenen Öle je nach den Anforderungen in den Tabellen 53–56 während 2 oder 5 h auf 100–120–180–200° erhitzt werden. Nach dem Erhitzen wird erstens das Gewicht des verdampften Öls bzw. die prozentische Verdampfungs menge und zweitens der Asphaltgehalt nach S. 106 (s. S. 67 der Richtlinien) ermittelt.

In der Beschreibung des Verfahrens fehlt die Angabe, ob die vorgeschriebene Temperatur während der Erhitzung im Öl oder in der Luft des Trockenschrankes gemessen werden soll. Im ersteren Fall erhält man wesentlich höhere Verdampfungs zahlen als im letzteren, da die Temperatur des Oles niedriger ist als die des Trockenschrankes. Wahrscheinlich ist, daß die Temperaturmessung nicht im Öl erfolgen soll, doch müßten hierüber noch genauere Angaben gemacht werden.

b) Ältere Bestimmung nach Holde: Bei diesem Verfahren (s. Abb. 124)²⁾ wurden als Ölgefäße die Flammpunktstiegel des Pensky-Probers (S. 43) benutzt. (Eger empfiehlt wegen ihres wesentlich geringeren Gewichts gleich dimensionierte Porzellanstiegel.) Als Siedeflüssigkeiten werden im äußeren Dampfbade *a* wässrige 33%ige Kochsalzlösung (Kp. 107°), Toluol (Kp. 111°), Anilin (Kp. 184°), Nitrobenzol (Kp. 209°), Diäthylanilin (Kp. 216°) oder Anthracen (Kp. 343°) verwendet; vgl. auch Tab. 193 auf S. 780. Die Dämpfe verdichtet ein Wasserkühler oder Dephlegmatorrohr *d*. Thermometer *t*; die Auffüllhöhe der Badflüssigkeit zeigt der Schwimmer *e* an. Das Sicherheitsdrahtnetz *c* verhindert das Anbrennen der Dämpfe der Siedeflüssigkeit durch die Flamme. Der Brenner wird nach Beiseiteschieben der Klappe *f* angezündet. Statt der Gasheizung kann man auch elektrische Heizung anbringen.

In die kleinen Kessel *b* kommt als Wärmeüberträger für Versuche bei 100 bis 200° Glycerin, für Versuche über 200 bis 300° hochentflammbares Dampfzylinderöl (*f* \times 300° P.M.). Das zu prüfende Öl wird bis zur Auffüllmarke des Tiegels, d. h. 3,5 cm hoch, eingefüllt und gewogen. Der Tiegel wird in das Glycerin- bzw. Ölbad erst eingesetzt, wenn das Dampfbad schon einige Minuten den Siedepunkt des eingefüllten Körpers zeigt.

¹⁾ S. 68. ²⁾ Lieferant Paul Altmann, Berlin N, Luisenstr.

Das Öl im Tiegel nimmt nicht ganz die Temperatur des Dampfbades an. In siedender 35,8%iger Kochsalzlösung (Kp. etwa 107°) wird es im Tiegel nahezu 100°, in Nitrobenzoldämpfen 193–195°, in Anthracendämpfen 305–310° heiß. Bei nicht genügend reinem, Methylantracen, Karbazol usw. enthaltendem Anthracen verstopfen diese leicht sublimierenden Verunreinigungen das Dephlegmatorrohr. Statt der Siedeflüssigkeiten kann man auch unmittelbar ein Ölbad benutzen, mit dem bei jeder beliebigen Temperatur ohne Auswechslung der Badflüssigkeit zu arbeiten ist. In eine der Ölproben in den beiden Tiegeln bringt man ein Thermometer und wischt zum Schluß der Versuche die am Thermometer anhaftende Ölmenge mit einem Stückchen Fließpapier ab, das gemeinschaftlich mit dem ölfüllten Tiegel gewogen wurde. Der abgekühlte Tiegel wird samt ölhaltigem Fließpapier nach Abtrocknen der Außenwandungen und nach wenigstens 1/2stündigem Verbleiben im Exsiccator gewogen.

Zur Bestimmung der Verdampfbarkeit bei höheren Temperaturen als 300°, z. B. bei 350°, wird der Tiegel im Heizkörper des Pensky'schen Flammpunktsapparates durch Dreibrennererhitzt, wobei sich gleichfalls gute Temperaturkonstanz erzielen läßt, nur bedarf ein derartiger Versuch der ständigen Überwachung; bequemer gestaltet sich die Erhitzung im elektrischen Muffelofen.

Bei vorstehender Prüfung zeigten Dampfzylinderöle bei *fp* 250–300° nach 2 h langem Erhitzen auf 200° Verdampfungsverluste 0,03–0,10%, selten bis 0,15%, nach 2 h langem Erhitzen auf 300° 0,2–1,2, selten bis 2,3%, bei 350° 8–15%. Der Apparat liefert bei Wiederholungsversuchen gut übereinstimmende Werte und war von Eisenbahnbehörden früher in die Lieferungsbedingungen für Satteldampf- und Heißdampf-

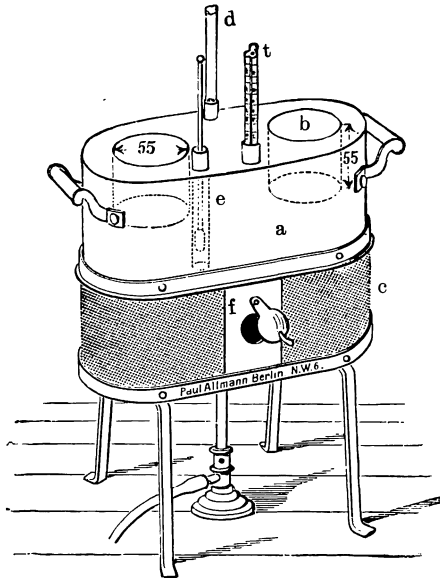


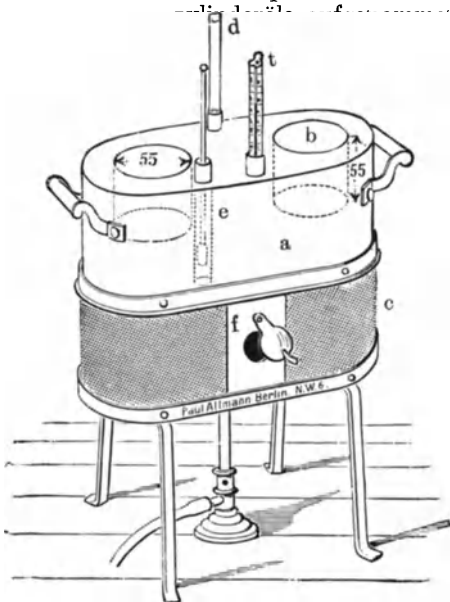
Abb. 124. Verdampfungsprüfer nach Holde.

a. Die Ergebnisse sind aus den schon oben len bedeutend höher als die nach a erhaltenen, e Temperatur im Öl gemessen wird und die c der stagnierenden Luft im Trockenschrank

reiber¹⁾. Je 10 g Öl werden in 80–85 mm breiten und in einem doppelwandigen mit Siedeflüssigkeiten bet. Die Ergebnisse stimmen mit den nach b ermittelten Öle sollen in dieser Anordnung aber besser von allen dingen entsprechend, mehr in großer Oberfläche ren scheint nicht weiter eingeführt zu sein.

1) a merman und H. Nicolas²⁾ für Zylinderöle. Durch ampf (z. B. 300°) in ein zylindrisches, unten konisch 99 (1910).

2) Arb. f. d. Materialprüfungen d. Technik, 15, 186 (1910).



verlaufendes Gefäß, in welches das zu prüfende Öl durch Quecksilberdruck hineintropft, wird bestimmt, wieviel Öl in einer bestimmten Zeit (z. B. 50 min) fortverdunstet und wieviel zurückbleibt. Letzteres wird als der eigentlich brauchbare Teil, ersteres als der unbrauchbare, mit dem Zylinderdampf fortgeführte Teil des Öles angesehen.

Von Kammerer¹⁾ verbesserte Apparatur (Abb. 125):

Der im Dampfentwickler *A* erzeugte Wasserdampf wird durch den Heizmann-Calorisator *B* auf 250° oder 300° überhitzt, gemessen am Thermometer *T* beim

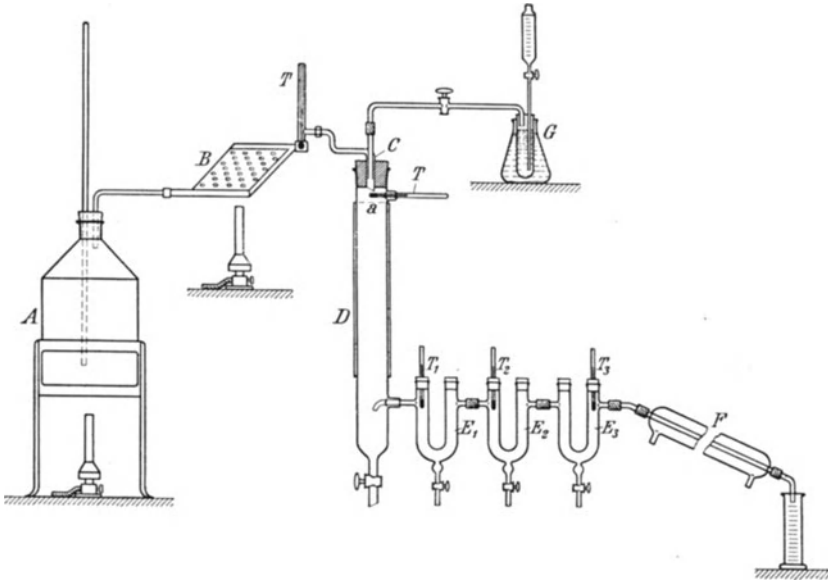


Abb. 125. Apparat von Kammerer zur Bestimmung der Verdampfbarkeit von Zylinderöl.

Eintritt in das zylindrische, mit Asbest isolierte Gefäß *D*, in welches gleichzeitig bei *C* das in *G* enthaltene Öl durch Quecksilberdruck hineintropft. Zur Mischung von Öl und Dampf dient ein feinmaschiges Sieb *a*. Die mit dem Dampf mitgerissenen Ölanteile verdichten sich in den U-förmig gebogenen Kondensationsgefäßen *E*₁, *E*₂, *E*₃, deren Temperaturen bei *T*₁, *T*₂, *T*₃ gemessen werden; zum Schluß ist der Kühler *F* eingeschaltet. Man läßt in 1 h 1 kg Wasser und 10 cm³ Öl verdampfen; die von der Anfangstemperatur in *T* bis zur Endtemperatur in *T*₃ nicht kondensierter Ölanteile werden beim Verlassen von *F* gemessen und be-

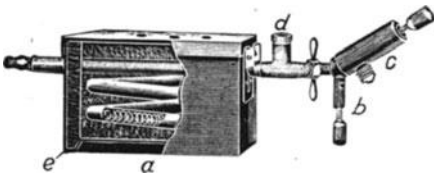


Abb. 126. Dampfüberhitzer nach v. Haken.

tragen je nach dem angewandten Öl und der angewandten Temperatur 2–30%.

Abb. 126 zeigt einen neueren Dampfüberhitzer²⁾, welcher sich im Laboratorium zur schnellen Überhitzung des Dampfes bewährt hat. Der Dampf wird im Käst-

¹⁾ Bull. soc. industr. de Mulhouse 82, 505 (1912); Gurwitsch u. Schmitz, Chim. et Techn. du naphthe en 1912, S. 21 (Mat. grasses).

²⁾ Konstrukteur v. Haken, geliefert von A. Dargatz, Hamburg, s. a. v. Haken, Z. angew. Chem. 36, 134 (1923).

chen α aus Eisenblech in der mit Schamotte ausgelegten Kupferschlange e durch einen Bunsen- oder Teclu-Brenner erhitzt. Durch eine in die Schlange eingelegte Drahtspirale wird der Dampf, dessen Temperatur in d gemessen wird ¹⁾, schnell angeheizt. Durch Lüften des Ventils b wird geprüft, ob der Dampf schon trocken ist. Durch Ventil C wird der überhitzte Dampf seinem Bestimmungsort zugeführt.

10. Optische Eigenschaften.

Mineralschmieröle haben bei 18° den Brechungskoeffizienten 1,4755 bis 1,517, und zwar steigt dieser Wert mit dem spez. Gewicht in der gleichen Reihe, z. B. bei leichten amerikanischen Maschinenölen vom spez. Gew. 0,852/0,880 und $E_{20} = 4,3$ bis 18,6 von 1,476—1,489, schwere Harzöle haben $n = 1,530$ —1,550, so daß die Beimengung von Harzöl sich bei nicht zu geringen Zusätzen bereits durch den Brechungsexponenten zu erkennen gibt.

Die Werte der Drehung der Polarisationssebene bei Mineralölen und Harzölen s. S. 60.

VIII. Chemische Prüfungen.

1. Säuregehalt und freies Alkali.

Bestimmung s. S. 71.

In hellen raffinierten Mineralölen finden sich in der Regel keine freien Säuren oder höchstens Spuren organischer Säuren (bis 0,03% als SO₃ ber.), in dunklen unraffinierten Ölen bis zu 0,3%, ausnahmsweise auch wohl bis zu 0,5%, z. B. bei Mitverarbeitung von Abfallölen, sog. Seifenölen (S. 340).

Öle, welche weniger als 0,01% freie Säure, ber. als SO₃, enthalten, gelten in der Regel als säurefrei, wenn nicht noch schärfere Bedingungen vereinbart sind. Für letzteren Fall sind wenigstens 10 cm² oder 10 g Öl bei der Säurebestimmung nach S. 71 anzuwenden. Die von der Technik an den Grad der Säurefreiheit bei verschiedenen Schmierölen gestellten Anforderungen s. Tab. 54—57, ferner unter Transformatorenölen S. 183 und Dampfturbinenölen S. 265 ff.

Neuerdings sind auch mehrfach in Mineralschmierölen sehr kleine Mengen Phenole mittels Diazobenzolreaktion festgestellt worden (s. S. 72).

2. Gehalt an natürlichen Harzen und Harzzusätzen.

Harzartige Stoffe finden sich auch in unverfälschten Mineralölen in nicht unerheblichen Mengen in kolloidaler Lösung, wie mit dem Ultramikroskop nachzuweisen ist ²⁾.

Die Menge der natürlichen, in 70%igem Alkohol löslichen Harze beträgt in hellen Mineralölen nach früheren Untersuchungen ³⁾ meistens nicht mehr als 0,6%, in dunklen Mineralölen nicht mehr als 1%, in schlecht raffinierten Ölen bis zu 3,5%. Wie die in Alkohol unlöslichen Asphalt- und Pechharze sind auch die hellen alkohollöslichen Harze sämtlich in Benzol leicht löslich. Die Lösungen hinterlassen lackartige,

¹⁾ Es empfiehlt sich, d weiter ab von α einzusetzen. Holde.

²⁾ Holde, Z. Chem. u. Ind. d. Kolloide 1908, 274; Z. angew. Chem. 12, 6 (1908.)

³⁾ Holde und Eickmann, Mitteilungen 25, 148 (1907).

transparente, mehr oder weniger harte braungelbe Verdampfungsrückstände.

In Petroläther sind diese Harze z. T. vollständig oder unvollkommen löslich. In Alkoholäther (4:3) und (3:4) sind sie völlig löslich, geben aber nicht völlig die für Kolophonium charakteristische Morawskische Reaktion (s. S. 239). Einzelne dieser Harze sind völlig neutral, andere schwach sauer.

Alle hellen und dunklen Mineralschmieröle enthalten, von den Asphalten- und Pechstoffen der letzteren abgesehen, wenigstens 2–3% weiche bis spröde Harze, die sich durch fein verteilte Knochenkohle aufsaugen lassen¹⁾. Diese haben je nach Löslichkeit und Schm. spez. Gew. bis 1 und darüber, Sauerstoffgehalt bis 6%, Schwefel bis 1,3%, Jodzahl 13–16 und sind in Benzol oder Chloroform, aber nicht mehr in Benzin löslich, während sie im Öl gelöst auch benzinlöslich sind. Sie repräsentieren alle Übergangsstufen von den öligen Stoffen bis zu spröden Asphalten der Mineralölresiduen (s. a. S. 105 u. 106).

Es wurde zunächst vermutet, daß diese natürlichen Harze durch Kondensation oder Polymerisation ungesättigter Verbindungen unter Einlagerung von S oder O oder von beiden entstanden sind.

Sie wurden später in größerer Menge durch Aufsaugen des in Benzin gelösten Öles (1 : 8) in Fullererde und sukzessive Extraktion der letzteren mit leicht siedendem Benzin und Chloroform als feste, rotbraun bis braunschwarz gefärbte, auf dem Wasserbade schmelzende Massen isoliert²⁾. Ihr merkliches Jodaufnahmevermögen wird von Marcusson nicht auf ungesättigten Charakter, sondern auf Addition von Halogen an Sauerstoff- und Schwefelverbindungen zurückgeführt, die in Oxonium- bzw. Sulfoniumverbindungen mit vierwertigem Sauerstoff oder Schwefel überzugehen vermögen. Die Erdölharze hält der genannte Autor für gesättigte polyzyklische Körper, welche neben Kohlenstoff und Wasserstoff Brückenschwefel oder -sauerstoff in ringförmiger Bindung oder in Form von Sulfiden oder Äthern enthalten.

Stärkeres Verharzungsvermögen zeigten gegenüber dem acetonunlöslichen die acetonlöslichen Teile (10–30%) von Dampfturbinenölen³⁾. Im Acetonextrakt finden sich neben den stark zur Verharzung neigenden sauerstoff- und schwefelhaltigen Bestandteilen noch erhebliche Mengen beständiger Öle. Durch Ausschütteln des in Benzin gelösten Acetonextraktes mit Ricinusöl wurden die harzartigen Stoffe weiter angereichert.

Nachweis von Kolophonium: Kolophonium, d. i. der bei der Terpentingewinnung aus Kiefern- oder Fichtenharz mit Wasserdampf verbleibende Rückstand, und andere Naturharze werden ohne weitere Beimischungen kaum als Zusatz zu Mineralschmierölen verwendet,

¹⁾ Holde und Eickmann, *Mitteilungen* **25**, 148 (1907).

²⁾ Marcusson, *Chem.-Ztg.* **39**, 581 (1915); *Z. angew. Chem.* **29**, 346 (1916); *Mitteilungen* **34**, 374 (1916).

³⁾ F. Schwarz, *Z. angew. Chem.* **26**, 385 (1913).

dagegen kommen harzsaure Salze in Bohrölen, Seifen, Firnissen (s. S. 710), Harzzusätze selbst in Pechen in Betracht (s. S. 334).

Qualitative Prüfung auf Kolophonium erübrigt sich bei säurefreien Ölen, da dieses im wesentlichen aus Abietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ (amerikanisches Harz) oder deren Isomeren (französisches Harz) besteht und je nach dem Gehalt an Nebenbestandteilen die Säurezahl 140—180 besitzt (s. S. 724). Eine S.-Z. 14 entspricht also etwa 9% Kolophonium. Bei positivem Befund an freier Säure wird auf Harz wie folgt geprüft:

Der heiß bereitete, 70%ige alkoholische Auszug von etwa 5 g Öl (das gleiche gilt für Ceresin, Paraffin, Vaseline, Mineralölpech) hinterläßt nach dem Filtrieren und Abdampfen bei Gegenwart von Kolophonium einen harzartigen Rückstand; dieser gibt, in etwa 1 cm³ Essigsäureanhydrid unter Verreiben mit dem Glasstab kalt gelöst, mit einem Tropfen Schwefelsäure (1,53) Violett färbung, die nach einigem Stehen in ein unbestimmtes Braun umschlägt (Storch - Morawskische Reaktion). Mit alkohol. Natronlauge bildet er Harzseife, aus deren wäßriger Lösung durch Mineralsäure klebrige, beim Schütteln sich zu einer klebrigen Masse zusammenballende Harzteilchen abzuscheiden sind.

Quantitative Prüfung: Bei Abwesenheit von fettem Öl oder Fettsäuren wird Kolophonium durch Ausziehen von 5—10 g des in Benzin oder Äther gelösten Öls mit Twitchellscher Lauge (je 10 g Kalihydrat und Alkohol in 100 cm³ Wasser) und Wägung der aus dem alkalischen Auszug durch Mineralsäure abgeschiedenen Harzsäuren bestimmt.

Die Ätherlösung wird wiederholt mit Wasser und je 10 cm³ Kalilauge, schließlich nochmals mit Wasser ausgeschüttelt, bis letzteres farblos bleibt. Aus den vereinigten wässrig-alkalischen Auszügen werden kleine Ölreste noch mit wenig Äther entfernt, der nochmals mit wenig Lauge (5 cm³) gewaschen wird. Aus den mit verd. Salzsäure gefällten, mit Äther extrahierten, getrockneten Harzsäuren erhält man durch Multiplikation mit 1,07 den Gehalt an Harz.

Bei gleichzeitiger Gegenwart freier Fettsäuren wird gemäß S. 683 gearbeitet.

3. Verharzungsvermögen und Sauerstoffaufnahme in dünner und dicker Schicht.

Verharzungsvermögen: Durchsichtige destillierte und sorgfältig raffinierte Mineralschmieröle zeigen weder bei Zimmerwärme noch bei 50—100° nach monatelangem Stehen in dickerer Schicht Verharzungserscheinungen. In dünner Schicht auf 100° erhitzt, verflüchtigen sie sich meistens schon in 35 h bis auf Spuren.

Dunkle residuenhaltige Öle verharzen schon etwas in dünner Schicht bei Zimmerwärme, bei 50—100° erheblicher, pechreiche Öle bei 50—100° völlig, wobei die leichteren Kohlenwasserstoffe sich größtenteils verflüchtigen, zum geringeren Teil oxydieren oder polymerisieren und Pech- und Asphaltstoffe sich im Rückstand erheblich anreichern. Z. B. sind dunkle Wagenöle in dünner Schicht bei 100° schon nach 35 h klebrig oder eingetrocknet, bei 50° nur dickflüssiger und wenig klebrig geworden, während Rüböle nach dieser Zeit fast ganz eingetrocknen. Dunkle Öle verharzen dementsprechend weniger, wenn Asphaltene und Pechstoffe aus ihnen entfernt sind, weshalb deren Bestimmung insbesondere auch bei Heißdampfzylinderölen wichtig ist (s. S. 106).

Qualitative Prüfung. Man breitet 1 Tropfen Öl auf einer Glasplatte (5 × 10 cm) aus, erhitzt Maschinenöle und Wagenachseröle auf etwa 50°, Dampf-

zylinderöle auf etwa 100° und beobachtet von Zeit zu Zeit, etwa täglich einmal; nach dem Erkalten die Konsistenz der Ölschicht.

Im allgemeinen wird von der besonderen Prüfung des Verharzungsvermögens in dünner Schicht bei Mineralölen in Lieferungsbedingungen usw. abgesehen.

In dickerer Schicht (0,2–0,25 g Öl auf einer 75 cm² fassenden Platte) verharzen auch bei 100° die leichten farblosen, also völlig harzfreien Schmieröledestillate nicht mehr, wohl aber unter teilweiser Verflüchtigung bei 9–15 monatigem Erhitzen hochsiedende gefärbte, 1–3% natürliche Harze enthaltende Destillate. Dunkle residuenhaltige Öle geben bei vorstehender Probe schon nach wenigen Monaten stark klebrige bis feste, nach 15 monatigem Erhitzen feste Pechrückstände.

Die beim Erhitzen der Mineralöle verbleibenden Harze sind in Petroleumbenzin nicht oder nur unvollkommen, in Benzol dagegen fast völlig löslich.

Zahlenmäßig wird das Verharzungsvermögen durch die von R. Kißling¹⁾ zuerst für Turbinenöle vorgeschlagene Verteerungszahl bei Transformatorenölen und Turbinenölen bestimmt (s. S. 184 und 267).

Die Sauerstoffaufnahme der Mineralöle ist teils chemischer, teils physikalischer Natur und wird in besonderen Fällen folgendermaßen bestimmt:

α) Chemische Sauerstoffabsorption bei großer Oberfläche. 0,3–0,5 g Öl werden auf 1–1,5 g ausgeglühtem Bimsstein in einem 30–40 cm langen und 20–30 mm weiten Einschmelzrohr verteilt und mehrere Stunden im Wasserbad auf die in Frage kommende Temperatur, z. B. 100°, in gewöhnlicher Luft oder reinem Sauerstoff erhitzt. Durch Öffnen der Rohrspitzen unter Wasser (genauer unter Quecksilber, nur jetzt zu teuer) bei Zimmerwärme wird die Sauerstoffabsorption, auf den normalen Barometerstand von 760 mm reduziert, ermittelt.

Die chemische Sauerstoffaufnahme ist selbst bei 100° sehr gering. 1 g Sicherheitspetroleum (*fp* 109° bzw. 128° P.M.) nahm nach 3 std. Erhitzung auf 100° keinen, wasserhelles Paraffinöl (*fp* 158°, *E* 5,9) 2,4 cm³ O bei +20° auf.

Bei Petroleum kann die der Menge nach geringe Sauerstoffaufnahme, insbesondere bei Einwirkung direkten Sonnenlichtes schon eine Qualitätsverschlechterung bewirken (s. S. 137).

Über die Sauerstoffaufnahme von Vaseline s. S. 315. Erheblich ist unter den oben beschriebenen Versuchsverhältnissen die Sauerstoffaufnahme fetter Öle und flüssiger Wachse. Bei 100° absorbiert 1 g Spermacetiöl 14–25, Olivenöl 3–34, rohes Rüböl 45–50, Cottonöl 69 cm³ Sauerstoff.

β) Freier, in Öl gelöster Sauerstoff findet sich in allen Ölen neben Luftstickstoff in geringen Mengen und wird im Bedarfsfall wie folgt ermittelt:

¹⁾ Chem.-Ztg. **30**, 932 (1906); **31**, 328 (1907); **33**, 529 (1909); Chem. Umsch. **13**, 302 (1906); **16**, 3 (1909); Petroleum **3**, 108, 938 (1907/08).

Durch einen 200 g Öl enthaltenden 500-cm³-Rundkolben der mit Gas-Zu- und -Ableitungsrohr versehen ist, leitet man so lange Kohlensäure, bis die Gasblasen in einem mit Kalilauge vom spez. Gewicht 1,32 beschickten Eudiometerrohr vollkommen absorbiert werden, so daß die Luft aus dem Apparat oberhalb des Öles entfernt ist. Das kurz über der Oberfläche mündende Einleitungsrohr wird dann bis auf den Boden des Kolbens geführt und das Öl auf 100–150° erhitzt. Die Operation ist beendet, wenn nur noch Kohlensäureblasen, die von der Lauge absorbiert werden, in das Eudiometer eintreten. Nach 24stündigem Stehen über der Kalilauge führt man das Gas in eine Hempelsche Gasbürette, aus dieser nach Ablesen des Volumens in eine zweite mit alkalischer Pyrogallolösung beschickte Hempelsche Pipette über und mißt nachher das nicht absorbierte Gas durch Zurücktreiben in die erste Gasbürette. Die Volumendifferenz zwischen den beiden Ablesungen ergibt den freien Sauerstoff in 200 g Öl.

Das Volumen v wird noch von dem jeweiligen Barometerdruck p und der Versuchstemperatur t auf den Normaldruck 760 mm und die Temperatur 0° nach der Formel:

$$V_0 = \frac{p \cdot v}{760 (1 + \alpha t)}$$

umgerechnet; α ist der mittlere Ausdehnungskoeffizient der Gase = $\frac{1}{273}$.

Kompressorenöle enthielten in 100 cm³ 4–5 cm³ Luft oder 0,7 bis 1,4 cm³ freien Sauerstoff.

4. Angriffsvermögen auf Metalle.

Maschinen- und Wagenöle. Das Angriffsvermögen säurefreier Mineralöle auf Lagermetalle ist bei den in Frage kommenden Temperaturen gleich Null oder verschwindend gering; es wird nur in besonderen Fällen, z. B. bei vergleichenden Prüfungen säurehaltiger Öle, wie folgt geprüft:

Blank geschmirgelte, gewogene Platten der Metalle, 30 × 30 × 3 mm, werden einige Wochen mit dem zu prüfenden Öl in Glas- oder Porzellanschalen, vor Staub geschützt bei Zimmerwärme belassen oder bei 50° im Luftbade erhitzt. Von Zeit zu Zeit, z. B. nach 1–4 Wochen, werden äußere und Gewichtsveränderungen der Platten nach Reinigung mit Fließpapier und Äther ermittelt.

Bei zehnwöchiger Lagerung in roher Naphthensäure von der Säurezahl 162 bei Zimmerwärme ergaben sich folgende Verluste: Aluminium 0, Eisen 0,008%, Zinn 0,012%, Kupfer 0,030%, Zink 0,408%, Blei 0,580%. Es zeigt sich also, daß Zink und Blei sehr stark von Naphthensäuren angegriffen werden¹⁾. Auf die Gefahren der Verbleiung von Gefäßen, in denen naphthensäurehaltige Mineralöle verarbeitet werden oder lagern, z. B. bei Transformatoren, hat F. Frank in Vorträgen neuerdings wiederholt hingewiesen.

Die Angreifbarkeit von Aluminium durch Fettsäuren und Phenole scheint eigentümlicherweise durch Wasser gehemmt zu werden²⁾. Spuren Wasser scheinen zu genügen, um die Angreifbarkeit von Aluminium durch Fettsäuren zu verhindern. So wird Aluminium beim Erhitzen

¹⁾ Schirmowsky, Petroleum 8, 1423 (1912/13).

²⁾ R. Seligmann und P. Williams, J. Chem. Soc. 37, 159 (1918); Chem. Zentralbl. 1919, I, 536.

an der Luft von Fettsäuren erst bei 300° angegriffen, in einem trocknen neutralen Gasstrom oder im Vakuum bereits weit früher. Kochende wäßrige Phenollösung, selbst Phenol mit 1% Wasser greift Aluminium nicht an, während entwässertes Phenol beim Kochpunkt sofort, bei 128° nach etwa 20 min, bei 80° nach etwa 80 min heftige Wirkung zeigt.

Dampfzylinderöle. Auch bei Gegenwart von gespanntem Dampf zeigen die in Frage kommenden Metalle selbst bei Gegenwart fetter Öle in Mineralölen kaum merklichen Angriff, obwohl die Fette in reinem Zustand durch den gespannten Dampf weitgehend in freie Fettsäuren und Glycerin gespalten werden (s. Tab. 52).

Zur Prüfung werden 25–30 g Öl in einer mit einem Kupferblech bedeckten Achatschale mit einer blank geschmirgelten, gewogenen Gußeisenplatte von 30 × 30 × 3 mm in einem zur Hälfte mit Wasser gefüllten Autoklaven, der ein Manometer mit selbsttätiger Regulierung des Druckes besitzt, auf die gewünschte Temperatur, z. B. 180° = 9,9 Atm., erhitzt (Vergleich der Temperaturen und Atm. s. Tab. 51). Eine in die Gaszuführung eingeschaltete Weckeruhr mit selbsttätiger Hahnschließung unterbricht zu dem eingestellten Zeitpunkt die weitere Erhitzung. Die nach Abkühlung der Gefäße ermittelte Gewichtsabnahme der mit Fließpapier und Äther gereinigten Platte ergibt das Angriffsvermögen des Öles. In dem zurückgebliebenen Öl kann die Menge der freien Fettsäuren, insoweit dieselben nicht an das Metall gebunden als Eisenseifen vorhanden sind, bestimmt werden. Die Versuche werden auf 4- bis 6- oder, wenn bis dahin kein merklicher Angriff des Metalls stattgefunden hat, auf 10stündige Erhitzung ausgedehnt.

Tabelle 51.

Dampfspannung in Atmosphären bei Dampftemperaturen von 100–235°.

°C	100°	105°	110°	115°	120°	125°	130°
Atm.	1,0	1,2	1,4	1,7	2,0	2,3	2,7
°C	135°	140°	145°	150°	155°	160°	165°
Atm.	3,1	3,6	4,1	4,7	5,4	6,1	6,9
°C	170°	175°	180°	185°	190°	195°	200°
Atm.	7,8	8,8	9,9	11,1	12,4	13,8	15,4
°C	205°	210°	215°	220°	225°	230°	235°
Atm.	17,0	18,8	20,8	22,9	25,1	27,5	29,8

Tabelle 52.

Angriffsvermögen von Ölen auf Gußeisen bei Einwirkung von auf 10 Atm. gespanntem Wasserdampf.

Art der Öle	Lfd. Nr. der Öle	Gewichtsveränderungen (mg) der Platten nach dem Erhitzen in Stunden					Säuregehalt des Öls (% Ölsäure)			
		2	4	6	8	10	vor d. Erhitzen	nach Std. Erhitzung		
							6	8	10	
Rohe Rüböle	1	-0,5	-9	-60	-183	-211	0,85	36,7	60,6	74,0
	2	-1	-7	-58	-160	—	1,20	—	58,5	—
	3	-2,4	-9	-42	—	—	1,20	—	—	—
Verdickte, sog. kondensierte Rüböle	1	—	—	-224	—	—	—	—	—	—
	2	—	—	-197	—	—	—	—	—	—
Raffinierte Rüböle	1	-12	-81	-276	—	—	0,35	64,2	—	—
	2	-16	-81	-217	—	—	1,34	69,1	—	—
	3	-0,5	-0,5	-7	-80	—	—	18,3	46,5	—
90 Tl. dunkles Mineralzylinderöl mit 10 Tl. fettem Öl		-0,5	-1	-1	—	—	1,0	—	—	—
Mineralspindelöl		-2,7	-3,4	-4	—	—	0,075	—	—	—
Mineralwagenschmieröl		-4	-4	-4	—	—	1,28	—	—	—
Mineralöle mit rohem Rüböl gemischt	2 Vol. Mineralöl, 1 Vol. Rüböl	+0,2	-0,9	0	—	—	—	—	—	—
	Zylinderöl mit 20% Rüböl	-1,4	-1,6	-1,4	—	—	—	—	—	—
Mineralzylinderöl mit 6% Knochenöl		—	—	-6	—	—	0	0,85	—	—

Die Ergebnisse zeigen, daß die kondensierten, d. h. geblasenen und raffinierten, in der Regel mit konzentrierter Schwefelsäure behandelten Rüböle durch gespanntem Dampf bedeutend stärker spaltbar sind als die rohen Rüböle. In diesem auf eine Lockerung der Glycerinesterbindung hinweisenden Verhalten liegt ein Fingerzeig für die Wertschätzung, die rohes Rüböl früher als Schmieröl vor Einführung der Mineralöle genossen hatte. Sehr auffallend ist auch die außerordentlich starke Zähigkeitserhöhung, welche gut raffinierte Rüböle bei längerem Stehen in Flaschen erleiden, ein Verhalten, das auch auf Lockerung der Molekülbindungen hinweist. Ferner ist bemerkenswert, daß selbst merkliche Mengen von Fettzusätzen zu Mineralölen bei Gegenwart von gespanntem Dampf nur geringe Zersetzung in freie Säure und Angriffe auf Gußeisen zeigen, so daß das Mineralöl eine schützende Wirkung auszuüben scheint.

5. Angriffsvermögen auf Zement und Beton.

Zement und Beton sind gegen die Einwirkung von Teer und Mineralölen, sofern sie säurefrei sind, unempfindlich; so haben sich Betonreservoirs für Mineralöle bisher gut bewährt. Fette Öle üben dagegen nach den bisherigen Erfahrungen auf Zement und Beton eine zersetzende, wohl auf die Anwesenheit freier Fettsäuren zurückzuführende Wirkung aus ¹⁾.

6. Prüfung auf Wasser.

Qualitativ s. S. 74. Vgl. auch Trübungen heller Öle durch Wasser S. 74.

Quantitativ nach Holde: In einer 6–10 cm weiten Glasschale werden 10–12 g des durchgeschüttelten Öles (von wasserreichen Ölen 3–5 g, gehörig gemischt mit 10–15 g des durch Schütteln mit Chlorcalcium und Filtration entwässerten Öles) so lange auf stark kochendem Wasserbad erhitzt, bis beim Rühren mit dem Glasstab der Schaum an der Oberfläche verschwunden ist. Die Wasserdampfbläschen werden mit dem Stabende an den Wandungen der Schale zerdrückt. Aus der nach dem Erkalten der Schale festgestellten Gewichtsabnahme des ursprünglichen Öles, abzüglich der Gewichtsabnahme einer entsprechend behandelten gleichen Menge entwässerten Öles, ergibt sich der Gehalt an Wasser. Bei schwer verdampfbaren Dampfzylinderölen kann die Ausführung des blinden Versuchs unterbleiben.

Das Verfahren von Marcusson (S. 75) dient zur quantitativen Bestimmung des Wassers in Schmierölen, die beträchtliche Mengen Wasser enthalten, ferner auch bei Ölen mit leicht flüchtigen Stoffen.

7. Gehalt an Asche und Seifen.

Wenn das Öl in Benzin, Benzol oder Aceton völlig löslich ist, darf der wäßrige und salzsaure Auszug des Öls keinen Rückstand oder höchstens Spuren eines solchen beim Eindunsten hinterlassen; sofern nicht gemäß Tab. 54–57 (Richtlinien) strengere Anforderungen an einen Minimalaschengehalt gestellt sind, erübrigt sich die Aschenbestimmung (Versuchsausführung s. S. 76 u. 184) in der Regel. Die Asche von Dampfzylinderölen insbesondere darf keine Alkalien in merklicher Menge aufweisen, damit nicht der Wasserdampf mit dem alkaliseifenhaltigen Öl Emulsionen bildet und so das Öl, statt zu schmieren, mit dem Kondenswasser fortgeführt wird.

Manchen Mineralölen werden freilich zur Erhöhung ihrer Konsistenz Tonerde-, Kalk- oder Alkalseife, letztere auch zur Erzielung einer gewissen Emulgierbarkeit mit Wasser zugesetzt (s. S. 296).

Dampfurbineöle müssen durchaus seifenfrei gewaschen sein.

Der Nachweis von Seife geschieht wie folgt:

Qualitativ: Ein merklicher Gehalt an Alkalseife, der unter Umständen von mangelhafter Auswaschung der Alkalien (naphthensulfosaure und naphthensaure Salze) herrühren kann, verursacht beim Schütteln des Öles mit Wasser weiße, schleimige Emulsionen. Diese rötlichen alkoholische Phenolphthaleinlösung infolge von Hydrolyse der Seife und werden beim Behandeln mit Mineralsäuren infolge Zersetzung der Seife zerstört. In der mineralischen Lösung sind die Seifenbasen, wie Kalium, Natrium, Calcium, Tonerde usw. nachzuweisen. Ammoniakseife verrät sich durch den Geruch nach Ammoniak, besonders nach dem Erwärmen des Öls mit Natronlauge, und zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade völlig in freie Fettsäure und Ammoniak.

¹⁾ Tonindustrie-Ztg. 1912, Nr. 100.

Emulgierungsproben sind S. 268 ff. für Dampfzylinderöle und Turbinenöle beschrieben.

Quantitativ. Das nur bei Abwesenheit von Seifen wasserlöslicher Säuren¹⁾ anwendbare Verfahren beruht darauf, daß Mineralsäure aus der im Öl vorhandenen Seife die äquivalente, durch Titration zu ermittelnde Menge freie Fettsäure abscheidet.

5 g Öl werden im Scheidetrichter mit etwa 50 cm³ Äther und 3–5 cm³ verd. Salzsäure stark geschüttelt. Die abgezogene salzsaure Schicht zieht man noch zweimal mit etwa je 15 cm³ Äther aus und stellt in ihr die Natur der Seifenbasis fest, wäscht die vereinigten Ätherlösungen mit konz. Glaubersalzlösung, dann zweimal mit wenig destilliertem Wasser²⁾, bis die Waschlösung gegen Silbernitrat nicht mehr reagiert. Bei hellen Ölen wird hierauf nach Zusatz von etwa 15 cm³ neutralen Alkohols unter Anwendung von Phenolphthalein, bei dunklen Ölen unter Benutzung von Alkaliblauf 6 B als Indicator die freie Säure titriert. Von dem so festgestellten Gesamtfettsäuregehalt wird die im ursprünglichen Öl vorhandene Menge freier Fettsäure subtrahiert und aus der Differenz der Seifengehalt berechnet.

Von den in der titrierten ätherisch-alkoholischen Schicht enthaltenen Alkaliseifen ist nun noch das Molekulargewicht der Fettsäuren zu bestimmen. Hierzu wird das Lösungsmittel verjagt, der Rückstand in leicht siedendem Petroläther und 50%igem Alkohol aufgenommen und nach Spitz und Hönig (s. S. 246) das Mineralöl völlig entfernt. Aus der Seifenlösung werden nach S. 247 die Fettsäuren abgeschieden und deren Verseifungszahl (s. unten) bestimmt. Aus der Verseifungszahl V.-Z. berechnet sich das Molekulargewicht m nach der Formel: $m = 56110/V.-Z.$

Beispiel: Ist das Molekulargewicht zu 300, die als Seife vorhandene Fettsäure zu 28 (berechnet als Säurezahl) ermittelt, und ist die Seifenbasis Kalk, so ergibt sich der Gehalt an Kalkseife nach der Formel:

$$2 \text{ KOH} : \text{Ca}(m-1)_2 [\text{Mol der Kalkseife}] = \text{Säurezahl} : x \\ 112,22 : 638 = 28 : x; \quad x = 15,92\% \text{ Kalkseife.}$$

Für Natronseife würde die Gleichung lauten:

$$\text{KOH} : \text{Na}(m-1) = \text{Säurezahl} : x; \quad 56,11 : 322 = 28 : x; \\ x = 16,07\% \text{ Natronseife.}$$

Findet man einen Seifengehalt unter 5%, so kann man ohne nennenswerten Fehler ein mittleres Fettsäuremolekulargewicht 300 in die Rechnung einsetzen und die Abscheidung der Fettsäuren nebst Molekulargewichtsbestimmung umgehen.

Bei Gegenwart von Seifen wasserlöslicher Säuren, z. B. Naphthensulfosäuren, wird, sofern es sich um Alkaliseife handelt, das Öl wiederholt mit 50%igem Alkohol ausgekocht, die alkoholische Schicht abgetrennt, einmal mit einigen cm³ leicht siedenden Benzins behandelt und die jetzt ölfreie Seifenlösung eingedampft; das Gewicht des Rückstandes ergibt unmittelbar den Seifengehalt³⁾.

8. Gehalt an fettem Öl und unverseifbarem Öl.

Qualitative Prüfung auf fettes Öl s. S. 78.

Titrimetrische Bestimmung der Verseifungszahl, wenn Annäherungswerte genügen oder die Art des fetten Öls bekannt ist. Verseifungszahl (V.-Z.) ist die zur Verseifung von 1 g Öl erforderliche Anzahl mg KOH.

¹⁾ Bei Gegenwart wasserlöslicher Säuren dauert das Auswaschen der Mineralsäure aus der zersetzten Seifenlösung sehr lange. So reagiert das Waschwasser bei Vorliegen wasserlöslicher Säuren noch sauer gegen Methylorange, wenn z. B. Silbernitrat freie Salzsäure nicht mehr anzeigt.

²⁾ Zur Aufhebung etwaiger Emulsionen vergrößert man den Ätherzusatz oder läßt, ohne Schütteln der Flüssigkeit, wenig Alkohol zufließen.

³⁾ Marcussen, Chem. Umsch. 25, 2 (1918).

Je nach der vermuteten Menge fettem Öl kocht man in 2 Versuchen 4—10 g der Probe mit je 20—35 cm³ n₁ alkohol. Kalilauge und schwefelfreiem Benzol $\frac{1}{2}$ h am Rückflußkühler und titriert nach Zusatz von 10 cm³ neutralisiertem 96%igem Alkohol den verbliebenen Überschuß an Lauge mit wäßriger n₂-Salzsäure bei Gegenwart von Phenolphthalein (bei dunklen Ölen unter Verwendung von 3 cm³ 2% alkohol. Alkaliblauf 6 B und Titration bis zur Blaufärbung) zurück. Alle benutzten Gefäße, Kolben und Kühler, sind vor dem Versuch mit neutralisiertem Alkohol auszuspülen. Der Titer der Lauge wird stets durch blinde Proben kontrolliert, indem 25 cm³ Lauge¹⁾ mit der gleichen Menge Benzol am Rückflußkühler $\frac{1}{2}$ h lang gekocht und dann mit n₂-Salzsäure titriert werden.

Berechnungsbeispiel:

Substanzmenge: 10 g.

Blinder Versuch: 46,85 cm³ n₂-HCl.

Verbrauch beim Zurücktitrieren 43,30 cm³, mithin Säureäquivalent der zum Versetzen verbrauchten Laugenmenge: 46,85—43,30 = 3,55 cm³.

Titer der n₂-Salzsäure: 1 cm³ = 28,055 mg KOH.

Verseifungszahl = 3,55 · 28,055/10 = 9,96.

Für die als Zusätze zu Schmierölen in Frage kommenden fetten Öle ist Verseifungszahl im Mittel 185, für Mineralöle 0. Der Fettgehalt eines Öles berechnet sich aus V.-Z. bei Zugrundelegen der Verseifungszahl 185 für das vorliegende fette Öl nach der Gleichung

185 : 100 = V.-Z. : x, wie folgt:

$$185/100 = 9,96/x$$

$$x = 9,96 \cdot 100/185 = 5,4\%$$

Von der gefundenen Verseifungszahl sind zuvor die Anzahl mg KOH in Abzug zu bringen, welche zur Neutralisation etwa vorhandener freier Säure im Öl dienen, wenn nur die Menge des vorhandenen Neutralfettes bestimmt werden soll.

Bei Zusätzen von Wollfett, das sich gewöhnlich bereits durch seinen Geruch und Verdickung des Mineralöls verrät, ist dessen Verseifungszahl (im Mittel 105) der Berechnung zugrunde zu legen.

Gravimetrisch durch Bestimmung des Unverseifbaren nach Spitz und Hönig. Das fette Öl wird durch Verseifen in alkohollösliche Seife übergeführt, das Unverseifbare der Lösung durch Behandeln mit Benzin entzogen.

a) Bei Abwesenheit von Wachsen. Die vereinigten Seifenlösungen der titrimetrischen Prüfung oder 4 g einer neuen Probe werden mit je 25 cm³ n₁ alkohol. Kalilauge und Benzol etwa 1 h am Rückflußkühler gekocht, mit 25 cm³ Wasser versetzt und nochmals aufgeköcht. Die abgekühlte Seifenlösung wird unter Nachspülen mit 50 gew.-%igem Alkohol und etwa 25 cm³ leicht siedendem Benzin (30—50°) im Scheidetrichter durchgeschüttelt; die abgetrennte alkoholische Seifenlösung wird mit je 25 cm³ leicht siedendem Benzin so oft ausgeschüttelt, bis der letzte Benzinauszug höchstens Spuren eines seifenartigen Verdampfungsrückstandes hinterläßt. Die vereinigten Benzinauszüge werden dreimal mit je 15 cm³ 50%igem Alkohol, dem man eine Spur Alkali zur Absättigung hydrolysierter freier Fettsäure zugesetzt hat, ausgeschüttelt; die Waschflüssigkeiten werden nach einmaligem Ausschütteln mit Benzin zu der Seifenlösung hinzugefügt. Die eingedampften, häufig Wassertröpfchen enthaltenden Benzinlösungen werden mit einigen cm³ abs. Alkohol verrührt und bis zum Verschwinden des Alkoholgeruches erwärmt. Nach je 5 min langem Trocknen bei 100° bis zur annähernden Gewichtskonstanz in tariierter Schale wird das Mineralöl gewogen; Gewichtsänderungen von 1—2 mg sind belanglos. Der Unterschied zwischen der Menge des abgeschiedenen Mineralöls und derjenigen des Ausgangsmaterials ergibt den Gehalt an verseifbarem Fett, zuzüglich etwa vorhanden gewesener freier Fettsäuren.

¹⁾ Beim Entleeren der Pipetten kommt es nicht darauf an, genau 25 cm³ abzumessen, sondern nur darauf, daß beim Haupt- und blinden Versuch stets dieselbe Anzahl von Tropfen nachfließt.

Um das lästige Ausschütteln der Benzinlösung mit 50%igem Alkohol zwecks Abtrennung gelöster Seife zu vermeiden, ist vorgeschlagen worden, die Benzinlösung des Unverseifbaren mit n_{10} -Salzsäure unter Benutzung von Methylorange als Indicator zu titrieren, wobei der verbrauchten Menge HCl eine äquivalente, im Benzin gelöst gewesene Seifenmenge entspricht ¹⁾. 322 g Natronseife und 338 g Kaliseife entsprechen 1 Mol. HCl. Beispiel: Angewandt 4,9634 g Subst., verseift mit alkohol. Natronlauge. Erhalten 12,31% Extrakt, der mit 2,5 cm³ n_{10} -Salzsäure titriert wurde, entsprechend $\frac{2,5 \cdot 0,0322 \cdot 100}{4,9634} = 1,62\%$ Natronseife.

Das Verfahren kann auch bei Bestimmung des unverseifbaren Öles (bzw. Paraffin, Ceresin, Vaseline) durch Extraktion der trocknen Seife (s. S. 756) benutzt werden, um die im Äther- oder Benzinextrakt gelöste Seifenmenge zu bestimmen.

Bei Mischungen von fettem Öl mit einem leicht verdampfbaren Mineralöl, z. B. Laternenöl, das aus Petroleum und Rüböl besteht, kann das Trocknen des Unverseifbaren auf dem Wasserbad Verluste ergeben; man erwärmt dann nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Benzins die Schale mit dem Rückstand nur so lange, bis gerade keine Blasen mehr aufsteigen, und wägt nach kurzem Stehen die erkaltete Schale. Oder man mischt nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Benzins eine genau gewogene Menge (etwa 10 g) Ceresin hinzu und erhitzt dann bis zum Verschwinden des Benzingeruchs auf dem Wasserbade; das Ceresin hält die leichterflüchtigen Petroleumbestandteile zurück.

Bei Anwesenheit größerer Mengen unverseifbaren Öles oder schwer verseifbaren Fettes (Talg od. dgl.) wird das erhaltene Unverseifbare auf Gehalt an fettem Öl nach S. 78 gepufft und nötigenfalls ein aliquoter Teil nochmals wie vorstehend angegeben behandelt, um das vollkommen gereinigte Unverseifbare zu erhalten.

Die alkoholische Seifenlösung wird zur Untersuchung der Fettsäuren verwendet (siehe unter γ).

β) Bei Gegenwart von Wollfett und flüssigen Wachsen werden auch die in diesen Stoffen in großer Menge (40–50%) enthaltenen höheren Alkohole mit den unverseifbaren Ölen abgeschieden. Man trennt sie vom Mineralöl durch zweistündiges Auskochen der Mischung mit dem doppelten Volumen Essigsäureanhydrid in einem mit Dephlegmatorrohr versehenen graduierten Reagensglas oder Kölbchen. Die Alkohole gehen als Ester in die saure Lösung und werden unter mehrfachem Auswaschen mit einigen cm³ Essigsäureanhydrid im Scheidetrichter vom Mineralöl nach dem Abkühlen getrennt. Das abgeschiedene Mineralöl ist durch mehrmaliges Waschen mit verdünntem Alkali in Petrolätherlösung von gelöstem Essigsäureanhydrid zu befreien. Einige Procente (3–5) des Mineralöls gehen mit in Lösung und sind entsprechend in Rechnung zu ziehen. Besteht das Unverseifbare aus Paraffin oder Ceresin, so ist der Schm. nach dem Acetylieren unverändert; bei Acetylierung höherer Alkohole sinkt der Schm., da die Acetate niedriger schmelzen. Da Wollfettölein und andere feste Wachse selbst wechselnde Mengen von Kohlenwasserstoffen (10–53%) enthalten, so liefert die quantitative Bestimmung des Mineralöls bei Gegenwart von Wollfettölein und festen Wachsen immer nur Annäherungswerte. Über die Versuchsausführung bei Gegenwart fester Wachse siehe unter Wollfett S. 756.

γ) Ermittlung der Art des fetten Öles. Die nach α) gewonnene, die Fettsäuren enthaltende alkoholisch-wässrige Seifenlauge wird nach Verjagen des Alkohols in wenig Wasser aufgenommen und im Scheidetrichter mit verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart von Petroläther zersetzt. Die mineralsaure Schicht wird abgelassen und die zurückbleibende Fettsäurelösung so oft mit konzentrierter Glaubersalzlösung und zum Schluß zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser mit Methylorange keine Rotfärbung mehr gibt. Der Petroläther wird nach kurzer Trocknung mit wenig Chloraesium filtriert, abdestilliert und die zurückbleibenden Fettsäuren 5 min lang bei 105° getrocknet. Unlösliche Oxyssäuren, die auf Gegenwart von Ricinusöl, oxydierten oder geblasenen Ölen sowie von Tranen hindeuten, scheiden sich in der Trennungsschicht der sauren und petrolätherischen Lösung oder an der Wandung des Scheidetrichters ab; sie werden

¹⁾ Davidsohn, Chem. Umschau **23**, 131 (1916).

durch Abgießen oder Filtrieren der Lösung und spätere Auflösung in absol. Alkohol isoliert. Die übrigen Fettsäuren werden nach genügender Trocknung auf Jodzahl, Molekulargewicht und Schm. geprüft. Aus diesen Eigenschaften wird nach den S. 567ff. gegebenen Anleitungen die Natur des fetten Öles ermittelt.

In Zweifelsfällen ist durch Abscheidung der unverseifbaren Alkohole (Cholesterin oder Phytosterin) aus größeren Mengen der Ausgangssubstanz durch Ausschütteln mit 1%iger alkoholischer Digitoninlösung, welche Cholesterin und Phytosterin als Digitoninverbindungen fällt, festzustellen, ob pflanzliches oder tierisches Fett oder ein Gemisch beider Fette vorliegt.

Ermittlung der Art der unverseiften Öle.

Harzöle. Bei der Destillation des Kolophoniums (s. S. 466) unter direkter Erhitzung erhält man neben leichtflüchtigem, dünnflüssigem Harzspiritus oder Pinolin über 300° siedendes schweres Harzöl. Der Rückstand der Destillation des Kolophoniums ist das zum Dichten der Fässer benutzte Brauerpech.

Rohes Harzöl enthält neben wechselnden Mengen (bis zu 30%) mitübergerissenen sauren Harzes Kohlenwasserstoffe, nach Bruhn und Tschirch¹⁾ hauptsächlich hydrierte Retene; es diente ebenso wie gereinigtes Harzöl früher zur Herstellung von Wagenfetten, als Transformatoröl, zum Verschneiden von Schmierölen und Firnissen, zur Herstellung von wasserlöslichen Ölen und Buchdruckfarben.

Wegen seines leichten Verharzungsvermögens (bei 50° in dünner Schicht nach 24 h fest oder merklich dickerflüssig bis klebrig) gilt es als minderwertiges Schmieröl.

Harzöle verdampfen leichter und entflammen dementsprechend niedriger als Mineralöle, von denen sie sich auch durch charakteristischen Geruch und Geschmack unterscheiden (s. Tab. 53).

Farbenreaktionen. *a)* Nach Holde: Beim Schütteln gleicher Vol. Öl und Schwefelsäure (1,6) wird die Mischung rot gefärbt; Säure setzt sich blutrot gefärbt ab. Nachweisbarkeitsgrenze meistens bis zu 1% Harzöl. Sehr sorgfältig raffinierte Harzöle geben die Reaktion schwach oder gar nicht.

Tabelle 53.

	Verdampfungsverluste in % im Apparat Holde (S. 235)		Flammpunkt Grad C	
	nach 5std. Erhitzen auf 100°	nach 2std. Erhitzen auf 170°	P.M.	offener Tiegel
Schwere Harzöle . . .	0,4 — 0,8	5,6—7,4	109—146	148—162
Mineralspindelöle . . .	0,05—0,10	0,5—1,8	177—203	189—213
Mineralmaschinenöle . . .	0,06—0,13	0,6—1,05	188—195	205—221

β) Je 1 cm³ Öl und Essigsäureanhydrid, kräftig durchgeschüttelt, geben auf Zusatz von 1 Tropfen Schwefelsäure (1,53) zur abgetrennten sauren Schicht bei Gegenwart von Harzöl Rotviolett färbung (Storch-Liebermannsche Reaktion). Die Reaktion ist schärfer als erstere, wird aber auch von Harz veranlaßt. Neben freiem Harz wird Harzöl nach S. 249 sowie durch den Geruch nachgewiesen.

γ) Harzöl für sich oder in Schwefelkohlenstofflösung mit 1 Tropfen Zinntetrachlorid (nach Allen besser Zinnbromid) geschüttelt, gibt schöne Violett färbung.

¹⁾ Chem.-Ztg. 24, 1105 (1900) und Arch. f. Pharm. 1903, 523—545.

Löslichkeit. Harzöle sind im doppelten Vol. absol. Alkohol zu 50–100%, schwere Mineralschmieröle zu 2–15%, leichtere bis zu 35% löslich. Mit Aceton ist Harzöl in jedem Verhältnis mischbar, Mineralschmieröl löst sich schwerer.

Der Brechungsindex der Harzöle beträgt bei etwa 18° 1,535 bis 1,550, der Mineralschmieröle 1,475–1,517, amerikanische leichte Maschinenöle ($d = 0,852–0,880$) haben annähernd entsprechend dem spez. Gewicht und der Zähigkeit ($Z 4,3–18,6$ bei 20°) steigende Brechungsindizes 1,476–1,489 (Brauen).

Optisches Drehungsvermögen. Mineralöle drehen sehr wenig ($[\alpha]_D$ bis + 3,1°), oft fast 0, bei Harzölen beträgt $[\alpha]_D + 30$ bis + 50°, bei entsäuerten Harzölen ist $[\alpha]_D$ niedriger, z. B. + 23°.

Das spez. Gewicht der Harzöle beträgt 0,97–1,00, der Mineralschmieröle 0,840–0,940, meistens 0,880–0,925 bei + 15°.

Die Jodzahl beträgt bei Harzölen 43–48, bei Mineralölen meistens unter 6, selten über 14; bei Crackdestillaten aus Mineralöl liegt sie bedeutend höher, z. B. bis gegen 70.

Liegt nach den Farbenreaktionen Verdacht auf Harzöl vor, so prüft man noch die soeben erwähnten physikalischen und chemischen Eigenschaften, nötigenfalls auch an dem in absol. Alkohol löslichen Teil des zu prüfenden Öls, der bei Gegenwart von Harzöl dessen Eigenschaften noch ausgeprägter zeigt.

Quantitativer Nachweis von Harzöl in Mineralöl.

Nach Storch werden 10 g Öl (fettfreies) mit 50 g 96%igem Alkohol leicht erwärmt und geschüttelt. Die abgegossene gekühlte Lösung wird, nachdem man das ungelöst gebliebene Mineralöl mit wenig 96%igem Alkohol gewaschen hat, in gewogener Glasschale vom Alkohol auf kochendem Wasserbad befreit. Der gewogene Rückstand A wird mit der zehnfachen Menge Alkohol behandelt. Das hierbei gelöste Harzöl wird nach Abtreiben des Lösungsmittels gewogen B . Die Menge des in B noch gelösten Mineralöls berechnet sich wie folgt: Sind zum Lösen der 10 g Substanz a , zum Lösen von A im ganzen b Gramm Alkohol verbraucht, so lösen $a-b$ Gramm Alkohol $A-B$ Gramm Mineralöl; also lösen b Gramm Alkohol ($A-B$). $b/a-b$ Gramm Mineralöl. Durch Abziehen dieser Menge von B erhält man die richtige Menge Harzöl.

Auch mittels Anilin, welches mit Wasser geschüttelt ist und Harzöle bei genügendem Anilinzusatz löst, Mineralöl aber ungelöst läßt, kann man beide nebeneinander anscheinend gut quantitativ ermitteln²⁾.

Qualitativer Nachweis von schwerem Mineralöl in Mischung mit Harzöl.

Mineralöl hat keine irgendwie ausgeprägten Reaktionen; die in gewöhnlicher Weise ermittelten Löslichkeitsverhältnisse lassen sogar kleinere Mengen Mineralöl (unter 15%) nicht scharf erkennen.

α) Nach Valenta: 2 cm³ Öl werden mit 20–22 cm³ eines Gemisches von 10 T. Alkohol (91 Gew.-%) und 1 T. Chloroform kräftig geschüttelt. Eine Trübung durch Öltröpfchen oder eine sich abscheidende Ölschicht verrät Mineralölzusatz.

¹⁾ M. A. Rakusin, Chem.-Ztg. 28, 574 (1904).

²⁾ D. Holde und S. Weill, Brennstoffchemie. 4, 177 (1923).

β) Nach Holde: Das Verfahren dient zum Nachweis kleinerer Mineralölmengen und gründet sich auf die verschiedenen Alkohollöslichkeiten und Brechungskoeffizienten von Mineralöl und Harzöl.

10 cm³ Öl werden im Meßzylinder mit 90 cm³ 96 gew.-%igem Alkohol bei Zimmerwärme durchgeschüttelt. Verbleiben ungelöste Spuren (Fall I), so wird die alkohol. Lösung mit kleinen Mengen Wasser bis zum Eintritt einer starken milchigen Trübung versetzt. Nach längerem Stehen (nötigenfalls über Nacht) wird die klare alkoholische Lösung von den niedergefallenen Öltröpfchen *A* (höchstens 1 cm³) abgossen; der am Öl haften gebliebene Rest alkoholischer Lösung wird mit einigen cm³ 96%igem Alkohol abgespült, worauf der zurückgebliebene Ölrest im Schüttelzylinder in 20 cm³ 96%igem Alkohol bei Zimmerwärme gelöst wird. Aus dieser Lösung werden wiederum durch Wasserzusatz und darauf folgendes Stehenlassen wenige Öltröpfchen (höchstens 0,1 cm³) *B* abgeschieden, durch Abspülen mit Alkohol von anhaftender Lösung befreit und durch Waschen mit heißem absolutem Alkohol in ein kleines Glasschälchen gebracht. Nach Verdampfen des Alkohols und Abkühlen der zurückbleibenden Öltröpfchen auf Zimmerwärme wird deren Brechungskoeffizient bestimmt. Liegt dieser unter 1,5330, so ist Mineralöl zugegen.

Bleiben beträchtliche Mengen Öl ungelöst (Fall II), so ist der Verdacht auf Gegenwart größerer Mengen Mineralöl gegeben. Nach genügendem Absitzenlassen der Mischung (über Nacht) wird das abgesetzte und mit wenig 96%igem Alkohol abgespülte Öl auf Brechungskoeffizient geprüft; bei Gegenwart von Mineralöl beträgt dieser weniger als 1,5330 bei etwa 18°. Man kann aber hier in Zweifelsfällen das ausgeschiedene Öl wie nach Fall I weiter behandeln und prüfen.

Schwere Steinkohlenteeröle. Die durch Abpressung des Anthracens erhaltenen, Mineralölen zugesetzten dunklen Öle zeigen spezifischen Teergeruch und folgende Eigenschaften:

Spez. Gew. über 1,0. In Alkohol mit dunkler Farbe völlig oder zum größeren Teil bei Zimmerwärme löslich, in Anilin und in Dimethylsulfat (s. S. 111/112) völlig löslich, konzentrierte Schwefelsäure löst sie beim Erwärmen im Wasserbad zu wasserlöslichen Verbindungen auf. Mit konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,45) reagieren sie unter starker, oft explosionsartiger Erhitzung und Bildung von Nitroprodukten. Ihre Viscosität ist meistens gering ($E_{20} = 2,29 - 4,6$). Die sog. Fettöle, d. h. durch besondere Eindickungsprozesse usw. zu mehr viscosen Produkten verarbeiteten Anthracenöle (s. S. 435) sind schwerer flüssig, in mit Wasser gesättigtem Anilin leicht löslich¹⁾ und zeigen in den besseren Qualitäten nur noch schwachen Teergeruch.

Schwere Steinkohlenteeröle geben die Diazobenzolreaktion auf Phenole (Graefe): Ein durch Kochen mit wäßriger n/1-Natronlauge bereiteter, filtrierter Auszug des Öls wird in der Kälte tropfenweise mit salzsaurem Diazobenzol (frisch bereitet durch Zugabe einer Lösung von 1 Mol salpetrigsaurem Kali zu einer in Eis gekühlten salzsauren Lösung von 1 Mol salzsaurem Anilin) versetzt. Phenol- oder kreosothaltige Öle geben orangefarbenen Niederschlag von Oxyazobenzol (s. S. 332).

Aber auch reine Erdöle rumänischer, kalifornischer und mexikanischer Herkunft²⁾ können schwache Diazoreaktion zeigen, so daß nur bei negativem Ausfall der Reaktion Abwesenheit schwerer Steinkohlenteeröle anzunehmen ist.

Bei positivem Ausfall der Reaktion sind also noch die anderen, obigen Kennzeichen für Steinkohlenteeröle heranzuziehen, z. B. auch die Oberflächenspannungswerte nach Tab. 6, S. 38 (bei unbehandelten Anthracenölen bis 4,37, bei Mineralölen nur bis 3,14).

¹⁾ Nach Holde und Weill lassen sich Mineralöle und Teeröle mittels dieses Reagens ziemlich gut quantitativ nebeneinander bestimmen, Brennstoffchemie 4, 177 (1923).

²⁾ Privatmitteilungen von L. Landsberg-Nürnberg, Melamid-Freiburg, s. a. Marcussou, Z. angew. Chem. 34, 203 (1921); Brennstoffchemie 3, 369 (1922).

Hochsiedende Braunkohlenteeröle aus Schwelteer (S. 386 ff) haben meistens etwas kreosotartigen Geruch, spez. Gew. 0,89–0,97 bei + 20°, sind im doppelten Vol. 96 vol.-%igem Alkohol zu 22–62% löslich, enthalten erhebliche Mengen Schwefel, reagieren gegen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,45 infolge beträchtlichen Gehaltes an ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Jodzahl bis 70) weit energischer als Mineralöle, aber schwächer als Steinkohlenteeröle und haben in der Regel bei 20° $E = 1,6–3,0$, ausnahmsweise bis 30. Sie geben fast sämtlich die Diazobenzolreaktion (S. 250) und sind auch in Erdölprodukten durch die charakteristische Farbenreaktion mit Antimonpentachlorid nachzuweisen¹⁾.

Ein durch Chlorzinkkondensation zur Schmierölkonsistenz eingedicktes undurchsichtiges Braunkohlenteeröl aus Schwelteer hatte spez. Gew. 0,976, fp 198, $E_{20} = 34,9$, $E_{50} = 5,5$, ähnelte also Mineralschmierölen sehr bezüglich Viscosität und fp . Ein dunkles Schmieröl aus Braunkohlengeneratorenteer zeigte $d = 0,970$, $fp = 171$, $E_{20} = 24,1$, $E_{50} = 3,91$. Die mit Benzin aus diesen Schmierölen gefällten Asphaltstoffe waren im Gegensatz zu denjenigen aus Erdöl fast völlig alkohollöslich und bestanden aus Oxyfettsäuren, deren Anhydriden, Estern, Eisen- bzw. Zinksalzen, von der Verarbeitung herrührend.

In allen Braunkohlenteerölen der Riebeck'schen Montanwerke, der Zeitzer Solaröl- und Paraffinfabrik, sowie in Schieferöl der Gewerkschaft Messel fanden sich aber ketonartige und alkoholartige Körper²⁾, auf deren Gegenwart aus der Acetylzahl (7,5–14,6) des ursprünglichen und der erhöhten Acetylzahl des hydrierten Öles (12–24,6) geschlossen wurde, während reine unhydrierte Mineralöle nur die Acetylzahl 1,4–9,6, hydrierte 2,6–9,6 ergaben. (In Kokereiteer sind nicht nur im Benzolvorlauf Aceton und Methyläthylketon schon vor langer Zeit³⁾, sondern vor 20 Jahren auch in höheren Fraktionen Acetophenon⁴⁾ und neuerdings⁵⁾ auch im Steinkohlenurteer beträchtliche Mengen Ketone von Kp. 190–200° und fruchtätherähnlichem Geruch nachgewiesen worden). Nachweis von Alkoholen und Ketonen s. S. 372 ff.)

In 5,5 Vol. Aceton lösen sich 2 Vol. Schmieröl aus Steinkohlenteer sowie aus estländischem Schieferteer völlig, dunkle Schmieröle aus Braunkohlenschwel- und Generatorenteer werden reichlich, normale Mineralöle bis zu 10%, gerackte bis zu 30% bei Zimmerwärme⁶⁾ gelöst.

Neuerdings werden nach dem Edeleanu-Verfahren auch helle Spindelöle aus Braunkohlenurteer gewonnen.

Buchenholzteer, eine schwarze ölige Flüssigkeit von durchdringendem spezifischen Geruch, hat ein spez. Gewicht von 1,08, ist in absol. Alkohol oder Anilin wie Steinkohlenteeröl völlig löslich und wird nur zu geringeren Schmierzwecken, z. B. für Seilschmiere, benutzt. Mit Diazobenzol gibt er die Phenolreaktion, herrührend von bedeutenden Mengen mehrwertiger Phenole und deren Derivate. Sonstige Eigenschaften von Holzteerölen s. S. 446 ff.

Eine schwarzbraune Förderseilschmiere ($d = 0,991$; $E = 228$ bei 20°, fp 84°) enthielt z. B. etwa 20% dickflüssiges Mineralöl und 80% zum Konservieren des Seiles zugesetztes Buchenholzteeröl, das mit kaltem Alkohol vom Mineralöl getrennt werden konnte.

Kienteeröl (schweres) enthält neben harzöartigen Kohlenwasserstoffen meistens noch Harzsäuren, löst sich leicht in Anilin, gibt die Harz- und Harzöreaktionen. Nähere Angaben s. S. 448 ff.

¹⁾ H. Krey, Z. angew. Chem. **26**, 528 (1913). ²⁾ Marcusson, l. c.

³⁾ K. E. Schulze, Ber. **20**, 411 (1887).

⁴⁾ R. Weißgerber, Ber. **36**, 754 (1903).

⁵⁾ Derselbe, Brennstoffchemie **4**, 51 (1923).

⁶⁾ Holde, Petroleum **18**, 853 (1922).

Schieferteeröl hat je nach Herkunft verschiedene Eigenschaften, z. B. ähneln die Spindelöle aus schottischem Schieferteer sehr den entsprechenden Ölen aus Mineralöl. Schmieröl aus estländischem Schieferteer, im Laboratorium mit überhitztem Dampf bei 240–280° erhalten, hatte spez. Gew. bei + 20° = 0,996, Englergrad bei 20° = 35,6, bei 50° = 5,5, die Oberflächenspannung $\alpha = 3,15$ wie Mineralschmieröl aus Erdöl und war in Anilin völlig löslich.

9. Gehalt an Asphaltharzen, Paraffin und Ceresin.

Diese Stoffe können als natürliche Bestandteile, und zwar zumeist in kolloidal gelöster Form in Schmierölen vorkommen, sie können aber auch als natürliche Beimengungen zum kleinen Teil suspendiert sein¹⁾ und gelegentlich auch von künstlichen, zur Verdickung beigefügten Zusätzen herrühren. Die Suspensionen sieht man beim Ablaufenlassen des Öles in dünner Schicht.

Soweit sich die Öle bei Zimmerwärme oder mäßiger Erwärmung filtrieren lassen, kann man durch die Asphalt-, Paraffin- und Ceresinbestimmung des filtrierten und nicht filtrierten Öles einen gewissen Anhalt über die Stärke und Art der suspendierten Stoffe gewinnen.

Da beträchtliche Mengen von Asphaltharzen Verharzungen und Verschmierungen der Lager, Dochte usw., bei Dampfzylinderölen Bildung von Schieberückständen (s. S. 261) veranlassen können, sind von seiten der Ölkonsumenten (s. a. Tab. 54–57, S. 254 ff.) besondere Anforderungen an einen zulässigen Höchstgehalt von benzinunlöslichem Asphalt (Bestimmung s. S. 105) oder dessen Neubildung unter bestimmten Schutzbedingungen vorgeschrieben.

Früher wurden noch von einzelnen Eisenbahnbehörden, z. B. den württembergischen und bayerischen Staatsbahnen Maximalgehalte an alkoholätherunlöslichen Asphaltharzen (s. S. 107) für Naßdampfzylinderöle 1 bzw. 1,5‰, für Heißdampföle 1‰ vorgeschrieben. Die Richtlinien lassen diese Forderungen aber fallen.

Den bei Zimmerwärme flüssigen Dampfzylinderölen wurden früher bisweilen zur Erzielung salbenartiger Konsistenz geringe Mengen Ceresin beigegeben, die sich bei nicht zu dunklen Ölen nach Zusatz von 3 T. Alkohol zu 4 T. der ätherischen Lösung des Öles durch Auftreten eines hellen, bei etwa 70° schmelzenden Niederschlages verrieten. Von gleichzeitig mitgefällten Erdölharzen läßt sich das Ceresin durch Auskochen mit Alkohol befreien. Vgl. auch S. 358.

Es sind aber auch in reinen dunklen Zylinderölen durch Auskochen der mit Alkoholäther gefällten Asphaltharze mit Alkohol völlig ceresinartige bei etwa 70° schmelzende Kohlenwasserstoffe nachgewiesen worden, welche natürliche Bestandteile mancher Erdöle sind und auch gelegentlich technisch gewonnen wurden²⁾ (s. S. 355).

Der Gehalt an Paraffin wird im Bedarfsfall gemäß S. 108 bestimmt.

10. Raffinationsgrad.

Dieser wird bei Schmierölen durch die Prüfungen auf Säure, Alkali, Asche usw. (s. S. 237 ff.) genügend gekennzeichnet. Ein gut raffiniertes

¹⁾ Holde, Mitteilungen 11, 261 (1893); 13, 253 (1895); 13, Erg.-Heft I, 51 (1895); 14, 113 (1896).

²⁾ Holde, Mitteilungen 13, Erg.-Heft I, 33 (1895); Kast und Seidner. Dingers Polyt. Journ. 1892, S. 153, 284, schieden aus amerikanischem Zylinderöl erdwachsartige Stoffe ab, ebenso fand Kießling dieses sog. amorphe Paraffin in den meisten amerikanischen Zylinderölen.

Schmierödestillat soll klar durchsichtig sein, bei längerem Stehen und Temperaturwechsel keine Abscheidungen bilden und weder Wasser noch Harzteilchen, Natriumsulfat oder gelöste Naphthenseifen enthalten. Die zum Nachweis der letzteren eingeführten Laugenproben werden von den meisten Technikern der Erdölindustrie wenig anerkannt. Sicherer Anhalt gibt die Aschenbestimmung (S. 76 u. 184), welche neuerdings allgemeiner (s. a. Tab. 54—57) als Kriterium des Raffinationsgrades bzw. der Auswaschung von Salzen und Laugenresten bei besseren Schmierölen vorgeschrieben ist.

Die von der I. P. K. 1912 an Stelle der Aschenbestimmung angebenen, hiernach wohl revisionsbedürftigen Vorschriften lauten:

Anorganische Salze werden im wäßrigen Auszug von 100 cm³ Öl bestimmt. Die Gegenwart von Alkaliseifen in reinen Mineralölen tut sich in der Regel durch bleibende Emulsion und schwach alkalische Reaktion des wäßrigen Auszuges kund, wobei der qualitative Nachweis der Alkaliseife durch folgende Methode erfolgt: In einem Reagensglas von 15 mm Weite werden 0,5 cm³ 0,5^o-Bé-Lauge am Bunsenbrenner bis zum Kochen erhitzt. Man fügt ein gleiches Quantum Öl hinzu und erhitzt aufs neue während 1 min bis zum Kochen in der Weise, daß beide Flüssigkeiten sich während des Kochens so innig wie möglich mischen. Diese Probe wird hierauf für 2—3 h in ein kochendes Wasserbad eingestellt. Die Probe muß alsdann folgenden Befund ergeben: Das Öl muß bei Abwesenheit naphthensaurer Salze klar sein und der Alkaliazug so weit durchsichtig erscheinen, daß Petitdruck gelesen werden kann. Entsprechende Trübung deutet auf Gehalt an naphthensauren Salzen; im letzteren Falle muß die Aschenbestimmung vorgenommen werden.

Da nicht sorgfältig von Natronsalzen (sulfosauren Alkalien) gereinigte Öle leichter mit dem Niederschlagswasser und dem Dampf aus dem Zylinder herausgebracht werden und so einen größeren Materialverbrauch und auch Störungen bei der Wiederbenutzung des Kondenswassers bedingen, wird auch zur Prüfung die S. 268 angegebene Emulgierprobe benutzt und besonders auf Abwesenheit von Alkalien in der Asche Wert gelegt.

Suspendierte Metallseifen, z. B. Eisenseifen, die durch Einwirkung freier Naphthensäuren auf das Metall der Lagergefäße entstehen können, sind durch Abfiltrieren, Veraschen, Prüfung der Asche und Zersetzung durch Salzsäure in freie Fettsäure und Metallchlorid zu prüfen.

11. Bedingungen für Schmieröllieferungen.

Die Lieferungsbedingungen für Kleinbahnöle, die dem öffentlichen oder einem großen internen Verkehr dienen, z. B. Kreisbahnen, Untergrundbahnen usw., entsprachen vor 1914 im allgemeinen denjenigen der früheren Staatsbahnen. Vielfach wurden zwar geringere Anforderungen gestellt (z. B. fp 130—140^o) und keine Vorschriften über Raffination und Asphaltgehalt gegeben, aber immerhin Mineralöle, sog. ungereinigte Residuen oder „Vulkanöle“, verlangt. Die Lokomotiven einzelner Kleinbahnen wurden, wie früher bei den Staatsbahnen, mit Gemischen von raffiniertem Eisenbahnöl und Rüböl geschmiert, andere mit amerikanischem Zylinderöl.

Für Feldbahnen hatten sich geringere Öle, z. B. auch Vulkanöle von $E = 70$ —100 bei 20^o bewährt. Die Große Berliner Straßenbahnges. schrieb für Wagenöl d 0,900/925, fp (o. T.) 150^o, E_{50} 6,5—7,5 vor.

Tabelle
Anforderungen an
a) Nach den Richtlinien 1922 und b) nach Holde, 5. Aufl.
Die nach a nur erwünschten Unter-

Nr. Z.	Schmiermaterial	Verwendet für	Spez. Gew. $\times 1000$ bei 15°	Englergrad			Flamm- punkt °C	Stock- punkt °C	Säure % SO ₂ höch- stens	Asche % höch- stens
				20°	50°	100°				
1	Spindel- schmieröl	Schnellaufende leicht belastete Maschinenteile, Präzisionsmaschinen, Textil-, Papier- und Druckereimaschinen und Preßluftwerkzeuge	< 940	2,6-12	-	-	etwa 140	- 5 ¹⁾	0,05	-
2	Eis- maschinen- öl für Am- moniak- betrieb	Bei kleineren Kompressoren bis 50000 kcal/h-Leistung: Lager, Stopfbüchsen und Zylinder. Bei größeren Kompressoren nur Stopfbüchsen und Zylinder, für Lager siehe Nr. 9	< 940	4-12	-	-	> 145 ¹⁾	unter - 20	0,02	-
3	Eis- maschinen- öl für CO ₂ - Betrieb	Zylinder und Stopfbüchsen	< 940	6-12	-	-	> 145 ¹⁾	unter - 15	0,02	-
4	Auto- matenöl	Automaten und Revolver- bänke	< 950	-	2-5	-	> 140	< 0	0,05 ¹⁾	-
5	Leichtes helles Maschinenöl	Stellwerke für Eisenbahn- betrieb	903/918	10-20	-	-	160 ¹⁾	- 15	0,01	-
6	Elektromoto- ren- und Dyna- moöl. Siehe auch Steinkoh- lenschmieröl Tabelle Nr. 101	Lagerschmierung für Umlauf- und Ringschmierung für Genera- toren, Groß- u. Kleinelektro- motoren, schwerbelastete Lager an Werkzeugmaschinen und großen Antrieben bei Um- laufzahlen von über 200/min	< 950	-	2,5-6	-	> 160 ¹⁾	+ 5, im Winter min- destens - 5	0,01	0,01
7	Luftkom- pressoren- öl	Luftzylinder, Stopfbüchsen, Kolbenstangen und Steuer- organe der Luftseite bei Kompressoren mit Arbeits- druck unter 20 at	< 965	-	4-6 ¹⁾ 6-8 ²⁾	-	> 200 ²⁾	0 bis + 5	0,03	-
8	Hoch- druckluft- kompres- sorenöl	Luftzylinder der Kompres- soren mit Arbeitsdruck über 20 at, deren Kolbenstangen und Stopfbüchsen, Ventile oder Schieber	< 965	-	> 5	< 4	220-280 ¹⁾	- 5 bis + 8	0,03	-
9	Lager- schmieröl	Normale Lager aller Art, Gleit- bahnen an Dampfmaschinen und Großgasmaschinen usw.	< 965	-	3-8 ¹⁾	-	> 140	+ 5, im Winter - 5	0,1	0,05
10	Kugellageröl siehe auch Kugellager- fett, Tabelle 62, Nr. 3	Kugellager jeder Art, Prä- zisions-Rollenlager, moderne Zahnradübertragungen ¹⁾	< 965	-	4-8 ²⁾	-	> 160	+ 5, im Winter - 5	0,02	0,01
11	Zentrifugal- wasser- pumpenöl	-	-	3/8 ¹⁾	-	-	-	-	-	-
12	Zentrifugal- luftpumpenöl	-	-	60/80	-	-	185/215	-	-	-

54.
helle Schmieröle.
(Abkürzung, auch in den folgenden Tabellen, H. 5 A).
suchungen sind mit (⊙) bezeichnet.

Hart- asphalt %	Verhalten bei 2 std. Erhitzen auf 100° Verdampfbar- keit nicht über %	Neubildung asphalt- artiger Stoffe nicht über %	Bemerkungen
0	⊙ 0,8	—	Raffinat. 1) Nur für Preßluftwerkzeuge. Gehalt an pflanzlichen und tierischen Fetten 0. ⊙ „ „ Braun- und Steinkohlenschmierölen 0. ⊙ [Das typische russische Spindelöl Nobel II hat E bei 20° = 12,3, bei 50° = 2,97 /p (Pensky) = 171°; ep = - 15°, spez. Gew. 900. H. 5 A]
—	—	—	Raffinat. Wassergehalt < 0,05 %. Gehalt an pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten 0. Die vielfach auffallend rötliche Färbung der Eis- maschinennöle wird künstlich erzeugt und ist für die Güte des Eis- maschinennöls belanglos. 1) Bei sog. „trocknem“ Betrieb 160—180°.
—	—	—	Raffinat. Im allgemeinen für CO ₂ -Kompressoren chem. reines, wasserfreies Glycerin (d ₄ = 40° B _e) zur Schmierung von Zylindern und Stopfbüchsen; bei kleineren Kompressoren (bis 100 000 kcal/h) kann auch Öl Nr. 3 verwendet werden, bei Leistungen unter 50 000 kcal/h der Einfachheit und Betriebs- sicherheit wegen auch zur Lagerschmierung. Für Kompressoren mit andern Betriebsstoffen, wie schweflige Säure, sind vom Erbauer Angaben über Schmierung einzuholen. Die Luftkompressoren und Luftpumpen von Kalt- luft-Eismaschinen und Wasserdampfstrahl-Kältemaschinen sind mit Luft- kompressoröl Nr. 7 zu schmieren. 1) Bei sog. „trocknem“ Betrieb 160-180°. Wasser 0. Gehalt an pflanzl. u. tier. Fett bis 3%.
—	⊙ 0,8	—	Raffinat, Destillat oder compoudiertes Öl. 1) Bei compoudierten Ölen nicht über 0,5 %. Gehalt an pflanzlichen und tierischen Fetten richtet sich nach bestimmten An- forderungen. Eine allgemein gültige Norm für Automatenöl ist wegen großer Mannigfaltigkeit der Anforderungen nicht anzustellen. Besonders ist zu beachten, daß der Gehalt an freier Säure und Alkali möglichst gleich Null ist, um die Hände der Arbeiter vor Hautausschlag zu schützen, weshalb sich hier Raffinat zur Verwendung empfiehlt. Aus diesem Grunde sollen auch keine Steinkohlenschmieröle zugesetzt werden. Für die Beurteilung der Preisangemessenheit empfiehlt sich die Feststellung des Zusatzes an pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten, der bei gewissen Be- arbeitungsvorgängen von Vorteil sein kann.
—	—	—	1) [Pensky-Martens. H. 5 A]
Raffi- nat 0 De- stillat höch- stens 0,1	⊙ 0,8	—	Raffinat oder Destillat. 1) Bei schwer belasteten Lagern höher. Wasser < 0,05 %. Gehalt an Braun- und Steinkohlenschmierölen 0. ⊙ [Das typische russische Schwermaschinenöl Nobel I hat E bei 20° = 41, bei 50° = 6,6; /p (Pensky) = 213°; ep unter - 10°; spez. Gew. = 907. H. 5 A]
0	⊙ 1	⊙ 2	Raffinat. 1) Für Ventilkompressoren. 2) Für Schieberkompressoren. 3) Für Arbeitsdruck unter 6 at (Stahl- werks-, Hochofengebläse usw.) sind 180° ausreichend. Gehalt an pflanzlichen und tierischen Fetten 0. — Mit Wasserdampf darf das Öl nicht oder nur schwach emulgieren. Für Bergwerke gelten besondere Bestimmungen.
0	⊙ 0,8	⊙ 1,5	Raffinat oder Zylinderöl. 1) Je nach Gegendruck und Kon- struktion des Kompressors. Gehalt an pflanzlichen und tierischen Fetten 0. — Mit Wasserdampf darf das Öl nicht oder nur schwach emulgieren. ⊙
< 0,25	⊙ 1	—	Raffinat, Destillat oder Mischöl. Für besonders hochbeanspruchte Lager wird nur Raffinat verwendet. Siehe auch Tabelle Nr. 62. Wasser < 0,5 %. 1) Bei Umlauf-(Zirkulations-) Ölen ist ein Öl von einer Viscosität = 2,5 bis 4 bei 50° erwünscht, der Aschgehalt darf 0,01 % ₂ , der Säuregehalt 0,05 % ₂ und der Asphaltgehalt 0,1 % nicht überschreiten. [Ein Öl mit folgenden Eigenschaften: E 38—51 bei 20° und E 6—7,5 bei 50°, spez. Gew. 907—909; ep = 10°, selten höher; Säuregehalt 0,01 % ₂ ; /p (Pensky) 180° hat sich in behördlichen Betrieben bewährt. H. 5 A]
0	—	—	Raffinat. 1) Für hochbeanspruchte Übertragungen, besonders bei Spezialmaterial (Bronze usw.) sind die Vorschriften der Erbauer einzuholen. Siehe auch Tabelle Nr. 62. 2) Bei Ölpreßbetrieb 3—5 bei 50°. Gehalt an pflanzlichen und tierischen Fetten in Sonderfällen je nach Be- anspruchung bis 5 % ₂ . ⊙ — Wassergehalt nicht > 0,1 %.
—	—	—	1) [Öl von E 17,6 ergab bei Ringschmierlager bereits Heißlaufen. H. 5 A]
—	—	—	[Dünneres Öl, z. B. E 7,8—9,8 bei 20° wird erfahrungsgemäß fort- geschleudert. H. 5 A]

Tabelle

Anforderungen an Schmieröl
a) Nach „Richtlinien“ 1922 und b) nach Holde, V. Aufl.

Nr.	Schmiermaterial	Verwendet für	Spez. Gew. $\times 1000$ bei 15°C höchstens	Englergrad bei 50°	Flammpunkt offener Tiegel $^\circ \text{C}$ mindestens	Stockpunkt $^\circ \text{C}$	Säureber. als $\% \text{SO}_2$	Asche $\% \text{höchstens}$	Hartasphalt $\% \text{höchstens}$
1	Gasmotorenöl (V. Aufl.)	Kleine und größere Motoren	—	3,4–8,2	190 bis 211 ¹⁾	—	0,01	—	—
2	Automobilmotorenöl, Kleingasmaschinenöl	Zylinder, Stopfbüchsen und Kolbenstangen, Kolbenbolzen, Kurbelwellen- und Nockenwellenlager sowie Steuerungsorgane von Benzin-, Benzol-, Petroleum-, Spiritus- und sonstigen Verbrennungsmotoren, Ölmaschinen und Glühkopfmotoren	965	4–8 ¹⁾	185 ⁰	im Sommer + 5 im Winter – 5 ²⁾	höchstens 0,07	⊙ 0,05	höchstens 0,02
3	Großgasmaschinenöl	Raffinat für Gaszylinder, Stopfbüchsen, Kolbenstangen, Eintrittsventile Destillat: desgl. u. Umlaufschmierung ¹⁾	965	4–7 ¹⁾ 8–10 ²⁾	180 ⁰	+ 5 ^{0 1)} im Winter 0 ⁰	< 0,1	⊙ 0,02	< 0,07
4	Dieselmotoren-Zylinderöl	Zylinder, Stopfbüchsen und Kolbenstangen ¹⁾	965	4–8	175 ⁰	+ 5 ⁰ , im Winter – 5 ⁰ und tiefer	höchstens 0,07 ²⁾	0,02	0 ²⁾
5	Flugmotorenöle	Alle heißen Schmierstellen der Motoren in Flugzeugen und Luftschiffen	965	7–11	190 ⁰ bis 200 ⁰	– 12 ⁰ bis – 25 ⁰ je nach Vereinbarung	höchstens 0,07 ¹⁾	⊙ 0,05	0
6	Getriebeöl für Automobile und Zahnradvorgelege	Differential- und Wechselgetriebe von Personen- und Lastkraftwagen, Getriebe in Luftfahrzeugen (Propellerantrieb), Auto-(Motor-) Booten und gekapselte Zahnradvorgelege jeder Art, sowie leichte und mittlere Schneckengetriebe	980	4–16 ¹⁾	175 ⁰	je nach Verwendung	< 0,1 ²⁾	⊙ < 0,5	0 ²⁾

55.

für Explosionsmotoren.

Die nach a nur erwünschten Untersuchungen sind mit ⊙ bezeichnet.

Verdampfbarkeit nach 2std. Erhitzen auf 100°. Verlust nicht über %	Neubildung von asphaltartigen Stoffen nach 2std. Erhitzen auf 100°. Nicht über %	Bemerkungen
—	—	¹⁾ Pensky-Martens, der <i>fp</i> ist selten niedriger (bis 170°). Öle von $E_{20} = 16,4$ und <i>fp</i> (o. T.) = 218 haben sich für Motoren von 2—8 PS, ein Öl mit 3% Knochenöl $E_{20} = 23,4$ und <i>fp</i> (o. T.) = 196° für Motoren von 150 PS in behördlichen Betrieben bewährt.
⊙ 0,4	⊙ 1	Raffinat. ¹⁾ 8—12 bei 50° für luftgekühlte und solche Motoren, die bei besonders hohen Temperaturen arbeiten. ²⁾ und tiefer, je nach Konstruktion, Klima und Verwendungsort. Stopfbüchsen und Zylinder der Luftpumpen bei Zweitaktmaschinen werden bei Drucken bis 20 at mit Luftkompressoröl Nr. 7, Tab. 54, bei Drucken über 20 at mit Hochdruckluftkompressoröl Nr. 8, Tab. 54, geschmiert. Die Stopfbüchsen der Zentrifugal-Wasserpumpen bei Automobilmotoren werden ebenso wie alle Stellen, an denen Ölschmierung vermieden werden kann, also Ventilatorlager, Federbolzen usw., mit Staufferfett Nr. 2, Tab. 62, geschmiert. Besondere Sorgfalt ist der Schmierung der Blattfedern zu schenken; geeignetes Fett siehe Nr. 7, Tab. 62. Zur Schmierung der Magnetapparate ist nur bestes Knochenöl (Nähmaschinenöl) zu verwenden. Automobilöle dürfen nicht zu hoch sieden, da ein Teil des Schmieröls im Explosionszylinder immer mitverbrennt. Hochsiedendes und dickflüssiges Öl würde unvollständig verbrennen. ⊙ Wassergehalt höchstens 0,05%.
⊙ 1	⊙ 1	Raffinat oder Destillat. ¹⁾ Des geringeren Preises wegen sollten allgemein gute Destillate genommen werden, Raffinate nur für den oben angegebenen Zweck. Die großen Laufflächen und sonstige Schmierstellen sollten mit dem filtrierten Gasmaschinenabfallöl geschmiert werden, Exzenter mit gutem, konsistentem Maschinenfett, Austrittsventile mit Vulkanölen; in allen Fällen kommt es aber auf die Eigenart der betreffenden Maschinenkonstruktion an. ²⁾ Bei Viertaktmaschinen. ³⁾ Bei Zweitaktmaschinen. ⁴⁾ Für Umlaufschmierung und der Kälte ausgesetzte Ölleitungen sind im Winter je nach der Höhe der im Maschinenhaus etwa eintretenden Kälte (längere Betriebsunterbrechungen) Öle mit tieferem Stockpunkt zu empfehlen. Wassergehalt höchstens 0,05%. ⊙ Gehalt an pflanzlichen und tierischen Fetten 0.
⊙ 1	⊙ 2	Raffinat oder Destillat. ¹⁾ Zur Schmierung der Luftpumpen der Dieselmotoren wird Luftkompressoröl (Nr. 7, Tab. 54) verwendet. ²⁾ Für Raffinate, für Destillate nicht über 0,2%. ³⁾ Raffinate: in Normalbenzin klar löslich, Destillate: nicht über 0,05%.
⊙ 0,4	⊙ 1	Raffinat oder compoundiertes Öl. ¹⁾ Bei reinem Mineralöl, bei compoundierten Ölen höchstens 0,4%. Nebenstehende Daten kennzeichnen auch ein allen Betriebsbedingungen entsprechendes hochwertiges Automobilmotorenöl. Verschiedene Luftverkehrsgesellschaften usw. stellen umgekehrt nur die Bedingung, daß die Öle für Flugzeugstandmotoren guten Automobilmotorenölen entsprechen, da bei Überlandflügen mit Notlandungen infolge Betriebsstoffmangels das fast überall erhältliche Automobilmotorenöl ohne besondere Umstellung der Ölpumpe den Weiterflug ermöglichen kann. Als Öl für luftgekühlte und Umlauf-Motoren wird der hohen gleichbleibenden Viscosität wegen auch bei höheren Temperaturen Ricinusöl (1. Pressung oder Ersatzöl, z. B. Öl Nr. 5, mit Voltolzusatz von 30—50 Visc. bei 50°) genommen.
—	—	Raffinat, Destillat oder zylinderöltartige Produkte. ¹⁾ Richtet sich nach Art, Zähnezahzahl, Geschwindigkeit usw. Zweckmäßig vom Erbauer zu erfragen. ²⁾ Für Raffinate, bei Destillaten bis 0,3% zulässig. ³⁾ Raffinate in Normalbenzin klar löslich. Destillate unter 0,2%. ⊙ Gehalt an Harz und harzähnlichen Stoffen 0. ⊙ Gehalt an pflanzlichen und tierischen Fetten je nach Verwendung. ⊙ Gehalt an Braun- und Steinkohlenschmierölen 0. ⊙ Wassergehalt unter 0,5%.

Tabelle
Anforderungen an Eisenbahnwagen-Mineral-
a) nach den „Richtlinien“ 1922
(die nach a nur erwünschten Unter-

Lf. Nr.	Schmiermaterial	Verwendungsstelle	Sp. Gew. $\times 1000$ bei 15°	Englergrad bei		Flammpunkt offener Tiegel mindestens ° C
				20°	50°	
1	Achsenöl siehe auch Tabelle 62 Nr. 2.	Eisenbahnachsenlager und ähnliche	< 1200	—	> 4	145°
2	Eisenbahn- wagen- schmieröle Sommeröl H. 5 A	Württemberg 1912	900/940	40/60	7/10	160°
		Preußen 1907	905/940	50/80	7,5/11	145 (P.M.)
		Bayern 1910	900/950	25/60	6/10	150
		Sachsen 1910	—	40/60	6,5/10	—
3	Eisenbahn- wagen- schmieröl Winteröl H. 5 A	Preußen 1907	900/940	25/45	4,5/7,5	145
		Württemberg 1912				
		Bayern 1907	905/940	25/50	4,5/7,5	135 (P.M.)
		Baden 1910	900/950	25/60	6/10	150
		Sachsen 1910	—	25/45	4/7	—
4	Vulkanöle	Lager untergeordneter Art, grobe Maschinent- teile, Schmierstellen im Freien, an Förder- einrichtungen, Eisen- bahnstellwerken. Roll- gängen in Walzwer- ken, Förderwagen- achsen, Hand- und Pferdetransportmit- teln usw.	< 1200	—	4—8	ca. 140°
5	Draht- seilöle	Drahtseileinfettungen für Bergwerks- und Schiffahrtbetrieb, Hochofen- (Gicht-) u. sonstige Aufzüge	< 1200	—	5—10	140°

Technische Bedingungen für die Lieferung von Marineschmieröl, vor 1914 gültig (Prüfung s. S. 727).

Das Öl soll eine Mischung aus Mineralöl und fettem Öl, das für die Mischung verwendete fette Öl vollkommen reines eingedicktes Rüböl sein.

Analyse des fertigen Gemisches:

E bei 20° = 38—44, bei 50° = 7—8.

d (15°) = 0,915/935.

Säurezahl (nur organische Säuren) nicht $> 3,5$.

Völlige Abwesenheit von Mineralsäuren, Harz, Harzöl, Teeröl und Verunreinigungen.

Gehalt an Mineralöl nicht $> 76\%$.

Keine Veränderung des Öles beim Erhitzen in dünner Schicht während 10 h auf 50°.

Das Öl muß nach 1 std. Abkühlen im 15 mm weiten Reagensglas auf -10° fließend bleiben.

56.

schmieröle und andere dunkle Mineralöle

b) Holde V. Aufl. (s. a. S. 794/795)
suchungen sind mit ⊙ bezeichnet).

Stockpunkt ° C	Säure ber. als SO ₂ höchstens ‰	Hart- asphalt höchstens ‰	Bemerkungen
0° im Sommer, — 12° im Winter	0,1	2 ¹⁾	Mischöl, Steinkohlen- oder Braunkohlenöl oder Rückstandsöl. 1) Bei reinem Steinkohlenschmieröl soll der Asphaltgehalt 10‰ nicht überschreiten, bei Mischungen mit Steinkohlenschmieröl kann die Höchstgrenze des Asphaltgehaltes entsprechend dem Anteil des Steinkohlenschmieröls höher als 2‰ liegen. Wasser nicht über 0,5‰. Ausscheidungen und Verunreinigungen dürfen sich bis 0° nicht zeigen.
— 5° ¹⁾ — 5° ¹⁾ — 5° ¹⁾ — 5° ¹⁾	0,3 0,3 0,03 0	0,2 0,3 0,5 —	1) Temperatur, bei welcher das Öl im 6 mm weiten U-Rohr unter 50 mm Wasserdruck wenigstens 10 mm steigen soll. Die Eisenbahnverwaltung Baden fordert außerdem, daß höchstens 6 Vol.-% unter 300° siedende Anteile, höchstens 13% Destillationsrückstände sind.
— 20 ¹⁾ , vor dem Versuch auf 50° erhitzt — 15 ¹⁾ — 12 — 20	0,3 0,3 0,03 0	0 2 0,3 0,5 —	1) Temperatur, bei welcher der Aufstieg im 6 mm-U-Rohr nach wiederholtem Abkühlen mindestens 10 mm beträgt. Die Eisenbahnverwaltung Baden verlangt, daß höchstens 6 Vol.-% unter 300° siedende Anteile, höchstens 13% Destillationsrückstände sind.
0° im Sommer, — 12° im Winter	0,1	5 ¹⁾	Mischöl, Rückstandsöl, Stein- oder Braunkohlenschmieröl. 1) Bei reinem Steinkohlenschmieröl soll der Asphaltgehalt 10‰ nicht übersteigen, bei Mischungen mit Steinkohlenschmieröl kann der Gehalt 5‰ übersteigen. Wasser < 0,5‰. ⊙ Ausscheidungen und Verunreinigungen dürfen sich bis 0° nicht zeigen.
0° im Sommer, — 12° im Winter	0,1	—	Mischöl, Stein- oder Braunkohlenschmieröl. ⊙ Gehalt an Harz und harzähnlichen Stoffen dem jeweiligen Zweck entsprechend. ⊙ Ausscheidungen und Verunreinigungen dürfen sich bis 0° nicht zeigen.

Die aus dem Öl abzuschheidenden wasserunlöslichen Fettsäuren sollen J.-Z. 57—67 und Schm. nicht > 25° haben.

Der *fp* (Pensky-Martens) darf nicht < 170° sein.

Das in der Mischung enthaltene Mineralöl muß

E bei 20° = 22—25.

d bei 15° 0,90—0,92 (Wasser von 4° = 1) haben.

In den Tabellen 54—57, S. 254—260, sind die in den Richtlinien und nach Holde, 5. Aufl., an die gebräuchlichsten Schmieröle gestellten Anforderungen, soweit letztere nicht überholt sind, aufgeführt. Die besonderen Anforderungen an Dampf- und Wasserturbinenöle sind im Abschnitt L. I. Tab. 59, an konsistente Fette, Bohrlöle und Vergüteöle in den Tab. 61, 62 u. 64, S. 285/86, an Füllflüssigkeiten für hydraulische Pressen S. 299 mitgeteilt.

Tabelle 57.

Anforderungen an Dampfzylinderöle nach den Richtlinien 1922.
(Die nicht unbedingt erforderlichen Untersuchungen sind mit ⊙ bezeichnet.)

Laufende Nr.	Schmiermaterial	Verwendet für	Spez. Gew. × 1000 bei 15° C höchstens	Englergrad bei 100° C	Flammpunkt o. T. mindestens ° C	Organ. Säure ber. als % SO ₃ höchstens	Asche % höchstens	Hartasphalt % höchstens	Verdampfbarkeit nach dem Erhitzen während 2 Std.	⊙ Bei vorstehender Erhitzung Neubildung asphaltartiger Stoffe höchstens %	Gehalt an pflanzlichen und tierischen Fetten ⊙	Bemerkungen
1	Naß-Dampf-Zylinderöl	Zylinder, Stopfbüchsen mit Kolbenstangen, Ventilspindelführung und Schieber bei Dampftemperaturen unter 250° C, gemessen am Eintrittsstutzen der Maschine	980	2,5—6	240 ¹⁾	0,1 ²⁾	0,1	0,7	2 180° 2 %	4	je nach Herstellungsstellung	Reines Erdölzylinderöl oder compoundiertes Zylinderöl. Bei Wiederbenutzung des Kondenswassers (Oberflächenkondens.) ist die Verwendung von compoundierten Zylinderölen nicht ratsam. Die Compoundierung soll durchgeföhrt sein, daß auch nach längerem Stehen keine Trennung der Öle erfolgt.
2	Heißdampf-Zylinderöl	desgl. für Dampftemperaturen über 250°	980	3—7	260 ¹⁾ bzw. höher je nach Dampf-temperatur	0,1 ²⁾	0,1	0,2	2 200° 2 %	3	je nach Beanspruchung bis 5 %	¹⁾ Für Niederdruckzylinder von Verbundmaschinen und bei ähnlichen Verhältnissen können Öle mit niedrigerem Flammpunkt und geringerer Viscosität genommen werden. Bei compoundierten Ölen kann der Flammpunkt bis 40° niedriger als die Temperatur des Dampfes, gemessen am Eintrittsstutzen der Maschine liegen, während für nicht compoundierte Heißdampfzylinderöle die Spannung zwischen Flammpunkt und Eintrittsdampf-temperatur 20° bis 40° betragen darf.

²⁾ Für compoundierte Öle nicht über 0,5 %.

12. Gebrauchte Schmieröle¹⁾.

Die zum Schmieren kaltgehender Maschinenteile oder Dampfzylinder usw. benutzten Schmieröle werden vielfach nach Gebrauch gereinigt und wieder verwendet; sie sind meistens durch die lange Einwirkung höherer Temperaturen (gelegentlicher Heißläufer), der Luft und von Staub dunkler gefärbt als die frischen Öle, haben auch gewöhnlich etwas höheres spezifisches Gewicht und höhere Zähigkeit infolge von Verdunstung und Oxydation und müssen vor näherer Prüfung auf ihre weitere Eignung nach den im vorstehenden beschriebenen allgemeinen und speziellen Methoden durch Erwärmen, Behandeln mit Chlorcalcium und Filtrieren von Wasser und mechanischen Verunreinigungen befreit werden.

Je besser ein Öl für den jeweiligen Verwendungszweck hergestellt ist, um so geringer ist, von zufällig hineingelangtem Wasser und mechanischen Verunreinigungen abgesehen, seine Veränderung beim Gebrauch; so zeigten z. B. gute Turbinenöle (s. S. 265 ff.) nach sehr langem Gebrauch in der Umlaufschmierung im Gegensatz zu geringeren Qualitäten nur minimale Erhöhungen des spezifischen Gewichtes und der Zähigkeit sowie des Säuregehaltes (von 0,002 und 0,004% auf 0,01% ber. als SO₃) und keine Veränderungen des Flammpunktes.

13. Sog. Rückstandsbildungen²⁾.

Wiederholt sind in den Schieberkästen und Zylindern von Dampfmaschinen, an den Flachscheiben von Kompressorzylindern, in Koks- ofengasmaschinen, Lokomotivzylindern usw. pechartig harte, kohlige Rückstände mit weichen Einschlüssen vorgefunden worden. Bei einigen dieser Funde waren recht heftige Explosionen oder andere unangenehme Störungen im Betriebe der Maschinen, z. B. Verengung der Schmierkanäle und Verhinderung der Dampfströmung, Festbacken der Zylinderdeckel und Rohrflanschen bei Dampfmaschinen, Brüche von Schieberstangen, Versagen der Stopfbüchsen vorangegangen. Die Bildung derartiger Rückstände ist auf Oxydation der Öle oder auf zufällige örtliche Erhitzungen, welche die Oxydation und Zersetzung begünstigen, zurückzuführen; sie ist deshalb mehrfach in Maschinen, die mit komprimierter Luft oder überhitztem, lufthaltigem Wasserdampf betrieben werden, beobachtet worden. Die Rückstände bestehen aus zum Teil unveränderten, zum Teil stark bis zur Asphaltkonsistenz und Verkohlung veränderten Schmierölen in wechselnden Mengen neben anorganischen Stoffen. Diese sog. „Ölkohle“ läßt sich durch Laugen mehr oder weniger auflösen; aus der Lösung lassen sich mit Mineralsäure Asphaltogensäuren abscheiden, während das Unlösliche Carbene und Carboide enthält³⁾.

¹⁾ Keßler, Schmiermittelnöte und ihre Abhilfe. Verlag Stahleisen 1920. Düsseldorf.

²⁾ Ebenda und Holde, Mitteilungen **22**, 175 (1904); Chem. Umsch. **12**, 137, 187 (1905); Schlüter, Chem.-Ztg. **37**, 222 (1913).

³⁾ Marcusson, Brennstoffchemie **2**, 103 (1921).

In Explosionsmotoren entstehen bei der Rückstandsbildung keine oder nur wenig Asphaltogensäuren, sondern vorwiegend Carbene und Carboide, die z. T. verkokt sind. Rückstände, die in Gasmotorenzylindern von Hochofenanlagen gefunden wurden, enthielten Teer, der von den die Motoren speisenden Verkokungsgasen herrührte. In anderen Fällen wurden auch solche Rückstände, die Staub von Hochofenschlacke enthielten, neben oxydierten und verkohlten Schmierölbestandteilen gefunden. Die Ursachen der Rückstandsbildung sind also je nach den Betriebsverhältnissen verschiedene und meistens auch nur in letzteren zu suchen. In Verunreinigungen oder abnormen physikalischen oder chemischen Eigenschaften der zum Schmieren verwendeten Öle wurde in der Mehrzahl der früher untersuchten Fälle ein Grund für die Rückstandsbildung nicht gefunden. Nur gelegentlich konnte die Rückstandsbildung in einem Motorzylinder auf die Bildung von Eisen-seife durch Einwirkung freier organischer Säure im Schmieröl (etwa 0,6%) auf die Zylinderwandung zurückgeführt werden. In der späteren Zeit großer Ölknappheit haben allerdings nicht raffinierte Zylinderöle, die erhebliche Mengen benzinunlöslicher Bestandteile enthielten, vielfach Rückstandsbildung im Zylinder und damit Störungen veranlaßt. Wurden beispielsweise hochviscose Zylinderöle, wie es öfter geschah, dadurch hergestellt, daß Erdölpech mit dünnflüssigem Mineralöl gemischt wurde, so trennte sich in den Schmierpressen das Gemisch unter Bildung fester Massen von Pech, Asphalt und Hartparaffin. Infolgedessen versagten die Schmiervorrichtungen, die Ölbehälter platzten und die Antriebsgestänge brachen. In den dampfführenden Teilen der Maschinen setzte sich bei solchen Ölen Asphalt ab, Zylinderdeckel und Rohrflanschen, Stopfbüchsen, Ventile setzten sich fest; in einem Falle konnten aus den Dampfkanälen des Hochdruckzylinders 60 kg Rückstände entfernt werden. Bei Großgasmaschinen, die infolge der Ölknappheit mit unraffiniertem Mineralöldestillat geschmiert wurden, während man früher Raffinat verwendete, zeigten sich starke Ablagerungen von Asphalt und pechartigen Ölresten zwischen den Kolbenringen und an den Stopfbüchsen; die leichtere Zersetzlichkeit der Kohlenwasserstoffe der Destillate verursachte die ersten Auscheidungen pechartiger Massen, die sich in den Kolbenringnuten festsetzten und das freie Spiel der Kolbenringe hemmten, auch die Zylinderlaufflächen nutzten sich leichter ab. Der Staubgehalt des Gases sowie der Preßluft kommt für die Rückstandsbildung in erster Linie in Frage; auch die teerigen Bestandteile mangelhaft gereinigter Koksofengase fördern, wie oben erwähnt, die Ablagerung von Rückständen.

Bei Luftkompressoren geben hochraffinierte Mineralöle zu Beanstandungen keinen Anlaß, während die minderwertigen Ersatzöle leichter verdampfen und bei nicht sehr sorgfältiger Reinhaltung der Kühler zu Ablagerungen von Staub und Zersetzungsprodukten der Öle führen, die bereits bei einer Schichtdicke von 0,5 mm den Wärmedurchgang ebenso sehr verhindern wie eine 5 mm dicke Schicht Kesselstein. Die dadurch bedingte Erhitzung der Luft auf Temperaturen

über 140° führt zur erneuten Zersetzung der Öle und Ablagerung schwerer flüchtiger Anteile.

Der Grund für die Rückstandsbildungen ist bei Dampf- oder Gasmotorzylindern vielfach auch nur in dem Eindringen mechanischer Verunreinigungen, besonders Sand, zu suchen, die Verschleiß der Metallwandung verursachen; hierdurch wird lokale Überhitzung und damit zusammenhängende Zersetzung der Öle bewirkt¹⁾. Mit der angesaugten Luft oder dem Dampf können Flugstaub oder feste Stoffe aus dem Kesselspeisewasser sowie von den Überhitzerwänden abgesprungenes Eisenoxydhydrat in den Dampfzylinder gelangen, eine lokale Überhitzung verursachen und eine gesicherte Schmierung in Frage stellen. Das verwendete Schmieröl kommt bei normaler Beschaffenheit des letzteren immer erst in zweiter Linie bei der Rückstandsbildung in Betracht²⁾.

Anders verhält sich das Schmieröl bei Diesel- und Explosionsmotoren, die nicht mit Dampf, sondern mit Treibölen betrieben werden. Da bei der Explosion des Treibstoff-Luftgemisches die Temperatur auf über 1000° steigt, verbrennt auch stets ein Teil des Schmieröles, nämlich der Anteil, der nicht durch die Kühlung des Zylinders vor Verbrennung geschützt wird. Ist das verwendete Schmieröl asphaltartig, so können durch unvollständige Verbrennung kohlige Rückstände entstehen. Da fette Öle bei der Verbrennung einen sehr feinen Ruß geben, der leicht aus dem Zylinder ausgeblasen wird, setzt man den Motorzylinderölen, besonders bei Flugzeugmotoren, gern einige Prozent voltolierter fetter Öle (s. S. 271 ff.) zu, um so mit dem feinen Ruß des fetten Öles auch gleichzeitig die zäheren Verbrennungsrückstände des Mineralöles zu entfernen.

Untersuchung von Rückständen: Man trennt zunächst durch Extrahieren mit Chloroform das Unlösliche ab; aus diesem lassen sich mit dem Magneten etwa vorhandene, durch Abschleifen der Gleitflächen entstandene Eisensplitter herausschaffen; der Rückstand ist zum Teil in Salzsäure löslich, während Kohle, Sand, Gangart usw. zurückbleiben; im Unlöslichen wird die Kohle annähernd aus dem Glühverlust bestimmt. Der in Salzsäure lösliche Anteil, der in der Hauptsache von Eisenoxyd, metallischem Eisen, Eisenseifen herrührt, wird nach dem gewöhnlichen Gang der qualitativen Analyse näher untersucht. Gelegentlich fanden sich hierin auch Kupfer und Zink, die von dem verwendeten Bronzelager abgeschliffen waren. Die chloroformlöslichen Bestandteile des Rückstandes geben nach dem Abdunsten des Lösungsmittels an leicht siedendes Benzin ein Öl ab, das im spezifischen Gewicht und in der Elementarzusammensetzung mit dem zur Schmierung verwendeten Öl in der Regel große Ähnlichkeit zeigt, während das Benzinunlösliche sich in Benzol leicht löst und sich als Asphalt erweist.

Im nachstehenden seien einige Beispiele von Untersuchungen von Rückständen aus Kompressor-, Heißdampfzylindern usw. seitens des Materialprüfungsamtes angeführt³⁾:

Beispiel 1: Das benutzte Mineralzylinderöl war graugrün, im durchfallenden Licht rot, schwach durchscheinend, enthielt neben Mineralöl geringe Mengen Rinderklauenfett, zeigte η_p (P.M.) = 253°, Säuregehalt = 0.

¹⁾ L. Allen, Chem. Umsch. **12**, 138, 187 (1905).

²⁾ Stolzenburg, ebenda **13**, 54, 79 (1906).

³⁾ Holde und Schlüter, loc. cit.

Der Rückstand (Elementaranalysen in Tab. 58) aus einer Luftkompressionsmaschine stellte eine zum Teil harte, zum Teil weiche, nach verkohlter Substanz riechende Masse dar; er löste sich in leichtem Petroleumbenzin zu 35% und gab an Benzol weitere 3% braunschwarze, dickölige, sehr schwach riechende Anteile ab. Der nicht lösliche Teil, ein schwarzbraunes, wie zerriebener Asphalt aussehendes Pulver, enthielt Eisenoxyd und kohlige Substanzen.

Zusammensetzung der gelösten Anteile und des ursprünglichen Öles:

Qualitativ: In beiden kein Stickstoff. Spuren Schwefel im Öl und in den löslichen Teilen des Rückstandes.

Tabelle 58.
Elementaranalyse von Öl und Rückstand.

	Kohlenstoff %		Wasserstoff %		Sauerstoff % (ber. aus der Differenz)	Asche %
	Einzel- werte	Mittel	Einzel- werte	Mittel		
Ursprüngliches Öl	83,7 83,6	83,7	12,0 11,9	12,0	4,3	—
Benzinlöslicher Teil des Rückstandes	(81,8) 83,6	—	11,5 11,7	11,6	4,5	0,3
Benzinunlöslicher, benzollöslicher Teil des Rückstandes	83,5 83,4	83,5	11,5 11,6	11,6	4,9	—

Der Rückstand dürfte hiernach aus dem zur Schmierung benutzten Öl unter Zersetzung und Sauerstoffaufnahme entstanden sein, wobei allerdings der löslich gebliebene Teil nur sehr wenig Sauerstoff aufgenommen hat.

Beispiel 2: Im Kolbenschieber einer neuen Heißdampflokobile gefundene schwarzbraune, körnige Masse. Aschengehalt des verwendeten Heißdampfzylinderöles 0,008%. Der Schieberrückstand enthielt:

In Chloroform lösliche Stoffe (27%):	9% in Salzsäure unlösliche anorganische Stoffe, hauptsächlich Quarzsand,
25% dickflüssiges dunkles Mineralöl,	2% Tonerde,
2% benzinunlöslichen Asphalt.	2% Bleioxyd,
In Chloroform unlösliche Stoffe (73%):	6% Kalk,
44% kohlige organische Stoffe,	2% Magnesia,
7% Eisenoxyd,	1% Schwefelsäure, an Kalk gebunden.

Die große Menge der anorganischen Anteile des Rückstandes zeigt, daß das Öl nicht die Ursache der Ablagerungen war. Die gefundenen Quarzsandkörner deuten auf zufällige Verunreinigung des Zylinders hin. Durch die Sandkörner wurden die Zylinder- und Kolbenflächen stark gerieben und erhitzt, wodurch bei Steigerung der Temperatur die Bildung des Rückstandes stattfinden konnte. Aus dem Asphaltgehalt des Rückstandes sowie aus dem Eisenoxydgehalt, der auf Abreiben oxydierter feiner Eisenteile hinweist, ist auf ein längeres Verweilen desselben im Zylinder zu schließen. Man kann vermuten, daß Reste von Formsand und sonstigen Verunreinigungen die Ursache des Rückstandes gewesen und bei der Montage der Maschine die Gußteile nicht sauber genug ausgeblasen worden sind.

Schließlich sei an dieser Stelle noch kurz ein Fall erwähnt — es handelte sich um einen mit Preßluft in einem Bergwerk betriebenen Steinbohrer — bei dem an Stelle von Mineralöl Rüböl aushilfsweise zum

Schmierens des Kompressorzylinders benutzt worden war. Es trat Explosion ein, und zwei Arbeiter wurden durch die in den Arbeitsschacht strömenden gasförmigen Zersetzungsprodukte (Kohlenoxyd und Kohlen-säure) vergiftet, der eine tödlich. Bei letzterem wurde Kohlenoxyd als Ursache des Todes festgestellt¹⁾. Nach den Versuchen Englers über die Zersetzung von Fetten²⁾ ist die Möglichkeit der Bildung von CO aus Fetten durch starke Erhitzung gegeben.

14. Prüfung von Kondenswasser auf Ölgehalt.

Wenn der Arbeitsdampf der Dampfmaschinen kondensiert und wieder zur Speisung der Kessel verwendet werden soll, so muß zuvor das mitgerissene Schmieröl durch Filtration abgetrennt werden. Oft entsteht nun die Frage, ob solche Filteranlagen gut arbeiten, d. h. ob das filtrierte Wasser genügend ölfrei ist, da mit dem Kondenswasser in den Dampfkessel gelangendes Öl schädliche Wirkungen auf die Kesselwände ausüben, unter Umständen sogar Kesselexplosionen verursachen kann.

Prüfungsgang: Alle für die Prüfung benutzten Gefäße (Scheidetrichter, Kolben, Trichter, Filter) müssen zuvor durch Ausspülen mit Äther von jeder Spur Öl befreit werden, auch darf der Hahn des Scheidetrichters keinesfalls eingefettet werden. Man schüttelt eine gemessene Menge des Wassers (1000 cm³) so oft mit je 50 cm³ frisch destilliertem Äther aus, bis die letzte Ausschüttelung beim Eindampfen keinen Rückstand hinterläßt. Die vereinigten Ätherlösungen werden filtriert und nach Abdestillieren des Äthers in gewogener Schale 5 min lang bei 105° getrocknet. Von dem nach dem Erkalten gewogenen Öl sind nötigenfalls noch der Säuregehalt und die sonstige Beschaffenheit im Hinblick auf etwaige Angriffe der Kesselwände zu prüfen.

Nach Zschimmer³⁾ ist das im Wasser enthaltene Öl durch Erzeugung eines feinflockigen Niederschlages von Tonerdehydrat niederzureißen und dann aus diesem Niederschlag zu extrahieren. Besonders eignet sich dieses Verfahren bei sehr ölarmen Kondenswässern zur Anreicherung des in ihnen enthaltenen Öles. Man verwendet in solchen Fällen 3—5 Liter Wasser zur Prüfung und extrahiert den durch Tonerde (Alaun und Sodalösung) erhaltenen Niederschlag mit Äther. Nach Ellis⁴⁾ werden kolloidal im Wasser gelöste bzw. suspendierte Ölteilchen elektrisch negativ geladen und durch entgegengesetzt geladenes gelöstes Eisen- oder Aluminiumhydroxyd angezogen und gefällt.

L. Spezielle Schmieröle und Schmierfette.

I. Dampfturbinenöle.

Neubearbeitet von W. Manasse.

In dem Schmierensystem moderner Dampfturbinen mit hoher Umdrehungszahl wird das Öl, dem die doppelte Aufgabe des Schmierens und Kühlens zufällt, mittels Pumpe in reichlicher Menge vom Sammelbehälter in die Lager gedrückt, um von diesen — nach dem Durchfließen einer Klärvorrichtung, des Kühlers und Wasserabscheiders —

¹⁾ Z. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1900. 178. ²⁾ Ber. 22, 592 (1889).

³⁾ Z. d. Bayer. Rev.-Vereins 11, 107 (1907), s. a. Graefe, Petroleum 5, 419 (1909/10) und A. Goldberg, Chem.-Ztg. 41, 543 (1917).

⁴⁾ J. Soc. Chem. Ind. 29, 909 (1909); Chem. Zentralbl. 1910, II, 921.

wieder zum Sammelbehälter zurückzufließen (Umlauf- oder Zirkulations-schmierung).

In seinem ununterbrochenen Kreislaufe ist das Öl dauernd dem Einflusse von Luft und Dampf, der durch die Stopfbüchsen in das Öl gelangt ¹⁾, ausgesetzt. Wenn auch die Lagertemperaturen normalerweise über 50—55° nicht hinausgehen, so bietet doch die innige Verteilung der Luft im Öl dem Sauerstoff eine sehr große Angriffsfläche, so daß seiner Einwirkung, welche die vorhandenen Metalle katalytisch mehr oder weniger zu beschleunigen scheinen, selbst hochraffinierte Mineralöle mit der Zeit unterliegen. Während diese jedoch unter normalen Bedingungen 10000 Betriebsstunden und mehr ertragen, zeigen mangelhaft raffinierte Öle oder unraffinierte Destillate, wie die Erfahrungen der Neuzeit ²⁾ gelehrt haben, schon nach kurzer Zeit die Erscheinungen des „Alterns“, die sich durch Dunklerwerden, Zunahme des spez. Gew., der Viscosität, der Säure- und Teerzahl, vor allem aber in der wachsenden Neigung des Öls zum Emulgieren verraten. Solange die entstehenden Emulsionen sich nach kurzer Zeit wieder in ihre Bestandteile scheiden, ist ihr Auftreten unbedenklich; sie können jedoch so zäh und schlammartig werden, daß sie Verstopfungen der Ölleitungen und Verschmutzung des Kühlers hervorrufen, und bedeuten in diesem Falle eine große Betriebsgefahr. Für die Emulsionsbildung wird meist ein Gehalt des Öls an Seife, fettem Öl oder Säure verantwortlich gemacht, und es steht fest, daß ganz allgemein Kolloide, welche die Oberflächenspannung des Öls gegen Wasser herabsetzen, eine emulsionsfördernde Wirkung haben (s. S. 221). Die Seife kann entweder infolge mangelhafter Raffination im Öl zurückgeblieben oder auch durch Einwirkung von darin vorhandenen oder neugebildeten Säuren auf Metalle entstanden sein. Es kommen jedoch auch beim Betriebe mit völlig einwandfreien Raffinaten häufig Störungen infolge Emulsionsbildung vor, die u. a. ihre Ursache darin haben können, daß mit dem Dampf sodahaltiges Kesselwasser oder Rost aus den Überhitzern in das Öl gelangt, der nicht nur wie alle festen Stoffe in feiner Verteilung die Zähigkeit der Emulsionen bedeutend erhöht, sondern auch katalytisch die Oxydation des Öls beschleunigt. Ferner scheint die Bildung elektrischer Potentiale ³⁾ sowie der Durchgang von Starkstrom durch die Turbine bei Kurzschluß oder auch vagabundierender Ströme die Entstehung von Emulsionen und Schlamm zu begünstigen ⁴⁾.

Anforderungen: Wie aus vorstehendem erhellt, müssen Dampfturbinenöle in erster Linie sehr weitgehenden Ansprüchen an den Rein-

¹⁾ Erheblich größere Wassermengen gelangen mit der meist dampfübersättigten Luft des Maschinenraums, die in die Ölrückleitung eingesaugt wird, in das Öl.

²⁾ Keßler, Schmiermitteln und ihre Abhilfe. Verlag Stahleisen 1920.

³⁾ Die bei längerer Benutzung von Dampfturbinenölen sich bildenden Niederschläge bestehen nach Conradson (Chem.-Ztg. **36**, 1220 [1912]) aus Metallseifen, die sich bei der gleichzeitigen Einwirkung von Luft, Wasser und mehreren Metallen aus den Ölen bilden. Gegenwart eines Metalles bedingt kaum merkliche Veränderung des Öles, so daß die Bildung elektrischer Potentiale anscheinend die Ursache der Säure- und Seifenbildung ist.

⁴⁾ Vgl. T. C. Thomsen, Practice of Lubrication. New York 1920.

heitsgrad genügen, die nur von sorgfältig raffinierten Ölen erfüllt werden. Öle von geringerer Viscosität haben zähflüssigeren Ölen gegenüber den Vorzug kleinerer Reibungsverluste, schnellerer Wasserabscheidung und schnellerer Wärmeübertragung in den Lagern und im Kühler. Man benutzt daher meist Öle mit E_{50} 2,5–4.

Zur Schmierung von Getriebeturbinen, in deren Zahnradübersetzungen hohe Drucke auftreten, sind diese Öle zu dünnflüssig. Nach den Erfahrungen der AEG-Turbinen-Fabrik¹⁾ haben sich für derartige Maschinen Öle mit einer mittleren Viscosität (E_{50} 6–8, s. Tabelle 59), und zwar zur einheitlichen Schmierung von Lager und Getriebe gut bewährt. Dagegen hält Thomsen²⁾ die sonst wünschenswerte Verwendung eines einheitlichen Öles in diesem Falle nicht für zweckmäßig, da ein Öl von mittlerer Viscosität für die Lagerschmierung zu zähflüssig, für das Getriebe nicht viscos genug ist und unter dem hohen Druck, dem es zwischen den Zähnen des letzteren ausgesetzt ist, leicht Veränderungen unterliegt. Er empfiehlt daher für Lager und Getriebe getrennte Schmier-systeme (s. auch Nachtrag S. 792).

Prüfung: Zur Beurteilung von Dampfturbinenölen sind, abgesehen von dem spez. Gew., der Viscosität, dem Flamm- und Stockpunkt, der Reinheitsgrad, die chemische Veränderlichkeit und Emulgierfähigkeit des Öls heranzuziehen und z. B. auch festzustellen, ob und gegebenenfalls in welchen Mengen das Öl mechanische Verunreinigungen, Säure, fettes Öl und Asche enthält. (Hierüber vgl. S. 74–78.) Bei einem hohen Aschengehalt, der auch durch kolloidal gelöste Fullererde verursacht sein kann, ist der Seifengehalt nach S. 244 zu ermitteln. Die Bestimmung des Benzinunlöslichen erübrigt sich bei hellen Raffinaten.

Die Verteerungszahl wird als Wertmesser des Verharzungsvermögens für Turbinenöle nach einer von der für Transformatorenöle vorgeschriebenen (S. 184) etwas abweichenden neueren Arbeitsweise von Schwarz und Marcusson³⁾ bestimmt.

50 g Öl werden in einem enghalsigen Jenaer Normal-Erlenmeyerkolben⁴⁾ von 200 cm³ 50 h ununterbrochen auf 120° erhitzt. Bewährt hat sich für die Erhitzung auf konstante Temperatur eine elektrisch heizbare Platte mit angeschweißtem Rand für Ölbad und selbsttätiger Wärmeregulierung (Hersteller Heraeus, Hanau, s. jedoch auch S. 184). Nach Beendigung der Erhitzung wird das Öl mit 50 cm³ einer Lösung, welche 75 g reines Ätznatron in 1 Liter destilliertem Wasser und 1 Liter 96%igen Alkohol enthält, 15 min auf etwa 80° am Dephlegmatorrohr erhitzt und 5 min kräftig geschüttelt; sodann gießt man das Flüssigkeitsgemisch in einen Scheidetrichter und läßt über Nacht absitzen. Ein möglichst großer Teil der Lauge wird in einen Meßzylinder abfiltriert und in einem zweiten Scheidetrichter mit 30 cm³ leichtsiedendem Benzin ausgezogen. Der Benzinauszug wird mit 10 cm³ 50%igem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge behandelt, die alkoholische Schicht mit der Teerseifenlösung vereinigt und letztere dann mit verd. Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Nach zwei- bis dreimaligem Ausschütteln der sauren Lösung mit je 50 cm³ Benzol werden die vereinigten Benzolauszüge mit wenig dest. Wasser mineralsäurefrei gewaschen, eingedampft und der Rückstand 10 min bei 105° getrocknet.

¹⁾ Privatmitteilung. ²⁾ Thomsen, loc. cit. ³⁾ Petroleum, 18, 741 (1922).

⁴⁾ Z. angew. Chem. 35, 629 (1922).

Die Menge der erhaltenen Teerstoffe ist, da nicht die gesamte Lauge zurückgewonnen werden kann, auf 50 cm³ zu beziehen, schließlich ist der Befund auf die angewandte Ölmenge prozentual umzurechnen.

Emulsionsprobe: Vielfach werden zur Prüfung von Turbinenölen noch folgende ältere Emulgierproben a und b benutzt. Ihre Ergebnisse sind jedoch auch bei Einhaltung der gleichen Bedingungen für dasselbe Öl oft sehr abweichend, selbst wenn man das manuelle durch maschinelles Schütteln ersetzt¹⁾. Über die hierher gehörigen Arbeiten von L. Gurwitsch betr. die Oberflächenspannung gegen Wasser s. S. 221.

a) Für Dampfzylinderöle u. dgl. (Vorschrift des Eisenbahnzentralamts, Berlin):

Je 10 cm³ Öl und destilliertes Wasser werden im 20 mm weiten Reagensglas bei 85° 1 min lang geschüttelt. Als nicht emulgierend wird ein Öl angesehen, wenn sich Öl und Wasser nach einstündigem Stehen bei 85° trennen und die Zwischenschicht < 1 mm stark ist; als schwach emulgierend, wenn die Zwischenschicht nicht > 2 mm ist. Trennt sich das Öl vom Wasser nicht, oder bilden sich mehr als 2 mm Zwischenschicht, so gilt die Ölprobe als emulgierend.

b) Für Maschinenöle (besonders Dampfturbinenöle) bei Zimmerwärme:

Je 10 cm³ Öl und destilliertes Wasser werden im Meßzylinder von 25 cm³ Inhalt mit eingeschlifften Stopfen 5 min lang bei Zimmerwärme geschüttelt. Man liest nach einstündigem Stehen bei Zimmerwärme an der Teilung ab, wie weit sich die Schichten getrennt haben.

c) Die Conradsonsche Dampfemulgierprobe²⁾ gestattet einen zuverlässigeren Rückschluß auf die Emulgierfähigkeit der Öle.

Der dazu benötigte Apparat besteht aus einem kupfernen oder gläsernen Dampfenwickler, an dessen Dampfableitungsrohr sich ein vertikal geführtes Metall- oder Glasrohr (innerer \varnothing 8 mm, Länge 38 cm) anschließt. Dieses Rohr, das an seinem unteren Ende diagonal abgeschnitten ist, um Stoßen zu verhindern, taucht in einen bis 250 cm³ graduierten Glaszylinder (von etwa 30 cm Höhe und 3,6 cm \varnothing), der aus dünnem Glas mit flachem Boden gefertigt ist. Der Zylinder wird mit 20 cm³ dest. Wasser und 100 cm³ des zu prüfenden Öls gefüllt. Darauf leitet man einen kräftigen Dampfstrom durch die Flüssigkeit, den man so regulieren muß, daß die Mischung nicht aus dem Zylinder herausspritzt. Sobald diese eine Temperatur von 93° erreicht hat oder der Dampf aus dem Zylinder entweicht, fährt man mit dem Dampfeinleiten noch genau 10 min fort. Hierauf wird der Zylinder eine Stunde lang in ein Wasserbad von 55° gestellt und von Zeit zu Zeit das Absetzen der Flüssigkeit beobachtet.

Conradson bezeichnet die Anzahl der cm³ von klarem oder trübem Öl, die sich nach Ablauf einer Stunde abgesetzt haben, abzüglich des darin festgestellten Wassergehalts als die prozentuale „Demulgierfähigkeit“ des Öls und versteht unter diesem Ausdruck den Widerstand eines Öls gegen das Emulgieren.

¹⁾ In den „Richtlinien“ 1922, S. 67 sind den Proben a und b sowie c ähnliche Versuchsvorschriften für Dampfturbinenöl als unerläßlich und für Luftkompressoröl als empfehlenswert beschrieben. Für die Proben a und b wird an Stelle des destillierten Wassers dort eine einprozentige Salzlösung oder gesättigte Lösung von kaustischer Soda als Schüttelflüssigkeit empfohlen, um schnellere Trennung von Wasser und Öl zu erzielen.

²⁾ Hamor and Padgett, The Technical Examination of Crude Petroleum, Petroleum Products and Natural Gas, 1920, 109 und Holde, Petroleum 18, 856 (1922).

Tabelle 59.
Anforderungen an Dampfturbinenöle.

	Spez. Gewicht bei 20°	Viscosität E 50°	Flamm- punkt o. T. °C	Stock- punkt °C	Säurezahl	Asche %	Asphalt	Ver- teerungs- zahl	Bemerkungen
Richtlinien und Vereinigung deutscher Elektrizitätswerke	höchstens 0,930	2,5—4,0	> 180°	nicht über + 5° für der Winter- kälte aus- gesetzte Öle min- destens — 5°	höchstens 0,2 organische Säuren, Mineral- säuren dür- fen nicht zugegen sein	höch- stens 0,01	frei	höchstens 0,3 nach bestimmtem Schwarzs- enson	Raffinat, frei von mechanischen Bei- mengungen und fettem Öl; darf beim Röhren mit Wasserdampf nicht emulgieren. Ein Öl von vor- stehenden Eigen- schaften kann mindestens 8000 Betriebsstunden aushalten.
Turbinenöl Allgemeine Elektrizitäts- gesellschaft	0,85—0,92	2,5—4 (bei 20° von 12—20) 6,0—8,0	> 180° > 160° (P.M.)	unter — 5°	< 0,15	< 0,01	frei	—	Raffinat, frei von Mineralsäure, fet- tem Öl und Harz, keine Verharzung, kein Emulgieren und Schäumen.
Siemens-Schuckert-Werke	möglichst gering	3—4	> 180°	unter 0°	< 0,2	—	frei	< 0,4	Raffinat, frei von mechanischen Bei- mengungen, Schlemstoffen, Alkali, fettem Öl, Wasser; darf nicht emulgieren.
Brown Boveri & Co.	0,85—0,90 bei 15°	2,7—4,0	> 170°	—	frei	—	frei	—	frei von fettem Öl, darf nicht emul- gieren.

Die Bestimmung des Wassergehalts der Ölschicht wird dadurch ungenau, daß beim Abpipettieren eines aliquoten Teils des Öles der größte Teil des in der Ölschicht vorhandenen Wassers an den Zylinderwandungen haften bleibt¹⁾. Dieses das Volumen der Ölschicht vermehrende Wasser kann natürlich nicht als emulgiertes Wasser angesprochen werden. Es ist daher richtiger, den Ausfall der Conradson'schen Probe nach der Höhe der Emulsionsschicht in gleicher Weise wie bei der Schüttelprobe zu beurteilen²⁾.

Die Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft schreibt folgende Versuchsausführungen der Emulsionsprobe vor (Werkstoffgruppe 27, AEG 170):

a) Bei Turbinenölen mit Viscositäten von 2,5—4,0 bei 50° prüft man mit Dampf wie folgt:

In einen oben verengten Zylinder von 3,5 cm l. W. und 22 cm Höhe aus dünnem Glase und ohne Fuß, kalibriert bis 150 cm³, werden 20 cm³ Wasser und 50 cm³ des Öles gegeben. Der Zylinder wird im Wasserbad (er muß bis zu $\frac{3}{4}$ seiner Höhe eintauchen) auf etwa 100° erwärmt, dann 10 min lang ein kräftiger Dampfstrahl aus einem sauberen Dampfentwicklungsgefäß (dest. Wasser) durchgeblasen, wobei kein Öl aus dem Zylinder spritzen darf. Der Zylinder wird noch weitere 10 min im Wasserbad auf etwa 100° gehalten, dann herausgenommen und in einem Raume von Zimmertemperatur stehen gelassen, damit sich die Schichten absetzen. Nach 20 min wird beobachtet: Nicht emulgierendes Öl hat sich glatt vom Wasser getrennt, das Öl ist ungetrübt. Eine leichte Trübung an der Trennungsstelle macht das Öl nicht unbrauchbar. Beträgt die Zwischenschicht weniger als 2 cm³, so ist das Öl als schwach emulgierend, darüber hinaus als stark emulgierend anzusehen.

b) Bei Turbinenölen mit Viscositäten über 4,0 bei 50° setzt man statt des destillierten Wassers 20 cm³ einer 4%igen Seesalzlösung dem Öl zu und arbeitet weiter wie unter a.

c) Bei Zylinderschmierölen prüft man nach Holde, V. Aufl., S. 284, s. diese Aufl. S. 268 oben.

II. Wasserturbinenöle³⁾.

Bei Wasserturbinen kommt für die Schmierung in erster Linie das Spurlager in Betracht, auf dem das Hauptturbinenrad läuft, ferner die Transmissionslager (Ringschmierung). Beide Lager werden, da keine außergewöhnlichen Anforderungen wie bei den Dampfturbinen vorliegen, mit leichtem normalen reinen Mineralmaschinenöl geschmiert und haben gegebenenfalls noch Wasserkühlvorrichtungen (schlangenförmige von kaltem Wasser durchflossene Röhrchen), um bei zu starkem Temperaturanstieg Öl und Lager zu kühlen. Für die übrigen Teile der Wasserturbinen, z. B. Regulator, Gestänge, Exzenter usw. werden die bei den kaltgehenden Teilen von Dampfmaschinen benutzten Öle verwendet.

¹⁾ Holde, loc. cit.

²⁾ Diese Art der Beurteilung nach der Höhe der Emulsionsschicht wird auch in der folgenden Emulgierprobe der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft und in gleicher Weise in den Richtlinien 1922, S. 68 vorgeschrieben. Gurwitsch, Petroleum, 18, 1269 (1922), empfiehlt, zur Bestimmung der Emulgierfähigkeit die Oberflächenspannung bzw. das Tropfenvolumen heranzuziehen; s. a. Willstätter und Waldschmidt-Leitz, Ber. 54, 142 (1921).

³⁾ Nach Mitteilung des Obergeringieurs Künkel der Fa. Voith, Maschinenfabrik, Berlin W 62, Lutherstr. 9.

III. Voltole¹⁾.

1. Gewinnung.

„Voltolöle“, auch kürzer Voltole genannt, werden aus fetten oder mineralischen Ölen durch Einwirkung von Glimmentladungen mittels hochgespannter Elektrizität (daher Volt-oleum) nach dem Verfahren von A. de Hemptinne aus Gent gewonnen²⁾. Die Glimmentladungen werden durch Wechselströme hoher Frequenz von etwa 5000 Volt Spannung erzeugt. Die Fabrikationstemperatur übersteigt nicht 80° C. Als Ionisierungsgase werden Wasserstoff oder Stickstoff bei einem Unterdruck von 60–70 cm verwendet.

Bei diesem Prozeß wird die Viscosität der Ausgangsprodukte stark erhöht, indessen zeigt die Viscosität der Voltole im Vergleich zu derjenigen von Mineralöl gleicher Viscosität bei + 50° wesentlich geringeren Abfall (s. Abb. 127). Die Viscosität der Voltole kann beliebig bis auf etwa 50 Engler bei 100° ohne Materialverlust und ohne merkliche Beeinträchtigung von Stockpunkt, Säurezahl, Asphaltgehalt und Farbe sowie ohne Bildung von Oxydationsprodukten erhöht werden.

In Deutschland hat man während des letzten Krieges zum Teil die fehlenden höher viscosen ausländischen Öle und insbesondere bei der Schmierung von Flugzeugumlaufmotoren das damals schwer zu beschaffende sehr viscosen Ricinusöl durch Voltol ersetzt.

2. Chemischer Charakter der Voltole.

W. Nernst schloß aus seinen Arbeiten über die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Voltolisierung, daß die Umwandlung der der Einwirkung von Glimmentladungen unterworfenen fetten Öle auf Ionenstoß beruht. In Verfolg dieser Arbeiten wies Eichwald in gemeinsamen Versuchen mit H. Vogel³⁾ nach, daß unter dem Einfluß von Glimmentladungen in verdünntem Stickstoff aus Ölsäure Stearinsäure bis zu 11% sowie hochmolekulare Polymerisationsprodukte entstehen. Die Bildung der Stearinsäure erklärt er dadurch, daß die Stickstoffionen mit großer Energie aus einem Ölsäuremolekül

¹⁾ Neubearbeitet unter Mitwirkung von Dr. H. Vogel, Hamburg.

²⁾ D.R.P. 234 543 Kl. 23c, 236 294 Kl. 23c, 251 591 Kl. 23c. Berthelot hat zuerst die chemische Wirkung von Glimmentladungen auf organische Körper studiert.

³⁾ Z. angew. Chem. **35**, 505 (1922). „Die Einwirkung von Glimmentladungen auf freie Fettsäuren und ihre Glyceride“; s. a. Marcusson, Z. angew. Chem. **33**, 232, 234 (1920), welcher die hohe Zähigkeit der Voltole auf bimolekulare, als Sol im Öl gelöste Glyceride zurückführte. Beim 8-stündigen Erhitzen von Rübölvoltol ($d_{15} = 0,974$, J.-Z. = 52, S.-Z. = 11,7) fiel E_{100} von 83,6 auf 57, was nach dem genannten Autor nicht auf Depolymerisation, sondern auf physikalische Zustandsänderung zurückzuführen sei. Lothar Hock (Dissertation Gießen Juli 1922) behandelt die Einwirkung von Glimmentladungen auf fette Öle [Z. f. Elektroch. **29**, 111 (1923)] vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus. Er beschreibt das Voltolverfahren des Großbetriebs sowie die Voltolherstellung im Laboratorium und zeigt, daß kolloid gelöste Molekülhufen, die er durch Ultrafiltration abtrennt, bei der Bildung des Halbvoltols neben der Polymerisation mitspielen.

Wasserstoff abschleudern, der stark reaktionsfähig ist und sich unter Bildung von Stearinsäure an die ungesättigten Gruppen eines anderen als Acceptor wirkenden Ölsäuremoleküls anlagert. Die Ölsäuremoleküle, aus denen Wasserstoff abgespalten wurde, die nun also noch stärker ungesättigt sind, schließen sich zu neuen Molekülverbänden zusammen und bilden so die hochmolekularen Polymerisationsprodukte. Diese Produkte, die in Benzol nach Beckmann bestimmte Molekulargewichte

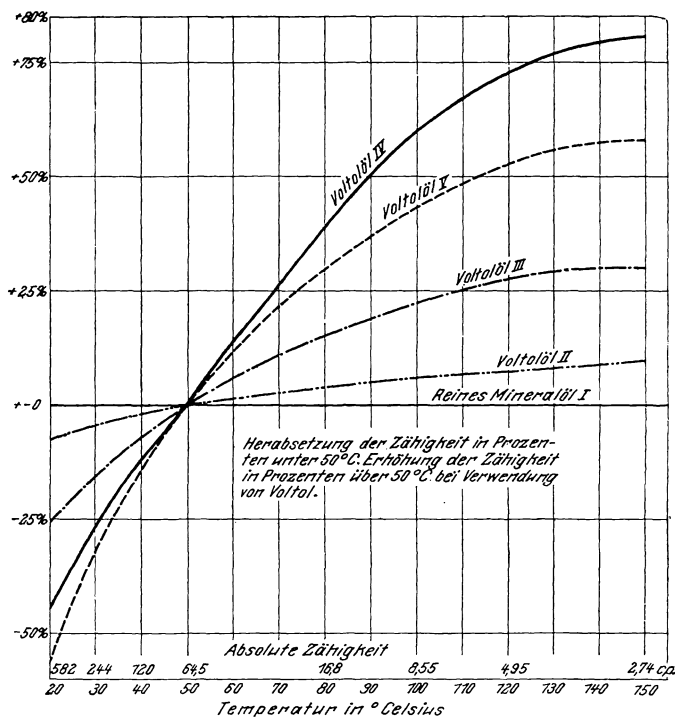


Abb. 127.

bis zu 6000 haben, sind die Träger der eigenartigen Viscositäts- und Schmiereigenschaften der Voltole¹⁾.

Ähnliche Vorgänge wie bei der Ölsäure, deren Jodzahl z. B. bei 22 h Voltolisierung von 90 auf 51 zurückgeht, dürften bei Triglyceriden und, soweit die bisherigen Versuche zeigen, auch bei Kohlenwasserstoffen stattfinden. Neuerdings²⁾ wurden dementsprechend auch reine Mineralöl-Voltole aus Braunkohlenurteer durch Voltolisierung unter erheblicher Erhöhung des Gehalts an gesättigten Verbindungen hergestellt. Bis dahin enthielten die meisten Voltolgeitöle aus Mineralöl bei

¹⁾ Hergestellt in den Deutschen Voltolwerken Freital bei Dresden.

²⁾ Eichwald, Z. angew. Chem. 36, 610 (1923).

hohem Molekulargewicht einen ihrer Zähigkeit angepaßten Prozentsatz voltolierter verseifbarer Öle und zeichnen sich durch hohes Molekulargewicht aus.

Das handelsübliche Voltogleitöl 3 hat folgende Eigenschaften: d_{15} : 0,905, fp (o. T. Marcusson): 175° , E_{50} : 6,5, ep : -6° , bestimmt im 4 cm weiten Reagensglas, s. „Richtlinien“ 1922, S. 64. V.-Z.: 15, Säuregehalt, ber. als SO_3 : 0,02%, Oxysäure: 0, Asche: 0.

3. Viscositätskurve der Voltole¹⁾.

Die Viscosität der Voltole ist gemäß Abb. 127 bei niedrigen Lagertemperaturen geringer und bei höheren Lagertemperaturen höher als bei Mineralölen von entsprechend ausgewählter Viscosität. Die flache Temperaturkurve der Viscosität läßt vermuten, daß man bei niederen Lagertemperaturen bei Voltolen im Vergleich zu dickflüssigen Mineralölen Kraftersparnis und bei höheren Lagertemperaturen mehr Sicherheit gegen Abreißen des Schmierfilms, also gegen Eintritt der halbflüssigen oder trockenen Reibung erzielt.

In Abb. 127²⁾ ist als Abscisse die zu jeder Temperatur gehörige, absolute Zähigkeit in Centipoisen³⁾ ($[\eta] \cdot 10^2$) eines guten amerikanischen Mineralöles von 9,5 Engler bei 50° aufgetragen. Als Ordinate ist die prozentisch berechnete, im Vergleich zum Mineralöl höhere (+) oder niedrigere (-) Viscosität von 4 Voltolen mit den Vers.-Zahlen 7 bis 24 eingezeichnet, die gleichfalls bei $50^{\circ} C$ eine Viscosität von 9,5 Engler haben (Wasser bei $20,2^{\circ}$ hat 0,0100 poisen = 1 cp).

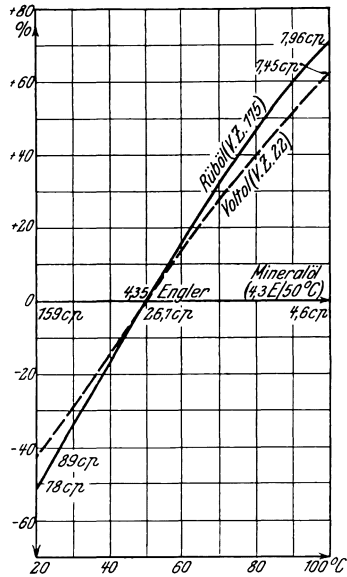


Abb. 128.

Durch geeignete Mischung von Mineralöl und Voltol läßt sich ein Voltogleitöl mit der Verseifungszahl 22 herstellen, dessen Viscositätskurve (Abb. 128) mit der des Rüböles nahezu zusammenfällt. Man kann aber auch Voltole von beliebig hoher Viscosität bei 50° herstellen, deren Kurve noch flacher ist als diejenige des Rüböles.

4. Praktische und Reibungsversuche mit Voltolölen.

Bei Prüfung von Ölen, darunter zwei Voltole, ein russisches Öl und zwei compoundierte Öle, auf einer Drehbank durch Messung der Öl- und Maschinentemperatur, des Wirkungsgrades der Maschine und der

¹⁾ H. Vogel, Z. angew. Chem. **35**, 561 (1922). Ebenda s. a. Gumbel, Monatsbl. d. Berliner Bezirksvereins Deutsch. Ingenieure. 1914, S. 87.

²⁾ Der Arbeit H. Vogels entnommen. ³⁾ Siehe S. 18.

verbrauchten Ölmengen in kg/St./kW verhielten sich die Voltole günstiger als die Vergleichsöle¹⁾.

Die Prüfung der Reibung in Gleitlagern bei Zusatz von Voltol zu Mineralöl und bei Veränderung der Umlaufzahl und der Temperatur ergab folgendes²⁾:

a) Das Reibungsminimum wird bei Verwendung von Voltol, verglichen mit einem Mineralöl gleicher Viscosität, in der Regel weiter in das Gebiet kleinerer Umlaufzahlen gerückt, da der Schmierfilm eine größere Tragfähigkeit hat.

b) Das Reibungsminimum vom Voltol liegt in der Regel tiefer als beim Mineralöl bei gleicher Temperatur und gleicher Umlaufzahl, so daß das Voltol im Vergleich zum Mineralöl so wirkt, als wenn es die Reibung verminderte. Der Betrag, um den die Reibung des Voltoles kleiner ist als die des Mineralöles gleicher Viscosität, erreicht z. B. bei 200 Umdrehungen/min 20% der Reibung des Mineralöles.

Die durch die vorgenannten Arbeiten gezeitigten Resultate haben sich nach Vogel in der Praxis bei Verwendung der Voltolgeitöle bestätigt³⁾.

IV. Dampfzylinderöle.

Anforderungen: Die früher an Naßdampf- und Heißdampfzylinderöle gestellten Anforderungen⁴⁾ sind im Vergleich zu den in Tab. 57 S. 260 mitgeteilten neueren Anforderungen der Richtlinien wesentlich höhere. So forderten die Staatsbahnen für Naßdampföl in der Mehrzahl wenigstens 4, z. T. 3 Englergrade bei 100°, Flammpunkte nach Pensky 250—265°, im offenen Tiegel 270—280°, Hartasphalt höchstens 0,7%, für Heißdampföle E_{100} 5—7, f_p Pensky 300°, o. T. 320—334°, Hartasphalt 0—0,2%. Dementsprechend waren auch die Eigenschaften der meisten im Handel vorkommenden Heißdampf- und Naßdampföle eingestellt.

Chemische Zusammensetzung und Formolitzahl: Man nahm früher, gestützt auf die nach Nastjukoff (ohne Verdünnungsmittel) bestimmten Formolitzahlen (s. S. 110) an, daß die Mineralzylinderöle vorwiegend zyklische ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten. Bei der letztgenannten Methode kann unter Umständen wegen der zu dickflüssigen Beschaffenheit der Zylinderöle ein erheblicher Teil der Umsetzung entzogen werden⁵⁾ und beim Arbeiten in Benzinlösung nach Marcusson (s. S. 111) können Formolite gelöst werden. Deshalb hat letzterer das Verfahren wie folgt auch für Maschinenöle verbessert:

5 g Öl werden mit 5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure versetzt und dann mit 2,5 cm³ 40%igem Formaldehyd häufig geschüttelt, 1 Stunde auf dem Dampfbad erhitzt, mit 50 cm³ Wasser und nach dem Abkühlen mit 20 cm³ Ammoniak unter mehrfachem Zerdücken des Formolniederschlages bis zur Braunfärbung der Masse versetzt. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird durch eine mit Schnur unwundene Extraktionshülle abfiltriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen

¹⁾ Schlesinger und Kurrein, Werkstattstechnik. 1916, H. 1—3.

²⁾ C. Biel, Die Reibung in Gleitlagern. Z. Ver. d. Ing. 64, 449 (1920).

³⁾ loc. cit. ⁴⁾ 5. Aufl., S. 304. ⁵⁾ Marcusson, Chem.-Ztg. 47, 252 (1923).

und nach Trocknen der Hülse bei Zimmertemperatur (über Nacht) im Graefe-Apparat mit Benzin extrahiert. Die Hülse wird getrocknet, der Inhalt (Formolit und Ammoniumsulfat) zerrieben, auf einer Nutsche mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. In der Benzinlösung wird nach Ablampfen des Benzins das nicht mehr mit Formaldehyd und konzentrierter Schwefelsäure reagierende Öl bestimmt. Formolit + Öl betrug bei allen geprüften Ölen etwa 107%.

Nach vorstehendem Verfahren wurden z. T. bei den gleichen Öltypen, welche Nastjukoff geprüft hatte, Formolitzahlen von nur 18–38,6 und nach dem Methylalverfahren von Herr (s. S. 111) in ziemlich guter Übereinstimmung 20–39 gefunden. Die höheren Werte von Nastjukoff sollen nach Marcusson auf nicht aus den Formoliten herausgelöstes Öl zurückzuführen sein.

Die Formolite enthalten neben C und H beträchtliche Mengen S und O, doch ist nach Herr die Zusammensetzung der kalt gewonnenen von den warm gesottene ganz erheblich verschieden. Neuerdings wurde von Marcusson noch 0,55% Stickstoff in Form von gebundenem NH_3 , gebunden an einen Schwefelsäurerest, in einem Formolit gefunden und durch Natronlauge in Freiheit gesetzt. Der Schwefelsäurerest liegt in Form einer Additionsverbindung vor und kann durch Erhitzen der Formolite mit Wasser oder verdünnter Salzsäure abgespalten werden.

Aus den Formolitzahlen 20–39 werden durch Multiplikation mit $\frac{4}{5}$ nach Nastjukoff zwar 16–32% zyklische ungesättigte Kohlenwasserstoffe berechnet, doch sind hiervon noch ca. 4% Asphalt- und Harzstoffe zu subtrahieren, die ebenfalls Formolite bilden und durch Adsorption mittels Fullererde und Extraktion mit Benzin abzuschneiden sind. Somit berechnen sich 12–28% zyklische ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Daneben fanden sich außer Paraffinen bei amerikanischen Ölen hauptsächlich Naphthene und Polynaphthene, bei einzelnen Ölen, deren Acetylzahl beim Hydrieren von 5 bzw. auf 8,8 und 9 stieg, im Gegensatz zu den Befunden Marcussons bei anderen Mineralschmierölen und rohen Erdölen (s. S. 251) auch kleine Mengen Ketone. Die frühere Annahme, daß die Zylinderöle vorwiegend ungesättigte zyklische Kohlenwasserstoffe enthielten, wurde auch durch Behandlung mit konzentrierter H_2SO_4 bei 180° und mit konz. Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt, wobei der größere Teil des Öles erhalten blieb, widerlegt.

Emulsionszylinderöle: Seit einigen Jahren werden als Ersatz für die teuren hoch entflammaren Heißdampfzylinderöle, die aus Amerika bezogen werden, zwecks Ölersparnis im Inland nach einem Patent von Langer¹⁾ sehr beständige Emulsionen von Naßdampfzylinderölen (oder Mischungen dieser mit wenig Mineralmaschinenöl) mit 44–47% gesättigtem Kalkwasser (1,2 g Kalk auf 1 Liter Wasser) mit anscheinend gutem Erfolg benutzt. Systematische Versuche mit diesen Ölen bei einer Heißdampfmaschine²⁾ (Lokomobile von R. Wolf, A.-G., Magdeburg) ergaben, daß die Schmierfähigkeit der Emulsion, festgestellt an effektiver

¹⁾ Verwertet von der Deutschen Petroleum-A.-G., Berlin.

²⁾ Hilliger, Z. Ver. d. Ing. 65, 248 (192); Hilliger und Willig, Eisenbahntechnische Rundschau, 1922, S. 469.

und indizierter Leistung und ihre Widerstandsfähigkeit gegen überhitzten Dampf (bis gegen 400° und darüber) stets besser war als diejenige des Öles, aus dem die Emulsion hergestellt wurde, und daß durch Benutzung der Emulsion 50% Öl erspart wurden. Die bei gewöhnlichen Heißdampföfen immer eintretende Bildung von Rückständen an Kolben und Schiebern (s. S. 261 ff.) wurde bei Benutzung der Ölemulsion so stark verringert, daß Reinigung der Zylinderteile erst in meist längeren Zwischenräumen als bisher nötig war und Arbeitskräfte gespart wurden.

Die Erklärung dieser günstigen Wirkung wurde dahin gegeben¹⁾, daß der Heißdampf die ihm im Zylinder entgegretretende Emulsion bei stoßartiger Verdampfung des in ihr enthaltenen Wassers stark zerstäube und auf den Zylindergleitflächen fein verteile. Die Verdampfung des Wassers bedinge bis zu einem gewissen Grade infolge der aufzuwendenden Wärmeentziehung eine Kühlung und Schonung des Öles, bis dieses die Temperatur des Heißdampfes annehme. Infolgedessen würden auch die zur Rückstandsbildung führenden Zersetzungen des Öles länger hintangehalten, das Emulsionsöl könne daher auch relativ länger und intensiver seine Schmierwirkung betätigen als ein nicht emulgiertes Öl. Eine nachteilige Wirkung des Kalks auf die Gleitflächen sei, wie auch die Erfahrung gezeigt habe deshalb nicht zu befürchten, weil die gesättigte Kalklösung nur 1,2 g CaO im Liter, also die Emulsion nur 0,06% CaO enthalte.

Besondere Bestimmungen über die Prüfungen von Emulsionszylinderölen sind zwar noch nicht vorgeschlagen oder vereinbart worden, doch dürften folgende Punkte in Betracht kommen:

1. Bestimmung des Aschen- bzw. Kalkgehaltes, der 0,06% nicht übersteigen soll.

2. Prüfung der Haltbarkeit der Emulsion. Diese darf sich nach mindestens vierstündigem Einstellen in kochendes Wasser nicht in Einzelbestandteile trennen. Auf eine auf Dunkelrotglut (500°) erhitzte Eisenplatte gebracht, soll sich die Emulsion einige Zeit als solche erhalten und, ohne sich zu entzünden, verdampfen. Unbeständige Emulsionen entzünden sich sofort, da sie in Öl und Wasser zerfallen.

3. Bestimmung der Menge des vorhandenen Öles und seiner Eigenschaften nach den im 1. Kapitel und unter „Mineralschmieröle“ (2. Kapitel, S. 188 ff.) angegebenen Verfahren. Zu diesem Zwecke soll man das Öl am besten durch vorsichtiges Erwärmen entwässern oder mit Äther ausschütteln, da Zersetzung mit Mineralsäure und Erwärmen die Emulsion nicht zerstört.

V. Leitfähige Schmiermittel und Rostschutzöle.

Die Gleitrollen von Schleifkontakten, welche an den Stromzuführungsdrähten von elektrischen Straßenbahnwagen laufen, werden mit elektrisch leitenden, graphithaltigen Pasten geschmiert²⁾. Den gleichen Zweck in doppelter Richtung, nämlich die Verminderung der Reibung und den ungehinderten Stromdurchgang, erfüllen, wie sich weiter

¹⁾ Hilliger und F. Sterthoff, Die Wärme, Zeitschr. f. Dampfkessel und Maschinenbetrieb, 1922, Nr. 20.

²⁾ Dierbach, Dingl. Polyt. Journ. 329, Heft 21/22 (1914).

herausstellte, die Graphitpasten aus Acheson-Graphit und Wasser, mit denen die Gleitkontakte von Stellwerken geschmiert werden.

Leitfähige Schmiermittel: Die in genügend reinem Zustande als Isolatoren zur Transformatoren-Füllung usw. benutzten schweren Mineralöle kann man durch Zusatz von Erdalkali- und Schwermetallsalzen von Naphthensäuren, die sich in ihnen unter geeigneten Bedingungen ohne Gefahr der Wiederausscheidung in beträchtlichen Mengen lösen, recht leitfähig machen.

Die spez. Leitfähigkeit des ideal reinen Petroläthers¹⁾ steigt schon bei einem Gehalt an ölsaurem Blei von 0,8 mg auf 1 Liter von $<10^{-18}$ auf Werte der Größenordnung 10^{-13} bis 10^{-15} .

Reines, helles Mineralschmieröl²⁾ hat bei Zimmertemperatur (etwa 18°) die spez. Leitfähigkeit höchstens 10^{-13} , und ein Gehalt von 7,5% Naphthensäuren erhöht die Leitfähigkeit nur auf etwa $7 \cdot 10^{-12}$, ein Zusatz der äquivalenten Menge (8%) naphthensaurer Kalkseifen erhöht aber κ auf $6,6 \cdot 10^{-10}$. Seifen, in Mineralölen gelöst, dürften also mehr ionisiert sein als Naphthensäuren.

Ein Erdölrückstand (Heizöl), enthaltend 1,7% Naphthensäuren, ber. als Ölsäure, zeigte κ bei 18° = $5,8 \cdot 10^{-11}$; nach Entfernung der Säuren $3,3 \cdot 10^{-11}$. Die Leitfähigkeit wurde mithin durch den kleinen Gehalt an Naphthensäuren nur wenig größer.

Ein von Anthracen abgepreßtes schweres Steinkohlenteeröl, enthaltend 1,5% Kreosot, hatte bei 18° $\kappa = 4,7 \cdot 10^{-6}$, nach Entfernung der Phenole durch wäßrige starke Kalilauge $4,5 \cdot 10^{-9}$, nach wiederholter Laugung noch $3,5 \cdot 10^{-9}$. Das Teeröl scheint mithin auch im technisch neutralen Zustand größere Leitfähigkeit zu besitzen als Mineralöl. Bei allen vorstehenden Angaben kommen nur die im chemischen Laboratorium üblichen Reinigungen in Betracht. Durch ganz besonders sorgfältige Reinigungen, z. B. durch längere Stromauflage (s. S. 66), mittels welcher Benzin, Petroläther, Benzol usw. auf sehr niedrige Grade der Leitfähigkeit gebracht werden, können evtl. auch die schwereren Öle noch weiter gereinigt werden.

Rostschutzöle: Zum Einfetten von Gewehrläufen, sonstigen Waffen- und Maschinenteilen werden Mineralschmieröle als Rostschutzmittel benutzt; diese dürfen nicht zu dünnflüssig sein, damit sie bei schwacher Erwärmung der eingeschmierten Teile nicht schon unausgenützt abfließen. Vielfach werden ihnen noch Vaseline, Wollfett oder bei Gewehrölen auch Seifen zur Neutralisation der zuweilen nitrosen Verbrennungsgase des rauchlosen Pulvers usw. zugesetzt.

Die so zu verschiedener Konsistenz eingedickten Auflösungen von Naphthenseifen in Mineralölen³⁾ sind zum Rostschutz auch als Gewehröle sehr geeignet⁴⁾, da die in ihnen enthaltene Seife den Gewehrlauf vor chemischen Angriffen schützt.

VI. Kautschukhaltige Schmieröle.

Zwecks Erhöhung der Zähflüssigkeit und Schlüpfrigkeit wurden früher den Ölen gelegentlich 1–2% unvulkanisierten Kautschuks zugesetzt⁵⁾. Dieser verrät sich durch die fadenziehende Beschaffenheit

¹⁾ G. Jaffé, Über einen Fall von elektrolytischem Sättigungsstrom, Ann. d. Phys. [4] 36, 25 (1911).

²⁾ Holde, Ber. 48, 14 u. 288 (1915). ³⁾ Holde und Marcusson, loc. cit.

⁴⁾ Ebenda und Ubbelohde, D.R.P. 261070.

⁵⁾ Colemann, Engl. Pat. vom 30. 12. 1870; Ber. 4, 812 (1871); Lepenau, D.R.P. 55109 v. 25. 10. 1895.

des Öles, die aber auch durch Seifen hervorgerufen werden kann; Unterscheidung s. S. 208.

In einem Fall wurden aus der ätherischen Lösung eines sehr stark fadenziehenden, zum Teil gelatiniert klumpigen Öles durch Alkohol (4 Teile Äther auf 3 Teile Alkohol) 2% Kautschuk abgeschieden¹⁾.

Auf der Ölprobiemaschine von Martens (3 teiliges Lager, Tauchbadschmierung) ergab das Öl einen mittleren, auf Rüböl = 100 bezogenen Reibungskoeffizienten von 235; schon bei Flächendrücken von 10–25 kg/cm² wurden Störungen in der Schmierung bemerkt, bei 35–80 kg/cm² war die Schmierung ganz unvollkommen, und die Temperatur der Lagerschalen stieg sehr schnell, obwohl die Maschine unter günstigster, vollkommener Schmierung durch Tauchbad arbeitete. Während des Versuchs schnellte das Öl infolge der Zentrifugalkraft öfters weit vom Zapfen ab, gelangte aber infolge seiner durch den Kautschuk bedingten starken Kohäsion und Elastizität immer wieder in das Tauchbad zurück.

Das auf 150° erhitzte und dann abgekühlte Öl wurde, mit Ätheralkohol (1 : 1) behandelt, trübe, zeigte beim Erwärmen nur geringe dunkle Abscheidungen, war nicht mehr fadenziehend und klebrig und bedeutend dünnflüssiger ($\eta_{20} = 46,5$), es hatte mithin durch Erhitzen eine durchgreifende Änderung des physikalischen Zustandes und der Fällbarkeit des Kautschuks in ätherischer Lösung erlitten (Depolymerisation).

Das vom Kautschuk befreite Öl ergab beim Reibungsversuch den Reibungskoeffizienten 113 (Rüböl = 100), wobei keinerlei Störung oder Unvollkommenheit der Schmierung bis zum Flächendruck von 145 kg/cm² beobachtet wurde; es verhielt sich somit wie ein normales, reines schweres Mineralmaschinenöl.

Für den noch auszubildenden quantitativen Nachweis des Kautschuks sind folgende Verfahren verfügbar:

1. Fällung in ätherischer Lösung durch Alkohol: 10 g Öl in 20 cm³ Äther werden mit so viel absolutem Alkohol, z. B. 40 cm³ versetzt, daß eben noch kein Öl, aber Kautschuk genügend ausfallen kann. Etwa durch Alkohol mitgefällte Seifen sind zuvor in der ätherischen Lösung des Öles durch Zersetzen mit verdünnter Salzsäure, welche nachher auszuwaschen ist, in ätheralkohollösliche Fettsäuren überzuführen.

Der nach längerem Stehen der Lösung sich absetzende Kautschuk wird filtriert, mit Alkoholäther (1 : 2) gewaschen, getrocknet und gewogen.

Das Verfahren berücksichtigt nicht die in Alkoholäther löslichen Kautschukharze und ist bei Gegenwart von Ceresin oder Asphaltharzen, die bei Zimmertemperatur z. T. in Alkoholäther unlöslich sind, nicht anwendbar, wohl aber bei allen hellen, bei Zimmertemperatur flüssigen Maschinenölen.

2. Bestimmung nach Budde, Modifikation Hinrichsen-Kindscher²⁾:

Durch einmaliges Behandeln des Öles mit Aceton wird zunächst der größte Teil der öligen Anteile entfernt. 0,1 g des Rückstandes werden mit 15 cm³ Chloroform aufgequollen; man versetzt die Quellung unter Eiskühlung mit 10 cm³ einer Bromlösung, die 5 cm³ Brom in 100 cm³ Chloroform enthält, läßt im Eiswasser 5 Stunden stehen und spült mit Chloroform in ein Becherglas über. Man versetzt schnell (möglichst in einem Gusse) mit der 3 bis 4fachen Menge Benzin, filtriert den entstandenen Niederschlag von Kautschuktetrabromid (C₁₀H₁₆Br₄) sogleich ab und wäscht mit Alkohol aus, bis die Waschflüssigkeit farblos abläuft und der Niederschlag auf dem Filter rein weiß erscheint. Hierauf wird das Auswaschen zunächst mit heißem Wasser, sodann wieder mit Alkohol und Äther fortgesetzt.

Das trockene Filter wird mit dem Niederschlag unmittelbar mit Kalium-Natriumcarbonat bei einer Rotglut nicht überschreitenden Temperatur geschmolzen. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen, in der Kälte mit Salpetersäure schwach angesäuert, Silbernitrat in genügendem Überschuß hinzugefügt und die

¹⁾ Hierbei sind die in Alkoholäther löslichen Harze des Kautschuks nicht berücksichtigt.

²⁾ Hinrichsen, Materialprüfungswesen, Verl. Ferd. Enke, Stuttgart, S. 511.

Flüssigkeit dann zum Sieden erhitzt, bis der Niederschlag sich gut zusammengeballt hat. Man filtriert und bestimmt das Bromsilber wie üblich.

Der Gehalt an Kautschuk wird aus der gefundenen Menge Brom durch Multiplikation mit 0,425 ($319,7 \text{ Br} = 136,1 \text{ C}_{10}\text{H}_{16}$) ermittelt.

VII. Konsistente Fette und ähnliche Stoffe.

1. Zusammensetzung: Die hauptsächlich zwecks Ölersparnis und an schwer zugänglichen Maschinenteilen, wie hochgelegenen Transmissionslagern, Exzentrerscheiben usw. benutzten konsistenten Fette (sog. Maschinenfette, Stauffer- oder Tovotefette) bestehen meistens aus kolloidalen Auflösungen von Kalk- oder Magnesiaseife¹⁾ oder Gemischen dieser mit Natronseifen in Maschinenölen und enthalten stets kleine Mengen (0,5—7%, in der Regel 1—4%) Wasser. Als Nebenbestandteile finden sich in den Maschinenfetten unverseift gebliebenes Fett, Glycerin, freier Kalk, färbende und geruch- oder fluoreszenzverdeckende Stoffe, bei geringeren Qualitäten (Wagenfetten) Beschwerungsmittel. Zu ihrer Herstellung werden pflanzliche und tierische Fette, z. B. Rüböl, Talg usw. als Seifengrundlage und dünnflüssige Erdöldestillate, meistens Spindelöle als Mineralölgrundlage benutzt. An Stelle von Fettseifen benutzt man vielfach auch Montanwachsnatron- oder -kalkseifen.

2. Herstellung: Man verseift das in wenig Mineralöl gelöste Fett bzw. Montanwachs mit Ätzkalk bzw. Ätznatron im Siedekessel²⁾ bei etwa 110° durch indirekten Dampf und vereinigt mit dieser Lösung die Hauptmenge des Mineralöls; die Lösung läßt man unter Rühren abkühlen und dann in noch lauwarmem Zustande zwischen Walzen gehen, wobei sie bis zum Erstarren zu salbenartiger Konsistenz geknetet wird. Will man glattere und transparentere Fette haben, so wird das Walzen wiederholt.

Wagenfette: Man benutzt an Stelle von Mineralöl aus Erdöl Braunkohlenteeröl oder Harzöl (letzteres fast nur vor dem Kriege) und als Streckungsmittel oft 5% Schwerspat oder 10% Talkum. Als Seifengrundlage dienen Harze, Montanwachs. Häufig werden ohne Zusatz verseifbarer Fette nur Braunkohlenteergasöle mit Kalk behandelt, wobei Kalkphenolate entstehen und die Seife ersetzen. Solche Fette haben sich im Bergwerksbetrieb zur Schmierung der Förderwagenachsen, Lowrys usw., wo keine hohen Drucke und Geschwindigkeiten in Betracht kommen, bewährt.

Ein nur mit wenig Teeröl versetztes, aus den Ablaugen der Kaliindustrie gewonnenes mineralisches Produkt, sog. Kalimineralfett, wird durch Umsetzung von Chlormagnesiumlauge mit gelöschtem Kalk unter Zusatz von Teerfettöl hergestellt. Zu der eingedickten Chlormagnesiumlauge setzt man eine annähernd äquivalente Menge Calciumhydroxyd, zu einem Brei angerührt, zu. Dabei geht unter Ausscheidung von opakem Magnesiumhydroxyd Calciumchlorid in Lösung. Man verreibt die dicke Masse darauf innig mit etwa 80—90% Teerfettöl. Der gelöschte Kalk muß natürlich völlig sandfrei sein. Das von der Gewerkschaft Siegfried-Giesen bei Hannover hergestellte Fett wurde z. B. bei den letztgenannten Verwendungszwecken und Transmissionen mehrfach benutzt.

¹⁾ Holde, Z. angew. Chem. 21, 41, 2138 (1908); Z. Ind. d. Koll. 1908, S. 6.

²⁾ Apparate von Pfeleiderer, Cannstatt und von Osterloh, Lübeck.

Physikalisch-chemischer Zustand: Die konsistenten Maschinen- und normalen Wagenfette sind Emulsionen kolloidaler Auflösungen der genannten Seifen in Mineralölen mit wenig Wasser, das in zahllosen Tröpfchen von hoher Oberflächenspannung in dem Fett verteilt ist und bei vielen Fetten deren eigenartige Konsistenz und verhältnismäßig hohen Tropfpunkt (75–85°) bedingt. Wird das Fett bis zum Tropfpunkt erhitzt, so platzen die Wasserbläschen, die Oberflächenspannung wird überwunden, wodurch die hydrophoben Membranen¹⁾ der einzelnen Tröpfchen zerrissen werden, der salbenartige Zusammenhang des Fettes aufgehoben und das Fett flüssiger wird. Auch bei Verdunsten des Wassers an der Oberfläche von solchen Fetten werden diese oft transparent und zeigen Ölabscheidungen. Wasserfreie Auflösungen der Kalkseifen in Mineralölen werden dementsprechend in der Regel nach kurzer Zeit unter Abstoßung öligere Massen inhomogen.

Walzenbriketts: Zur Herstellung der bei 100–120° schmelzenden Walzenbriketts (s. S. 206), sog. Vaselinebriketts, mit welchen die heißen Walzenachsenlager der Walzenstände in Heißwalzwerken geschmiert werden, benutzt man Natronseifen und seit der Zeit der Fettknappheit vielfach auch Montanwachs als Seifengrundlage. Auf Montanwachsbasis werden auch aus Braunkohlen- und Steinkohlenteeröl Fette mit Schmelzpunkt bis 110° und Walzenbriketts mit Tropfpunkt 130° in vielen rheinischen Zechen benutzt²⁾. Sogar die mit Kalk abgestumpften Säureharze der Mineralölraffination haben sich, wenn man die schnellere Abnutzung der Lager mit in den Kauf nimmt, als Grundlage solcher Briketts in Walzwerken bewährt.

Früher hat man an Stelle von Walzenbriketts vielfach Speckseiten, welche infolge ihrer Membranstruktur sehr lange vorhalten, oder Rindertalg, insbesondere aber zur Herstellung von Walzenbriketts aus Wollfett, das mit oder ohne Zusatz von Harz oder saurem Harzöl verseift wurde, oder auch andere Abfallfette verwendet.

Heißwalzenfette: Während die Walzenbriketts beim Auswalzen von Schienen, größeren Blechen usw. benutzt werden und wegen örtlicher hoher Temperaturen hohe Schmelzpunkte haben müssen, werden besondere Anforderungen wieder an die sog. Heißwalzenfette gestellt, welche beim Auswalzen von Feinblechen benutzt werden und sehr hohen Drucken und Temperaturen widerstehen müssen. Zu ihrer Herstellung haben sich hochentflammbare Erdölrückstände ($fp > 300^\circ$, Tropfpunkt etwa 70°, in Benzin wenigstens 80% löslich, in Benzol völlig löslich, Asche höchstens 0,5%, s. a. Tab. 62, S. 286/287), Stearinpech, Wollfettpech usw. bewährt.

Compoundfette für Schiffsmaschinen haben butter- bis talgartige Konsistenz, müssen mit Wasser leicht emulgierbar sein und deshalb neben viel verseifbaren Fetten hauptsächlich Alkalisäure enthalten.

Calypsolfette³⁾ sind besonders hergestellte, sehr hochschmelzende, gewöhnlich Natronseifen neben Mineralöl enthaltende Fette; sie werden bei sog. Calypsolagern, auch bei Kammwalzgerüsten der Walzwerke oder

¹⁾ Holde. loc. cit. u. Freundlich, Capillarchemie 1922, S. 831.

²⁾ Privatmitteilung von Bube. ³⁾ „Calypsol“ ist eine Schutzmarke.

Lagern der Rollen benutzt, auf denen das heiße Walzmaterial (Blöcke, Bleche oder Schienen) auf den naturgemäß sehr heißen Walzenstraßen läuft. Kamradschmierer, d. h. die zum Schmieren der Zahnräder benutzten Fette, bestehen aus graphit- oder talkumhaltigen konsistenten Fetten. Daneben erfolgen Zusätze verschiedener Öle, Teere, Harz. Der Graphit, welcher zu solchen Zahnradschmierer benutzt wird, darf nicht viel Asche und nicht grobe, scharfe Quarzteile enthalten, weil sonst die Zahnräder, wie die Erfahrung gezeigt hat, angegriffen werden können (s. S. 292). Graphit enthalten auch elektrisch leitfähige Fette für Schleif- und Gleitkontakte usw. (s. S. 277).

Treibriemenadhäsionsfette, welche das Abgleiten der Riemen von den Scheiben verhindern, also gerade etwas reibungserhöhend wirken sollen, erhalten schwach klebend wirkende Zusätze von Harz, Wollfett usw. Bei Harzzusatz muß Vorsicht obwalten, da Harz das Leder leicht brüchig macht. Die Klebrigkeit darf auch nicht zu stark sein, damit Reißen vermieden wird.

Fette zur Tränkung der Stopfbüchsenpackungen bestehen gewöhnlich aus Talg oder Mischungen desselben mit Wachs und Öl und mußten zu Zeiten der Fettknappheit durch Mischungen mit Paraffinsalben usw. ersetzt werden.

Seilschmierer für Drahtseilbahnen usw. sollen die Seile, Rollen und Scheiben gegen zu raschen Verschleiß, Witterungseinflüsse usw. schützen. Sie enthielten früher Buchenholzteer, Brauerpech mit Harzöl, Fette, Wachs, Öl, Talg usw. und wurden während des Krieges ohne Fett- und Wachszusätze hergestellt.

Kettenschmierer, Kranschmierer sind den Seilschmierer ähnlich zusammengesetzt.

3. Prüfung: Wegen der mannigfaltigen Zusammensetzung konsistenter Schmiermittel kann man nicht das gleiche Prüfungsschema für alle diese Stoffe anwenden. Bei den eigentlichen konsistenten oder Tovotefetten hat sich folgender, z. T. auch auf andere Fette, z. B. Wagenfette, zu übertragender Prüfungsgang bewährt.

Äußere Erscheinungen: Die Massen müssen homogene Konsistenz und Farbe haben, dürfen nicht körnige feste Teilchen (Seife oder Kalk) zeigen und sich beim Stehen nicht entmischen oder verharzen. Der Geruch läßt etwaige Zusätze von Parfümierungsstoffen wie Nitrobenzol, Teeröl usw. erkennen. Hellere Farbe wird bei Maschinenfetten den dunkleren Wagenfetten gegenüber meistens bevorzugt.

Fettfleckprobe¹⁾: Man bringt ein erbsengroßes Stück auf das Filterblättchen und legt letzteres über ein Drahtdreieck oder Holzstäbchen auf eine Schale, die man in den Trockenschrank oder auf eine Heizung setzt.

Die leicht schmelzenden Teile des Fettes, auch die Seife, werden von dem Papier aufgesaugt oder tropfen durch; Verunreinigungen oder Beschwerungsmittel bleiben zurück. Gute Fette, die auf Seifengrundlage hergestellt sind, hinterlassen keine Rückstände; wenn das Fett sich auf dem Papier zersetzt und einen klebrigen oder lackähnlichen Rückstand hinterläßt, so ist anzunehmen, daß dasselbe sich auch im Betrieb ereignet, das Fett also nicht zu empfehlen ist.

Tropfpunkt (Bestimmung s. S. 42). Die Höhe des Tropfpunktes ist abhängig von der Menge der im Fette enthaltenen Seife bzw. des Öles, von der Menge des Wasserzusatzes, von der Höhe und Dauer der Erhitzung der Fette beim Auflösen

¹⁾ Keßler, Schmiermittellot und ihre Abhilfe 1920, sowie „Richtlinien“ S. 60.

der Seife im Öl, der Bereitung der Seife durch Kochen von Fett und Kalk oder Fällen mittels Chlorcalcium, von der innigen Verrührung von Wasser und Ölseifenlösung, von der Zähigkeit des angewandten Mineralöls und von der Art des zur Seifenbereitung benutzten Fettes¹⁾.

Weichere und zähere Fette unterscheiden sich mehr durch den Fließbeginn als durch die Höhe des Tropfpunktes. Der Fließbeginn liegt gewöhnlich etwa 5° unter dem Tropfpunkt. Bei sehr weichen und auch bei sehr hoch schmelzenden Fetten sind jedoch auch Unterschiede bis zu 50° beobachtet worden, beim Lagern steigt aber der Fließbeginn noch beträchtlich; der Tropfpunkt der meisten konsistenten Fette liegt zwischen 75 und 83°, bei Walzenstraßenfetten u. dgl. geht er bis zu 130° und darüber (s. Tab. 62, S. 286/287).

Ablaufprobe für Heißwalzenfette:

Man läßt ein wenig Fett auf einem glatten erwärmten Blech bei schwacher Neigung desselben ablaufen. Der entstehende Streifen muß vollkommen glatt und frei von Körnchen, das Aussehen glänzend sein.

Kißlings Konsistenzmesser²⁾: Die nicht sehr exakte Methode gibt nach Kißling gewisse, für die Praxis verwendbare Vergleichswerte.

Ein 50 g schwerer, 300 mm langer und 9 mm dicker Aluminiumstab *A* (Abb. 129), dessen sich verjüngender Teil 55 mm lang ist, besitzt am oberen Ende eine kreisförmige auf der Unterseite einen kleinen, 10 mm langen Aufschlagstift *s* tragende Messingplatte *ab*; ein 40 mm langer, auf deren oberer Seite angebrachter Stift *t* dient zum Halten der vier mit zentraler Bohrung versehenen Beschwergewichte, 25, 50, 100 und 200 g. Die Fallhöhe des Stabes, d. h. die Höhe des Stiftes *s* über dem Hornring *r* beim Aufsetzen der Spitze des Stabes auf die Oberfläche des 125 mm hoch im Becherglas aufgefüllten Fettes, soll 100 mm betragen. Man füllt unter Vermeidung von Hohlräumen das Fett bei 20° in der vorgeschriebenen Höhe in das Becherglas *C* ein, setzt die Spitze des Stabes auf die Oberfläche auf, setzt beim Loslassen des Stabes eine Sekunden- uhr in Gang und stoppt sie, wenn der Aufschlagstift auf den Metallrand aufschlägt. Die Belastung des Stabes ist so zu wählen, daß die Einsinkzeit nicht weniger als 20 und nicht mehr als 100 sec beträgt.

Die empirische Berechnung der Konsistenzzahlen *k* erfolgt nach der Formel

$$K = (b + s)/10.$$

Darin ist $b = p/2$, p das Stabgewicht, $s = t/d =$ Einsinkzeit in sec/Divisor. Über die Größe des Divisors s. Tab. 60.

Die Unzulänglichkeiten der Methode bestehen in der Schwierigkeit, das Fett gleichmäßig einzufüllen, außerdem bedingen auch einzelne härtere Teilchen erhebliche Fehler.

Qualitative Vorprüfung auf Zusammensetzung. Löst sich das Fett, was nur selten vorkommt, in Benzin oder Äther klar auf, und hinterläßt es beim Verbrennen auf dem Platinblech keine Asche, so sind Seifenzusätze und anorganische Beschwermungsmittel nicht vorhanden. Bei völliger Löslichkeit in Benzin wird das Fett in üblicher Weise, wie S. 78 beschrieben, auf Gehalt an verseifbaren Fetten usw. geprüft.

Ist das Fett, wie das bei seifenhaltigen Wagenfetten, konsistenten Maschinenfetten und ähnlichen Produkten der Fall ist, in Benzin z. T. unlöslich, so wird eine Probe am Rückflußkühler in 90 Vol. Benzin und 10 Vol. absolutem Alkohol heiß gelöst und nach einigem Absitzenlassen warm filtriert. In Lösung sind Fett, Seife, Mineralöl, im Rückstand freier Kalk, kohlenaurer Kalk sowie etwaige

¹⁾ Holde, loc. cit. ²⁾ Keßler, loc. cit., S. 51.

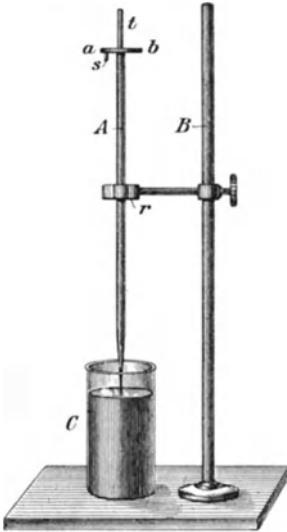


Abb. 129. Kißlings Konsistenzmesser.

sonstige Zusätze (Schwerspat, Kieselgur, Graphit usw.), die nach den bekannten analytischen Verfahren ermittelt werden.

Tabelle 60.

Bezeichnung der Konsistenz	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Gewicht des Stabes in Gramm . . .	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Zusatzgewicht. . .	—	25	50	100	150	200	250	300	350
Gesamtgewicht (<i>p</i>)	50	75	100	150	200	250	300	350	400
$b = \frac{p}{2}$	25	38	50	75	100	125	150	175	200
Divisor (<i>d</i>) der in Sekunden ausgedrückten Einsinkzeit (<i>t</i>)	20	10	5	4	3	2	1,5	1	1
Konsistenzzahlen .	unter 3	3—5	4—7	7—10	10—13	13—17	17—22	22—28	über 28

Zur Auflösung der hochschmelzenden, sog. Calypsolfette, die infolge ihres Gehaltes an Alkalseifen fester Fettsäuren schwerlöslich in Benzin-Alkohol (90:10) sind, vergrößert man den Alkoholzusatz auf das Doppelte der oben angegebenen Menge, erforderlichenfalls noch weiter, und filtriert möglichst schnell im Heißwassertrichter ab.

Vorprobe auf freie Fettsäure bzw. freien Kalk erfolgt durch Erhitzen des Fettes mit phenolphthaleinhaltigem schwach alkalisch gemachtem bzw. neutralem 80%igem Alkohol. In der Regel färbt sich der Alkohol dabei rot, da für die Verseifung der Fette häufig ein geringer Überschuß von freiem Ätzkalk genommen wird; in diesem Falle ist natürlich eine Prüfung auf freie Fettsäure nicht erforderlich.

Quantitative Bestimmungen: Freie Fettsäure nach Marcusson (nur bei negativem Ausfall der Vorprobe auf freien Ätzkalk zu bestimmen):

10 g Fett werden in 50 cm³ eines neutralisierten Gemisches von 90 Vol. Benzin (spez. Gew. 0,70) und 10 Vol. absolutem Alkohol kurze Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Nicht künstlich beschwerte Fette lösen sich ganz oder fast vollkommen auf. Ungelöstes wird warm abfiltriert und ausgewaschen. Man setzt zur Lösung im Scheidetrichter 30 cm³ neutralisierten 50%igen Alkohol hinzu und titriert unter häufigem Durchschütteln und mehrfachem Erwärmen mit alkoholischer n/10-Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphthalein, bis die untere alkoholische Schicht rosa gefärbt bleibt. Die beiden Schichten trennen sich in der Wärme sehr leicht.

Verdünnter Alkohol ist deshalb im vorliegenden Fall nötig, weil in einer Mischung von hochprozentigem Alkohol mit Benzin der Farbenumschlag wegen der Zersetzung der Kalkseife durch überschüssige Natronlauge undeutlich wird und die in Freiheit gesetzte Base (Ätzkalk bzw. basische Seifen) nur bei Gegenwart von Wasser, d. h. bei genügender Abspaltung freier Hydroxylionen scharfen Umschlag des Phenolphthaleins bewirkt.

Bei Gegenwart von Salzen, die mit überschüssigem Alkalihydrat wasserlösliche Komplexverbindungen bilden, wie Zink-, Aluminiumsalze usw., z. B. bei Löt-fetten, ist Entfernung der Salze durch Auswaschen mit Wasser vor der Titration geboten, da die durch die Metalloxyde abgesättigte Lauge sonst irrtümlicherweise auf Vorhandensein freier Fettsäuren bezogen werden könnte. Daher wird sich bei Prüfung von Fetten auf freie Fettsäure immer eine vorangehende Feststellung der Basen empfehlen.

Gehalt an Seife.

a) Titrimetrisch¹⁾: 5 g Fett werden im Erlenmeyerkolben mit 25 cm³ Benzin und 5—10 cm³ verdünnter Salzsäure bis zur Klärung am Rückflußkühler gekocht,

¹⁾ Holde, V. Aufl., S. 317.

mit Benzin in einen Scheidetrichter übergespült; die salzsaure Schicht wird abgetrennt und darin die Natur der Seifenbasis (gewöhnlich Kalk) nach dem allgemeinen Gang der qualitativen anorganischen Analyse bestimmt. Ist die salzsaure Schicht durch organische, zum Färben des Fettes zugesetzte Farbstoffe stark rot gefärbt, so wird mit Salzsäure so oft ausgeschüttelt, bis der Auszug farblos erscheint. Bei ungefärbten Fetten genügt zweimaliges Ausschütteln der Benzinschicht mit Säure. Die gesamten salzsauren Auszüge werden zweimal mit je 10 cm³ Benzin gewaschen, die Benzinlösungen vereinigt und nach völliger Auswaschung der Mineralsäure mit konz. Glaubersalzlösung (zum Schluß wird zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen) unter Zusatz von 10 cm³ neutralisiertem absolutem Alkohol und Phenolphthalein mit alkoholischer n/10-Natronlauge bis zur Rotfärbung titriert. Die hiernach ermittelte Säuremenge ist die Summe der nach 1 festgestellten freien Säure und der in Form von Seife gebundenen Säure. Nach Abzug des nach 1 bestimmten Wertes erhält man die als Seife vorhandene Fettsäure. Zur Berechnung des Seifengehaltes ist außer der Natur der Seifenbasis noch das Molekulargewicht M der an die Basis gebundenen Fettsäuren zu ermitteln.

Hierzu wird die titrierte Benzinlösung des mit Salzsäure zersetzten Fettes unter Berücksichtigung der Menge der vorher zugesetzten 20 cm³ absoluten Alkohol und der zur Titration verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter 96^o/iger alkoholischer Lauge mit so viel Wasser versetzt, daß der Alkohol etwa 50 gew.-%ig wird. Zweckmäßig setzt man, um Emulsionen zu vermeiden, noch einige Kubikzentimeter starker wässriger Kalilauge und die gleiche Menge absoluten Alkohols hinzu und schüttelt die Benzinlösung nach Ablassen der unteren Schicht noch einige Male mit 50^o/igem Alkohol nach Spitz und Hönig aus. Aus der alkoholischen, mit Benzin nochmals gereinigten Seifenlösung werden die Fettsäuren nach S. 247 abgeschieden. Zur Bestimmung ihres Molekulargewichts löst man $\frac{1}{2}$ –1 g in neutralem absolutem Alkohol und titriert mit n/10-Lauge; aus der so ermittelten Säurezahl ergibt sich das Molekulargewicht nach der Formel:

$$M = 56110/\text{Säurezahl.}$$

Der Seifengehalt beträgt gewöhnlich 12–16% Kalkseife, bzw. Natronseife bei Fetten auf Montanwachsggrundlage und wird nach den auf S. 245 angegebenen Formeln berechnet.

β) Gravimetrisch¹⁾. Das Verfahren beruht auf der Schwerlöslichkeit der Seifen in Aceton, sowie der leichteren Löslichkeit der Mineralöle in diesem Lösungsmittel.

Eine gewogene Menge Fett wird mit Aceton, das etwas gekörntes Chlorcalcium enthält, im Soxhlet extrahiert. Das Chlorcalcium soll das Wasser des Acetons binden und dadurch die Löslichkeit der Seifen verringern. Aus dem Unlöslichen, das aber unter Umständen noch etwa vorhandenes zäherflüssiges Mineralöl enthält, muß letzteres durch ein Gemisch von 3 Teilen Aceton und 1 Teil leicht siedendem Benzin extrahiert werden. Das Unlösliche enthält dann nur die Seifen und etwaige rein anorganische Beimengungen (Kalk, Beschwerungsmittel, Graphit), von denen die Seifen durch Auskochen mit heißem Benzin-Alkohol (8 : 2) getrennt werden. Die teilweise Löslichkeit einiger Seifen in Aceton wird durch eine Aschenbestimmung im acetonlöslichen Öl berücksichtigt; 1 mg CaO entspricht etwa 11,4 mg Kalkseife.

Unverseiftes und unverseifbares Fett bzw. Öl (Neutralfett und Mineralöl). Aus der nach α von Seifen befreiten Benzinlösung oder aus der nach β erhaltenen Acetonlösung wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand (= Neutralfett + Mineralöl) gewogen. Durch Bestimmung der Verseifungszahl des Rückstandes wird der Gehalt an verseifbarem Fett festgestellt (S. 245) und auf die Menge des Ausgangsmaterials umgerechnet.

Zur Ermittlung der Eigenschaften des von verseifbarem Fett freien Mineralöls ist dieses nach S. 246 abzutrennen und auf fremde Zusätze nach S. 11, auf E nach S. 11, auf ep nach S. 39, 231 zu prüfen.

Konsistente Fette enthalten gewöhnlich 75–85% Mineralöl.

¹⁾ Marcussou, Laboratoriumsbuch, S. 133; Chem. Umsch. 20, 43 (1913).

Gesamtfett und Mineralöl (Neutralfett, als Seifen vorhandene Fettsäuren und Mineralöl). 5 g der Probe werden mit 5 cm³ Äther und einem kleinen Überschuß verdünnter Salzsäure (5 cm³) bis zur Klarflüssigkeit am Rückflußkühler gekocht. Nach Abheben und erschöpfendem Ausäthern der sauren Schicht werden die vereinigten Ätherlösungen mit Glaubersalzlösung und zum Schluß zweimal mit destilliertem Wasser mineral säurefrei gewaschen; der Äther wird sodann verjagt und der bei 105° getrocknete Rückstand, das Gesamtfett, gewogen.

Wassergehalt wird nach S. 75 bestimmt.

Glycerin. Glycerin ist in konsistenten Fetten in geringer Menge (0,5–2%) in freiem Zustand vorhanden, falls zur Bereitung Neutralfett verwendet wurde, es ist als Nebenbestandteil selten zu bestimmen.

Qualitativ kann es an der Farbenprobe erkannt werden, die auf der Überführung mit Hypochlorit in Glycerose und deren schöner Spektralreaktion mit Orcin beruht¹⁾; s. a. S. 648.

Zur quantitativen Bestimmung, z. B. nach dem Verfahren von Steinfels, wird der mineral saure, durch Zersetzen von 5 g Fett mit Benzin und verd. Salzsäure erhaltene Auszug durch Filtrieren geklärt und nach S. 651 weiter behandelt.

Freier Kalk. Geringe Mengen freien Kalkes finden sich, von der Darstellung herrührend, in vielen konsistenten Fetten.

Vorprobe s. S. 283. Die nähere Ermittlung wird mit der Seifenbestimmung nach α (S. 283) oder β (S. 284) verbunden. In dem fett- und seifenfreien Filterrückstand wird Atzkalk in bekannter Weise bestimmt.

Sonstige Zusätze. Beschwerungsmittel wie Gips, Schwerspat, Stärkemehl, Zusätze zur Erhöhung der Schmierwirkung wie Talk, Graphit oder Färbemittel wie Ruß bleiben in Benzin-Alkohol oder Aceton ungelöst zurück und werden nach den bekannten Methoden ermittelt.

Nebenbestandteile. Organische Farbstoffe werden in minimalen Mengen zur Erzielung bestimmter orangegelber oder ähnlicher Farben zugesetzt und brauchen gewöhnlich nicht besonders bestimmt zu werden. Meistens sind sie schon äußerlich erkennbar und reagieren mit Salzsäure unter Rotfärbung.

Zusatz von Nitronaphthalin (Entscheidungsmittel für das zugesetzte Mineralöl) wird nach S. 77 qualitativ und quantitativ nachgewiesen, meistens aber erübrigt sich der Nachweis.

4. Lieferungsbedingungen:

Tabelle 61.

Frühere Bedingungen der großen Berliner Straßenbahn.

Bezeichnung des Fettes	Schmelzpunkt ° C	Seifengehalt %	Wassergehalt %
Konsistentes Fett	90	22–25	bis 4
Achsenlagerfett	85	18–20	bis 4
Zahnradfett	60–65	bis 15	—

Frühere Lieferungsbedingungen der Kaiserlichen Werft
Wilhelmshaven.

Das konsistente Maschinenfett muß aus reinem Mineralöl unter Zusatz der zur Verseifung erforderlichen Pflanzenöle gewonnen sein. Der Zusatz von Pflanzenölen soll 20% nicht überschreiten. Es muß säurefrei sein und eine homogen-schmalzartige Beschaffenheit zeigen. Nicht fett- oder nicht seifenartige Bestandteile dürfen, abgesehen von dem zur Aufquellung erforderlichen Gehalt an Wasser und dem Glycerin, nicht zugegen sein. Beim Stehen oder Gebrauch soll es weder Öl noch Seife absondern und auch keine sonstigen Veränderungen infolge Oxydation oder Verdunstung zeigen.

¹⁾ Mandel und Neuberg, Bioch. Z. 71, 214 (1915).

Tabelle
Anforderungen an Schmierfette
(Die nicht unbedingt erforderlichen Unter-

Lfd.Nr.	Schmiermaterial	Verwendet für	Spez. Gew. bei 15° C × 1000	Fließpunkt ° C	Tropfpunkt ° C	Asche*) %
1	Hochschmelzende Maschinenfette ¹⁾	Schwerbelastete heißgehende Lager, z. B. von Großgasmaschinenexzentrern, Lager an Rollgängen von Walzwerken in Nähe der Walzen, Papiermaschinen, Kollergängen, Zementmühlen usw.	890/940	mindestens 120	mindestens 160	2,5—8 ²⁾
2	Maschinenfette ¹⁾ (Staufferfette)	Alle Stellen möglichst, wo Ölschmierung zu entbehren ist	890/940	—	70 ²⁾	höchstens 5
3	Kugellagerfett, siehe auch Tabelle 54, Nr. 10	Schwer zugängige Kugellager (ohne Käfig) und Präzisions-Rollenlager, wo Ölverwendung unmöglich oder nur mit Verlusten durchzuführen	870/910	—	mindestens 70	höchstens 3 ¹⁾
4	Wagenfette	Achsen von Lastwagen, Fuhrwerken aller Art, Autoanhängern, landwirtschaftlichen Maschinen, Förderwagen mit offenen Lagern	920/1200	—	60—80	< 4
5	Förderwagen-spritzfette	Bergwerksförderwagen mit Patentachsen oder Rollenlagern	950/1100	—	40—60	bis 4
6	Drahtseil-, Koepeseil-, Trommelseilfette	Einfetten von Bergwerkseilen, Seiltrieben, Trossen und Seilen für Hochöfen-(Gicht-) und sonstige Aufzüge	940/1200	—	ca. 45	< 5
7	Kammradfett Zahnradfett	Große Zahngetriebe und Kammräder an Walzenstraßen, Rollgängen usw.	940/1100	—	ca. 45	< 5
8	Kaltwalzenfett	Walzengerüste, Lager aller Art größeren Kalibers, Rollgänge, Kippen usw.	900/1100	—	ca. 60	< 5
9	Kaltwalzenfett-Briketts	vgl.	900/1100	—	ca. 100	< 6
10	Heißwalzenfett	Walzengerüste, Lager und Zapfen der Feinblechstraßen	980/1100	—	75—90	< 5
11	Hochschmelzende Warmwalzenfett-Briketts	Walzengerüste und Zapfen der Feinblechstraßen	900/1000	—	ca. 140	< 5
12	Hanfseilfett	Hanfseile in Bergwerken, große Seilantriebe usw.	920/1100	—	ca. 60	< 5
13	Dampfhahnfett ¹⁾	Dampfhähne bei Kataraktsteuerungen an älteren schweren Maschinen, Coriüß-Steuerungen usw.	ca. 1000	ca. 160	—	< 2
14	Zieh fett	Trocken- oder Naßziehen von Kupfer-, Eisen- und Stahl-drähten	860/960	nicht unter 70 ¹⁾	nicht unter 60 ²⁾	höchstens 5 ⊙

*) Ist die Beschwerung eines Fettes, z. B. zur Vermeidung der Schwimmfähigkeit die Beschwerung

62.

nach den Richtlinien 1922.
suchungen sind mit (⊙) bezeichnet.)

Wasser %	Mechanische Verunreinigungen und mineral. Zusätze %	Säure ber. als % SO ₃	Bemerkungen
ca. 2	—	—	1) Hochschmelzende Staufferfette, Xylite, Calypsol, Macwayfett und deren Ersatzstoffe u. a. 2) Je nach Gehalt an Fettsäuren.
etwa 4	—	—	1) Hell oder dunkel, auch Tovotefette genannt. 2) Bei hellen Fetten, bei dunklen nicht unter 60 °.
höchstens 2	—	höchstens 0,2	1) Fette mit hohem Tropfpunkt bis 8%. ⊙ Gehalt an pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen richtet sich nach Art der verwendeten Fettsäuren, Feststellung wichtig für den Preis. ⊙ Fettleckprobe darf keine dunklen Ränder und Flecken ergeben.
< 6	höchstens 2	—	—
bis 8	höchstens 3	—	—
< 6	höchstens 3	< 0,2	Bei Koepe- und Trommelseifetten ist besondere Feststellung des Harzgehaltes und Nachprüfung der Angaben durch einen Fachmann erforderlich.
< 3	höchstens 3 ⊙	—	—
< 8	höchstens 3	—	Wird als Zusatzmischung zu Kaltwalzenfett-Briketts (Nr. 9 dieser Tab.) verwendet.
< 6	höchstens 3 ⊙	—	Erweichungspunkt etwa 80 °.
nur Spuren	0 ⊙	—	<i>f_p</i> = 250 — 300 °. Wird als Zusatzschmierung zu hochschmelzenden Warmwalzenfett-Briketts (s. Nr. 11) verwendet.
nur Spuren	höchstens 3 ⊙	—	<i>f_p</i> > 200 °.
< 6	höchstens 3 ⊙	—	⊙ Gehalt an Harz und harzähnlichen Stoffen schwankt nach Art der verwendeten Rohstoffe.
< 3	0 ⊙	—	1) Wegen des häufigen Zusatzes von Gummilösungen und der dadurch gegebenen Feuergefährlichkeit empfiehlt sich die Prüfung des Brennpunktes (Selbstentzündung).
< 2 ³⁾ ⊙	muß möglichst rein sein ⊙	< 0,03 ⁴⁾	1) Für Trockenziehfette. 2) Für Naßziehfette. 3) Für Trockenzug. 4) Falls Ziehfett für Fertigung, sonst je nach Art des Zuges und Materials. ⊙ Gehalt an pflanzlichen und tierischen Fetten je nach Zug und Material; Bestimmung wichtig für den Preis. Ziehfette für Blanknaßziehen müssen sich in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser leicht auflösen und auf dem Draht einen leichten Überzug hinterlassen.

notwendig, so ist sie prozentual im Angebot anzugeben. Der Aschegehalt erfährt durch eine Erhöhung.

VIII. Graphitschmiermittel.

1. Allgemeine technologische Erfahrungen.

Bei heißlaufenden Lagern, Einlaufenlassen, Kühlen und Glätten von Laufflächen, beim periodischen oder gelegentlichen Warmlaufen stark beanspruchter Lager, z. B. bei Antriebswellen großer Maschinen, welche im Lager starke und häufige Stöße auszuhalten haben, wird Graphit als solcher oder in Mischung mit Ölen schon seit langem mit gutem Erfolge verwendet¹⁾. Bei Beurteilung der kühlenden Wirkung des Graphits ist auch sein im Vergleich zu Öl (0,000290) 40 mal größeres Wärmeleitvermögen (0,0117) zu berücksichtigen (s. S. 49).

Der Graphit bewirkt eine Verbesserung der Gleitflächen durch Ausfüllung der Poren, weshalb auch der Ölverbrauch infolge der verringerten Reibung herabgesetzt wird²⁾. Allerdings können bei Gegenwart scharfkantiger Quarzteile im Naturgraphit die Lager stark korrodiert werden, während feine, amorphe Quarzteile nicht schädlich wirken. Bei nicht kolloidalem Graphit, der möglichst feinschuppig sein muß, dürften die feinen flachen Graphitschuppen einen gewissen Abstand der aufeinander gepreßten Gleitflächen bewirken und dem Öl dadurch den Zutritt zwischen die Gleitflächen erleichtern. Um das Niederfallen des nicht kolloidalen, z. B. bei Zylinderschmierung zugesetzten Graphits zu verhindern, dienen besonders in das Schmier-system eingebaute Rührvorrichtungen³⁾. Als besonders vorteilhaft haben sich die aschefreien künstlichen Acheson-Graphite in kolloidaler Form (als Aquadag oder Oildag) erwiesen; die von Karplus aus Naturgraphit hergestellten kolloidalen Graphite (Kollag) haben ähnliche Wirkung. Es genügen bereits Mengen von $\frac{1}{3}$ –2% Oildag od. dgl., während größere Graphitzusätze zu Ausscheidungen in den Schmiervorrichtungen, Schmierkanälen, Schmier-nuten führen und störend wirken können. Sehr gut hat sich Graphit als Zusatz zu konsistenten Fetten bewährt. Da bei diesen keine Entmischung stattfindet, kann man gewöhnlich reinen Graphit als Zusatz benutzen. Ersparnisse an Fett werden mit derartigen Mischungen (z. B. 25% Graphit) bis zu 50% berichtet.

Bei der gemischten Ölgraphitschmierung mit Oildag oder Kollag geht man davon aus, daß bereits fertig eingelaufene Gleitflächen während der Benutzung gelegentlich durch sandigen Staub, scharfen, ungleich-

¹⁾ Weger, Abhandl. d. naturhistor. Ges. zu Nürnberg 1864; Derselbe, Der Graphit, Berlin 1872; Holde, 5. Aufl., S. 321 ff.; Ubbelohde, Petroleum 7, 938 (1911/12), 8, 683/84 (1912/13); Monatsbl. d. Berliner Bezirksver. Deutscher Ing. Sitz. v. 9. Juni 1915; C. F. Otto, Seifensiederztg. 40, 1198, 1239, 1384, 1418, 1446 (1913), 41, 146 (1914); Ed. Donath, Graphit, 1907, Verl. v. Fr. Deuticke, Wien-Berlin; Derselbe und A. Lang, Berg- u. Hüttenmännisches Jahrb. 65, Heft 2 (1917), S. 53 ff.; Gmelin-Kraut, 1–3, Kohlenstoff, 7. Aufl.; Abegg, Handb. d. anorg. Chem. 3, Kohlenstoff.

²⁾ Dies wird auch in einer vom preußischen Ministerium f. Handel u. Gewerbe 1915 im Benehmen mit den anderen in dieser Frage interessierten Ministerien und dem Dampfkesselrevisionsverein 1915 herausgegebenen „Anleitung zur sparsamen Verwendung von Schmierölen“ bestätigt.

³⁾ z. B. von Otto Barleben-Dortmund, Schneider und Helmecke-Magdeburg.

mäßigen Riemenzug, Stöße usw. warm oder heiß laufen können und diesen periodischen Störungen durch fortlaufenden Zusatz kleiner Mengen Graphit begegnet werden kann (s. S. 792).

Bei ideal beschaffenen Gleitflächen, z. B. bei guten Dynamolagern, feinpolierten Zapfen einer Ölprobiermaschine, kann ein vorsichtiger Zusatz von reinem Graphit zum Öl wenig reibungserhöhend wirken. In Hüttenwerken, Bergwerks- und Eisenbahnbetrieben, wo in Zeit der Ölnappheit häufig Graphit benutzt wird, ist aber infolge der unvermeidlichen zufälligen Störungen (s. o.) nicht immer mit so idealen Gleitflächen zu rechnen. Im übrigen ist z. B. die Konstanz der Reibungskoeffizienten eines Zapfens der Ölprobiermaschine beim Einlaufenlassen mit Öl noch kein Beweis dafür, daß die Gleitflächen nicht mehr verbesserungsbedürftig sind; sie konnten durch Zusatz von wenigen Prozent aschehaltigem (ohne scharfkantige Quarzteile) Graphit noch so verbessert werden, daß die Reibungskoeffizienten bei dem benutzten Schmieröl um 7% zurückgingen.

Unter Umständen braucht sogar eine im Vergleich zu Öl bedeutend höhere Reibung, wie sie z. B. durch aschehaltige Graphitstifte ¹⁾ als Schmiersubstanz verursacht wird, wegen der durch den Graphit gleichzeitig herbeigeführten weitgehenden oder gänzlichen Ölersparnis nicht einmal der Verwendung von Graphit entgegenzustehen. Solche mit Graphitstiften ausgerüstete Lager, die nur bei mäßiger Geschwindigkeit und nicht zu hohem Druck in Betrieb genommen werden können und viele Jahre lang, z. B. auch in der Schokoladenfabrik von Gebr. Stollwerck A.-G., Köln, tatsächlich ohne erhebliche Anstände benutzt worden sind, nutzen sich zwar schneller ab als reine Öllager, aber die durch den Betrieb unter Umständen gebotene Vermeidung von Öl kann gelegentlich, wie im vorliegenden Fall, beachtlicher sein als die Abnutzung der Lager, die schließlich ausgewechselt werden können.

2. Einzelne kolloidale Graphite.

a) Kolloidaler Graphit von Acheson: Aschefreier Graphit wurde von Acheson ²⁾ im elektrischen Ofen bei sehr hohen Temperaturen aus Anthracit und Sand neben Carborundum erhalten und durch Behandlung mit wäßrigen Lösungen von Tannin und Ammoniak in kolloidalen Zustand übergeführt. Dieser hält sich im Wasser als Hydrosol, sog. Aquadag, und im Öl als Oleosol, sog. Oildag, längere Zeit schwebend. Das Hydrosol wurde durch inniges Zusammenmischen mit Öl, neuerdings durch Abdampfen des Wassers aus dem Aquadag bei Gegenwart von Öl unter bestimmten, den Solzustand erhaltenden Bedingungen in das

¹⁾ Diese sog. Carbonstifte enthielten neben 8,5% aus Schwefel und Fett bestehendem Bindemittel 91,5% Graphit, der 46,2% Asche gab. Die 6 mm langen und 8 mm dicken Stifte waren fast 6 mm tief in die Rotgußlagerschalen der Schokoladenwalzen eingelassen und wurden später begreiflicherweise durch die zweckmäßiger konstruierten, nur minimale Mengen Öl beanspruchenden Ringschmierlager verdrängt. Nach W. Nernst, Z. Elektrochem. **23**, 120 (1917) wird auch unvernünftiger Graphit als Schmiermittel bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs benutzt. ²⁾ D.R.P. 191840, 218218; 262155; s. a. Donath, loc. cit.

Oleosol übergeführt, das als „Oildag“ 10–15% Graphit enthält und für den praktischen Gebrauch mit der 50–200fachen Menge Schmieröl verrieben wird.

b) Kolloider Graphit von Karplus: Ein aus natürlichem Graphit durch Beseitigung der mineralischen Verunreinigungen mittels Flußsäure und konz. Schwefelsäure, Anätzen mit Permanganat oder Bromsäure und konz. Schwefelsäure hergestellter Graphit wird bei E. d. Haen-Seelze¹⁾ seit 1915 nach Waschen mit Wasser und Entfernung der Elektrolyte durch Zusatz von geeigneten Schutzkolloiden als Hydrosol „Aquadag“ stabilisiert. Durch besondere Art der Fällung wird aus ihm das im entwässerten Zustand öllösliche Oleosol „Kollag“ hergestellt, dessen Teilchengröße wie beim Hydrosol und „Oildag“ $< 1 \mu$, d. h. $< 0,001 \text{ mm}$ ist²⁾, also kolloidale Abmessungen zeigt. Die Teilchen sind flach und schuppenförmig wie beim Oildaggraphit, folgen aber auch dem Stokes'schen Fallgesetz (s. S. 13), weshalb alle längere Zeit aufbewahrten Ölkolloidgraphite in der oberen Schicht klares Öl absondern.

c) Die Entmischung der kolloidalen Graphite: Das Niederfallen des Graphits wird erheblicher als durch die natürliche Teilchengröße der kolloidalen Graphite durch koagulierende Einflüsse des Verdünnungsöles, auch wenn dieses absolut neutral ist, beschleunigt³⁾; ferner zeigten verschiedene Proben Kollag verschieden starke Koagulierbarkeit gegenüber solchen Ölen. Mehrfach in den Jahren 1915 und 1916 geprüfte Kollagproben zeigten im Vergleich zu Oildag leichteres Sedimentieren und Koagulieren beim Stehenlassen der mit neutralen Mineralschmierölen gemischten Proben, während Freundlich⁴⁾ eher das Umgekehrte feststellte und Steimmig⁵⁾ keine Unterschiede zu ungunsten des Kollag finden konnte.

Da nun Graphit auch in koaguliertem Zustand in zäheren Ölen naturgemäß langsamer zu Boden sinkt als in leichterflüssigen, so ist hierauf bei der Auswahl der den kolloidalen Graphiten beizumischenden Öle Rücksicht zu nehmen.

Kleine Mengen freier Fettsäuren oder Naphthensäuren in den Ölen erwiesen sich nicht so koagulationsbeschleunigend, wie dies nach Literaturangaben und der oben erwähnten Anleitung des Ministeriums für Handel und Gewerbe anzunehmen war. Vielleicht dürfte der geringe koagulierende Einfluß kleiner Mengen dieser Säuren damit zusammenhängen, daß sie in den Ölen nach den früheren Leitfähigkeitsmessungen offenbar wenig dissoziiert sind (s. S. 277).

d) Reibungstheoretische Studien: Eine Reihe von Versuchen auf Ölprobierrmaschinen mit Oildagzusatz, die z. T. mit der Carpenter-

¹⁾ Karplus, H., D.R.P. 292729 u. 293848.

²⁾ Freundlich, H., Chem.-Ztg. 40, 358 (1916) u. Physik. Z. 1916, Heft 7, S. 124.

³⁾ Holde und Steinitz, Z. Elektrochem. 23, 116 (1917); Wa. Ostwald, Der Motorfahrer 1915, Nr. 47, S. 3 ff. Ostwald zeigte an einer Reihe von Sedimentationsversuchen und mikroskopischen von Wilhelm Ostwald angefertigten Bildern an Putzin, Graphitinol, Leolin, Kollag und Oildag, daß Oildag die feinste Teilchengröße und das geringste Sedimentationsvermögen besaß.

⁴⁾ loc. cit. ⁵⁾ Private Mitteilung.

maschine ausgeführt wurden, erwiesen erhebliche, durch den Graphit veranlaßte Ölersparnisse und Reibungsverminderungen¹⁾.

Graphit scheint nach Gumbel im Gebiet der flüssigen Reibung, also bei zweckmäßig konstruierten Lagern — z. B. Ringschmierlager — keinen bemerkenswerten Einfluß auf den Reibungswiderstand zu haben, wohl aber im Gebiet der halbflüssigen und trockenen Reibung, d. h. bei hochbelasteten, langsam laufenden Wellen, Lagern, hochoerhitzten Kolben, bei denen die Schmierschicht naturgemäß nur klein ist, sowie bei Maschinen, bei denen die Anlaufarbeit einen wesentlichen Teil der Gesamtarbeit darstellt. Die durch den Graphit geglättete Fläche benötigt nämlich eine kleinere, zur Trennung der Gleitflächen erforderliche Schmierschicht als die Flächen, deren Unebenheiten nicht durch Graphit geglättet bzw. ausgefüllt sind. Die Benötigung einer kleineren Schmierschicht dürfte aber mit einer Ersparnis an Öl identisch sein²⁾. Vielleicht begünstigt auch die außerordentliche Aufsaugungsfähigkeit des Graphits für Öl das Verbleiben der benötigten geringen Ölmengen auf den Gleitflächen³⁾.

Nach anderen Autoren⁴⁾ ist nicht anzunehmen, daß Graphit die Poren glatter Gleitflächen ausfülle und hierdurch die Reibung vermindere, weil das flüssige Öl sicher eher als der Graphit die Poren ausfülle und aus diesen durch die Pressungen nicht herausgedrückt werden könne. Man könne zwar mit trockenem Graphit eine rauhe Fläche leicht glätten und polieren, nicht aber durch Einreiben mit ölhaltigem Graphit; der trocken erzeugte Überzug würde durch Öl weggenommen. Diese Ansicht dürfte nach den Versuchen auf der Ölprobiermaschine (s. o.) nicht für alle Drucke zutreffend sein, wohl aber dürfte die auch von Ubbelohde geteilte Ansicht, daß die Abstand haltende Eigenschaft der Graphitblättchen die Berührung der Metallflächen und stärkere Reibung verhindere, beachtenswert sein.

Etwaige Erhöhung der Reibung durch Graphitzusatz (S. 289) kann auch in der Erhöhung der Zähigkeit durch den Graphitzusatz begründet sein. Bei einem leichten Maschinenöl ($E_{20} = 11$) und einem schweren Maschinenöl ($E_{20} = 42,8$) stieg E_{20} durch Zusatz von 1% Oildag auf 11,6 bzw. 44,7, obwohl der Zusatz des Oildags doppelt so hoch war, wie der von der Praxis geübte. Man wird also, solange der Graphit

¹⁾ Mabery, Z. d. Bayer. Revis.-Vereins; Petroleum 7, 939 (1912/13); Benjamin, Lubrication and Lubricants, presented at the January 1912 meeting of the American Society of mechanical engine; Saytzeff, Z. Ver. d. Ing. 1914, S. 1174; Ubbelohde, Petroleum 7, 938 (1911/12) und Gumbel, XVIII. ordentl. Hauptvers. 23. Nov. 1916; s. a. Thurston, Chem.-Ztg., Rep. 1897, Nr. 56 u. Österr. Z. d. Berg- u. Hüttenwesens 45, 57 (1897).

²⁾ Holde, 5. Aufl., S. 331.

³⁾ H. Karplus (Privatmitteilung) hält es für denkbar, daß die Oberflächenspannung von Öl gegenüber der graphitierten Metallgrenzfläche und diejenige der letzteren Fläche gegen Luft nach der Formel von Dallwitz-Wegener $\theta = \frac{\alpha_{12} - \alpha_{13}}{\alpha_{23}}$ günstiger ist als bei einer nicht graphitierten Metallfläche, und daß Graphit in kolloidaler disperser Form nur eine bequeme technische Form der Zuführung des Graphits auf die Grenzfläche darstellt.

⁴⁾ Heinr. und Friedr. H. Putz, Dinglers Polyt. Journ. 94, Bd. 328, S. 257 (1913).

genügend im Öl verteilt ist, selbst bei ideal guten Gleitflächen, nur mit minimalen Erhöhungen der Reibung durch den Graphitzusatz zu rechnen haben. $\frac{1}{2}\%$ Oildagzusatz erhöhten bei einem schweren Maschinenöl nicht mehr den Englergrad; dementsprechend ergab auch die Ölprobiermaschine bei idealem Zustand des Zapfens und der Lager bei diesem Graphitzusatz zum Öl keine Veränderung der Reibungskoeffizienten.

3. Untersuchungsgang.

a) Trockene Graphite¹⁾: Die Untersuchung erstreckt sich auf die Feststellung der äußeren Eigenschaften (Feinheitsgrad), Wasser-, Asche- und Kohlenstoffgehalt der Flocken- und Pudergraphite, wie sie Ölen zugesetzt werden, sowie auf Bestimmung der Menge der in der Asche enthaltenen Quarzteile und auf deren mikroskopische Prüfung.

Während Acheson- und Kollaggraphit nur Spuren Asche enthalten, schwankt der Aschengehalt der meisten nichtkolloidalen Graphite innerhalb weiter Grenzen (5—60%). Die Asche besteht aus Glimmer, Ton und Quarz und ist, je nach dem Eisengehalt, mehr oder weniger grau bis braun gefärbt.

Man unterscheidet Flockengraphit, welcher den Graphit in Form von Krystalschuppen enthält, und den feiner gemahlene Pudergraphit.

α) Bestimmung der hygroskopischen Feuchtigkeit. 1 g Graphit wird im gewogenen Porzellantiegel im Toluolbad auf 105° bis zur Konstanz des Gewichts erhitzt (etwa 1 Stunde). Der Gewichtsverlust ergibt den Wassergehalt. Dieser schwankt in weiten Grenzen, z. B. zwischen 0,08 und 1,53%.

β) Aschengehalt und Quarzteile. Die nach 1 erhaltene getrocknete Probe wird im elektrischen Muffelofen oder mit dem Gebläse auf helle Rotglut bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Der Aschengehalt schwankt zwischen 4 und 66%. Die Abscheidung der freien Quarzteile aus der Asche erfolgt durch Schmelzen der Asche mit Ammoniumpyrosulfat $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7]$ bei etwa 420° und Entfernen der aufgeschlossenen Kieselsäure mittels stark verdünnter salzsäurehaltiger Fluorwasserstoffsäure (50 Vol. HCl 1,06 und 1,5 Vol. starker Flußsäure). Die mikroskopische Prüfung des nicht aufgeschlossenen Quarzes (s. Abb. 130) erfolgt im durchfallenden Licht bei geringer (z. B. 82 facher) Vergrößerung.

Abb. 130 zeigt amorphe, sehr feine Quarzteilchen eines amerikanischen Pudergraphits, der 14,2% Asche und in dieser 9,9% Quarz enthielt, aber, zu 1% dem Öl zugesetzt, den ausgeglühten Stahlzapfen der Ölprobiermaschine nicht nur nicht beschädigte, sondern sogar dessen künstliche, mit der Schlichtfeile angebrachte Aufrauungen beseitigte. Abb. 131 zeigt im Gegensatz hierzu wesentlich größere und scharfkantige Quarzteile eines Graphits, der 10,9% Asche und in dieser 18,3% Quarz enthielt, die weiche Welle eines Ringschmierlagers aber sehr angriff (s. d. Korrosionsstreifen auf der Welle, Abb. 132).

Abb. 133 u. 134 zeigen die zwar groben aber nicht in dem Maße wie in Abb. 131 scharfkantigen Quarzteile von Dampfzylindergraphit, die bei einer Probe (Abb. 133) zu 61%, bei der anderen Probe (Abb. 134) zu 38,5% in der 55,2 bzw. 28,2% betragenden Asche vorhanden waren²⁾.

¹⁾ Untersucht in Abt. 4 und 5 des Staatlichen Materialprüfungsamts.

²⁾ Beide Graphite hatten nach den eingezogenen Erkundigungen unter Benutzung von Rührwerkschmierung (s. S. 288) in der Technik bei Dampfzylinder-schmierung beträchtliche Ölersparnis ergeben. Es scheint hiernach, als wenn bei dem Material des Dampfzylinders (Gußeisen) der Quarz in der vorliegenden Form Schädigungen nicht herbeiführt, daß also nicht nur Menge und Art der Asche des Graphits, sondern auch die Art der Gleitflächen für den Grad der Schädlichkeit der Quarzasche maßgebend ist. Derartig aschenreiche Graphite allgemeiner zur Dampfzylinderschmierung zu benutzen, soll natürlich damit nicht geraten werden.

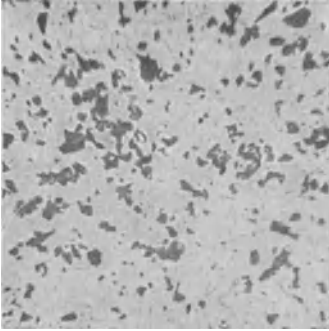


Abb. 130. Quarzteile (amorph), die ohne schädliche Wirkung auf weiche Stahlwelle blieben.

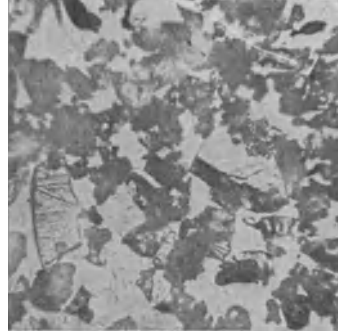


Abb. 131. Quarzteile, welche zu den Korrosionen (Abb. 132) Veranlassung gaben.

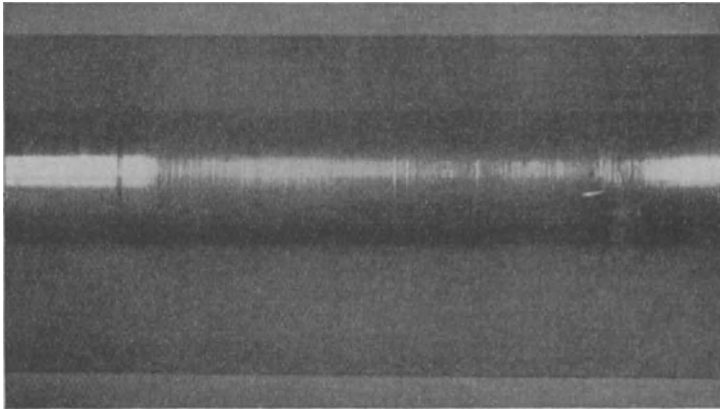


Abb. 132. Weiche Welle eines Ringschmierlagers, durch grobe, im Graphit enthaltene Quarzteile (Abb. 131) korrodiert.

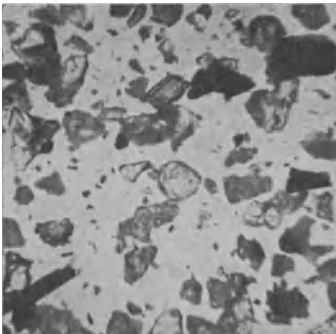


Abb. 133. Quarz aus Graphit für Dampfzylinderschmierung.

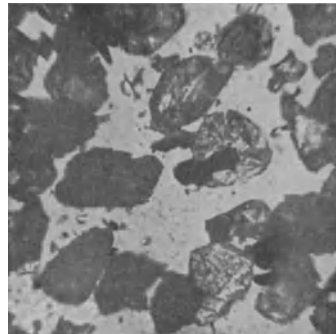


Abb. 134. Quarz aus Graphit für Dampfzylinderschmierung.

γ) Kohlenstoffgehalt bestimmt man nach der Elementaranalyse im Sauerstoffstrom; man muß jedoch wegen der Schwerverbrennlichkeit des Graphits helle Rotglut anwenden und mehrere Stunden, am besten im Porzellanrohr, verbrennen.

Die Bestimmungen des hygroskopischen und des in der getrockneten Substanz durch Verbrennung ermittelten Wassers zeigten wiederholt erhebliche Unterschiede, deren Ursachen (Kohlenwasserstoffgehalt oder hydratisierte Kieselsäure?) noch aufzuklären sind.

b) **In Wasser suspendierte Graphite** kommen in kolloidaler Form als Aquadag und Kollag (wässrig) in Betracht. Die Lösungen dienen als Bohr- und Gleitflüssigkeit für Metallbearbeitung usw. Für ihre Bewertung ist die Haltbarkeit der Lösung maßgebend (s. S. 300). Durch Ausfällen des Graphits mit einem Elektrolyt (z. B. Essigsäure) ist erforderlichenfalls der Gehalt an Graphit zu ermitteln, der abfiltriert und nach dem Trocknen gewogen wird.

e) **Oleosole.** Unterscheidung von kolloidalen und nichtkolloidalen öligen Präparaten¹⁾ nach Karplus. Der Umstand, daß Oleosole in Öl-Benzin oder Benzollösung dunkle Filtrate geben, während Mischungen mit gröberen Graphiten diese auf dem Filter zurücklassen, ist für die Entscheidung, ob nur kolloidaler oder nichtkolloidaler Graphit vorliegt, nicht ausreichend.

0,25–0,5 g des Handelpräparats werden in der 300–1000fachen Menge Benzol unter kräftigem längeren Durchschütteln gelöst. Die Lösung überläßt man in einem Standzylinder je nach der Höhe der Flüssigkeitssäule 24–72 Stunden der Ruhe und dekantiert dann die Flüssigkeit vom Bodensatz. War das Präparat kolloidal, so ist der Bodensatz äußerst gering und zeigt keine mit dem bloßen Auge oder einer starken Lupe erkennbaren, für nichtkolloidale Graphite charakteristischen Graphitkrystalle (Schuppen), sondern nur amorphe Flocken, die sich leicht durch Schütteln in Benzol zerteilen lassen. Bei Präparaten, die vollkommen oder nahezu frei von kolloidalen Teilen sind, enthält die über dem Boden stehende Lösung nach einigen Tagen nur sehr wenig Graphit; der Graphit hat sich dann fast ganz in Form von schuppig-krystallinischen, glitzernden Teilchen zu Boden gesetzt.

Prüfung der Dauer der Schwebefähigkeit des Graphits in Öl, sog. Stabilitätsprüfungen: Man läßt die Präparate mehrere Wochen unberührt stehen und taucht dann ein Stück Filtrierpapier wenige Millimeter tief in die Flüssigkeit. Bei guter Mischung erscheint das Papier schwarz gefärbt, bei Entmischung ist die oberste Ölschicht blank.

Da die Haltbarkeit der kolloidalen Graphitölsuspensionen (sog. Graphitoleosole) sehr von der Beschaffenheit des Schmieröls abhängt, welchem die Präparate (Oildag, Kollag) bei der späteren praktischen Verwendung zugesetzt werden, erscheint es nötig, diese Stabilitätsprüfungen tunlichst an den Mischungen mit den Schmierölen vorzunehmen, wie sie für die praktische Verwendung in Frage kommen.

a) Prüfung bei Zumischung hellfarbiger Öle²⁾. 20 cm³ des Öls werden mit 0,1–0,3 g des Graphitpräparats bis zur Homogenität der Mischung in einem Schälchen durchgerührt. Die Mischung wird in einem 1,5–2 cm breiten Meßzylinder erschütterungsfrei aufgestellt und von Tag zu Tag im durchfallenden Licht unter vorsichtigem Neigen des Zylinders beobachtet. Etwaige Entmischungserscheinungen und Koagulationen werden unter Angabe der entmischten Schichtenhöhen notiert. Ist die Mischung nach 3–4 Tagen noch flockenfrei, so genügt sie den Anforderungen der Praxis. Wenn auch nach 2–3wöchigem Stehen keine sichtbare Entmischung stattfindet, wird noch durch Kippen des Zylinders die Menge des etwaigen Bodensatzes kontrolliert. Beim Fehlen eines solchen ist die Mischung als weitgehend haltbar anzusprechen. Sehr geringe Bodensätze, wie sie bei jedem kolloidalen Graphit durch Niederfallen der gröberen Teile (Größe bis 6 μ) entstehen, sind belanglos.

¹⁾ Die im Handel vorkommenden Suspensionen von nichtkolloidalen mehr oder weniger feinpulverigen Graphiten sind als Potenzol, Erythol, Leolin, Rheokol, Nigerol usw. bezeichnet.

²⁾ Holde und Steinitz, loc. cit.

β) Prüfung bei Zumischung dunkler Öle¹⁾: Die mit Maschinenöl verdünnten gut durchgemischten Proben der Graphit-Oleosole werden in 5 cm weiten Standzylindern der Ruhe überlassen. Gleich nach dem Ansetzen sowie nach 4 Wochen werden 1 cm unter der Oberfläche und 1 cm über dem Boden Proben von 1–3 g mit Pipetten abgenommen, die weite Öffnungen und Marken zur Fixierung der Eintauchtiefe besitzen. Die Proben werden in einem Erlenmeyerkölbchen gewogen und nach dem Verdünnen mit Benzol in ihnen die Graphitgehalte nach der unter 3 beschriebenen Methode ermittelt. Je geringer die Abnahme des Graphitgehalts in der oberen Schicht nach längerem Stehen und je geringer die Zunahme des Graphitgehalts in der Bodenschicht, um so haltbarer ist das Oleosol.

Bestimmung des Gehaltes an Graphit und an Öl²⁾ durch Zurückhaltung der feinsten Graphitteilchen beim Filtrieren der Benzollösungen über Fullererde durch Absorptionsvorgänge: Etwa 0,5 g des Oleosols bzw. des ölhaltigen, nichtkolloidalen Graphitpräparates wird mit 50 cm³ Benzol verrührt und die Lösung in einem Goochtiiegel filtriert, der am Boden mit einer Asbestschicht und darüber in etwa 0,5 cm Höhe mit schwach geglühter, sehr feinpulveriger Fullererde (z. B. XXS von Felber & Bensmann) bedeckt ist und bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet war. Der Asbest muß fein geschlämmt und mit Säure gewaschen sein. Die Benzollösung der Graphitsuspension wird, nachdem etwas reines Benzol durch das Filter gegossen wurde, sofort ohne weiteres Stehenlassen durch den Goochtiiegel abgesaugt. Der zurückbleibende Graphit wird nach der Auswaschung der Hauptmenge des Öls mit heißem Benzol und zuletzt mit heißem Tetra oder Chloroform gewaschen, um die absorbierten färbenden Teile des Öls zu entfernen. Die Menge des abfiltrierten Graphits wird durch Wägen des bei 105° wiederholt getrockneten Tiegels ermittelt. Die Differenzberechnung ergibt den Ölgehalt.

Graphitgehalt von Oildag 8,5–15,1%, von Kollag 17,3–18%³⁾.

M. Härteöl (Vergüteöl)⁴⁾.

Um Stahl zu härten (vergüten), wird er durch Erwärmen auf Rotglut gebracht und dann durch Eintauchen in ein Härtemittel plötzlich abgekühlt. Da Wasser infolge seiner hohen spezifischen Wärme und seiner großen Wärmeleitfähigkeit zu schroff wirkt, läßt man die Abkühlung des erhitzten Stahlstückes in einem Ölbad vor sich gehen, wobei sich ein sehr gleichmäßiges, feinkörniges, dichtes Gefüge von hoher Zähigkeit und Festigkeit bildet, ohne daß Spannungen im Material auftreten.

Früher benutzte man als Härteöl allgemein Rüböl oder ein Gemisch von Rüböl mit Mineralölraffinat, sog. technisches Rüböl, später aber fast nur Mineralöldestillat, sogar Teerfettöl, jedoch war bei letzterem die Belästigung der Arbeiter durch den auftretenden Ölqualm seiner Verwendung hinderlich. Beim Abkühlen spielen nur die physikalischen Eigenschaften des Vergütemittels eine Rolle, nämlich Wärmeleitfähigkeit, spez. Wärme und Verdampfungswärme, die von den gebräuchlichsten Kühlmitteln in Tab. 63 angegeben sind (statt Rüböl, von dem keine entsprechenden Zahlen in der Literatur zu finden sind, sind die praktisch wohl gleichen Werte für Olivenöl aufgeführt):

¹⁾ Freundlich, Chem.-Ztg. 40, 358 (1916). ²⁾ Holde und Steinitz, loc. cit.

³⁾ Steinitz, loc. cit. ⁴⁾ Keßler, loc. cit.

Tabelle 63.

Kühlmittel	Wärmeleitahl	Spez. Wärme zwischen 0 u. 100°	Verdampfungs- wärke cal.
Mineralöl (Maschinenöl) . . .	0,10	0,4 bis 0,5	70 bis 75
Petroleum	0,13	0,4 „ 0,5	70 „ 75
Olivenöl	0,15	0,40	70
Wasser	0,50	1,00	539

Nach diesen Zahlen muß der Vergütevorgang in Mineralöl ebenso erfolgen wie in Rüböl und die praktischen Erfahrungen haben bestätigt, daß ein vollwertiger Ersatz für Rüböl im Mineralöl, insbesondere im Schieferöl vorliegt. Dieses hat sich deshalb als sehr brauchbar erwiesen, weil bei gleichem Flammppunkt seine Viscosität geringer ist als die von anderen Mineralölen. Je geringer aber die Viscosität ist, um so weniger Öl bleibt beim Herausnehmen aus dem Kühlbad an den Werkstücken nutzlos haften. Die Anforderungen der Richtlinien an Härte- und Vergüteole s. Tab. 64, S. 298. In besonderen Fällen benutzt man außer den dort angegebenen Ölen gut raffinierte Öle aus Erdöl oder Schieferteer von $f_p > 220^\circ$ (o. T.), E_{50} etwa 2 und $d = 0,90-0,92$. Die Raffinierung hat den Zweck, aus dem Destillatöl diejenigen Anteile zu entfernen, welche beim Eintauchen der glühenden Stahlstücke besonders leicht unter Bildung harzartiger Rückstände zersetzt werden und durch Ablagerung in den Ölkühlern diese verschmutzen und in ihrer Wirksamkeit beeinträchtigen.

N. Bohrerle, Gleitole, Füllflüssigkeiten für hydraulische Pressen, Textilole.

I. Technologisches.

Zum Kühlen von Werkzeugen beim Bohren, Fräsen, Schneiden von Metallen hat man früher bei gröberen Arbeiten Schmierseifenlösungen, bei feineren Arbeiten fette Öle (Rüböl) oder auch Mineralöl benutzt¹⁾. Diese Flüssigkeiten sollen auch das schnellere Gleiten der Werkzeuge über Ecken, Vorsprünge und sonstige Unebenheiten bei der Metallbearbeitung bewirken und heißen daher auch Gleitole.

Reines Öl ist für sehr glatte Schnitte, z. B. feine Gewindearbeiten, unentbehrlich. Bei Messingbearbeitung wird Wasser, in anderen Fällen auch Milch als Kühlflüssigkeit benutzt. Die Öle halten zwar die Schneide der Arbeitsgeräte scharf, kühlen aber naturgemäß nicht so scharf wie Wasser und wäßrige Emulsionen bzw. Seifenlösung.

Die Schmierseifenlösungen wurden vor etwa 25 Jahren meistens durch sog. wasserlösliche (in Wirklichkeit nur mit Wasser eine halt-

¹⁾ Auch in der Metallgießerei werden Mineralschmieröle an Stelle des früher für diesen Zweck benutzten, wesentlich teureren Leinöls, und zwar sowohl im unvermischten Zustand als auch in Beimischung zu anderen (fetten) Ölen verwendet.

bare Emulsion liefernde) Öle verdrängt, welche Auflösungen von 20 bis 25% Ammoniak- oder Alkaliseife in Mineralöl neben Wasser sind, oft auch etwas Alkohol enthielten und mit Wasser bleibende Emulsionen gaben; diese Emulsionen, d. h. 2—10%ige Auflösungen bzw. Suspensionen des Öles in Wasser, die durch bloßes Zusammenmischen des Öles mit dem Wasser in der Kälte leicht zu bereiten sind, stellen das eigentliche Kühl- und Gleitmaterial für die Metallbearbeitung dar. Sie greifen, wenn sie aus guten Materialien hergestellt sind, wie z. B. das Kleversche sog. wasserlösliche Vaselineöl, Gußeisen und Stahl bedeutend weniger an als Schmierseifenlösungen¹⁾. Die gleichen Öle werden auch als Textilöle zum Verspinnen von Garnen benutzt²⁾. An Stelle von Fettseifen werden als emulgierende Stoffe auch sulfurierte Öle (z. B. aus Ricinusöl), Naphthensulfosäuren aus alkalischen Abfällen der Erdölraffination, z. B. der Waschungen von Paraffinölen [s. z. B. D.R.P. 256 764 betr. Herstellung wasserlöslicher Öle durch Sulfurierung von Mineralölen³⁾], ferner sog. flüssige Harze, d. h. Harzseifen aus Ab-laugen der Zellstoffnatronkochung usw. benutzt. Neuerdings werden auch die harzreichen schweren Öle der Kienteerdestillation, die teilweise oder ganz in ihrem sauren Anteil verseift werden, als Bohröl benutzt. Die Bolegschen wasserlöslichen bzw. emulgierbaren Öle (D.R.P. 122 451) werden unter Oxydation der Ausgangsmaterialien (Öle und Harze) mit Luftsauerstoff bei Gegenwart von Alkali dargestellt.

Die in Wasser klar löslichen Öle enthalten gewöhnlich neben Mineralölen oder Harzölen saure Seifen, z. B. Harzseifen bzw. Alkohole, z. B. Amylalkohol (D.R.P. 144 906 von F. W. Klever), Fenchylalkohol (Dr. H. Nördlinger). Auch höhere Alkohole aus flüssigen Wachsen befördern neben fett- oder harzsauren Salzen die Wasserlöslichkeit.

Das früher vielfach benutzte Straßensprengöl Westru mit (s. S. 187) war eine Auflösung von Ammoniakseife in schwerem Wietzer Erdöl; das bald verdunstende Ammoniak bewirkt, daß das zurückbleibende Öl nicht leicht durch Regen auswaschbar ist und deshalb bei heißem Wetter den Staub zurückhält.

Zum Ziehen von Drähten, Wellen und Röhren benutzt man ähnliche Produkte wie zum Bohren, während man früher halbfeste tierische Fette, z. B. Talg in Mischung mit wenig Öl, verwendete. Als Ziehöl für Herstellung von Wellen und Röhren haben sich auch Teerfettöle sowie graphithaltige Öle bewährt.

¹⁾ Holde, 1. Aufl., Untersuchung der Schmiermittel 1897, S. 219. Danach zeigten z. B. kleine Gußeisenplatten nach 22tägigem Verweilen in 2—5%igen Emulsionen von wasserlöslichem Vaselineöl 6—8 mg, Stahlplatten 0,2 mg Gewichtsabnahme, in 1—2%iger Schmierseifenlösung aber Gußeisenplatten 14 bzw. 17,5 mg, Stahlplatten 15 bzw. 10 mg Abnahme.

²⁾ Auch dünnflüssige Mineralschmieröle werden als Zusatz zu Olein oder Olivenölen bzw. billigeren fetten Ölen zum Einfetten der Garne vor dem Verspinnen benutzt.

³⁾ Hochsiedende Erdöldestillate werden bei etwa 110° mit der doppelten Menge anhydridhaltiger konz. Schwefelsäure behandelt. Das abgeschiedene Öl ist mit Wasser leicht emulgierbar.

Tabelle 64.
Anforderungen an Öle für Metallbearbeitung nach den Richtlinien 1922.

Lf. Nr.	Schmiermaterial	Verwendet	Spez. Gew. $\times 1000$ bei 15°C ^o höchstens	Englergrad bei 50° C	Flammpunkt o. T.	Säureber. als SO ₂	Asche %	Bemerkungen
1	Härte- und Ver- gütle (e)	zum Härten und Vergüten von Werkzeugen, hochbeanspruchten Maschinenteilen usw.	965	3,5—6	180—200°	—	—	Destillate oder Rückstandsöle. 1) Bei Beschaffung von Härte- und Vergüteöl, z. B. wenn erhebliche Mengen zur Füllung der großen Behälter zum Vergüten von Schiffswellen in Frage kommen, ist die Wärmeleitfähigkeit, spez. Wärme und Verdampfungswärme der verschiedenen angebotenen Öle festzustellen, da diese drei physikalischen Eigenschaften von größter Wichtigkeit sind. Die nebenstehend angegebenen Eigenschaften sind nur für die gewöhnlichen Vergütungsfälle gültig; Sonderfälle, wie z. B. das Härten und Vergüten feiner Uhrfedern in Petroleum und anderen dünnen Ölen erfordern besondere Eigenschaften des Öles.
2	Kühl- und Bohröle (wasserlösliche Öle)	rein oder vermischt mit Wasser zum Kühlen von Fräsern, Bohren usw. und als Zusatz zum Prägewasser	—	—	—	das Öl soll in 10% iger Emulsion Lackmus nicht röten	höchstens 2%	Wassergehalt höchstens 5%. Soll sich in jedem Verhältnis mit Wasser ohne Ölabsonderung mischen und darf sich auch nach wochenlangem Gebrauch nicht entmischen. Eine feste Norm für Kühl- und Bohröle zu geben, ist unmöglich, da die gestellten Ansprüche zu sehr voneinander abweichen. Da aber gerade in diesen Ölen sehr viel wertlose, vielfach sogar für Fräser usw. schädliche Öle geliefert werden, die dazu bei geringstem Werte zu hohen Preisen vertrieben werden, empfiehlt sich unter allen Umständen eine genaue chemische Analyse.

Als Bohröle kamen zur Zeit der Ölnappheit auch nur mit etwas Öl emulgierte, zur Verhütung des Rostens schwach alkalisch gemachte, wäßrige Lösungen von Zellpech (eingedampfte Sulfitcelluloseablauge), Pflanzenschleimquellungen, wäßrige Glycerinpechlösungen, Leimlösungen usw. in den Handel. Bei allen diesen Stoffen wurde Fett als Seifengrundlage vermieden, ebenso wie z. B. bei den oben erwähnten Kienteerbohrölen, und außerdem wurde möglichst wenig Mineralöl benutzt (Anforderungen der Richtlinien s. Tab. 64, S. 298).

Ferner kamen auch sog. Bohrpasten, bestehend aus Pottasche und Wasserglas mit Wasser und 1—2% verseifbarem Fett in den Handel.

Als Flüssigkeit für hydraulische Pressen bei Festigkeitsprobiermaschinen, in Hammerschmieden, Pressenwerkstätten usw. werden in den Hochschullaboratorien, Prüfungsämtern und in der Technik je nach den Umständen sehr verschiedene Flüssigkeiten, z. B. reines Wasser, wasserlösliche Öle und Emulsionspasten, reine Mineralöle, Glycerin oder Ricinusöl benutzt.

Die Bedingungen gehen dahin, daß die Dichtungsledermanschetten und die Metallteile, z. B. Stahlplunger, der Pressen durch die Füllflüssigkeiten nicht angegriffen werden. Bei guter Wartung der Maschinen kann man z. B. in den Pressen der Zug- und Druckprüfungsmaschinen, wie die jahrzehntelangen Erfahrungen des Staatlichen Materialprüfungsamtes gezeigt haben, mit Ausnahme der Amsler-Laffon-Pressen, welche keine Manschettendichtung hat, sondern durch besonders guten Schliff von Kolben und Zylinder unter Verwendung von Ricinusöl¹⁾ als Füllflüssigkeit gedichtet wird, mit Wasser als Füllflüssigkeit gut auskommen. Gelegentliche Rostbildungen unterhalb der Manschetten müssen entfernt werden. Mit sog. wasserlöslichen Ölen sind an verschiedenen Prüfungsstellen wegen der starken Verschmierung der Maschinen keine guten Erfahrungen bei Festigkeitsmaschinen gemacht worden. Stehen diese Maschinen lange unbenutzt, so treten auch bei Wasserfüllung leicht Undichtigkeiten der Manschetten ein. Aus diesem Grunde verwenden manche Firmen nur Öl statt Wasser zum Füllen der Festigkeitsmaschinen, neuerdings der hohen Ölpreise wegen ein Gemisch von Wasser mit $\frac{1}{10}$ Bohröl, das genügende Sicherheit gegen Rosten gibt. Auch die „Hydraulik“-Duisburg empfiehlt ähnliche Mischungen, um die Stahlplunger mit Erfolg vor dem Rosten zu schützen. Diese Art der Füllung scheint jetzt auch im Großbetrieb, in welchem aber auch wegen sparsameren Verbrauchs bei Hammerschmieden, Pressenwerkstätten usw. salbenartige Emulsionspasten dem wasserlöslichen Öl vorgezogen werden, die meistens übliche zu sein.

Auch Zusätze von gutem Mineralöl zum Wasser oder schon ein regelmäßiges Schmieren der Plunger haben sich in solchen Großbetriebswerkstätten bei Verwendung von Wasser als Füllflüssigkeit bewährt, um den Verschleiß der Manschetten auf ein Minimum herabzudrücken.

¹⁾ Statt des jetzt sehr teuren Ricinusöls wird anderweitig als Füllflüssigkeit bei dieser Presse auch helles schweres Maschinenöl benutzt.

II. Untersuchung von Bohrrölen.

Rostschutzvermögen usw. Gewogene Gußeisen- bzw. Stahl oder Messingplatten, $30 \times 30 \times 3$ mm, werden in Glasschälchen in die zu prüfenden wäßrigen Lösungen der Bohrröle gelegt, von Woche zu Woche herausgenommen, mit Äther abgespült und die Veränderungen ihrer äußeren Erscheinungen und Gewichte ermittelt (Ergebnisse s. Fußnote 1 S. 297). Bei Ölen für hydraulische Pressen ist ferner zu prüfen, ob die Öle außer den in Frage kommenden Metallen auch das Material der Ledermanschetten nicht angreifen.

Erstarrungspunkt. Bessere Bohrröle sollen bei Zimmerwärme und mäßig starker Abkühlung homogen flüssig bleiben. Der Zusatz der wasserlöslichen Öle zum Wasser erniedrigt in der Regel den Gefrierpunkt des letzteren; eine 20%ige Ölemulsion ist z. B. noch bei -5° flüssig; deswegen werden wasserlösliche Öle oder das Neubergsche Perkaglycerin auch statt Glycerin als Füllflüssigkeit für hydraulische Pressen und Druckleitungen bei tiefen Temperaturen benutzt.

Die Prüfung erfolgt in Reagensgläsern (s. S. 38) an den in der vorgeschriebenen Menge Wasser gelösten Flüssigkeiten. Die Zeitdauer der Abkühlung beträgt 1–4 Stunden.

Emulgierbarkeit und Beständigkeit. Bei Ammoniakseife enthaltenden Ölen zersetzt sich die Seife an der Luft allmählich und die Emulgierbarkeit geht alsdann zurück. Solche Öle müssen daher in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Ihre Verwendung ist wegen der mangelnden Haltbarkeit zurückgegangen. Bei besseren Bohrrölen soll die Emulsion mit Wasser eine weiße Milch darstellen.

Sofern es sich nur um emulgierbare Öle handelt, ist die Beständigkeit der 2–5- oder 10%igen Emulsion der Öle nach ein- oder mehrtägigem Stehen zu ermitteln.

Hierzu werden die Emulsionen in Meßstandzylindern aufbewahrt und von Zeit zu Zeit beobachtet, ob und in welchen Mengen Trennungen der Flüssigkeit stattfinden. Ammoniakseifen enthaltende Öle verlieren beim Erhitzen oder Behandeln mit Mineralsäure ihre Emulgierbarkeit.

Prüfung der Zusammensetzung.

1. Der Wassergehalt wird durch Destillation von etwa 20 g Öl im 1 Liter-Erlenmeyerkolben unter Zugabe von Xylol und Bimssteinstückchen und etwas gepulvertem Kaliumbisulfat zur Verhinderung des starken Schäumens der Seife nach S. 75 bestimmt. Der bei Gegenwart von Alkohol (s. nachfolgend unter 2) nach 4 bestimmte Gehalt an Alkohol wird vom Wassergehalt abgezogen. Klar erscheinende Öle können bis zu 50% Wasser enthalten.

2. Alkohol (Jodoformprobe): Das wäßrige Destillat wird durch nochmalige Destillation über festem Ätzkali zur Entfernung flüchtiger Säuren fraktioniert und die leichtest siedenden Anteile für sich abgetrennt. Man gibt zu dem Destillat ein Körnchen Jod und dann so viel wäßrige Kalilauge, daß die durch das Jod bedingte Färbung gerade verschwindet. Beim schwachen Anwärmen wird bei Gegenwart von Alkohol der Jodoformgeruch besonders deutlich.

3. Benzin: Nach Zersetzen des Öles mit verd. Schwefelsäure wird das Benzin direkt oder durch Einleiten von Wasserdampf übergetrieben und oberhalb des Wassers in Meßkolben mit engem graduierten Hals (s. S. 331) gemessen und isoliert.

4. Benzin und Alkohol: Bei gleichzeitiger Gegenwart von Benzin und Alkohol destilliert man das Öl unter Zusatz von Kaliumbisulfat und Bimssteinstückchen, versetzt das Destillat unter Schütteln mit verdünnter Natronlauge, die den Alkohol aus dem Benzin völlig herauszieht und destilliert die alkoholische Laugenschicht nach vorheriger Messung der Benzinmenge nochmals. Im Destillat wird alsdann

die Alkoholmenge durch Ermittlung des spez. Gewichts festgestellt. (Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol erfolgt nach Manzoff¹⁾).

5. Freie organische Säure.

a) Bei Abwesenheit von Ammoniak (durch den Geruch beim Erhitzen leicht kenntlich) wird die freie Säure in üblicher Weise durch Titration mit alkoholischer $n/_{10}$ -Natronlauge bestimmt.

β) Bei Gegenwart von Ammoniakseife sättigt die Natronlauge nicht nur die freie Säure, sondern sie zersetzt bei weiterem Zusatz auch die vorhandene Ammoniakseife. Der Farbumschlag mit Phenolphthalein tritt also erst nach völliger Zersetzung der Ammoniakseife ein und der Verbrauch an Alkali entspricht der vorhanden gewesenen freien Säure zuzüglich der an Ammoniak gebundenen.

Um letztere zu ermitteln, bestimmt man durch Erhitzen von 20–30 g Öl mit konzentrierter Natronlauge im geräumigen Erlenmeyerkolben mit Reitmeyer-Aufsatz den Ammoniakgehalt des Öles, indem man das übergende Ammoniak in einer gemessenen Menge $n/_{10}$ -Schwefelsäure auffängt und die verbliebene Säuremenge mit $n/_{10}$ -Natronlauge zurücktitriert.

Ist nur Ammoniak als Base zugegen, so läßt es sich auch durch einfache Titration einer wäßrigen Emulsion des Öles mit $n/_{2}$ -Salzsäure bei Gegenwart von Methylorange bestimmen. Die der gefundenen Ammoniakmenge entsprechende Säuremenge, berechnet als Säurezahl, zieht man von dem durch direkte Titration des Öles gefundenen Säuregehalt ab. Die Differenz ist freie Säure.

6. Gehalt an Ammoniak und Ammoniakseifen berechnet sich aus den unter 5 β gefundenen Daten ohne weiteres.

7. Unverseifte Neutralstoffe werden aus dem mit Benzin und alkoholischer $n/_{10}$ -Natronlauge (Alkohol 80 vol.-%ig) geschüttelten Öl nach S. 246 quantitativ ausgezogen. Das in der Benzinlösung verbleibende Neutralöl wird in üblicher Weise (S. 247) auf Menge und Art von vorhandenem fettem Öl, Mineralöl, Harzöl, Teeröl usw. geprüft. Die unverseifbaren Anteile des schweren Kienteeröls sind dem Harzöl ähnlich.

8. Gehalt an Alkaliseife²⁾. 10 g Öl werden in 100 cm³ Petroläther gelöst und mehrfach mit 50 %igem Alkohol ausgeschüttelt, wodurch die Seifen in die alkoholischen Lösungen gehen. Diese werden eingedampft, getrocknet und gewogen. Da etwa vorhandene Ammoniakseife sich beim Eindampfen unter Hinterlassung freier Säure zersetzt, so ist zu dem gefundenen Gewicht der nach 5 β ermittelte Ammoniakgehalt zu addieren. Ob Natron- oder Kaliseife zugegen ist, stellt man durch Behandeln der gewogenen Seifen mit Salzsäure und Versetzen der sauren Lösung mit Platinchlorid bzw. billiger mit Überchlorsäure fest.

9. Kennzeichnung der organischen Säuren. Harzsäuren werden durch ihre äußere Beschaffenheit und die Morawskische Reaktion (S. 239) erkannt; quantitative Bestimmung s. S. 683.

Fettschwefelsäuren haben hohen Schwefelgehalt, scheiden sich beim Ansäuern ihrer Lösungen mit Mineralsäure als schweres Öl am Boden ab (falls sie in größerer Menge vorhanden), spalten beim Erhitzen mit Salzsäure leicht Schwefelsäure ab. Liegt die Jodzahl des mit Salzsäure erhitzten Materials nicht merklich unter 70, die Acetylzahl über 125, so war reines Ricinusöl zur Herstellung der Fettschwefelsäure verwendet.

Naphthensäuren sind neben Fettsäuren nach S. 73 u. 685 qualitativ zu ermitteln. Die folgende Charitschkoffsche Probe³⁾, beruhend auf Grünfärbung der Benzinlösung durch Kupferseifen von Naphthensäure, ist bei Gegenwart von Leinölsäure unsicher⁴⁾, und wird wie folgt ausgeführt: Etwa 5 g der aus den Säuren hergestellten Alkaliseifen werden in 100 cm³ Wasser gelöst und mit 10 %iger Kupfersulfatlösung gefällt. Die Kupferseife wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, bei gelinder Wärme getrocknet und mit Benzin geschüttelt. Naphthensaures Kupfer löst sich leicht auf, fettsaures Kupfer (auch bei Gegenwart von Leinölsäure) bleibt fast völlig ungelöst, nur färben Linoleate das Benzin schwachgrün. Technische Ölsäure hat Jodzahl 75–85, Naphthensäure höchstens 11,4, das spez. Gew. beträgt

¹⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. 27, 469 (1914).

²⁾ Marcusson, Z. angew. Chem. 30, 288, 291 (1917).

³⁾ Seifensiederztg. 34, 509 (1907); Chem. Ztg. 34, 479 (1910). ⁴⁾ Marcusson, a. a. O.

bei flüssigen Fettsäuren 0,900—0,920, bei Naphthensäuren 0,960—1,0. Auch die Formolitreaktion (S. 74 u. 110), läßt sich zur Unterscheidung heranziehen. Harzsäuren geben zwar auch feste Formaldehydkondensationsprodukte, sind aber als solche durch die Morawskische Reaktion sowie durch die Unveresterbarkeit mit alkoholischer Salzsäure von Naphthen- und Fettsäuren zu unterscheiden.

III. Prüfung von Bohrölersatzstoffen¹⁾.

a) Sulfitpechlösungen enthalten sauren schwefligsauren Kalk und dessen Verbindungen mit den Ligninsubstanzen des Holzes. Die Laugen geben mit überschüssiger Salzsäure einen hellen Niederschlag von Ligninsulfosäure, die sich im Gegensatz zu Fett- und Harzsäuren in Äther, Benzin oder Benzol nicht löst. Beim Erwärmen werden die Säuren dunkel. In der salzsauren Lösung ist Kalk nachweisbar. Alkohol fällt ligninsulfonsauren Kalk. Die Lauge reduziert Fehlingsche Lösung. Die schweflige Säure läßt sich durch Erhitzen mit Salzsäure abspalten und durch den Geruch usw. nachweisen.

β) Natronzellstoffablauge: Die mit Mineralsäure ausgeschiedenen Huminsäuren sind schwarz, geben im Gegensatz zu den gewöhnlichen Fettsäuren nicht schäumende Alkaliseifenlösungen und sind in Äther, Benzin usw. unlöslich, in Alkohol löslicher. Außerdem entweicht beim Behandeln der Natronzellstofflauge mit Mineralsäure infolge Gehalts an Schwefelnatrium Schwefelwasserstoff.

γ) Pflanzenschleim (Leinsamen-, Salep-, Karagheenschleim) zeigt unter dem Mikroskop Pflanzenzellen, die sich mit Jod teils lachsfarben, teils bläulich färben. Im Gegensatz zu Alkaliseifen von Fettsäuren ist Pflanzenschleim in Alkohol unlöslich, ebenso ist er mit Bleizucker fällbar. Von Eiweißstoffen und tierischem Leim unterscheiden sich Pflanzenschleimlösungen dadurch, daß sie keine Biuretreaktion (Violett- bis Rotfärbung alkalischer Lösungen mit Kupfersulfat) und beim Verbrennen des Verdampfungsrückstandes keinen Geruch nach stickstoffhaltiger Substanz geben; tierischer Leim enthält 15% Stickstoff. Zum Unterschied von Zuckerlösungen reduzieren sie Fehlingsche Lösung erst nach dem Invertieren mit Salzsäure.

Die pflanzenschleimhaltigen Bohrfüssigkeiten werden aus Leinsamen, Salep-, besonders aber aus Karagheenmoos hergestellt und müssen nach Marcusson zur Verhinderung der Fäulnis entweder alkalisch sein oder ein Antisepticum enthalten. Nach demselben Autor genügt etwa 1% freies Alkali, um rostschtzend zu wirken. Der durch Alkohol gefällte Niederschlag löst sich in heißem Wasser nur langsam oder unvollständig; die Lösungen lassen sich schlecht filtrieren. Leinsamenschleim ist als Bohrröl deshalb gut geeignet, weil er schon etwas Öl von Natur aus mit sich führt.

δ) Tierischer Leim wird durch Tannin fast quantitativ gefällt, allerdings auch manche Pflanzenschleime. Eine Unterscheidung bildet dann der Stickstoffgehalt, die Biuretreaktion des Leims und die Fällbarkeit des Schleims durch Bleizucker.

O. Paraffinmassen und Paraffinerzeugnisse aus Erdöl²⁾.

I. Definition und Vorkommen.

Als „Paraffin“ bezeichnet man die in Mineralölen und Teeren enthaltenen festen Grenzkohlenwasserstoffe vom Erstarrungspunkt (*ep*)

¹⁾ Marcusson, a. a. O., s. a. Löffl, Seifensiederztg. 44, 7 (1917).

²⁾ Singer, Engler-Höfer, 3, 557ff. Singer, Ref. zum Intern. Petroleumkongreß. Wien 1912 und Kißling, Chem. Technologie des Erdöls. 1915, 289ff. u. 426ff.

etwa 28 bis 72° und höher (ausschließlich amorphem Erdwachs, Ozokerit, Montanwachs). In der Handelspraxis versteht man unter „Paraffin“ nur die raffinierte, farblose, mehr oder minder durchsichtige, fast ölfreie Ware. „Paraffinhalbfabrikate“ sind die aus paraffinhaltigen Destillaten, den sog. Paraffinmassen durch Abpressen erhaltenen Paraffinschuppen sowie der bei der Warmpressung erhaltene Gatsch; diese Produkte sind mehr oder weniger ölhaltig und entsprechend gefärbt. Je nach der Höhe des Erstarrungspunktes unterscheidet man drei Klassen von Paraffinen: Weichparaffin 40–42°, Mittelparaffin 46° und das zur Kerzenfabrikation dienende Hartparaffin 50–52°.

Es kommen aber auch über 52° schmelzende Hartparaffine und unter 40° bis nahe bei 30° schmelzende Weichparaffine, sog. Match- oder Zündholzparaffin im Handel vor.

Der Gehalt der Erdöle an Paraffin schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen (s. a. S. 82/83 und 109); er beträgt beim Rohpetroleum von Java 40%, Rangoon 10%, Boryslaw bis 9%, Pennsylvanien 2 bis 4%, Kanada 3%, Rumänien 2–3%, Tscheleken 6–18%, Pechelbronn 0,5–2%, Baku 0,25%, Wietze-Leichtöl 2,93%, Schweröl 1,01%.

II. Herstellung.

Die direkte Abscheidung des Paraffins aus den Erdölen ist deshalb nicht zugänglich, weil Paraffin sich in Erdölen in kolloider Lösung befindet, die bei direktem Abkühlen zu einer schmierigen, nur mühsam auf reines Paraffin zu verarbeitenden Masse erstarrt. Zwar wird auch vereinzelt angenommen, daß Paraffin in kristallinischem Zustand im Erdöl vorkommt¹⁾, und daß die Krystallisation nur durch die vorhandenen Harz- und Asphaltstoffe gehemmt wird. Nach der allgemeineren Annahme wird aber erst durch Destillieren das unkrystallinische, im Erdöl vorkommende Protoparaffin in das krystallisierbare Pyroparaffin übergeführt; dieses läßt sich dann aus den schweren Destillaten gut durch Abkühlen und Krystallisieren herausbringen, besonders wenn bei relativ hoher Temperatur und mit wenig Dampf destilliert wurde.

Die paraffinhaltigen schweren Destillate werden zur Entfernung von Wasser, Schmutz, Harz und Asphalt vorraffiniert oder wenigstens entwässert.

Krystallisation. Das Paraffin wird in den Destillaten durch Winterkälte oder künstliche Abkühlung mittels Salzsolen, die durch Ammoniakemaschinen abgekühlt werden, zum Erstarren gebracht. Kontinuierliches Arbeiten gestatten die von Singer, Steinschneider und Porges modifizierten, etagenförmig angeordneten Krystallisatoren. In Amerika verwendet man²⁾ doppelwandige liegende oder stehende zylindrische Trommeln, durch deren Mantelraum die gekühlte Salzlösung fließt. Die Theorie der Krystallisationsvorgänge bei der Paraffinfabrikation³⁾ sowie die Wichtigkeit der Destillation bzw. Redestillation, des geeigneten Stockpunktes und Paraffingehaltes sowie einer möglichst geringen Viscosität des zu pressenden Öles ist wiederholt eingehend erörtert worden⁴⁾.

Abpressen des Paraffins. Das durch Filtration in Filter- oder hydraulischen Pressen erhaltene Filterpreßgut, „Gatsch“, wird durch das Schwitz- oder Spritzverfahren in Öl und Paraffin zerlegt; hydraulische Pressen vermeidet man allerdings gewöhnlich seit längerer Zeit, da das Preßöl gelöstes Paraffin mit fortführt und die gefürchtete Paraffinkrätze (s. S. 117) seit Abschaffung der hydraulischen Pressen, bei denen die Arbeiter mit dem rohen Paraffin in Berührung kommen, fast ganz verschwunden ist.

¹⁾ Zaloziecki, Z. angew. Chem. 1, 261–318 (1888).

²⁾ Holde, Chem.-Ztg. 37, 54, 86 (1913).

³⁾ E. Bergel, Petroleum 14, 123 (1918/19).

⁴⁾ K. Fuchs, ebenda 14, 1281 (1918/19).

Vor Einbringen in die Filterpressen wurde das Öl aus dem Krystallisator früher mit Benzin, jetzt mit leichten Crack- oder Gasölestillaten bis zum Englergrad 1,5–2 bei 50° verdünnt. Man preßt zunächst mit Niederdruck (4–5 Atm.), dann mit Hochdruck (10–15 Atm. und darüber), wobei man z. B. gekühlte Luft als Druckmittel verwendet¹⁾.

Das Filterpreßgut, je nach der Temperatur, bei der die Pressung erfolgt, Warm- bzw. Kaltgatsch genannt, hat oft schon Stockpunkt über 50°, fühlt sich ziemlich trocken an, enthält 70% und mehr Paraffin, ist lichtgelb oder grau und zeigt gute blättrige Krystallisation bei muscheligen Bruch. Kühlung unter 0° ergibt mehr oder weniger gut krystallisiertes Weichparaffin, oft noch von vaselineartigem Aussehen, das hartnäckig Öl zurückhält. Durch Zumischen gut krystallisierenden Öls oder durch unvollständige Abtrennung des Hartparaffins erhält man Weichparaffin vom Stockpunkt 35 bis 45°.

Schwitzprozeß. Das Paraffin wird in zahlreichen übereinander angeordneten Blechwannen (-pfannen), die in bestimmter Höhe ein Sieb haben, zunächst auf Wasser geschmolzen, dann läßt man das Wasser ab, bis das geschmolzene Paraffin eben auf dem Sieb liegt, läßt das Paraffin erstarren und zieht nun das Wasser ganz ab. Hierauf wird die ganze Schwitzkammer durch Dampf geheizt, worauf das dem Paraffin noch anhaftende Öl ausschwitzt und abgeleitet wird.

Dieser Trockenschwitzprozeß hat jedoch Nachteile — die ausschwitzenden Öltropfen lösen verhältnismäßig viel Paraffin auf —, welche durch die Naßschwitzerei von Singer behoben wurden. In große Wannen wird das feste Paraffin eingetragen und dann entsprechend temperiertes Wasser zugelassen. Die ausschwitzende Ölschicht sammelt sich an der Wasseroberfläche an und wird durch Überläufe u. dgl., mit etwas Wasser gemischt, fortgeleitet. Nach Beendigung des Vorschwitzens wird die Temperatur des Wassers erhöht, worauf das Paraffinschwitzen beginnt. Die bereits weitgehend entölt stark paraffinhaltigen Schwitzabläufe werden durch Wiederholung des Verfahrens (zweite, dritte Schwitzung) vollkommen entölt.

Das von Nitsch und Winterstein²⁾ in die Technik eingeführte Spritzverfahren, bei welchem durch Zerstäuben des geschmolzenen Filterpressenrückstandes mit kaltem Wasser Paraffin und Öl getrennt werden sollen, hat sich nach Kißling³⁾ im Großbetriebe noch nicht besonders bewährt.

Das nach dem Naßschwitzverfahren, zumal wenn man von vorraffinierten Produkten ausgeht, schon nahezu reine Paraffin wird erforderlichenfalls durch Säuern und Laugen noch raffiniert, durch Blutlaugensalzzrückstände, Fullererde u. dgl. gebleicht und bildet dann, in Tafeln gegossen, das fertige Handelsprodukt.

Durch fraktionierte Kühlung und Schwitzung sowie durch Hochvakuumdestillation kann man zu krystallisierten Paraffinen vom Schmelzpunkt bis zu 73°, also in das Schmelzpunktgebiet der aus Ozokerit gewonnenen hochwertigen Ceresine gelangen⁴⁾.

Die Paraffinmassen werden entweder an Ort und Stelle ihrer Gewinnung auf reines Paraffin und Kerzen verarbeitet oder an andere Fabriken zur Verarbeitung auf diese Stoffe verkauft.

III. Verwendung und Eigenschaften.

Das durch den Schwitzprozeß erhaltene Paraffin wird außer zu den schon erwähnten Zwecken, der Herstellung von Kerzen und Zündholzparaffinierung (hierfür dient Weichparaffin), als Isolationsmaterial der elektrotechnischen Industrie, zur Herstellung von Flußsäureflaschen, zum Imprägnieren von Papier, Leder usw. verwendet.

¹⁾ Porges und Singer (Braunkohle 1910, 748). Chem.-Ztg. 1910, Nr. 3.

²⁾ Petroleum 9, 1637 (1913/14).

³⁾ Chem. Umsch. 24, 116 (1917).

⁴⁾ Die amerikanischen Schwitzverfahren s. Holde, Chem.-Ztg. 37, 54, 87 (1913).

Die zur Kerzenfabrikation dienenden Hartparaffine sind in kaltem absoluten Alkohol nur in minimalen Mengen löslich. Die weicheren, bis nahe bei 30° schmelzenden sog. Weichparaffine des Handels sind in Alkohol etwas löslicher.

Diese dienen in Amerika auch zur Herstellung von Kaugummi oder, sofern sie nicht zu niedrig schmelzen, als Zusätze zu hartem Kerzenparaffin.

IV. Prüfungen.

1. Probeentnahme zur Prüfung.

Da beim Erstarren des Paraffins eine gewisse Entmischung stattfindet — es kann sich z. B. zwischen dem Material vom Rande und der Mitte einer Paraffintafel ein Schmelzpunktsunterschied bis zu 0,7° zeigen —, so hat die Probeentnahme nach Singer¹⁾ durch Aufschmelzen und rasches Erstarrenlassen des gesamten Materials zu erfolgen.

2. Äußere Erscheinungen und Klang.

Färbung und Transparenz. Reines Kerzenparaffin (in festen Tafeln auf Farbe zu prüfen) ist farblos, in dickerer Schicht weiß bis schwach gelblich gefärbt, Roh- und Halbfabrikate auch grau, gelb bis schmutziggelblich. Paraffinschuppen sollen hellgelb, Weichparaffin silbergrau sein²⁾, grünlichgelbe oder braune Farbe kann von fehlerhafter Destillation oder ungenügender Raffination, aber auch von Oxydation etwa vorhandener ungesättigter Öle herrühren.

Nach Singer ist der Farbenton des Paraffins durch Vergleich von Probetafeln von bestimmter Größe und Dicke mit normierten Farbstofflösungen zu ermitteln, die sich in mit Skala versehenen vollständig farblosen Glasflaschen befinden. Ein heizbares Colorimeter für Paraffin beschreibt A. Scholz³⁾.

Geruch und Geschmack. Ein auffälliger Geruch rührt nicht immer von mangelhafter Reinigung her, da Paraffin sehr leicht Gerüche anzieht. Im allgemeinen sind geschwitzte Paraffine geruchsschwächer als mit Benzin gepreßte.

Zur annähernd quantitativen Bestimmung riechender Öle erhitzt man nach Graefe etwa 1 kg Paraffin im Kolben auf höchstens 150°, bläst mehrere Stunden lang einen Wasserdampfstrom hindurch und fängt die flüchtigen, in einem Kühler kondensierten, infolge von Paraffingehalt butterartig erstarrenden Anteile in einer Vorlage auf.

Struktur, Aussehen und Klang. Für genauere Untersuchungen muß die Struktur des Paraffins mit dem Mikroskop festgestellt werden.

Durch den bloßen Augenschein sind folgende Strukturunterschiede festzusetzen: amorph, krystallinisch, gleichförmig, ungleichförmig, wachsartig, ceresinartig.

Handelsparaffin soll sich nicht fettig, sondern schlüpfrig und trocken anfühlen; auf einer Papierunterlage darf es bei Zimmertemperatur nicht abfetten.

Hartes Paraffin gibt einen klingenden Ton, weiches einen dumpfen Ton; der Klang gestattet daher einen Rückschluß auf gleichmäßigen Guß und Härtegrad.

3. Der Flammpunkt

wird im allgemeinen bei Paraffin nicht bestimmt; seine Kenntnis ist gelegentlich, z. B. für die Benutzung von Paraffinheizbädern zur Beurteilung der Entzündungsgefahr, erforderlich.

¹⁾ Chem. Umsch. 2, Nr. 11 (1895).

²⁾ Graefe, Laboratoriumsbuch S. 63. ³⁾ Chem.-Ztg. 38, 497 (1914).

Tabelle 65.
Flammpunkte von galizischem Paraffin (nach L. Singer).

Schm.	f_p P.M.	f_p o. T.	Bp.
43/45	181	190	217
49/50	185	200	229
50/52	188	203	235
52/54	192	206	249
54/56	185	210	248
56/58	191	213	251
58/60	191	224	265
60/62	—	226	267

Der Flammpunkt steigt also mit dem Schmelzpunkte; sind auch die Flammpunktsunterschiede nicht sehr beträchtlich, so sind sie doch für die Beurteilung der Verdampfbarkeit von Paraffinbädern nicht ohne Belang.

4. Die spezifische Wärme

ist von Bedeutung bei Ermittlung der Größe der Kühlmaschinen usw. (s. S. 47). Einige Werte der spez. Wärme von Paraffin sind in nachstehender Tabelle 66 angegeben.

Tabelle 66.
Spez. Wärme von Paraffinen.

Material	Temperatur °	Spez. Wärme
Paraffin, fest ¹⁾ . .	— 20 bis + 3	0,377
„ „ ¹⁾ . .	— 19 bis + 20	0,525
„ „ ²⁾ . .	+ 25 bis + 30	0,589
„ „ ²⁾ . .	+ 35 bis + 40	0,622
„ flüssig ²⁾ . .	+ 52,4 bis + 55	0,700
„ fest ³⁾ . .	— 76,4 bis — 1,5	0,372
„ „ ³⁾ . .	+ 1,4 bis + 18,4	0,532
„ „ ³⁾ . .	+ 1,5 bis + 29,2	0,775

Zeigen schon die vorstehenden Werte starke Zunahme der spez. Wärme mit steigender Temperatur, so fand auch W. Nernst⁴⁾ bei — 200 bis 0° ein allmähliches Ansteigen der spez. Wärme des festen Paraffins von 0,12 bis 0,47 bei 0°.

5. Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt.

Diese Werte sind für die technische Beurteilung von Hartparaffin zur Kerzenfabrikation, Weichparaffin zur Zündholzimpregnierung usw. wichtig.

¹⁾ R. Weber, Diss. Zürich 1878.

²⁾ A. Battelli, Atti dell' Ist. Ven. (6) 3, disp. 10, 1781 (1884/85).

³⁾ Nernst, Koref und Lindemann, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1910, 247. ⁴⁾ Ebenda.

a) Schmelzpunkt im Capillarrohr s. S. 40. Zu rasches Erwärmen ist bei dieser, von vielen Fabrikanten geschätzten Methode zu vermeiden, ebenso eine zu enge Capillare, weil die Werte dann zu hoch ausfallen. Bei guten Hartparaffinen soll die Differenz zwischen Beginn und Endpunkt des Schmelzens $2-4^{\circ}$ nicht übersteigen. Ersterer liegt bei guten Kerzenparaffinen über 50° , bei geringeren Marken schon bei $47-48^{\circ}$. Eine elektrische Methode zur Schmelzpunktsbestimmung beschreibt Singer¹⁾. Graefe bestimmt, wenn nur kleine Paraffinmengen, z. B. nach Zaloziecki oder Holde abgeschieden, vorliegen, auch den Erstarrungspunkt im Capillarrohr²⁾, der gemäß Tab. 67 gut mit dem Erstarrungspunkt nach Shukoff übereinstimmt.

b) Erstarrungspunkt. Schärfer begrenzte Werte als die Schmelzpunktsbestimmung im Capillarrohr liefert die Ermittlung des Erstarrungspunktes; s. Methode von Shukoff (S. 41). Die zunächst für Fette ausgearbeiteten Verfahren von Dalican, Wolfbauer und Finkener (S. 562 ff.) können auch bei den hier in Betracht kommenden Produkten angewendet werden.

a) Die Hallesche Methode, vom „Verein für Mineralölindustrie in Halle a. S.“ ausgearbeitet, ist im Paraffinhandel noch vielfach maßgebend und auch für die zolltechnische Prüfung von Paraffinprodukten vorgeschrieben (s. S. 318); sie liefert aber in verschiedenen Händen ungleichmäßige Werte³⁾.

Als Beginn des Erstarrens gilt die Paraffinnetzbildung in einem flüssigen Paraffintropfen, welcher auf heißem sich allmählich abkühlenden Wasser schwimmt.

In einem kleinen Becherglas, etwa 7 cm hoch, 4 cm Durchmesser, wird Wasser auf etwa 70° erwärmt; auf das Wasser wird ein so großes Stückchen Paraffin geworfen, daß es geschmolzen ein rundes Auge von höchstens 6 mm Durchmesser bildet. Sobald dieses flüssig ist, taucht man ins Wasser ein Normal-Celsius-Thermometer so tief ein, daß das Quecksilbergefäß ganz vom Wasser bedeckt ist. In dem Augenblick, in dem sich im Paraffinauge ein Häutchen bildet, liest man den Erstarrungspunkt ab. Das Becherglas muß durch Glastafeln während des Versuches vor Zugluft geschützt werden; auch darf der Hauch des Mundes beim Beobachten der Skala das Paraffinauge nicht treffen.

β) Bestimmung des Erstarrungspunktes am gedrehten (rotierenden) Thermometer (sog. galizische Methode):

Man taucht das kugelförmige Quecksilbergefäß eines Thermometers in die geschmolzene, auf $60-70^{\circ}$ erhitzte Masse und läßt das Thermometer nach dem Herausziehen unter fortwährendem Drehen in einem schräg gestellten Erlenmeyerkolben, gegen Luftzug geschützt, abkühlen. Die Temperatur, bei welcher der Tropfen am Quecksilbergefäß fest wird und sich mitzudrehen beginnt, ist die Erstarrungstemperatur.

γ) Bestimmung im Capillarrohr nach Graefe:

Man schmilzt eine in eine Capillare eingebrachte kleine Paraffinprobe im Reagensglas, das z. T. mit Wasser gefüllt ist und ein in $\frac{1}{3}^{\circ}$ geteiltes Thermometer enthält, während man durch eine capillare Glasröhre Luft durch das Wasser bläst. Dann läßt man unter weiterem Luftdurchblasen abkühlen, bis sich der klare Paraffintropfen zu trüben beginnt (Erstarrungspunkt).

¹⁾ Chem. Umsch. 2, Nr. 15 (1895). ²⁾ Laboratoriumsbuch. II. Aufl. S. 35.

³⁾ Fischer, Petroleum 2, 14 (1906/07).

Das von der internationalen Analysenkommission 1909 als Einheitsmethode angenommene Dalicansche Verfahren liefert niedrigere Werte als dasjenige von Finkener und dieses wieder niedrigere Werte als dasjenige von Wolfbauer. Von allen Methoden gilt die Hallesche als schlechteste, als genaueste diejenige von Shukoff; die Prüfung am rotierenden Thermometer ergibt nur um 0,2–0,4° höhere Werte als letzteres Verfahren. Zweckmäßig ist auch die graphische Methode, s. S. 41¹⁾. Die nach verschiedenen Methoden gefundenen Werte s. Tab. 67²⁾.

Bei Mischungen von Montanwachs oder Hartparaffin mit minderwertigem Weichparaffin können nach Graefe die Erstarrungseigenschaften des Materials nur durch ein Verfahren richtig gekennzeichnet werden, welches, wie das Shukoffsche, die Beobachtung der Erstarrungswärme einschließt.

Die zur Erhöhung des Schmelzpunktes von Kerzenparaffin empfohlenen Anilide und Amide der höheren Fettsäuren, Reten usw. erhöhen den Erstarrungspunkt scheinbar, und zwar ziemlich stark dadurch, daß sie bereits bei einer Temperatur auskrystallisieren, bei der das Paraffin noch vollständig geschmolzen ist.

Tabelle 67.

Nach verschiedenen Methoden erhaltene Erstarrungspunkte von Paraffin.

Aus den Komponenten berechneter Erstarrungspunkt	Shukoff	Hallesche Methode	Rotierendes Thermometer	Capillare
45	45	45,5	45,3	45,2
46	46	46,6	46,2	46,4
47	47,1	47,8	47,4	47,4
48	48,1	48,9	48,3	48,7
49	49,2	50,8	49,4	49,6
50	50,3	51,6	50,5	50,6
51	51,2	52,9	51,5	51,8
52	52,1	54,3	52,4	52,7
53	53,1	55,2	53,4	53,8
54	54,2	56,6	54,5	54,7
55	55	57,8	55,4	55,6

c) Der Tropfpunkt wird zur zolltechnischen Unterscheidung von Paraffin und Ceresin nach Finkener ermittelt, ist sonst aber besser, auch bei Weichparaffinen, nach Ubbelohde (S. 42) zu bestimmen.

6. Die Kontraktion

des geschmolzenen Paraffins beim Erstarren nimmt mit steigendem Schmelzpunkt zu und beträgt 11–15%³⁾.

¹⁾ Graefe, Chem.-Ztg. 28, Nr. 95 (1904).

²⁾ Derselbe, Laboratoriumsbuch. 2. Aufl., S. 72.

³⁾ Derselbe, Chem. Umsch. 17, 3 (1910).

7. Die Schmelzwärme des Paraffins

bestimmt man auf indirektem Wege aus dem Molekulargewicht und der Gefrierpunktserniedrigung nach S. 52 ¹⁾.

Die zur Untersuchung dienenden Paraffine werden durch Behandeln mit Schwefelsäure und Umkrystallisieren aus Normalbenzin von öligen Beimengungen befreit. Das Molekulargewicht des Paraffins wird nach der Gefrierpunktmethode in Naphthalinlösung, die molekulare Gefrierpunktserniedrigung K durch Auflösen von Naphthalin in Paraffin ermittelt. Die Schmelzwärme wird nach der S. 52 angegebenen Formel berechnet.

Tabelle 68.

Molekulargewichte und Schmelzwärmen verschiedener Paraffine.

ep °C	d_{70}	Molekular- gewicht	Molekulare Gefrierpunkts- erniedrigung K	Schmelz- wärme cal
52,24	0,7735	325,6	54,35	38,92
55,21	0,7736	329,4	54,15	39,78
57,30	0,7742	388,9	53,68	40,65
59,60	0,7745	421,2	53,77	41,15
60,92	0,7745	428,6	53,41	41,75
62,20	0,7747	445,5	52,97	42,42
65,36	0,7750	500,9	52,18	43,88

Die Schmelzwärme steigt also mit wachsendem Erstarrungspunkt, Molekulargewicht und spez. Gewicht des Paraffins.

8. Beständigkeit gegen Licht und Wärme.

Viele Paraffinsorten verändern sich am Licht, jedoch nicht allein infolge von Oxydation, da eine Vergilbung auch bei hohem Vakuum eintritt; auch Ölgehalt, Raffinationsgrad, Fremdstoffe u. dgl. spielen eine Rolle. Nach L. Singer vergilben schwerere Paraffine rascher als die leichteren; besonders schnell vergilben gemeinschaftlich raffinierte Paraffine mit weit auseinander liegenden Schmelzpunkten.

Das Paraffin wird zur Prüfung ²⁾ in Tafeln oder Stangen gegossen, die eine Hälfte mit lichtdichtem Papier umgeben, worauf die Proben einige Tage oder Wochen (im Winter längere Zeit) dem direkten Sonnenlicht auszusetzen sind. Ein Vergleich des belichteten und nicht belichteten Teils gibt ein Maß für die Stärke des Vergilbens. Größere Farbenunterschiede weisen bloß schlecht raffinierte Materialien auf; ganz lichtbeständige Paraffine sind freilich kaum anzutreffen.

Das „Vergilben“ opaker Paraffine hängt auch von dem Gehalt an ungesättigten, durch die Formolitzprobe feststellbaren zyklischen Kohlenwasserstoffen ab ³⁾ (Olefine kommen infolge der Behandlung der Handelsparaffine mit konz. Schwefelsäure nicht in Betracht). Transparente Paraffine zeigten Formolitzahlen bis 0,3, opake Sorten bis 1,6. Die Formolitzprobe wird bei Paraffinen nach Sommer in folgender Weise ausgeführt:

¹⁾ G. v. Kozicki und St. v. Pilat, Chem. Umsch. **24**, 71 (1917).

²⁾ E. Graefe, Laboratoriumsbuch. 2. Aufl., S. 73.

³⁾ Sommer, Petroleum **7**, 409 (1911/12).

20 g Paraffin werden in einem Kolben geschmolzen, mit 20 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt; sodann wird ganz allmählich, unter Vermeidung starker Erwärmung, die gleiche Menge 40%igen Formaldehyds unter Schütteln zufließen gelassen, wobei sich der Kolbeninhalt intensiv dunkelrot färbt. Man beläßt den Kolben noch 20 min unter zeitweisem Umschütteln auf dem Wasserbad und entleert ihn dann in eine Porzellanschale, die man bis zur vollständigen Trennung des Reaktionsproduktes und des Paraffins weiter erwärmt. Nach dem Erkalten hebt man den Paraffinkuchen ab, gibt die darunter befindliche Flüssigkeit in einen Scheidetrichter und schüttelt sie nach starkem Verdünnen mit Wasser mit Chloroform aus. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wird die Formolmenge bei 105° getrocknet und gewogen.

Biegefestigkeit von Kerzen s. S. 392.

9. Mechanische Verunreinigungen

der Paraffinmassen lassen sich technisch nicht vermeiden. Zur Ermittlung derselben wird ein abgewogener Teil der Masse in dem mehrfachen Gewicht heißen Benzols gelöst und warm filtriert. Das Filter wird wiederholt mit Benzol ausgewaschen (bis ein auf Papier gebrachter Tropfen des Filtrates, ohne einen Fettfleck zu hinterlassen, verdunstet), bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. An Stelle des Benzols kann auch mit Vorteil Tetrachlorkohlenstoff verwendet werden, welcher nach Graefe¹⁾ das höchste Lösungsvermögen für Paraffin besitzt.

10. Schuppengehalt der Paraffinmassen.

Der Wert der Massen richtet sich in erster Linie nach dem Gehalt an Schuppen bzw. Hartparaffin.

In Anlehnung an das Verfahren der Technik bestimmt man den Gehalt an Schuppen durch starkes Auspressen von etwa 30–50 g Masse, die in mehrere Lagen Filtrierpapier oder Leinwandpreßtücher eingeschlagen ist, bei etwa 2–3° und Zurückwägen der verbleibenden Schuppen.

11. Reinparaffingehalt der Massen und Schuppen.

a) Fällungsmethoden. Der Paraffingehalt wird meistens nach S. 108 durch Lösen von 0,5–1 g Substanz in Äther, Fällen mit Alkohol bei –20° und Wiederholung der Operation im Filtrat der ersten Fällung ermittelt. Butanonmethode s. S. 110.

Bei den als Abfallprodukte anzusehenden Weichparaffinen gibt ersteres Verfahren nur Näherungswerte, da die Weichparaffine noch bei –20° in Alkoholäther erheblich löslich sind. Die betriebsmäßige Paraffinausbeute war früher allerdings nicht höher als die nach dem Alkoholätherverfahren gefundene. Umfangreichere Erfahrungen der Praxis mit dem Butanonverfahren scheinen nach der Literatur noch nicht vorzuliegen.

Der Gehalt an Weichparaffin wird vergleichsweise sowohl in Weichparaffinmassen als auch in den fertigen Kerzen (S. 391), nachdem man gegebenenfalls die Stearinsäure durch Alkalibehandlung entfernt hat, durch fraktioniertes Fällen der härteren Paraffine mit 94%igem Alkohol in ätherischer Lösung bei +20° ermittelt²⁾.

¹⁾ Chem. Umsch. **13**, 30 (1906).

²⁾ Holde, Mitteilungen **20**, 5, 241 (1902) und Graefe, Laboratoriumsbuch, S. 73.

2 g stearinsäurefreies Paraffin werden im Meßzylinder in 20 oder 30 cm³ Äther gelöst und mit 30 bzw. 40 cm³ Alkohol bei +20° gefällt. Es werden dann die Mengen und Schm. des gefällten und gelösten Paraffins bestimmt (s. a. S. 389).

Das Butanonverfahren¹⁾ soll aber auch die Isolierung der Weichparaffine ermöglichen, indem man gemäß S. 110 zunächst bei -5° die Hartparaffine und dann im Filtrat bei -15° die Weichparaffine abscheidet.

Bei Weichparaffinen, die nicht mehr als 14% Öl enthalten, löst man 0,5 g Substanz in 100 cm³ absolutem Alkohol und kühlt nach Zusatz von 25 cm³ Wasser auf -18 bis -20° ab, filtriert durch einen Paraffintrichter (Abb. 66, S. 108) ohne Saugpumpe ab und wäscht mit gekühltem Alkohol von 80 Vol.-%, bis das Filtrat auf Zusatz von Wasser klar bleibt. Man trocknet das Paraffin bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumexsiccator bei 35-40°²⁾.

b) Schwitzverfahren. In Paraffinabriken, die nach dem Schwitzverfahren arbeiten, wird das Rohparaffin unmittelbar nach dem Schwitzverfahren auch im Laboratorium auf Paraffingehalt geprüft. Z. B. wird in der A.-G. für Mineralölindustrie vorm. David Fanto & Co., Pardubitz³⁾, wie folgt gearbeitet:

In einer kleinen, aus Blech gebauten Laboratoriumskammer, die einen mit Wasser gefüllten Mantel besitzt und mit Asbestpappe bekleidet ist, wird auf ein Sieb 1 kg Rohparaffin gegeben, das schon vorher in einer entsprechend großen Form eingegossen und erstarrt gelassen wurde. Nun wird die Temperatur des Wassers im Mantel durch eine kleine, gut regulierbare Flamme langsam erhöht und beobachtet. Die Abläufe gelangen durch einen in dem Boden der Kammer angebrachten Stutzen in ein darunter aufgestelltes Gefäß und werden folgendermaßen bezeichnet:

Fraktion I vom Anfang des Schwitzens bis zu 33° Stockpunkt des Ablaufs.
Fraktion II von 33° Stockpunkt bis zur Transparenz des Kammerinhalts.

Diese Einteilung wurde auf Grund praktischer Erfahrungen gemacht, welche ergaben, daß das Paraffin, welches in der Fraktion bis 33° Stockpunkt enthalten ist, durch erneutes Schwitzen nicht gewonnen werden kann. Jedoch ist die Grenze nicht bei allen Paraffinen 33°, sondern sie hängt von der Beschaffenheit des zum Schwitzen gelangenden Rohmaterials ab und kann manchmal bis zu 40° hinaufgehen.

Die beim ersten Schwitzen erhaltene zweite Fraktion wird umgeschmolzen, erstarrt gelassen und erneut geschwitzt. Hierbei erhält man wieder

eine Fraktion I bis 33° Stockpunkt des Ablaufs und eine
Fraktion II bis zur Transparenz des Kammerinhalts.

In der Kammer verbleibt ein transparentes Paraffin, welches dem bei der ersten Fraktionierung erhaltenen zugegeben wird; Fraktion II gelangt wieder zum Schwitzen. Dieser Vorgang wiederholt sich so lange (3-5 mal), als eine genügende Menge der Fraktion II zum Schwitzen vorliegt. Ist dies nicht mehr der Fall, so werden alle Fraktionen I vereinigt und in diesem Gemisch der Paraffingehalt nach Engler-Holde bestimmt. Auch von der letzten Fraktion II, welche wegen der kleinen Menge nicht mehr zum Schwitzen gelangen konnte, wird die Paraffinbestimmung nach Engler-Holde durchgeführt. Von den so erhaltenen Zahlen werden erfahrungsgemäß 60-65% als praktisch ausbringbare Paraffinmenge angerechnet.

Die gesamte Paraffinausbeute summiert sich somit aus

1. dem bei sämtlichen Schwitzungen erhaltenen transparenten Schwitzgute,
2. 60-65% des nach Engler-Holde bestimmten Paraffingehalts der ersten Fraktionen,

¹⁾ F. Schwarz, Mitteilungen **36**, 241 (1918).

²⁾ Eisenlohr, Z. angew. Chem. **10**, 300, 332, (1897); **11**, 549 (1898).

³⁾ Privatmitteilung.

3. 60–65% des nach Engler-Holde bestimmten Paraffingehalts in der Fraktion II, welche infolge der kleinen Menge nicht mehr geschwitzt werden konnte.

Hat man nach einem der vorstehend beschriebenen Verfahren den Gehalt an Reinparaffin ermittelt, so bleibt als Rest der sog. Ölgehalt.

In der Braunkohlenteerindustrie wird vorstehend beschriebenes Prüfungsverfahren nicht benutzt.

12. Ölgehalt.

Transparentes Paraffin wird lieber benutzt als opakes, weil die Transparenz allein schon als Kriterium der Güte gilt und allgemein die Ansicht herrscht, daß transparentes Paraffin praktisch ölfrei sei. Das Milchigwerden des Paraffins ist auf Ölgehalt zurückzuführen. Zur Bestimmung der Ölmenge dient in England die Methode von Redwood¹⁾, bei der durch einen der Betriebstechnik entsprechenden Versuch das Öl aus dem Paraffin durch Pressung entfernt wird. Die auf diese Weise erhaltenen Werte differieren jedoch erheblich von dem nach Engler-Holde mit Alkohol-Äther bestimmten Ölgehalt. Nach Singers Feststellungen ergibt auch unzweifelhaft transparentes Paraffin nach Engler-Holde in jedem Falle einen „Ölgehalt“, der bei einer Probe sogar 3,6% betrug. Es ist deshalb erforderlich, das, was hier als Ölgehalt bezeichnet ist, genauer zu definieren, oder 2–3¹/₂% (nach Engler-Holde bestimmt) als technisch ölfrei zu bezeichnen.

Nach Graefe werden 200–300 g des zu untersuchenden Paraffins in einem rechteckigen, nach unten sich verjüngenden Blechkasten (65 mm Seitenlänge unten, 80 mm oben, 70 mm Höhe) aufgeschmolzen und 4 h im Eisschrank auf –5 bis –10° abgekühlt; der herausgeschnittene Kuchen wird auf gekühltes Filtrierpapier gebracht, rasch in gleichfalls gekühlte Filtrierleinwand gehüllt und in eine hydraulische Presse gebracht, deren Backen durch zwischengeklemmtes Eis abgekühlt sind. Man preßt 5 min lang stark und schmilzt den Preßrückstand in gewogener Schale auf. Die Differenz gegenüber dem Ausgangsmaterial ergibt den Ölgehalt.

Wird Weichparaffin auf einen Tonteller bei +15° aufgestrichen, so soll es keine öligen Bestandteile an den Ton abgeben und seinen Erstarrungspunkt nicht ändern.

13. Schwefelgehalt.

Da gelegentlich vor 1914 im Handel befindliches schwefelhaltiges Paraffin aus javanischem Erdöl durch abtropfendes Paraffin silberne Leuchter schwärzte, wurde in England einfach geprüft, ob eine in das geschmolzene, auf etwa 170° erhitzte Paraffin getauchte blanke Silbermünze oder blankes Kupferblech geschwärzt wird. Nach Breth ist ein etwaiger Schwefelgehalt des Paraffins auf Benutzung sulfidhaltiger Blutlaugensalzrückstände zum Bleichen zurückzuführen.

Quantitative Bestimmung des Schwefels s. S. 80/81.

14. Sonstige Prüfungen des Paraffins

auf fremde Beimengungen, Stearin, Ceresin, Harz, Unterscheidung von Erdöl- und Braunkohlenparaffin, Prüfung von Kerzenparaffin usw. s. S. 358, 360 u. 389ff.

¹⁾ Singer, *Petroleum* 4, 1038 (1909/10); *Chem. Umsch.* 16, 202 (1909).

P. Vaseline, Vaselineöl, Paraffinöl und Paraffinum liquidum¹⁾.

I. Gewinnung und Verwendung von Vaseline, amerik. „Petrolatum“.

Vaseline ist ein salbenartiges, farbloses oder grünlich fluoreszierendes, gelbes bis hell bräunlichgelbes Produkt der Erdölverarbeitung, das zu kosmetischen und als Salbengrundlage zu pharmazeutischen Zwecken (s. a. Eucerin, S. 753), als Schmiermittel und Rostschutz verwendet wird.

Man unterscheidet natürliches und künstliches Vaseline. Ersteres wird aus besonderen Arten hellen pennsylvanischen Erdöls, sowie aus galizischen, russischen oder elsässischen Ölen durch Abtreiben der leichteren Anteile, meistens unter Einblasen erwärmter Luft bis zur salbenartigen Konsistenz des Rückstandes, gewonnen. Letzterer wird mittels konz. Schwefelsäure, Knochenkohle oder Bleicherde gebleicht. In den Vereinigten Staaten wird Vaseline vielfach durch Abkühlen in Benzin gelöster Erdölrückstände unter 0° und Bleichen der unlöslichen vaselineartigen Teile hergestellt²⁾. Auch aus Rohöl wird dort das Vaseline durch Abkühlen und Bleichen des mit Dampf von Leuchtölen befreiten amorphen Bodensatzes gewonnen, der sich beim Abkühlen aus dem Rohöl ausscheidet.

Die natürlichen Vaseline verschiedener Herkunft und verschiedener Bereitungsweise unterscheiden sich durch Schmelzpunkt und spezifisches Gewicht.

Künstliches Vaseline, ebenfalls ein kosmetisches Produkt, ist ein Gemisch von gebleichtem schweren Mineralöl (Paraffinum liquidum) mit Ceresin (Paraffinum solidum) oder Paraffin, z. B. ein Gemisch von 1 Teil Ceresin mit 4 Teilen farbloser Paraffinöle. Das Deutsche Arzneibuch, 5. Auflage, Berlin 1910, bezeichnet als Vaseline ein aus den Rückständen der Petroleumdestillation gewonnenes Mineralfett vom Schm. 35—40°; weißes Vaseline ist gebleicht.

II. Eigenschaften und Prüfung des Vaselins.

Das spez. Gewicht des Vaselins schwankt zwischen 0,825 und 0,885; es wurde bei einem Cheseborough-Vaseline bei 100° zu 0,845, bei einem deutschen Vaseline zu 0,827 ermittelt. Der Tropfpunkt, nach S. 42 bestimmt, liegt meist zwischen 30 und 50°.

Die Prüfung erstreckt sich hauptsächlich auf Säuregehalt und Abwesenheit fremder Zusätze (s. S. 237 ff. unter „Mineralöle“ usw.), sowie auf Tropfpunkt. Das spez. Gewicht wird bei 100° mit der Mohrschen Wage oder mit dem Sprengelschen Pyknometer, bei Zimmerwärme mit dem Gintlschen Pyknometer (S. 7) bestimmt.

¹⁾ C. Engler und M. Böhm, Dingl. polyt. Journ. **262**, 468ff. (1886) und M. Böhm, Dissertation. Karlsruhe 1887.

²⁾ Holde, Chem.-Ztg. **37**, 87 (1913).

1. Prüfung des Vaselins nach dem Arzneibuch für das Deutsche Reich.

Weißes Vaseline: Weiße, höchstens grünlich durchscheinende Masse, unter dem Mikroskop weder körnig noch kristallinisch; schmilzt in der Wärme zu einer klaren, farblosen, blau fluoreszierenden, geruchlosen Flüssigkeit; unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform und Äther. Schm. 35—40°.

20 Teile heißes Wasser mit 5 Teilen weißem Vaseline geschüttelt, müssen auf Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthalein farblos bleiben, dagegen auf weiteren Zusatz von 0,1 cm³ n/10-Kalilauge gerötet werden (Prüfung auf freies Alkali und Säure)¹⁾.

Eine Mischung von 3 cm³ wäßriger NaOH und 20 cm³ Wasser, die mit fünf Tropfen weißem Vaseline unter Umschütteln zum Sieden erhitzt worden ist, darf nach dem Erkalten beim Übersättigen mit Salzsäure keine Ausscheidung geben (verseifbare Fette und Harze).

Wird weißes Vaseline mit dem gleichen Raumteil Schwefelsäure in einer mit Schwefelsäure gereinigten Schale zusammengerieben, so darf sich das Gemisch innerhalb 1/2 h höchstens bräunen, aber nicht schwärzen (organische Verunreinigungen).

Gelbes Vaseline: Gelbe, durchscheinende Masse von gleichmäßiger, weicher Salbenkonsistenz; schmilzt beim Erwärmen zu einer klaren, gelben, blau fluoreszierenden, geruchlosen Flüssigkeit; unter dem Mikroskop weder körnig noch kristallinisch; Löslichkeit, Schmelzpunkt und Prüfung auf Verunreinigungen wie bei weißem Vaseline.

2. Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Vaseline²⁾.

a) Natürliches Vaseline ist homogen, transparent und fadenziehend, während die festen Anteile des künstlichen, unter Verwendung von Ceresin oder Paraffin hergestellten Vaselins häufig ungleiche, körnige Beschaffenheit bedingen und sich leichter durch Destillation von den flüssigen Anteilen trennen lassen als diejenigen des natürlichen Vaselins.

b) Künstliches Vaseline geht beim Erwärmen plötzlich aus der breiigen Form in die flüssige Form über und hat vor der Verflüssigung bedeutend dickere, nach der Verflüssigung dünnere Konsistenz als Naturvaselin, das sich beim Schmelzen mehr wie ein tierisches Fett verhält, wie nachstehendes Beispiel zeigt.

Tabelle 69.

Viscositäten von natürlichem und künstlichem Vaseline.

	Englergrad bei			
	45°	50°	80°	100°
Natürliches amerikanisches Vaseline .	4,8	3,7	2,1	1,6
Künstliches Vaseline	läuft nicht aus	läuft nicht aus	1,5	1,2

¹⁾ Hiernach darf weißes Vaseline für pharmazeutische Zwecke 0,008% freie organische Säure, berechnet als SO₃, enthalten.

Noch strengere Anforderungen werden an Vaseline für Geschossherstellung, welches dem Nitroglycerinpulver zwecks Herabsetzung seiner Explosionstemperatur und Schonung der Geschützrohrzüge zugesetzt wird, in bezug auf Abwesenheit freier Säure gestellt. Letztere wurde von einzelnen Geschosßfabriken nur in einer Menge von 0,003%, berechnet als SO₃, zugelassen.

Für sonstige technische Zwecke, wie Schmierung oder Rostschutz, wird man im allgemeinen weniger strenge Anforderungen stellen und 0,01% freie organische Säure, berechnet als SO₃, unter Umständen bis 0,03% als unschädlich zulassen, wenn nicht strengere Vereinbarungen vorliegen. Es scheint aber keine Schwierigkeiten zu bereiten, Naturvaselin nahezu säurefrei zu bereiten, da auch solches mit einem Säuregehalt von 0,004%, ber. als SO₃, in den Handel kommt.

²⁾ Engler und Böhm, loc. cit.

Das künstliche Vaseline lief auch bei 65° aus dem Englerapparat noch nicht aus, während es, völlig geschmolzen, bei 80 und 100° weit dünnflüssiger war als Naturvaselin.

c) Die Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff (s. S. 240/241) war bei natürlichem Vaseline größer als bei künstlichem. Nach 15stündigem Erhitzen von je 4 g Cheseborough-Vaseline und deutschem Virginia-Vaseline von Helferich & Co., Offenbach, in Sauerstoff bei 110° wurde bei ersterem 21,8 cm³ O-Aufnahme und deutlich saure Reaktion, bei letzterem nur 3,2 cm³ O-Aufnahme und ganz schwach saure Reaktion festgestellt ¹⁾.

Prüfung nach Engler und Böhm: Je 11–15 g säurefreies natürliches und künstliches Vaseline und andere Vergleichsmaterialien werden unter Zusatz von 2–3 cm³ Wasser (zur Beförderung der Oxydation bzw. Säurebildung) mit 53 bis 76 cm³ O in zugeschmolzenen Röhren 24 h auf 110–115° erhitzt. Der Sauerstoffverbrauch wird nach S. 240 a bestimmt.

Tabelle 70.
Sauerstoffaufnahme von Vaseline und Schweineschmalz.

Material	Sauerstoffaufnahme von 100 g cm ³	mg KOH zur Neutralisation von 100 g nach der Sauerstoffaufnahme
Natürliches Vaseline	35–46,5	5,5–10,5
Künstliches Vaseline	4,2–4,7	0,7–1,4
Schweineschmalz	42–50	31–39

Die Säurebildung des natürlichen Vaselins ist bei niedrigerer Temperatur und kleinerem Druck bedeutend geringer.

Hiernach ist natürliches Vaseline unter normalen Bedingungen für chirurgisch-medizinische Verwendung gegen atmosphärische Einflüsse genügend widerstandsfähig und physikalisch und chemisch homogener sowie bei erhöhter Temperatur dickflüssiger als künstliches Vaseline. Der größeren Beständigkeit des künstlichen Vaselins gegen konz. Schwefelsäure, Salpetersäure usw. im Vergleich zum natürlichen Vaseline ist unter diesem Gesichtspunkt keine erhebliche Bedeutung beizulegen.

Bei Verwendung zu Schmierzwecken ist ebenfalls das natürliche Vaseline wegen seiner höheren Viscosität vorzuziehen, sofern nicht zu hohe, stärkere Säurebildung bedingende Temperaturen in Frage kommen.

3. Zollamtliche Unterscheidung von Vaseline, Paraffinöl und ähnlichen Produkten der Mineralölindustrie.

a) Definition.

Vaselineöl und Paraffinöl sind im allgemeinen über 300° siedende Destillate aus Erdöl oder Braunkohlenteer, die entweder aus paraffinhaltigen Destillaten durch Abpressen des Paraffins als flüssiges Öl oder durch Destillation paraffinreicher Öle als salbenartige Massen erhalten werden. Als Vaselineöl gelten nur über 300° siedende Erzeugnisse der

¹⁾ R. Fresenius, Dingl. Polyt. Journ. 236, 503 (1880).

Erdölindustrie. Sogenannte Paraffinöle werden auch aus Braunkohlenteer gewonnen. Paraffinöl und Vaselinöl können also als halbfeste Zwischenprodukte oder als ölige Endprodukte mit wasserheller, gelber, rotgelber oder dunkelbrauner Farbe vorkommen, je nachdem sie von Paraffin in der Hauptsache befreit und chemisch gereinigt sind oder nicht. Vaselinöl ist sehr dünnflüssig (E_{20} z. B. etwa 2–5, je nach Ausgangsmaterial). Bestimmte Grenzzahlen für E , fp und d lassen sich aber nicht geben, da die Öle in ihren Eigenschaften ebenso sehr wechseln wie die Bezeichnungsweise. Die DEA z. B. bezeichnet die dünnflüssigen Ablauföle der Paraffinpressung stets als Vaselinöle, sofern sie bei etwa $+20^{\circ}$ erstarren. Die erst bei 0° und tiefer erstarrenden Ablauföle werden dort als Spindelöle bezeichnet.

Mitunter wird auch schweres Petroleum, z. B. Mineral-Colzaöl, als Vaselinöl bezeichnet, wenn es Paraffin enthält ¹⁾, es entflammt aber bei etwa 125° , enthält also nur schwere Petroleumfraktionen.

Galizisches bzw. polnisches Vaselinöl hatte nach früheren Feststellungen ²⁾ $d = 0,882$ bis $0,900$, $E_{20} = 2,5-8$, $fp = 145-190^{\circ}$, russisches Vaselinöl $d = 0,861$, $fp = 120-140^{\circ}$ und höchstens 10% unter 300° siedende Anteile, weißes russisches Vaselinöl ³⁾ $d = 0,870$, ep unter -30° , $fp = 160^{\circ}$ (o. T.), $E_{25} = 4,5$, Paraffinöl von $d = 0,8815$ und $0,8825$ hatte $E_{50} = 4,05-4,15$. Letztere Zahlen gelten für das sog. Paraffinum liquidum oder „flüssiges Paraffin“, ein aus russischem Mineralöl gewonnenes, durch Behandeln mit anhydridreicher Schwefelsäure und Filtration über Blutkohle oder Fullererde entfärbtes, durch Nitronaphthalin völlig entschleimtes kältebeständiges Öl. Nach dem Deutschen Arzneibuch, 5. Aufl. 1910, ist Paraffinum liquidum aus Rückständen der Petroleumdestillation gewonnen, klar, farblos, geruch- und geschmacklos, nicht fluoreszierend, absolut neutral und hat d mindestens $0,885$, Kp. nicht $< 350^{\circ}$. 3 cm^3 Öl mit 3 cm^3 konz. Schwefelsäure im mit warmer konz. Schwefelsäure gereinigten Glas geschüttelt und 10 min im Wasserbad erhitzt, müssen ungefärbt bleiben, die Säure darf nur schwach gebräunt werden.

Englische Abnehmer verlangen noch die Erfüllung folgender Bedingung der britischen Pharmakopöe ⁴⁾:

Eine Mischung von 4 cm^3 Paraffinum liquidum mit 2 cm^3 absol. Alkohol und 2 Tropfen einer klaren gesättigten Lösung von Bleioxyd in Ätznatronlösung soll, 10 min auf 70°C gehalten, farblos bleiben. (Prüfung auf Schwefelgehalt; vgl. auch Amerik. „Doctor Test“ S. 789).

Konsistentes Schmieröl (Zylinderöl) ist ein hochsiedender Rückstand oder ein Destillat der Erdöldestillation von schwarzer bis rotbrauner Farbe und dünnsalbigter Konsistenz.

Paraffinhaltiges, leicht erstarrendes Erdöl ist in der Regel braunschwarz gefärbtes rohes Erdöl, nach Benzin riechend und

¹⁾ Siehe Kißling, Das Erdöl. S. 149. ²⁾ Engler-Höfer, 3, 772/73.

³⁾ Kißling, Das Erdöl. S. 150.

⁴⁾ Brieflicher Hinweis von K. H. Schünemann.

infolge hohen Paraffingehaltes bei Zimmertemperatur schwer oder nicht fließend.

Vaselin, Vaselinsalbe. Stets salbenartige Produkte der Erdölindustrie als Naturvaselin oder Kunstvaselin durch Zusammenmischen von Ceresin mit hellen Destillaten, wie Paraffinum liquidum (weißes Vaselin, Paraffinsalbe) oder mit gewöhnlichen Mineralschmierölen (gelbes Vaselin) gewonnen.

Paraffinbutter, eine Art Rohparaffin, das meistens die Bezeichnung „Paraffinmasse“ trägt, krystallinisches Paraffin enthält und auf solches verarbeitet wird.

Paraffinschuppen. Aus Rohparaffin durch Auspressen oder Ausschleudern des Öles erhaltene schuppige Paraffinmasse ¹⁾.

Weichparaffin. Gereinigtes Paraffin, Schm. $< 40^{\circ}$, $d < 0,890$ bei 20° , verwendet zum Tränken von Zündhölzern ²⁾.

b) Zollamtliche Anleitung zur Unterscheidung paraffinhaltiger Mineralölerzeugnisse ³⁾.

Die bei Zimmertemperatur tropfbar flüssigen Mineralöle sind auf ihren Flüssigkeitszustand bei $+15^{\circ}$ in folgender Weise zu prüfen:

5 g der Probe werden in einem Proberröhrchen von 18 mm Weite mit eingesenktem Glasstabe im siedenden Wasserbade bis zur Klarflüssigkeit erhitzt und danach 2 h auf $+15^{\circ}$ abgekühlt. Nach Verlauf dieser Zeit ist das Proberröhrchen schnell umzukehren, um festzustellen, ob die Probe nach dem Herausziehen des Glasstabes fließt.

Von dem bei 15° nicht flüssigen Mineralölerzeugnis (in dem Abwesenheit von Harz, Fett u. dgl. vorher festgestellt ist) werden 1–2 g bei $15–20^{\circ}$ dünn und gleichmäßig auf einen Teller von gebranntem, unglasiertem Ton (Porzellan) aufgestrichen. Hierzu ist eine Probe ohne vorheriges Aufschmelzen zu verwenden.

1. Verbleibt bei dieser Prüfung die Probe 2 h ohne sichtbare Veränderung auf dem Teller, so liegt ein „Naturvaselin“ (bzw. ein Gemisch von „Natur-“ und „Kunstvaselin“) oder ein „konsistentes Schmieröl“ vor.

2. Sind nach Verlauf dieser Zeit an Stelle der ursprünglichen Probe stark glänzende Krystallschuppen von Paraffin zu bemerken, so bestand die Ware aus „Paraffinöl“, „Vaselinöl“ oder „Paraffinbutter“.

3. Ist die Probe eingetrocknet unter Hinterlassung einer gleichmäßigen, nicht krystallinischen, glanzlosen oder mattglänzenden Decke, so ist nach der unten zu Fall 3 gegebenen Vorschrift auf „Kunstvaselin“ („Paraffinsalbe“) der Tarifnummer 258 des Warenverzeichnisses zum Zolltarif von 1906 zu prüfen.

4. Verbleibt beim Aufstreichen auf unglasierten Ton eine braun gefärbte glanzlose Schicht (asphaltenhaltiges Paraffin), so ist die Gegenwart von Roherdöl anzunehmen. Es sind alsdann die zu Fall 4 vorgeschriebenen Prüfungen auszuführen.

¹⁾ Nach Bube (Privatmitteilung) bezeichnen in Mitteldeutschland Rohparaffin und Paraffinschuppen dasselbe. Hier wären diese Stoffe also ein durch Abpressen oder Abschleudern aus gekühlter Paraffinmasse erhaltenes Gemisch von 80 bis 90% Paraffin mit 20 bis 10% Öl. bei Weichparaffinschuppen etwas mehr Öl enthaltend. Hydraulisch gepreßte Schuppen enthalten 5 bis höchstens 10% Öl, entöltes Rohparaffin aus dem Schwitzprozeß höchstens 3% Öl.

²⁾ Nach Bube ist mitteldeutsches Weichparaffin aus Braunkohlenteer Reinparaffin von Schm. $40/42^{\circ}$, eventuell auch tieferschmelzend, wobei Schm. anzugeben ist. Das spez. Gew. $d < 0,890/20^{\circ}$ erscheint ihm etwas niedrig.

³⁾ Ausgearbeitet von der früheren Technischen Prüfungsstelle des Reichsschatzamt.

Zu Fall 1. Unterscheidung des Naturvaselins bzw. eines Gemisches aus Natur- und Kunstvaselin von konsistentem Schmieröl.

1 g der Probe wird in 10 cm³ Äther, nötigenfalls unter schwachem Erwärmen am Rückflußkühler, gelöst, nach Abkühlen auf Zimmerwärme mit 20 cm³ absol. Alkohol versetzt und in einer Eis-Vielsalzmischung auf - 20° abgekühlt. Hierauf läßt man die Probe sich wieder auf Zimmertemperatur erwärmen. Schüttelt man nunmehr die Probe kräftig durch, so erhält man bei Vorliegen von Vaseline einen weißen, flockigen, paraffinartigen Niederschlag, der sich nicht zusammenballt. Bei Gegenwart von konsistentem Schmieröl ist der Niederschlag hellbraun, dickkölig bis klumpig.

Bestehen hinsichtlich der Art der Ausscheidung Zweifel, so ist festzustellen, ob ein weiterer Teil der Probe in Alkohol von 62 Gew.-% bei 15° schwimmt oder untersinkt. Dabei ist auf die Abwesenheit von Luftbläschen im Innern oder an der Oberfläche der Probe zu achten. Wenn die Probe untersinkt, so ist sie als Schmieröl der Tarifnummer 239 zuzuweisen; wenn sie schwimmt, hat eine Untersuchung durch einen Chemiker zu erfolgen.

Zu Fall 2. Untersuchung von Paraffinöl bzw. Vaselineöl und Paraffinbutter.

Erwies sich die Probe als krystallhaltig, so ist ihr Erstarrungspunkt nach Ziffer 43, Teil III der Anleitung für die Zollabfertigung zu bestimmen (Hallesche Methode siehe S. 307).

Hierzu ist eine Durchschnittsprobe zu verwenden, in gelinder Wärme aufzuschmelzen, gut durchzumischen und mit Hilfe eines Glasstabes ein Tropfen zur Prüfung zu entnehmen. Die Temperatur des Wassers im Becherglas braucht in der Regel 50° nicht zu überschreiten. Es sind zwei Bestimmungen vorzunehmen, die auf weniger als 1° untereinander übereinstimmen müssen; der niedrigere beobachtete Wert ist der Verzollung zugrunde zu legen. Liegt der Erstarrungspunkt über 20°, so ist die Ware als „Paraffinbutter“ der Tarifnummer 250, im entgegengesetzten Falle als „Paraffinöl“ oder „Vaselineöl“ der Tarifnummer 239 zuzuweisen. In der Anleitung für die Zollabfertigung Teil III, Ziffer 43 (Seite 177) ist bei dem Stichwort „Weichparaffin“ nach dem ersten Absatz einzufügen:

Wird Weichparaffin bei 15° auf einen Teller aus gebranntem, unglasiertem Ton (Porzellan) gedrückt, so gibt es keine öligen Bestandteile an den Ton ab, auch wird sein Erstarrungspunkt dadurch nicht verändert.

Zu Fall 3. Nachweis von Kunstvaselin. 0,5 g des auf dem Tonteller hinterbliebenen Rückstandes werden in 5 cm³ Schwefelkohlenstoff, nötigenfalls unter schwachem Erwärmen am Rückflußkühler, gelöst und mit 50 cm³ Alkohol-äther (1 : 1) bei 25° versetzt. Tritt ein flockiger Niederschlag ein, so ist Ceresin und damit Kunstvaselin zugegen (s. auch Versuche mit Alkohol-Chloroform S. 358 ff.).

Zu Fall 4. Nachweis von Roherdöl. Die Probe zeigt dunkle Farbe sowie roherdölartigen Geruch nach ungereinigtem Benzin und Petroleum. Diese beiden Bestandteile sind durch Destillation nachzuweisen. Zur Prüfung auf Asphaltstoffe wird 1 cm³ oder 1 g des Öles mit 40 cm³ eines unter 50° siedenden Benzins versetzt und gut durchgeschüttelt. Nach zweistündigem Stehen wird die Lösung abfiltriert. Bei Anwesenheit von Roherdöl hinterbleiben auf dem Filter schwarz gefärbte Massen, welche in frisch gefälltem Zustande in Benzol löslich sind.

Die obigen Prüfungen von Paraffinöl beziehen sich auf Erdölprodukte. Bezüglich der Paraffinöle aus Braunkohlenteer ist auf das entsprechende Kapitel (S. 386 ff.) zu verweisen. Die im Verkaufssyndikat für Paraffinöle vereinigten sächsisch-thüringischen Werke bezeichnen als Hallenser Paraffinöl das früher zur Ölgaserzeugung dienende „Gasöl“, das jetzt noch nach weitgehender Entkreosotierung als Diesel-Treiböl Verwendung findet, sowie das gleichfalls fast kreosotfreie spezifisch schwerere, dunkle Paraffinöl, das zur Herstellung von konsistenten Fetten (Wagenfetten) benutzt wird.

Q. Teer- und pechartige Destillationsrückstände.

(Petroleumasphalt, Petroleumpech, Erdölpech.)

I. Technologisches und Terminologie.

Die dunklen Rückstände der Erdöl-Destillation werden, sofern sie nicht als Heizöl (s. S. 169) oder nach Vermischen mit dünnflüssigen Destillaten, sog. Stellöl, als Eisenbahnachsenöle verwendet werden, auf Schmieröle und „Erdölpech“ verarbeitet. Letzteres kommt auch unter der Bezeichnung „Goudron“ oder (Blasen-) „Asphalt“ in den Handel. Während man unter Goudron meist die zähflüssigen bis weichpechartigen Rückstände versteht, bezeichnet man die stärker abgetriebenen, härteren und zum Teil spröden Pechsorten als Asphalt.

Je nach Konsistenz, Erweichungspunkt usw. finden diese Erdölrückstände vielseitige Verwendung, z. B. zum Imprägnieren von Dachpappen, zur Herstellung von Asphalt-Isolierplatten, als Isoliermaterial in der Elektrizitäts-Industrie, zur Bereitung von Asphaltlacken, Heißwalzenbriketts, Schmierölen für untergeordnete Zwecke (sog. Ersatzöle), Wagenfetten u. a.

Die Versuche, Petrolasphalte durch Einblasen von Luft oder Erhitzen mit Schwefel den für Straßenbauzwecke benutzten Naturasphalten gleichwertiger zu machen, haben nach Richardson¹⁾ nicht zum Ziel geführt, da die erhaltenen Produkte zu geringe Dehnbarkeit (Duktilität) und Klebkraft besaßen. Die als Erweichungs- oder Fluxmittel für spröde Naturasphalte benutzten Petrolasphalte sind hierfür um so besser geeignet, je paraffinärmer sie sind. Nach Richardson unterscheidet man bei den Petrolasphalten Paraffinfluxmittel (z. B. von Ohio- und Pennsylvaniaöl), die wenig als Fluxmittel geeignet und als Bindemittel für Straßenbauzwecke unbrauchbar sind, ferner halb-asphaltische Fluxe (Texasöl) von höherem spez. Gewicht und geringerem Paraffingehalt und Lösungsvermögen für schwer lösliche Asphaltite (z. B. Grahamit), ferner asphaltische Fluxe, z. B. aus kalifornischem Öl, welche das höchste spez. Gewicht und geringsten Paraffingehalt und Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen haben, aber wegen des hohen Asphaltgehaltes den größten Koksrückstand geben.

Neuerdings werden übrigens bei höherer Temperatur mit Luft geblasene Erdölpeche als Deckmassen von Dachpappen, zu Kabelmassen, als Streckmittel in der Gummiindustrie verwendet²⁾, da sie trotz hohen Schmelzpunktes ziemlich weich sind.

Steinkohlenteerpeche verhalten sich bezüglich Schmelzpunkt, Weichheitsgrad, Zug- und Biegefestigkeit wesentlich ungünstiger als die übrigen Peche³⁾. Braunkohlenteerrückstandspeche verhalten sich günstiger als Steinkohlenteerpeche.

¹⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 5, 462 (1913).

²⁾ Holde und Weill, Petroleum 19, 451 (1923).

³⁾ Mitteilungen 40, 88 (1922).

Für diejenigen Asphaltprodukte, die sich in der Natur vorgebildet finden, allenfalls auch solche, die geringe Zusätze von Mineralölen u. dgl. (sog. Flußmittel) zwecks besserer technischer Verwendung enthalten, empfiehlt sich die Bezeichnung „Naturasphalt“. Die bei der Verarbeitung von Erdölen u. dgl. entstehenden Ersatzstoffe sind als „Kunstasphalt“ oder nach ihrer Herkunft als Pech, z. B. Erdölpech, Fettpech, Braunkohlen-, Steinkohlenteerpech zu bezeichnen.

Nebenstehende Übersicht enthält die verschiedenen, in den Begriff des Bitumens bisher mehr oder weniger hineinbezogenen Stoffe. Hier-nach sind unter „Bitumen“, abgeleitet von „pix tumens“, auffallendes Pech, im engeren Sinne verschiedenartige Rohbitumina, die vorgebildet in der Natur vorkommen, wie Erdöl, Naturasphalt, Erdwachs, Montan-wachs, Bergteer, Schieferbitumen, Sapropel- und Algenwachs, im weiteren Sinne die künstlich bei der trockenen Zersetzungsdestillation (Schwelen) oder Vergasung (Generatorverfahren) aus Kohlen usw. entstandenen Destillationsprodukte (Teere), aber auch die Kunst-asphalte zu verstehen¹⁾. Nicht als Bitumen werden bei der technischen Analyse von Bauasphalten usw. in der Regel die in Benzol oder Schwefelkohlenstoff unlöslichen kohlenstoffreichen, koksartigen Stoffe des Stein-kohlenteerpeches, Ölgasteerpechs usw. bezeichnet.

Richardson unterscheidet beim Asphaltbitumen die bei 7 stündigem Erhitzen auf 180° flüchtigen „Petrolene“, die dann mit Petroleumbenzin vom spez. Gew. 0,729 extrahierbaren „Malthene“, die hierauf mit Tetrachlorkohlenstoff extrahierbaren „Asphaltene“ und die schließlich mit Schwefelkohlenstoff extrahierbaren „Carbene“. Das Nichtlösliche ist Nicht-Bitumen.

Die Erkennung eines Produktes nach den in nebenstehender Über-sicht angegebenen Reaktionen ist nicht immer leicht, da auch die Natur-produkte in ihrer Zusammensetzung schwanken und allenthalben Über-gänge vorkommen. So sollen vereinzelt Naturasphalte vorkommen, welche die Anthrachinonreaktion zeigen, andererseits kennt man Stein-kohlenteere, die kein Anthracen enthalten, wie z. B. den früher ge-wonnenen Meilerteer, sowie den „Urteer“, also Teere, die bei niedriger Temperatur entstehen. Das Vorhandensein oder Fehlen des einen oder anderen Unterscheidungsmerkmals soll deshalb in erster Linie auf die mutmaßliche Herkunft, nicht aber in allen Fällen Schlüsse auf die Qualität zulassen.

II. Physikalische Prüfungen.

1. Spezifisches Gewicht.

Die Bestimmung des spez. Gewichts gibt einen Anhalt dafür, ob ein Destil-lationsrückstand durch weitgehende Abtreibung von Destillaten erhalten ist oder

¹⁾ In diesem Sinne spricht man auch von einem „Bitumen“-Gehalt in Dach-pappen, Isolierfilzpappen, Stampfasphalt usw., als dem Gehalt an Naturasphalt oder dessen Ersatzstoffen, wie Erdölpech, Steinkohlenteerpech, Fettpech usw. Die in Benzol oder Schwefelkohlenstoff unlöslichen kohlenstoffreichen Bestand-teile von gewöhnlichem Steinkohlenteerpech, Ölgasteerpech usw. gelten technisch nicht als Bitumenbestandteile, weil sie nicht die wertvollen klebenden, bindenden und isolierenden Eigenschaften wie die löslichen Stoffe besitzen.

I. Verseifbare

(hauptsächlich Wachsester)

Sapropelwachs, Algenwachs, Braunkohlenbitumen (rohes Montanwachs). Diese Wachse sind in der geologischen Folge ihrer Bildung als ältere Vorstufen zu den unter II genannten Stoffen anzusehen.

Hauptbestandteile Kohl

Erdgas

Hauptbestandteil Methan.

Öl
Petroleumbenzin
Leuchtpetroleum.
Mineralschmieröl
 ter Öle 0-2, von bis 16, der Schmie 15, geackte Öle, deutend höher) geb nicht die Diazorea. Gereinigtes Petrol der Regel schwefe nur sehr geringe gereinigtes Leucht stens einige hur Schwefel. Spezifis Öle von 0,65-0,9 grenzen an

B. Künstlich durch vorwieg

I. Braunkohlenteer

reich an Paraffin, gibt infolge von Phenolgehalt starke Diazoreaktion, wird neuerdings auch durch völlige Vergasung der Braunkohlenbriketts erhalten.

II. Schiefereteer

verhält sich nebst Destillaten ähnlich wie Braunkohlenteer.

III.

enthält je gasung kle gen (2-20 licher Sto stoffgehalt haltes an reaktion u an Anthra

Destillate:

Öle.
Braunkohlen- teerbenzin, Solaröl, Gasöl, Paraffinöl usw. enthalten 0,8 bis 1,4% Schwefel, haben hohe Jodzahlen, z. B. 77, höhere Glieder geben meistens die Diazoreaktion auf Phenole. Durch geeignete Bearbeitungs- methoden werden völlig schmieröartige Destillate von E_{50} bis 4,5 und mehr erhalten.

Braunkohlen- teerparaffin. Die in kleiner Menge in diesem Paraffin enthaltenen öligen Anteile haben Jodzahl über 18.

Rückstände:

Braunkohlen- teergoudron (weich) und **Braunkohlen- teerpech** (hart) geben die Diazo- reaktion auf Phenole. **Braunkohlen- teerkoks** ist der letzte Destillier- rückstand.

Destillate:

Öle. Schieferöl- paraffin.

Rückstände:

Goudron, Pech und Koks.

Destilla

Leichtöl (Benzol, Toluol, Xylol usw.) **M** **öl, Schw** **Anthrac** sämtlich i kohol und essig bis a festen A (Anthra usw.) leicht lich, völlig furierbar, fisches G der niedri denden Ö ter 1, der siedenden 1,0.

der Natur vorgebildete Rohbitumina und ähnliche Stoffe.

II. Nicht verseifbare

Kohlenwasserstoffe (daneben bei flüssigem und festem Bitumen oxydierte und geschwefelte Kohlenwasserstoffe)

Erdöl flüssig bis breiig		Erdwachs (Ozokerit) (fest)
Destillate:	Rückstände:	hieraus durch Raffination durch Destillation Paraffin und als Rückstand Karbon gewonnen.
<p>Erdöl-Paraffin. Die in diesem enthaltenen kleinen Reste Öl haben Jodzahlen von höchstens 12.</p> <p>(bis 150° siedend), Petroleumgasöl, (Jodzahlen leicht) Crack-Petroleum eröle meistens bis auch Benzin be- weilen im allgemeinen ktion auf Phenole. leumbenzin ist in frei oder enthält Schwefelmengen, tpetroleum höch- ndertstel Prozent ches Gewicht der 6 je nach Siede- nsteigend.</p>	<p>a) Flüssige Schmieröle, b) die ähen, aber mit einem Glasstab noch beweglichen „Erdöl-goudron“, die härteren Rückstände sind als hartes Erdölpech zu bezeichnen. Die Erdöl-rückstände geben im allgemeinen nicht die Diazoreaktion auf Phenole, enthalten meistens weniger als 1%, in der Regel nicht über 1,7% S. (Ausnahme scheint Erdölpech aus Mexikoroöl (mit 5,5% S zu machen), die öligen Anteile betragen 26–58%, der Paraffingehalt in diesen 3,3–16,6% (vereinzelt weniger). Erdölkoks ist der letzte Destillerrückstand.</p>	

und destruktive Destillation organischer Naturstoffe bzw. Rohbitumina gewonnen.

Steinkohlenteer

nach der Art der Ver- einere und größere Men- (10%) in Benzol nicht lös- lisse von hohem Kohlen- t, gibt infolge seines Ge- Phenolen die Diazo- und wegen des Gehaltes acen die Anthrachinon- reaktion.

Destillate:

(Ben- ol, Xy- mittel- teröl, enöl, in Al- l Eis- auf die anteile acen t lös- g sul- spezi- gewicht ig sie- le un- höher über

Rückstand:

Steinkohlen- teergoudron, Pech zeigen be- trächtliche Men- gen in Benzol unlöslicher ruß- artiger Teile. In Alkohol wenig löslich.

IV. Holzteer (Kienteer)

in Alkohol fast völlig löslich, ent- hält im Gegensatz zu Steinkohlen- teer wenig oder gar keinen freien Kohlenstoff. Gibt infolge Gehal- tes an Phenolen die Diazoreaktion und enthält saure wässrige An- teile (Essigsäure).

Destillate:

In Alkohol leicht löslich, fast völlig sul- furierbar, spezi- fisches Gewicht der niedrig sie- denden nahe bei 1, der hoch sie- denden über 1.

Rückstand:

Holzteerpech. In Alkohol zum großen Teil lös- lich.

V. Fetteer (Fettpech)

Rückstand der Destillation von Fetten(Palmfett, Wollfett, Fett- säure) enthält stets freie Fett- säuren und Neu- tralfett in merk- lichen Mengen. Diese Produkte werden im Han- del Stearinpech, Wollpech usw. genannt.

VI. Torfteer

entsteht bei der trockenen Destillation oder Vergasung von Torf, enthält festes Paraffin, flüssige Paraf- fine, Äthylene, arom. Kohlen- wasserstoffe, Phenole.

VII. Ölgas- teer

entsteht aus Gasöl bei der Herstellung von sog. Fettgas.

VIII. Wasser- gasteer

entsteht bei der heißen Carbu- rierung des Wassergases mit Gasöl.

erit)

on Ceresin,
ffin und Öl
elwachs ge-

Feste oder zähflüssige, teilweise geschwefelte Kohlenwasserstoffe **Naturasphalt, Bergteer**. Ersterer enthält 2—12%, vereinzelt unter 1% Schwefel, 1,4—35% ölige Stoffe, in denen meistens weniger als 1% Paraffin enthalten ist.

IX. Generatorteer

entsteht bei der Herstellung von Generatorgas aus bituminösen Brennstoffen, z. B. Steinkohle, Braunkohle, Torf, Holz. Diese Teere heißen zum Unterschied von den unter B I—VI genannten Teeren „Steinkohle-lengenerator-teer, Steinkohlen-Tief-temperaturteer oder Urteer, Torf-generatorteer“ usw. In die Klasse der Generator-teere fällt auch der schottische Hochofenteer.

X. Knochen-teer, Melasseteer, Schlempeteer

entstehen bei der trockenen Destillation von Knochen, bzw. Melasse oder Schlempe.

XI. Harzpech

entsteht als Rückstand bei der Destillation von Kolophonium.

nicht; sie dient auch zur Identitätsbestimmung und wird nach dem S. 6 und 7 beschriebenen Verfahren für kleine Substanzmengen bzw. nach der Alkoholschwimmethode ausgeführt. Will man nur ermitteln, ob das spez. Gewicht eines Asphalttes oberhalb oder unterhalb 1,0 liegt, so läßt man einen Tropfen des in größerer Menge gut durchgeschmolzenen, aber nicht überhitzten Asphalttes in ein mit Wasser von $+15^{\circ}$ gefülltes Becherglas fallen und beobachtet, ob der $\frac{1}{2}$ h im Wasser verweilende Tropfen zu Boden sinkt oder schwimmt. Luftbläschen müssen sorgfältig mit einer Gänsefeder entfernt werden.

2. Schmelzpunkt.

Je höher der Schmelzpunkt liegt, um so weniger wird das Pech als Schmiermittel für Heißwalzenstraßen und zur Herstellung von geschmeidigeren Lacken oder als elastischer Bauasphalt geeignet sein; für heißere Gegenden werden höher schmelzende Asphaltte zur Straßenpflasterung verlangt. Die Anforderungen wechseln je nach den besonderen Verwendungszwecken.

Schmelzpunktsbestimmung nach G. Kraemer und C. Sarnow¹⁾ (Abb. 135 und 136):

25 g Pech werden in einem kleinen Blechgefäß mit ebenem Boden in einem Ölbad von ähnlicher Form (Abb. 136) bei etwa 150° geschmolzen (Höhe der geschmolzenen Pechschicht etwa 10 mm).

In dieses taucht man ein etwa 10 cm langes, an beiden Enden offenes, innen 6–7 mm weites Glasröhrchen bis zu einer 5 mm hohen Strichmarke ein, schließt beim Herausnehmen des Röhrchens die obere Öffnung mit dem Finger und läßt das mit Pech gefüllte Ende unter Drehen in waagrechter Richtung an der Luft, bei leicht schmelzenden Pechen auf Eis erkalten. Sobald das Pech nicht mehr fließt, nimmt man das an der äußeren Wand des Röhrchens haftende leicht mit dem Finger fort. Auf die Pechschicht im Rohr gibt man 5 g Quecksilber, welches am bequemsten in einem mit Teilstrich versehenen Röhrchen abgemessen wird, oder ein gleich schweres Messingstäbchen, und hängt das so beschickte Röhrchen in ein mit Wasser gefülltes, in ein zweites mit Wasser gefülltes Becherglas hineingehängtes Becherglas (Abb. 135). Das Quecksilbergefäß des in das innere Becherglas eintauchenden Thermometers steht in gleicher Höhe mit der Pechschicht im Röhrchen. Man erhitzt nun mit mäßig großer Flamme und beobachtet die Temperatur, bei welcher das Quecksilber die Pechschicht durchbricht; sie gilt als Schmelz- bzw. Erweichungspunkt des Pechs.

Die Schwierigkeiten, das Pech genau 5 mm hoch in die Röhren einzufüllen, werden auf verschiedene Weise, z. B. wie folgt behoben: In ein an beiden Seiten abgeschliffenes 5 mm hohes, innen 6 mm weites Röhrchen wird auf einer befeuchteten Glasplatte der aufgeschmolzene Asphalt so eingefüllt, daß sich eine kleine Kuppe bildet, die nach dem Erkalten mit einem angewärmten Messer abgeschnitten wird. Das so vorbereitete Röhrchen wird mit Hilfe eines kleinen Gummischlauches

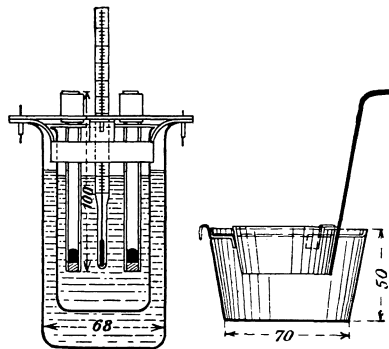


Abb. 135.

Abb. 136.

Schmelzpunktsbestimmung nach
Kraemer-Sarnow.

¹⁾ Chem. Ind. 26, 55 (1903). Die Methode ist auch in Amerika die am meisten bevorzugte; H. Abraham (s. dessen Buch Asphaltte usw. S. 510ff.) beschreibt einen Apparat mit elektrischer Beheizung.

an ein gleich weites, 10 cm langes Glasrohr Glas an Glas angesetzt, das Quecksilber eingefüllt und dann im Wasserbad erwärmt, so daß die Temperatur um 2° in 1 Minute steigt ¹⁾. Für über 100° schmelzende Peche kann man ein Glycerinbad oder ein durch Paraffinöl erhitztes Luftbad benutzen.

Bei Zimmertemperatur mit dem Glasstab noch bewegliche Erdölpeche verschiedener Herkunft hatten Schm. $25-40^{\circ}$, gänzlich starre Proben aber 40° bis zu 80° . Die Kraemer-Sarnow-Zahlen weichen naturgemäß von den nach anderen Verfahren, z. B. der gewöhnlichen Capillarmethode, erhaltenen oft erheblich ab.

Die Tropfpunktsbestimmung nach Ubbelohde (S. 42) hat sich zwar nach Loebell auch zur Bestimmung des Erweichungs- bzw. Fließpunktes von Pechen und Asphalten bewährt, aber nicht allgemeiner eingeführt. Das Pech wird hier nur unter seinem eigenen Druck, beim

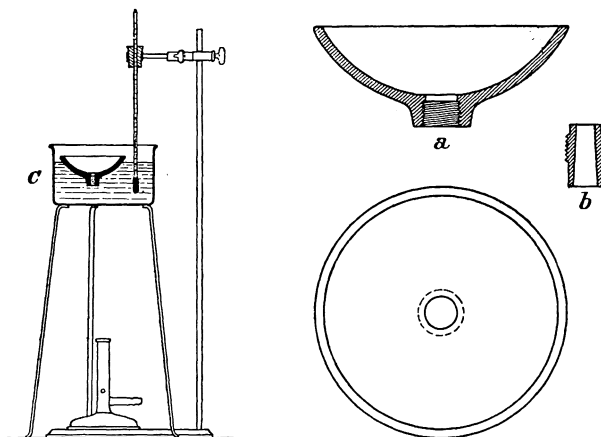


Abb. 137. Apparat zur Bestimmung des Fließpunktes.

Kraemer-Sarnow-Verfahren aber unter dem noch hinzukommenden etwa 35 mal so großen des Quecksilbers erhitzt, so daß bei Zimmertemperatur erweichende Peche hier keine Unterschiede mehr zeigen und das Quecksilber sofort nach Einbringen in das Röhrchen durchfallen lassen. Fließbeginn nach Ubbelohde und Schmelzbeginn im Capillarrohr liegen fast in der gleichen Höhe wie der Schm. nach Kraemer-Sarnow ²⁾. Der Tropfpunkt nach Ubbelohde fällt mit dem Endpunkt des Schmelzens im Capillarrohr annähernd zusammen. Bei Hartpechen liegt der Schmelzpunkt nach Kraemer-Sarnow meist etwa 30° tiefer als der Tropfpunkt nach Ubbelohde.

Offizielle Fließpunktsbestimmung (Fließtest) der Vereinigten Staaten für Asphalte ³⁾:

¹⁾ Bosta, Petroleum 7, 158 (1911/12).

²⁾ Marcusson, Chem.-Ztg. 38, 822 (1914).

³⁾ Hubbard und Reeve, Methods for the examination of bituminous road materials USA Department of Agriculture, Office of Public Roads, Bulletin Nr. 38, Washington 1911.

Der Apparat (Abb. 137) besteht aus einer Aluminiumschale *a* und einem konischen messingenen Mundstück *b*, das oben $\frac{3}{8}$ Zoll, unten $\frac{1}{2}$ Zoll lichte Weite hat. Das Mundstück stellt man mit dem schmäleren Ende auf eine Messingplatte, die zuvor durch Abreiben mit einer verd. Quecksilberchlorid- oder -nitratlösung und dann mit Quecksilber amalgamiert wurde. Das erwärmte Bitumen wird unter Vermeidung des Einschlusses von Luftblasen hineingegeben und der Überschuß nach dem Abkühlen mit einem erwärmten Messer entfernt. Das Mundstück mit der Messingplatte wird dann mindestens 15 Minuten lang in Eiswasser gekühlt. Nach Einschrauben des Mundstückes in die Aluminiumschale *a* setzt man diese auf das Wasserbad *c*, das zuvor auf die in Frage kommende, innerhalb eines halben Grades konstant zu haltende Temperatur erhitzt wurde. Wenn der Bitumenpfropfen weich wird, dringt das Wasser in die Schale und bringt sie zum Sinken. Die Zeit vom Einsetzen der Schale in das Bad bis zum Durchbruch des Wassers wird in Sekunden gemessen und bietet ein Maß für die Konsistenz des Materials.

Schwerflüssige Produkte prüft man bei 32°, halbfeste bei 50° und harte bei 100°.

III. Mechanische Prüfungen.

Die Prüfungen der Härte und Dehnbarkeit oder sog. Duktilität von Asphalten sind bei Beurteilungen von Asphalten für Bauzwecke wichtig.

1. Prüfung der Härte.

a) Abrahams Konsistenzmesser (Abb. 138) zur Messung der Härte der Bitumina, in den USA viel gebraucht:

Die durch Spannung einer Feder *B* erzeugte Kraft, welche einen Stahlstab *C* von bestimmter Kopffläche in 1 Minute 1 cm tief in die zu prüfende, durch ein Wasserbad auf konstanter Temperatur gehaltene flüssige oder feste Asphaltmasse einzudrücken vermag, wird gemessen.

Der Stab ist in drei auswechselbaren Kopfstärken vorhanden, er wird an der Feder *B* befestigt und durch Andrehen von *O* heruntergedrückt. Die Spannung der Feder, die in zwei Stärken (1 g für weiche, 1 kg für harte Substanzen) vorhanden ist, wird an der Teilung *E*, die Zeit an der Uhr *M* gemessen. Die Zusammendrückung der Feder erfolgt durch die Schraube *O* so schnell, daß bei 1 cm Eintauchtiefe der Zeiger *K* auf dem Kreise *L* in 1 Minute beim Teilstrich 60 anlangt. Die Teilung auf *L* ist dementsprechend eingerichtet.

b) Weichheitsmesser (Penetrometer) nach Richardson¹⁾. In dem Apparat (Abb. 139) wird die Eindringtiefe einer Nadel von bestimmtem Gewicht gemessen.

¹⁾ Gary, Mitteilungen 33, 210 (1915). Die Apparate sind in Deutschland von der Firma Gustav Heyde in Dresden-N zu beziehen.

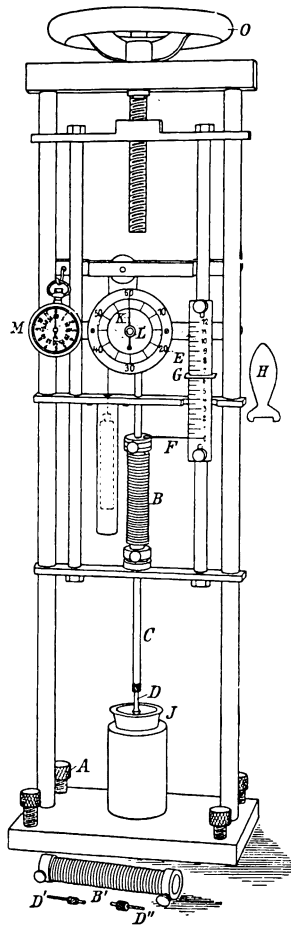


Abb. 138. Konsistenzmesser nach Abraham.

Auf der Bodenplatte *A* des Messingständers *B* befindet sich der verstellbare Objektträger *C*, auf welchen das in einer Blechdose von 10 mm Höhe und 50 mm Weite befindliche geschmolzene und dann $\frac{1}{2}$ h bei 25° belassene Probematerial kommt. Der verschiebbare Eisenarm *H* trägt die in Grade eingeteilte Messingplatte *I*, deren Zeiger *K* bei Auf- und Abwärtsbewegung der Zahnstange *L* gedreht wird. Das untere Ende der Zahnstange stößt bei Abwärtsbewegung auf den Kopf des Nadelhalters *E*, der in dem unteren Teil des Eisengestells gleitet; der Nadelhalter trägt das Belastungsgewicht *N* über der durch Schraube *M* befestigten, konisch zugespitzten Nadel *F* von 1 mm Durchmesser und wird durch den federnden Druckknopf *G* festgehalten. Nadelhalter + Nadel + Belastungsgewicht wiegen zusammen 100 g.

Man stellt die Nadelspitze mit Hilfe des Spiegels *D* auf die Bitumenoberfläche ein, bewegt die Zahnstange abwärts bis zum Aufstoß auf *E* und läßt durch 5 Minuten langes Lüften von *G* die mit 100 g beschwerte Nadel auf das Material einwirken. Man liest die Stellung des Zeigers *K* auf der Platte *I* ab, führt die Zahnstange abwärts bis zum Aufstoßen auf *E* und liest erneut die Stellung von *K* ab. Die Differenz beider Ablesungen ergibt den Weichheitsgrad. $1^\circ = 0,1$ mm Einsenkung der Nadelspitze.

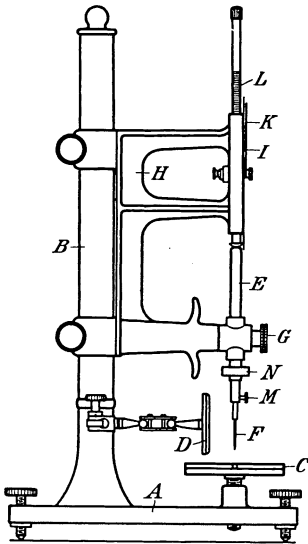


Abb. 139. Weichheitsmesser von Richardson.

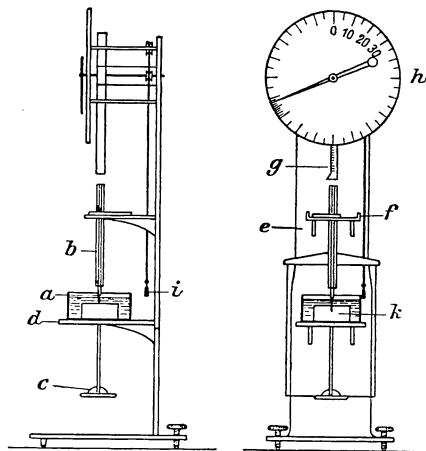


Abb. 140. Penetrometer von Dow.

c) Offizielle Methode der Vereinigten Staaten ¹⁾ zur Konsistenzbestimmung auf dem Dowschen Penetrometer (Abb. 140):

Man bestimmt die Tiefe, bis zu welcher eine mit 100 g beschwerte Nadel bei bestimmter Temperatur (25°) während 5 sec langer Wirksamkeit des Gewichtes in das Material eindringt.

Die Nadel *a* (Standard Nr. 2 Cambricnadel) ist in einen Messingstab eingefügt, der von einem Aluminiumstab *b* durch eine Schraube gehalten wird. Ein Rahmen gibt dem Aluminiumstab eine solche Lage, daß die Nadel ohne besondere Unterstützung nur senkrecht in das Pech eindringen kann. Rahmen, Stab und Nadel wiegen zusammen 50 g, mit dem Gewicht *c* zusammen 100 g. Eine Weißblechbüchse *k* mit dem zu prüfenden Bitumen ruht in einem Glasschälchen mit Wasser

¹⁾ Hubbard und Reeve, loc. cit.

auf dem Tischchen *d*; *e* ist eine Klammer, welche den Aluminiumstab vor und nach der Prüfung festhält; sie kann durch Drücken auf den Knopf *f* geöffnet und geschlossen werden. Die Tiefe des Eindringens der Nadel wird durch eine Stange mit Fuß *g* gemessen. Die Bewegung dieser Zahnstange dreht eine Feder, mit welcher ein Zeiger verbunden ist, der auf einem Zifferblatt spielt. 1 Teilstrich entspricht 0,1 mm. Durch das Gegengewicht *i* kann die Stange auf- und niederbewegt werden.

Das erwärmte Bitumen wird in die Blechschale gefüllt und nach dem Abkühlen wenigstens $\frac{1}{2}$ h lang in Wasser von der Temperatur gebracht, bei der geprüft werden soll. Man setzt die Probe dann in die Glasschale, die mit Wasser von derselben konstanten Temperatur gefüllt ist (z. B. 25°). Man läßt dann den Stab *b* so weit herab, daß die Nadelspitze die Oberfläche des Bitumens gerade berührt. Das Gegengewicht *i* wird darauf langsam gehoben, bis der Fuß der Stange *g* auf dem oberen Ende des Stabes ruht, und die Skala abgelesen. Dann wird genau 5 sec lang die Klammer *e* geöffnet, die Stange bis zum oberen Ende des Stabes herabgelassen und die Skala wiederum abgelesen. 3–5 Prüfungen sollen im Maximum nicht mehr als 0,3 mm voneinander abweichen. Wichtig ist, daß die Nadel vor jedem Wiederholungsversuch sorgfältig gereinigt wird. Die Schale zur Aufnahme des Materials besitzt eine Höhe von 30 mm und 50 bzw. bei kleinerer Substanzmenge 25 mm \varnothing . Selbstverständlich kann die Prüfung auch bei anderen Temperaturen als 25° ausgeführt werden, z. B. 0°, bei härteren Produkten auch mit einer Belastung der Nadel von 200 g, bei weicheren mit 50 g.

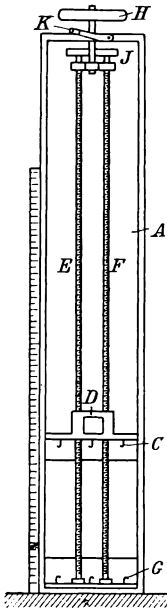


Abb. 141a. Streckbarkeitsmesser (Duktilometer).

2. Prüfung der Streckbarkeit (Duktilität).

Das Dowsche Duktilometer (Abb. 141a und b) dient in Amerika vorwiegend zur Prüfung der Streckbarkeit. Paraffinreiche Erdölrückstände reißen beim Auseinanderziehen der in *B* eingespannten Proben kurz ab, während paraffinarme Naturasphalte und Erdölrückstände eine größere Streckbarkeit zeigen.

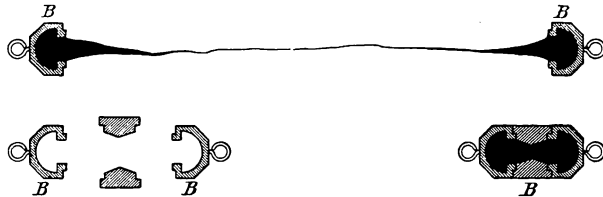


Abb. 141b. Bitumenbriketts zur Streckbarkeitsprüfung.

Versuchsausführung: Im Bassin *A* wird Wasser von 25° ständig auf gleicher Temperatur erhalten. Das in die zerlegbaren Messingformen *BB* (Abb. 141b) gegossene Bitumen wird vorsichtig eingebracht und die an der Form befindlichen Ösen in die dazu bestimmten Haken *C* am Schlitten *D* und am feststehenden Querbrett *G* am vorderen Ende des Bassins eingehängt, so daß dann bei dem durch Drehung des Handrades *H* auf den Schraubenspindeln *EF* bewirkten Fortbewegen des Schlittens *D* eine langsame Dehnung des Prüfungsbriketts eintritt. Die Drehung des Handrades *H* muß ganz gleichmäßig erfolgen (in 5 sec 4 Umdrehungen). Jede Umdrehung wird durch entsprechende Schläge des mit einem Antrieb *J*

in Verbindung stehenden Klopffammers *K* markiert. Die Dehnung ist so lange fortzusetzen, bis die Bitumenprobe zerreißt. Die Entfernung zwischen den beiden Backen der Messingform gibt die gesuchte Duktilität in cm an. Der Versuch ist zur Erzielung genauer Resultate zweimal auszuführen. Die Untersuchungsbricketts werden in die Messingformen eingegossen, nachdem diese auf eine leicht eingefettete Glasplatte gelegt und durch Zusammenbinden am Auseinandergehen verhindert sind. Die bei Vornahme des Versuches herausfallenden Seitenteile der Formen sind ebenfalls leicht einzufetten, um ihr Ankleben zu verhindern. Deformationen der Briketts sind sorgfältig zu vermeiden.

Der Mindestbetrag der Streckbarkeit bei 25° soll 10 cm sein; bei Trinidad- und Bermudezasphalt ist diese Konstante 60 cm, bei sorgfältig bereiteten Erdölpechen 25 cm, bei Grahamit und Texasölrückständen jedoch nur 7 cm. Am wenigsten streckbar sind die mit Luft heiß geblasenen Ölrückstände, sog. Mineralgummi (3 cm).

Die Prüfung einer Reihe von Proben Naturasphalt und Erdölpech auf Weichheit und Streckbarkeit bei verschiedenen Temperaturen (15—20—25°) ergab folgendes ¹⁾:

- a) Streckbarkeit und Weichheit laufen nicht miteinander parallel.
- b) Auch Stoffe mittlerer Weichheit können sehr große Streckbarkeit besitzen.
- c) Von zwei nach Ursprung und sonstigen Eigenschaften ganz verschiedenen Stoffen (Naturasphalt und Petrolpech), die im ursprünglichen Zustand gleiche Weichheit haben und nicht streckbar sind, braucht das Petrolpech die 3fache Menge Ölzusatz wie der Naturasphalt, damit beide den gleichen Weichheitsgrad 50 und die annähernd gleiche Streckbarkeit erhalten.
- d) Ein anderes Petrolpech, das im ursprünglichen Zustand ebenso weich ist wie ein Naturasphalt, wurde durch geringen Ölzusatz weicher und streckbarer als der Naturasphalt bei größerem Ölzusatz. Weichheit und Streckbarkeit werden also durch Ölzusätze ganz verschieden beeinflusst.
- e) Erst durch die Mischung der ursprünglichen Asphalte und Peche mit einem möglichst dünnflüssigen Öl treten die Eignungen der Asphalte und Peche als Baustoff hervor. Das schwere deutsche Paraffinöl (spez. Gew. 0,920 bei 15°) aus Braunkohlenteeröl hat sich als Zumischung geeignet erwiesen.

IV. Chemische Prüfungen.

1. Mechanische Beimengungen.

Die als Destillationsrückstände gewonnenen Petrolpeche enthalten häufig Salze, welche aus der in den Erdölen stets vorhandenen Salzsole stammen, daneben findet sich bei nicht genügend abgelagerten Ölen auch feiner Sand und Ton (Bohrschlamm).

Häufig enthält Erdölpech auch infolge pyrogener Zersetzungs Vorgänge bei der Destillation entstandenen Koks in wechselnden Mengen.

¹⁾ Gary, loc. cit.

Die am Rückflußkühler bereitete Lösung von 2 g Pech in der etwa 50fachen Menge heißen Benzols wird durch ein gewogenes Filter gegossen. Der Rückstand wird so lange mit heißem Benzol nachgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Die Gewichtszunahme des bei 105° getrockneten Filters stellt den Gehalt an mechanischen Beimengungen dar.

Koks verrät sich durch die Farbe der Rückstände und wird mit hinreichender Genauigkeit durch Veraschen bestimmt. (Rückstände minus Asche = Koks.) Darüber, ob die Asche nur Salz oder auch Sand enthält, gibt die Behandlung mit Wasser Aufschluß.

2. Paraffingehalt.

Zur Bestimmung des Paraffingehalts in Pechen und Asphalten werden zunächst nach F. Schwarz die färbenden und harzigen, die Reinabscheidung des Paraffins störenden Stoffe ähnlich wie beim Raffinieren des Rohozokerits (s. S. 357) entfernt:

10 g Pech werden in einem Hartglase im Ölbad mit 4 cm³ konz. Schwefelsäure unter Umrühren auf 180° bis zum Verschwinden des Geruchs nach schwefeliger Säure erhitzt. Nach Zusatz von 40 g Knochenkohle und Pulverisieren des Gemisches wird im Graefeapparat mit bis 50° siedendem Benzin extrahiert. Nach dem Verdunsten des Benzins erhält man hellfarbige Rückstände, in denen der Paraffingehalt nach S. 108 oder 110 bestimmt wird. Der Gehalt an Paraffin ist, auf ursprüngliches Pech bezogen, anzugeben (vgl. auch S. 310ff.).

3. Nachweis von fremden Pechen, Asphalten und Kolophonium in Erdölpechen.

a) **Fettpeche.** Pechartige Destillationsrückstände der Kerzenfettsäuren, des Wollfettes, des Palmöls usw. (Stearinpech, Wollfettpech usw.) dienen wie Erdölpech zur Gewinnung von Heißwalzenschmierem, Kabelisolerstoffen, Dachpappenimprägnierungen usw. Die weicheren Fettpeche enthalten noch beträchtliche Mengen Fettsäuren und Ester, Erdölpeche höchstens minimale Mengen Naphthensäuren oder anderer organischer Säuren. Im übrigen reichern sich in ersteren die bei der Destillation der Fettstoffe sich immer bildenden hochsiedenden Kohlenwasserstoffe neben asphaltartigen, sauerstoffhaltigen Körpern (s. a. S. 757 Wollfettöle) um so mehr an, je stärker diese Peche abdestilliert, also je härter sie sind.

Fettpech gibt fettartigen Geruch beim Erhitzen der Probe im Wasserbad; über freier Flamme im Reagensglas für sich oder besser mit gepulvertem Kaliumbisulfat erhitzt, gibt es den unangenehmen Geruch des Acroleins. Die Dämpfe des letzteren, in ammoniakalische Silberlösung geleitet, reduzieren diese. Genaue Erkennung geschieht wie folgt:

Destillationsprobe: Bei trockener Destillation geben Fettpeche Destillate mit merklichem Fettsäuregehalt, Erdöl- und Braunkohlenteerpeche, auch geblasene Erdölpeche¹⁾, dagegen fast säurefreie Destillate (s. Tab. 71). Die nicht mit freier Flamme, sondern mit überhitztem Wasserdampf (auf etwa 300°) destillierten Peche geben noch stärkere Säuregehalte im Destillat:

¹⁾ Holde und Weill, Petroleum **19**, 451 (1923). Die erste Hälfte des Crack-Destillats geblasener Peche von Schm. 70–150° war säurefrei.

Tabelle 71.

Säurezahl der Crackdestillate verschiedener Peche.

Fraktion	I	II	III
	25%	50%	25%
Ungefähre Menge des Gesamtdestillats			
Hartes Wollpech	5,2	1,1	0,08
Gemisch harter Fettpeche	5,3	0,95	0,6
Harte Erdölpeche	0,4	0,4	0,3
Braunkohlenteerpech	0,1	0,2	0,4
Braunkohlenteerpech II	0,2	0,6	0,6

Tabelle 71 a.

Säurezahl der Wasserdampfdestillate von Fettpechen.

	Fraktion		
	I	II	III
Hartes Pechgemisch	14,6	13,7	13,4
Weiches Wollfett	34,8	37,8	7,0

Auch die Crackdestillate einzelner Naturasphalte weisen recht erhebliche Säuremengen auf, die sich aber durch harzartig spröde Konsistenz und geringe Löslichkeit in Petroläther von den aus Fettpechen abdestillierten Säuren unterscheiden.

Die Destillate der Fettpeche enthalten reichliche Mengen (14—17%) nach dem Alkoholätherverfahren abscheidbares (S. 108) rein weißes Kerzenparaffin ¹⁾.

Die spez. Gewichte der über freier Flamme abgetriebenen Destillate der Fettpeche liegen wie bei den in gleicher Weise erhaltenen Destillaten von Erdöl- und Braunkohlenschwelteerpechen erheblich unter 1; im Gegensatz zu ihnen haben Destillate aus Steinkohlenhochtemperaturteerpechen spez. Gewicht > 1,0 und aromatischen Charakter, sie sind in Alkohol leicht bzw. bei schwacher Erwärmung völlig löslich, ebenso in Anilin und Dimethylsulfat (s. S. 250) und mit konzentrierter Schwefelsäure sulfurierbar (s. S. 250).

Der deutsche Zolltarif läßt Peche mit spez. Gew. > 1 zollfrei; sie wurden daher gelegentlich durch Mineralien (Schwerspat u. a.) oder Zusatz von Harz beschwert. Anorganische Zusätze sind an der Höhe des Aschengehalts oder durch qualitative Prüfung der Asche erkennbar. Harzgehalt ist durch Auskochen der Peche mit 70%igem Alkohol nachweisbar; mit dem beim Eindampfen der alkoholischen Auszüge hinterbleibenden Rückstand wird die Morawskische Reaktion angestellt (s. S. 239). Durch Zusatz von Kolophonium wird auch die Säurezahl stark erhöht.

Verseifungszahl: Fettpeche geben im allgemeinen infolge ihres merklichen Gehaltes an Fettsäuren und Estern erheblich höhere Verseifungszahlen (33—106) als normale Erdöl- und Braunkohlenteer-

¹⁾ Donath, Chem.-Ztg. 17, 1788 (1893); s. a. Holde und Marcusson, Mitteilungen 151 (1900), Ber. 33, 3171 (1900) fanden den Kohlenstoffgehalt des aus Fettpechdestillaten abgeschiedenen Paraffins zu 84,9—85,3, den Wasserstoffgehalt zu 14,3—14,9, den Sauerstoffgehalt zu 0,05—0,68; beim flüssigen Anteil des von Fettsäuren befreiten Destillats betrug % C 85,9, % H 13,07.

destillationsrückstände¹⁾ (8—21) und Naturasphalte (29—37). Mit Luft bei höheren Temperaturen geblasene völlig neutrale Erdölpeche vom Schm. 70—100—150° ergaben aber Verseifungszahlen von 12 bis 42²⁾. Das beim Abblasen überdestillierende Öl war ebenfalls fast völlig säurefrei und gab, mit Ätznatron gekocht, keine Seifenbildung, obwohl es beim Kochen mit $n/2$ -alkohol. Lauge eine Verseifungszahl von 17 zeigte. Die Verseifungszahlen der Peche und des Destillats dürften also nur auf oxydierende Wirkung der alkoholischen Lauge bzw. deren Einwirkung auf Schwefelverbindungen zurückzuführen sein.

2,5 g benzollösliches Bitumen werden in 12 cm³ schwefelfreiem Benzol am Rückflußkühler gelöst und dann mit 12 cm³ alkohol. n-Kalilauge 1 h lang verseift. Nach dem Erkalten titriert man nach Zusatz von etwa 50 cm³ neutralisierten 96%igen Alkohols und 3 cm³ 3%iger alkoholischer Lösung von Alkaliblauf 6B oder einigen Tropfen alkohol. Thymolphthaleinlösung mit $n/2$ -Salzsäure unter wiederholtem Erwärmen auf dem Wasserbade auf deutlich blaugrün. Der Farbumschlag ist an der an der Gefäßwandung beim Schütteln ablaufenden Flüssigkeit bzw. beim Abgießen eines kleinen Teiles der Lösung in ein Reagensglas scharf zu erkennen.

Verseifungszahl nahe bei 100 deutet auf reines Fettpech. Liegt sie niedriger, so wird Erdölpech und Naturasphalt neben Fettpech nach folgendem Verfahren, das noch Gegenwart von 20% Erdölpech erkennen läßt, nachgewiesen:

Probe von Malencovič: Erdölrückstände, in noch stärkerem Maße Naturasphalte, geben im Gegensatz zu Fettpechen mit Quecksilberbromidlösung infolge ihres sulfidartig gebundenen Schwefels unlösliche Doppelverbindungen. Bei negativem Ausfall der Probe liegt mithin Fettpech vor.

5 g Pech werden in 12 cm³ Benzol unter Erwärmen gelöst, nach dem Erkalten mit 15 cm³ alkoholischer $n/2$ -Kalilauge versetzt, kurz umgeschüttelt und schnell mit etwa 100 cm³ 96%igem Alkohol verdünnt. Nach kurzem Stehen wird die alkoholische Lösung abgegossen, der im Kolben verbleibende Rückstand noch mit wenig Alkohol nachgewaschen, durch Erwärmen des auf dem Wasserbade mittels Wasserstrahlpumpe evakuierten Kolbens möglichst vom Alkohol befreit und schließlich im Trockenschrank bei 105° getrocknet. Den Rückstand löst man unter Erwärmen am Rückflußkühler in Äther unter Zusatz von etwas gekörntem Chlorcalcium, läßt absetzen und filtriert nach dem Erkalten von den ungelösten Asphaltenen durch ein Faltenfilter in ein etwa 3,5 cm weites Reagensglas ab. Die so erhaltene Lösung versetzt man mit 10 cm³ Quecksilberbromidlösung (5 g HgBr₂ in 250 cm³ wasserfreiem Äther) und läßt über Nacht stehen. Der Bodensatz wird abfiltriert, mit Äther ausgewaschen und mit warmem Benzol vom Filter gelöst. Mitausgefallenes Quecksilberbromür bleibt bei dieser Behandlung auf dem Filter ungelöst zurück. Merkliche Mengen Erdölpech oder Naturasphalt geben einen Niederschlag, der sich in heißem Benzol mit schwarzbrauner Farbe löst.

Kupfergehalt der Fettpeche. Fast alle Fettpeche enthalten minimale Mengen von den kupfernen Fettdestillationsblasen herrührender Kupferseifen. Neuerdings werden auch Fettsäuren in eisernen Blasen destilliert; Stahlgußblasen sollen sich gut bewährt haben³⁾. Erdöl-

¹⁾ Marcussen, Z. angew. Chem. **24**, 1297 (1911).

²⁾ Holde und Weill, loc. cit.

³⁾ B. Lach, Öl- u. Fettind. Wien, **1**, H. 8/10 (1919).

peche sind kupferfrei, da Erdöl nur in schmiedeeisernen oder gußeisernen Blasen destilliert wird.

Ölige Anteile: Die Benzollösung des Pechs gibt mit Benzin und konz. Schwefelsäure (S. 333) bei Stearinpechen 3,3–11,8%, Wollfettpechen 15,4–40% ölige Anteile, also weniger als Erdölpeche (40–60%).

Unterscheidung von Stearin- und Wollpech: Beim Kochen mit starker alkoholischer Kalilauge gibt Wollfettpech im Gegensatz zu Stearinpech einen in siedendem Alkohol und in heißem Wasser schwer löslichen Niederschlag, der beim Behandeln mit Salzsäure eine dunkle Fettsäure abspaltet¹⁾. Diese wird, mit Alkohol und Blutkohle gereinigt und umkristallisiert, schneeweiß und schmilzt bei 80–82,5°.

10 g Pech werden mit 50 cm³ alkoholischer n/2-Kalilauge 1/2 h am Rückflußkühler gekocht. Hat sich nach dem Erkalten oberhalb der unlöslichen Pechanteile eine kristallinische Ausscheidung gebildet, so ist Wollpech zugegen.

b) Holzteer-, Kienteer-, Steinkohlen- und Braunkohlenteerpech.

Man unterscheidet zwischen Hartholz- und Weichholzteerpech (s. S. 448 Holzteere), deren Beschaffenheit von der Holzspezies, der Art und Dauer der Destillation abhängt²⁾. Je weiter die Destillation geführt wird, um so härter und höherschmelzend ist das Pech.

Holzteerpeche³⁾ unterscheiden sich von allen übrigen Pechen durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Tetrachlorkohlenstoff, ferner dadurch, daß sie beim Destillieren neben einer öligen Schicht noch ein wäßriges, sauer reagierendes Destillat oder wenigstens einige Tropfen des letzteren geben.

α) Hartholzteerpech (von Laubhölzern) ist schwarz, hat *d* bei Zimmertemperatur 1,20–1,30, Schwefelgehalt 0, frei von Paraffin, Naphthalin und Anthracen, ist bei 95–100° zum großen Teil sulfurierbar, hat 5–25% verseifbare Stoffe, davon bis zu 20% Harzsäuren, welche die Kolophoniumreaktion geben, und gibt positive Diazoreaktion.

β) Kienteerpech (Weichholzteerpech) hat spez. Gewicht 1,10–1,15, bis zu 40% verseifbare Bestandteile einschließlich Harzsäuren und im übrigen die gleichen Eigenschaften wie das Hartholzpech.

Eine Probe Kienteerpech zeigte z. B. wie Kienteer (s. S. 449) infolge hohen Gehalts an Harzsäuren Säurezahl 57. Von den zwischen 200 und 300° siedenden, teils wäßrig-sauren, teils öligen Destillaten waren letztere im gleichen Vol. Normalbenzin zu 90%, im 4fachen Vol. Normalbenzin nur zu 80% löslich, die höher siedenden Destillate im gleichen Vol. Normalbenzin fast ganz, im 4fachen Vol. weniger löslich. Kienteerpech hat einen Erweichungspunkt von 62–71°, ist in Alkohol löslich zu 82–92%, V.-Z. des Alkohollöslichen 87–128. In Mineralölen ist Kienteerpech nicht vollkommen löslich, wohl aber in Teerfettöl; mit Paraffin und Petrolpech nicht homogen mischbar, dagegen mit Montanwachs⁴⁾. Die Löslichkeiten von Hartholzteer- und Kienteerpech sind sehr ähnlich, z. B. in CS₂ bis zu 95%, in leicht siedendem Benzin Hartholzpech 15–50%, Weichholzpech 25–80% löslich. Holzteerpeche zeigen im Vergleich zu anderen Pechen kräftigen aromatischen Geruch beim Zerkleinern oder Erhitzen. Im Reagensglas stark erhitzt, geben sie durch Abspaltung von Essigsäure Rotfärbung von Lackmuspapier⁵⁾.

γ) Steinkohlenhochtemperaturteerpech und verwandte Peche, z. B. Ölgasteerpech, enthalten erhebliche Mengen rußartiger, in Benzol unlöslicher Stoffe (s. S. 423); alle übrigen nicht bis zur Verkokung destillierten Peche sind in Benzol ganz oder bis auf geringfügige Mengen löslich.

¹⁾ Donath und Margosches, Chem. Ind. 27, 224 (1904).

²⁾ H. Abraham, Asphalt and Allied Substances. New York 1918, S. 191.

³⁾ Donath und Margosches, loc. cit. und Margosches, Chem. Umsch. 12, 5 (1905).

⁴⁾ E. Wenzel, Chem. Ind. 42, 304 (1919).

⁵⁾ E. Graefe, Chem.-Ztg. 30, 298 (1906).

δ) Braunkohlenteerpech: Im Gegensatz zu Steinkohlenteerpech arm bzw. frei von benzolunlöslichen kohligen Stoffen, gibt es wie dieses infolge Gehalts an Phenolhomologen die Diazobenzolreaktion¹⁾.

2 g der Probe werden 5 min mit 20 cm³ wäßriger n₁-Natronlauge gekocht, nach dem Erkalten wird die Masse filtriert. Sehr dunkel gefärbtes Filtrat wird durch Schütteln mit fein pulverisiertem Kochsalz aufgehellt. Das Filtrat wird gemäß S. 250 unter Eiskühlung mit einigen Tropfen frisch aus Anilin, Salzsäure und Natriumnitrit unter Kühlung hergestellter Diazobenzolchloridlösung versetzt. Bei Gegenwart von Braunkohlen- und (Steinkohlen-)Teerpech tritt Rotfärbung, unter Umständen Abscheidung von rotem Oxyazobenzol ein. Naturasphalt, Erdölpeche und Fettpeche geben nur Gelb- oder Orangefärbung²⁾.

Ein positiver Ausfall der Diazoprobe deutet nicht ohne weiteres auf Verfälschung mit Braunkohlenteerpech³⁾. Um Naturasphalt geschmeidig zu machen, setzt man häufig Braunkohlenteeröle, sog. Paraffinöle (s. S. 386) zu, die gleichfalls die Graefesche Reaktion geben. Man führt für diesen Fall die Diazoprobe mit den nach S. 333 erhaltenen, in Petroläther unlöslichen Asphaltene aus. Geben diese auch positiven Ausfall der Reaktion, so war Braunkohlenteerpech zugegen.

Die hierbei mit Petroläther aus der Benzollösung des Peches ausgefallten und ausgewaschenen Asphaltene kocht man zur möglichst vollständigen Gewinnung der Phenole $\frac{1}{4}$ h lang mit alkoholischer n₂-Kalilauge am Rückflußkühler, filtriert nach dem Erkalten, verdampft aus dem Filtrat den Alkohol und nimmt mit Wasser auf. Die meistens sehr dunkel gefärbte Lösung hellt man mit pulverisiertem Kochsalz auf, filtriert und prüft dann in der üblichen Weise mit Diazobenzolchlorid.

Im Asphaltmastix, der durch Erhitzen von bituminösem Kalkstein mit Naturasphalt oder dessen Surrogaten hergestellt wird, kann bei Verwendung von Braunkohlenteerpech eine Bindung der in diesem enthaltenen Phenole durch den Kalk stattfinden, wodurch schwerlösliches Calciumphenolat entsteht. Beim Ausziehen des Mastix mit Benzol oder Chloroform werden dann nur sehr wenig freie Phenole im Auszug vorhanden sein, weshalb die Graefesche Reaktion trotz Gegenwart von Braunkohlenteerpech ausbleiben kann. Bei gleichzeitiger Behandlung des Mastix mit einem organischen Lösungsmittel und Salzsäure (z. B. mit Äther-Salzsäure nach Prettnner, S. 335) werden die Phenolate zersetzt, und es tritt nunmehr in dem so ausgezogenen Bitumen die Diazoprobe bei Gegenwart von Braunkohlenteerpech mit aller Schärfe ein.

Acetonlöslichkeit: Einige Gramm der auf Teerpech zu prüfenden Substanz werden, nötigenfalls nach Verreiben mit etwas geblühtem Seesand, mit Aceton extrahiert. Der Extrakt ist nach Loebell bei Braunkohlen- oder Steinkohlenteerpech rotbraun bis tiefbraun, bei Erdöl- und Naturasphalt farblos oder zitronengelb.

Der von Aceton durch Abdampfen befreite und mit wässriger n₂-Lauge behandelte Extrakt gibt mit Diazobenzolchlorid bei Gegenwart von Braunkohlenteer- oder Steinkohlenteerpech deutlich rote Färbung oder Niederschläge, bei Naturasphalt fast farblose Lösung.

c) Nachweis von Naturasphalt:

Säurezahl⁴⁾: 5 g Bitumen werden in 12 cm³ schwefelfreiem Benzol am Rückflußkühler gelöst und mit 50 cm³ vorher neutralisiertem 96⁰/₁₀igem Alkohol zur Ausfällung der Asphaltstoffe versetzt. Die Benzol-Alkohollösung wird am nächsten Tag abgossen und der Rückstand mit 25 cm³ Alkohol nachgewaschen; die vereinigten Lösungen werden bei Gegenwart von Alkaliblau mit n₁₀-Natronlauge auf rot titriert.

Naturasphalte haben Säurezahlen 2,8–15,4, Erdölrückstände 0,1–0,4.

Aschengehalt: Naturasphalte haben merklichen Aschengehalt, während Erdölrückstände, falls nicht mineralische Stoffe als Beschwemmungsmittel (s. S. 328) zugesetzt sind, fast aschefrei sind.

¹⁾ Graefe, Chem.-Ztg. **30**, 298 (1906).

²⁾ Marcusson und Eickmann, ebenda **32**, 965 (1908).

³⁾ Marcusson, Chem. Umsch. **18**, 47 (1911). ⁴⁾ Marcusson, loc. cit.

δ) Braunkohlenteerpech: Im Gegensatz zu Steinkohlenteerpech arm bzw. frei von benzolunlöslichen kohligen Stoffen, gibt es wie dieses infolge Gehalts an Phenolhomologen die Diazobenzolreaktion ¹⁾.

2 g der Probe werden 5 min mit 20 cm³ wäßriger n/1-Natronlauge gekocht, nach dem Erkalten wird die Masse filtriert. Sehr dunkel gefärbtes Filtrat wird durch Schütteln mit fein pulverisiertem Kochsalz aufgehellt. Das Filtrat wird gemäß S. 250 unter Eiskühlung mit einigen Tropfen frisch aus Anilin, Salzsäure und Natriumnitrit unter Kühlung hergestellter Diazobenzolchloridlösung versetzt. Bei Gegenwart von Braunkohlen- und (Steinkohlen-)Teerpech tritt Rotfärbung, unter Umständen Abscheidung von rotem Oxyazobenzol ein. Naturasphalt, Erdölpeche und Fettpeche geben nur Gelb- oder Orangefärbung ²⁾.

Ein positiver Ausfall der Diazoprobe deutet nicht ohne weiteres auf Verfälschung mit Braunkohlenteerpech ³⁾. Um Naturasphalt geschmeidig zu machen, setzt man häufig Braunkohlenteeröle, sog. Paraffinöle (s. S. 386) zu, die gleichfalls die Graefesche Reaktion geben. Man führt für diesen Fall die Diazoprobe mit den nach S. 333 erhaltenen, in Petroläther unlöslichen Asphaltene aus. Geben diese auch positiven Ausfall der Reaktion, so war Braunkohlenteerpech zugegen.

Die hierbei mit Petroläther aus der Benzollösung des Peches ausgefällten und ausgewaschenen Asphaltene kocht man zur möglichst vollständigen Gewinnung der Phenole $\frac{1}{4}$ h lang mit alkoholischer n/2-Kalilauge am Rückflußkühler, filtriert nach dem Erkalten, verdampft aus dem Filtrat den Alkohol und nimmt mit Wasser auf. Die meistens sehr dunkel gefärbte Lösung hellt man mit pulverisiertem Kochsalz auf, filtriert und prüft dann in der üblichen Weise mit Diazobenzolchlorid.

Im Asphaltmastix, der durch Erhitzen von bituminösem Kalkstein mit Naturasphalt oder dessen Surrogaten hergestellt wird, kann bei Verwendung von Braunkohlenteerpech eine Bindung der in diesem enthaltenen Phenole durch den Kalk stattfinden, wodurch schwerlösliches Calciumphenolat entsteht. Beim Ausziehen des Mastix mit Benzol oder Chloroform werden dann nur sehr wenig freie Phenole im Auszug vorhanden sein, weshalb die Graefesche Reaktion trotz Gegenwart von Braunkohlenteerpech ausbleiben kann. Bei gleichzeitiger Behandlung des Mastix mit einem organischen Lösungsmittel und Salzsäure (z. B. mit Äther-Salzsäure nach Prettnner, S. 335) werden die Phenolate zersetzt, und es tritt nunmehr in dem so ausgezogenen Bitumen die Diazoprobe bei Gegenwart von Braunkohlenteerpech mit aller Schärfe ein.

Acetonlöslichkeit: Einige Gramm der auf Teerpech zu prüfenden Substanz werden, nötigenfalls nach Verreiben mit etwas geglühtem Seesand, mit Aceton extrahiert. Der Extrakt ist nach Loebell bei Braunkohlen- oder Steinkohlenteerpech rotbraun bis tiefbraun, bei Erdöl- und Naturasphalt farblos oder zitronengelb.

Der von Aceton durch Abdampfen befreite und mit wässriger n/2-Lauge behandelte Extrakt gibt mit Diazobenzolchlorid bei Gegenwart von Braunkohlenteer- oder Steinkohlenteerpech deutlich rote Färbung oder Niederschläge, bei Naturasphalt fast farblose Lösung.

e) Nachweis von Naturasphalt:

Säurezahl ⁴⁾: 5 g Bitumen werden in 12 cm³ schwefelfreiem Benzol am Rückflußkühler gelöst und mit 50 cm³ vorher neutralisiertem 96⁰/₁₀igem Alkohol zur Ausfällung der Asphaltstoffe versetzt. Die Benzol-Alkohollösung wird am nächsten Tag abgegossen und der Rückstand mit 25 cm³ Alkohol nachgewaschen; die vereinigten Lösungen werden bei Gegenwart von Alkaliblauf mit n/10-Natronlauge auf rot titriert.

Naturasphalte haben Säurezahlen 2,8–15,4, Erdölrückstände 0,1–0,4.

Aschengehalt: Naturasphalte haben merklichen Aschengehalt, während Erdölrückstände, falls nicht mineralische Stoffe als Beschwemmungsmittel (s. S. 328) zugesetzt sind, fast aschefrei sind.

¹⁾ Graefe, Chem.-Ztg. **30**, 298 (1906).

²⁾ Marcusson und Eickmann, ebenda **32**, 965 (1908).

³⁾ Marcusson, Chem. Umsch. **18**, 47 (1911). ⁴⁾ Marcusson, loc. cit.

Schwefelgehalt: Naturasphalte enthalten in der Regel 1,7—10% Schwefel; viele aus schwefelfreiem oder schwefelarmem Erdöl erhaltene Petroleumpeche sind schwefelfrei oder enthalten höchstens 1,4% Schwefel. Nur mexikanischer Erdölrückstand mit 2—6% Schwefel¹⁾ und aus stark schwefelhaltigem Erdöl von Kalifornien und Trinidad gewonnene Erdölpeche sind schwefelreicher als einzelne Naturasphalte.

Zwei ungarische Petroleumpeche vom Schm. 34 und 55,4°, spez. Gew. 1,02 und 1,03 enthielten 86,3 bzw. 87,3% C, 10,3 bzw. 9,7% H und 3,4 bzw. 3% O, aber keinen S und N. Somit kann bei bekannter Herkunft eines Petroleumpechs unter Umständen aus dem Schwefelgehalt auf Anwesenheit von Naturasphalt geschlossen werden. Da aber Petroleumpech, Steinkohlenteerpech usw. durch Behandlung mit Schwefel in zur Asphaltherstellung geeignetere Produkte übergeführt werden kann, so läßt ein hoher Schwefelgehalt keinen Rückschluß auf die Herkunft des Bitumens zu; künstliche Schwefelung ist an der Schwefelwasserstoffentwicklung bei der Behandlung des Pechs mit Wasserdampf nachweisbar.

Bestimmung des Schwefels s. S. 80ff.

Qualitative Unterscheidung von Naturasphalt und seinen Surrogaten durch die beim Erhitzen auftretende Schwefelwasserstoffentwicklung²⁾:

Bei 5 min langem Erhitzen von 1 g Asphalt auf 200—205° im Reagensglas, in welchem sich in 1 cm Entfernung über dem Material das untere Ende eines angefeuchteten Streifens Bleipapier befindet, tritt bei Naturasphalten außer Asphaltiten deutliche Schwärzung des Bleipapiers ein, bei Erdölpechen und Asphaltiten bleibt die Reaktion aus; Holz- und Braunkohlenteerpech geben wieder positive Reaktion, jedoch sind diese Stoffe durch ihre charakteristischen Eigenschaften von Naturasphalten zu unterscheiden.

Kennzeichnung der öligen Anteile von Naturasphalt³⁾.

10 g Bitumen werden in 15 cm³ Benzol am Rückflußkühler gelöst; die Lösung wird unter Umschütteln in 200 cm³ bis 80° siedenden Petroläther eingegossen und mit 20 cm³ Petroläther nachgespült. Nach einigem Stehen werden die ausgefallenen Asphaltene abgesaugt, mit Petroläther nachgewaschen und das Filtrat zur völligen Befreiung von Asphaltstoffen dreimal mit je 15 cm³ konz. Schwefelsäure im Scheidetrichter geschüttelt. Die mit alkoholischer (50% Alkohol) n/1-Alkalilauge und einige Male mit Wasser gewaschene Petrolätherlösung wird eingedampft und je 5 min lang auf dem Wasserbad vorsichtig bis zur annähernden Gewichtskonstanz erwärmt.

Zur Prüfung der Konsistenz ist das Öl(S. 231) im 15 mm weiten Reagensglas 10 min lang im Wasserbad zu erwärmen und dann 1 h ohne Bewegung bei 20° zu belassen.

Naturasphalt liefert bei dieser Prüfung 1,4—31%⁴⁾ gelbbrauner bis brauner, bei 20° fließender, öliger Anteile, mit einem Paraffingehalt von höchstens 1% (beim Abkühlen der Alkoholätherlösung auf —20° fallen harzige, durchsichtige Stoffe aus), Erdölpech 26—58%⁴⁾ öliger Anteile, grün bis grünschwartz, bei 20° nicht

¹⁾ Lohmann, Chem. Umsch. 18, 107 (1911). In seinen sonstigen Eigenschaften verhält sich der mexikanische Erdölrückstand wie alle anderen Petroleumpeche. So zeigte z. B. ein mexikanischer Asphalt mit 5,5% Schwefel nur 0,2% Asche, 32,2% bei 20° dickölige Anteile (nach Marcusson-Eickmann) mit 2,2% Paraffin.

²⁾ Graefe, Z. angew. Chem. 19, 21 (1916).

³⁾ Marcusson und Eickmann, Chem.-Ztg. 32, 965 (1908).

⁴⁾ Die Ausbeuten sind auf aschefreies Bitumen bezogen.

fließend, dünn- bis dicksalbig, mit festen vaselineartigen Ausscheidungen; Paraffingehalt über 2%. Hochasphaltische Erdöle von Trinidad und Venezuela, die fast frei von Paraffin sind, geben auch Rückstände, die nahezu frei von Paraffin sind, so daß sie sich in dieser Beziehung wie Naturasphalte verhalten. Umgekehrt kann harter Naturasphalt, der mit stark paraffinhaltigen flüssigen Erdölrückständen weicher gemacht wurde, sich bei der Probe nach Marcusson-Eickmann wie Erdölpech verhalten¹⁾.

Der Paraffingehalt wird im Destillat der petrolätherlöslichen öligen Anteile nach S. 108 oder 110 bestimmt und auf die Menge des zur Destillation benutzten Öles bezogen, nicht auf die Menge des Destillats.

Sog. Paraffinöl, welches zum Geschmeidigmachen dem Naturasphalt häufig zugesetzt wird (s. S. 332), beeinträchtigt nicht die Unterscheidung von Natur- und Kunstasphalt²⁾.

Asphaltite, für die Lackindustrie als „Glanzpeche“ dienende natürliche Asphalte von starkem Glanz und großer Härte (Gilsonit, Albertit, Grahamit usw.), die nahezu frei von Mineralstoffen sind, haben mit Ausnahme von Manjak (17% öligere Stoffe) weniger als 7% öligere nahezu paraffinfreier Anteile.

Säurezahl der Destillate:

Ist durch Bestimmung der öligen Anteile die Gegenwart von Erdölpech in einem Asphalterzeugnis festgestellt, so prüft man auf gleichzeitige Anwesenheit von Naturasphalt³⁾.

30 g der Probe (bzw. bei aschehaltigem Material soviel, als 30 g Bitumen entspricht) werden aus kleiner Retorte destilliert und zwei Fraktionen von je 4 bis 5 cm³ aufgefangen. Die Destillate werden gewogen, in Benzol gelöst, einmal zur Entfernung von H₂S mit destilliertem Wasser gewaschen und nach Zusatz von neutralem Alkohol mit alkoholischer n/10-Natronlauge bei Gegenwart von Alkaliblauf titriert. Das erste Destillat zeigt bei Gegenwart von Naturasphalt Säurezahl > 1, bei Erdölpech < 1, das zweite Destillat von Erdölpech ist säurefrei, bei Naturasphalt noch merklich säurehaltig. Dieses Verfahren ist nur bei Abwesenheit von Fettpechen anwendbar, deren Erkennung und Unterscheidung von Naturasphalt nach S. 327 ff. erfolgt.

d) Prüfung von Asphaltklebmassen auf Fichtenharz (Kolophonium).

Asphaltklebmassen zur Herstellung von Isolierplatten für Bauzwecke enthalten häufig Naturasphalt und Steinkohlenteerdestillationsrückstände oder nur letztere in geschwefeltem Zustand und unter Beimengung von Kolophonium. Die Schwefelung soll das Material gegen Witterungseinflüsse widerstandsfähiger machen, der Harzgehalt soll dem Produkt größere Klebekraft verleihen.

Kolophonium wird in diesen Massen, auch bei Gegenwart von Erdölpechen, wie folgt bestimmt⁴⁾:

5–10 g der Probe (bei Gegenwart von über 4% Harz genügen 2,5 bis 5 g Ausgangsmaterial) werden am Rückflußkühler mit 100 cm³ Äther ausgekocht, die ungelösten Bestandteile abfiltriert und dreimal mit Äther nachgewaschen. Das Filtrat wird nun so oft (6 mal genügt in der Regel) mit je 20 cm³ wäßriger Sodalösung durchgeschüttelt, bis die wäßrige Schicht farblos erscheint. Die erhaltene Seifenlösung wird zweimal mit je 30 cm³ Äther, die vereinigten ätherischen Auszüge einmal mit 30 cm³ Sodalösung geschüttelt. Die alkalischen,

¹⁾ Graefe, Z. angew. Chem. **29**, 21 (1916). ²⁾ Marcusson, a. a. O.

³⁾ Marcusson, Chem. Umsch. **18**, 47 (1911).

⁴⁾ Holde und Meister, Chem.-Ztg. **35**, 793 (1911).

Kolophoniumseife enthaltenden Auszüge zerlegt man mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart von Äther im Scheidetrichter. Nach erschöpfendem Ausäthern wird der ätherische, das Kolophonium als freie Abietinsäure enthaltende Auszug unter Zusatz von konz. Glaubersalzlösung mineral-säurefrei gewaschen, dann nach dem Filtrieren auf 100 cm³ eingedampft und mit 0,5 g trockener Knochenkohle etwa 10 min auf dem Wasserbad zur Aufhellung der rotbraunen Lösung gekocht. Nach Abfiltrieren und Auswaschen der Knochenkohle mit Äther verdampft man das Lösungsmittel auf dem Dampfbad, trocknet den Rückstand 5 min bei 105° und wägt nach dem Erkalten. Zu dem gefundenen Gewicht werden 8% in Rücksicht auf die in der Sodalösung nicht löslichen unverseifbaren Stoffe des Kolophoniums hinzugefügt (Abweichungen der Befunde vom theoretischen Harzgehalt bei künstlichen Mischungen, bei denen die Abietinsäure mit n/10-Lauge ausgeschüttelt wurde, mit 1½–14% Kolophonium maximal 0,7%).

Gehalt an Naturasphalt oder Erdölpech in Klebmassen: Gute Klebmassen sollten etwa 25% Naturasphalt (Trinidad) enthalten. Bestimmung neben Steinkohlenteerpech s. S. 332.

4. Die Untersuchung von Asphaltpulvern und Asphaltsteinen.

Als Surrogat für „Naturasphalt“ finden sich Petroleumpeche und andere Rückstände der Destillation bituminöser Stoffe auch mit ton- und magnesiahaltigem Kalkstein gemischt.

a) Bestimmung des Bitumengehaltes¹⁾: Etwa 2 g des Stampfasphaltmehles werden mit 15 cm³ Äthersalzsäure (hergestellt durch Sättigen von konz. Salzsäure mit Äther unter Wasserkühlung) in 3–4 Portionen unter ständigem Rühren versetzt, bis der gesamte kohlen-säure Kalk zersetzt ist; die Verluste an Äther werden durch mehrfaches Nachfüllen von etwa 5 cm³ Äther ersetzt. Nach 10 min langem Umrühren setzt man 15 cm³ Wasser zu und beendet unter stetem Digerieren die Zersetzung. Durch Einspritzen von heißem Wasser und Erwärmen auf dem Dampfbad wird der Äther völlig verjagt und die Lösung des Anorganischen durch ein Filter abgossen. Man wäscht den Kolben und das Filter mit heißem Wasser völlig mineral-säurefrei und trocknet Kolben mit Glasstab sowie Filter ¾ h bei 110°. Man löst dann das Bitumen aus dem Kolben in Chloroform und filtriert diese Lösung in eine gewogene Glasschale, in der man sie auf dem Wasserbad eindampft und je ¼ h bis zur Gewichtskonstanz bei 105° trocknet. Die Übereinstimmungen bei Wiederholungsversuchen sind recht gute; das so erhaltene Bitumen weist nur Spuren von Asche auf. Da das Bitumen von Teeren und Teerpechen auf dem Wasserbad etwas flüchtig ist, muß man in solchen Fällen so vorgehen, daß man zunächst den Wassergehalt der Probe gemäß S. 75 durch Destillation mit Xylol ermittelt und dann 1 g der Probe mit 5 cm³ Anilin in einem Schälchen ½ h auf dem Wasserbad erwärmt²⁾. Die Mischung wird auf einem kleinen Teller aus porösem Porzellan von 65 mm Durchmesser und erhöhten Rand gegossen. Sobald alles Anilin eingesogen ist, wird der im Schälchen verbliebene Rest mit 2 cm³ Pyridin ebenfalls auf den Teller gebracht und nach Einziehen des Pyridins bei 120–150° getrocknet. Der trockene Rückstand (Kohlenstoff, Mineralstoffe) wird mit einem Holzspatel entfernt und gewogen. Aus der Differenz des Substanzgewichts und demjenigen des anilinunlöslichen Rückstandes einschließlich etwaigen Wassers ergibt sich der Bitumengehalt.

Die gewöhnlichen Naturasphalte enthalten 38–99%, Asphaltite 74–99%, Erdöl- und Braunkohlenteerpeche nahezu 100% Bitumen, Steinkohlenhochtemperaturteerpeche 20–50% unlösliche Stoffe.

b) Art des Bitumens: Zur Prüfung auf Naturasphalt wird zunächst der Schwefelgehalt festgestellt. Durch Behandeln mit Benzol wird ermittelt, ob das Bitumen völlig in Lösung geht, oder ob merkliche Mengen kohligter Stoffe zugegen

¹⁾ Prettnner, Chem.-Ztg. 33, 917, 926 (1909).

²⁾ Kraemer und Spilker, Muspratt. 4. Aufl. 8, 3.

sind (Steinkohlenteerpech). Zum Nachweis von Braunkohlenteerpech dient die Graefesche Diazobenzolchloridprobe (s. S. 332, Diazoprobe für Asphaltmastix). Auf Fettpech wird durch Bestimmung der Verseifungszahl geprüft, auf Naturasphalt und Erdölpech durch Abscheidung der öligen Anteile.

c) Kohlensäurer Kalk usw. Zur Bestimmung der anorganischen Bestandteile benutzt man die nach Prettnner s. S. 335 erhaltene salzsaure Lösung oder den Rückstand, der beim Extrahieren des Materials im Graefeapparat mit Chloroform hinterbleibt. Die Prüfung auf Gips, kohlensauren Kalk und Magnesia, Tonerde und Eisenoxyd, Gangart usw. erfolgt in der bei der quantitativen anorganischen Analyse üblichen Weise.

R. Neben- und Abfallprodukte der Erdölverarbeitung.

I. Zähflüssige Destillationsabfälle (Picenfraktion).

Beim Destillieren paraffinreicher Erdöle und von Braunkohlenteer bis auf Koks gehen zuletzt vielfach sehr zähe, orangerote bis braunrote Massen, die sog. Picenfraktion, über, welche technisch bislang geringen Wert hatte und früher in der Regel unter den Destillierkesseln verbrannt wurde. Diese, auch „rote Harze“ genannten Stoffe enthalten neben festem, durch Benzin extrahierbarem Paraffin hochschmelzende, stark ungesättigte, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Kohlenwasserstoffe, die nach einigen Angaben umstrittene Zusammensetzung haben ¹⁾. Das sog. Picen $C_{22}H_{14}$ hat Schm. 364° (corr.) und Kp. 520° ²⁾ und Cracken $C_{24}H_{18}$ Schm. 300° , Kp. 500° ³⁾.

Picen wird z. B. aus den letzten sog. Picenfraktionen von Erdöl oder Braunkohlenteer durch Abkühlen auf 0° , Abpressen, Auskochen mit Petroläther, Umkrystallisieren aus kochenden Cymol und Sublimieren rein erhalten.

Beide Arten von Kohlenwasserstoffen gehören der aromatischen Reihe C_nH_{2n-30} an, und zwar ist Picen ein Phenanthrenabkömmling, während die Konstitutionsformel des durch Umlösen von Crackpech mit Benzol in grün fluoreszierenden Blättchen zu erhaltenden Crackens noch ungewiß ist.

II. Koks.

Wenn die Erdöldestillation so weit getrieben wird, daß selbst bei stärkster Unterstützung durch freies Feuer keine Destillate mehr übergehen — häufig wird nur bis auf Goudron oder Pech abgetrieben —, so hinterbleibt ein wegen seines geringen Aschengehaltes als Elektrodenmaterial für Bogenlicht oder als besonders heizkräftig sehr geschätzter Koks.

1. Prüfung auf Leitfähigkeit: Man schaltet den Koks sowie eine Glühlampe oder elektrische Klingel in den Stromkreis eines Akkumulators oder mehrerer Elemente. Glühen der Lampe bzw. Anschlagen der Klingel zeigt die Leitfähigkeit an ⁴⁾.

¹⁾ Zaloziecki und Gans, Chem.-Ztg. **24**, 535, 553 (1900) fanden z. B. die offenbar unrichtige Formel C_nH_{2n-2} .

²⁾ Graebe und Walter, Ber. **14**, 175 (1881); G. Kraemer, Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefl. **64**, 296 (1886); Bamberger und Chattaway, Ann. d. Chem. **284**, 61.

³⁾ J. Klaudy und J. Fink, Chem.-Ztg. **24**, 60 (1900); Monatsh. **21**, 118 (1900).

⁴⁾ Graefe, Laboratoriumsbuch. 1923. S. 59.

2. Heizwert. Die Prüfung geschieht wie bei der Kohle in der Bombe (s. S. 53). Da der Koks mangels eines Bindemittels nicht brikkettiert werden kann, hüllt man ihn zwecks Vornahme der Verbrennung in Papier ein, dessen Heizwert vorher bestimmt ist ¹⁾.

3. Aschenbestimmung. Die Bestimmung erfolgt am besten im elektrischen Tiegelofen von Heraeus unter langsamem Zuleiten von Sauerstoff in das Ofeninnere.

4. Gegenwart von Alkalien: Alkalien, welche durch zufällige Beimengungen von Raffinationsreagenzien in den Koks gelangen können, werden im wäßrigen Auszug durch Titration mit $n/10$ -Salzsäure bestimmt. In anderen Teilen des Auszugs wird der Chlorgehalt und Natriumsulfatgehalt, eventuell auch der Verdampfungsrückstand, herrührend von Salzen, die aus den Begleitwässern des Rohöls stammen können, ermittelt.

5. Flüchtige Bestandteile: Die Menge der flüchtigen Bestandteile gibt an, ob der Koks stark oder schwach geglüht war, und wird durch Glühen von 1 g Substanz im Platintiegel bei aufgelegtem Deckel und Bestimmung des Gewichtsverlustes ermittelt.

III. Permanente Gase und Dämpfe.

Bei allen Destillationen von Mineralöl bilden sich Gase, die man in größeren Betrieben zuweilen zur Feuerung der Destillationskessel oder nach vorheriger Skrubberreinigung durch Verbrennung in Gasmotoren zu Kraftzwecken benutzt; sie werden nach bekannten gasanalytischen Verfahren untersucht ²⁾.

Die gasförmigen Destillationsverluste schwanken je nach der Zusammensetzung des Rohöls und dem Destillierverfahren (schonend oder destruktiv); sie betragen beim Arbeiten auf Asphalt in der Regel 5 0/0, beim Arbeiten auf Koks 10 0/0.

1. Schwefelwasserstoff: Man läßt 100 cm³ des frisch entnommenen Gases in eine umgekehrt stehende Retorte eintreten, die mit 100 cm³ $n/100$ -Jodlösung (enthaltend 10 g Jodkalium und 1,269 g reines Jod im Liter) gefüllt ist. Nach dem Durchleiten des Gases wird die nicht verbrauchte Jodlösung mit $n/100$ -Thiosulfat titriert. 1 cm³ verbrauchter Jodlösung entspricht 0,1 cm³ trockenem H₂S bei 0° und 760 mm Druck.

Die gesuchten cm³ H₂S = x berechnen sich aus Temperatur (t) und Barometerstand (b) des Versuchsraumes, sowie aus den durch Titration ermittelten cm³ H₂S (a) und der Spannung des Wasserdampfes (s) bei t^0 nach der Formel

$$x = \frac{a(273 + t)760}{273(b - s)}$$

2. Dampfförmige Kohlenwasserstoffe: Diese werden erst nach Absorption der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs durch Natronlauge ermittelt, indem man sie mittels absol. Alkohol ausschüttelt.

3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden mit rauchender Schwefelsäure bestimmt.

4. Freier Sauerstoff wird mit alkalischer Pyrogallollösung (180 g KOH + 300 cm³ H₂O, 12 g Pyrogallol + 50 cm³ Wasser) absorbiert.

5. Freier Wasserstoff wird durch Überleiten des Gases über Palladiummohr bestimmt.

6. Methan und dessen Homologe werden auf Äthan berechnet und aus den Werten a (brennbare Gasmenge in dem nach Absorption des Wasserstoffs durch Palladium bleibenden Gasrest) und b (Volumen der von einem Volumen des brennbaren Gases gebildeten Kohlensäure) ermittelt.

¹⁾ Langbein, Chem.-Ztg. **30**, Nr. 90 (1906).

²⁾ E. Graefe, Laboratoriumsbuch, S. 43, 55, 58; Heizwertbestimmung von Gasen im Junkersschen Calorimeter, K. Bunte und E. Czako, J. Gasbel. **62**, 589 (1919). Einzelbestandteile werden nach Hempels „Gasanalytischen Methoden“ S. 246 ermittelt; s. a. Graefe loc. cit. S. 46 ff.

IV. Raffinationsabfälle.

1. Säureharze. a) Gewinnung und Verwendung. Beim Raffinieren der hochsiedenden Öle mit konz. und rauchender Schwefelsäure, insbesondere beim Abscheiden der Asphaltharze aus dunklen Residuen, werden braunschwarze, harzige Stoffe ausgeschieden. Von diesen sog. Säureharzen, welche manchmal auch fälschlich als Goudron oder Asphalt bezeichnet werden, lösen sich einzelne, z. B. die bei der Herstellung weißer Vaselineöle erhaltenen, als Sulfosäuren in Wasser mit dunkler Farbe auf und können zur Herstellung wasserlöslicher Öle benutzt werden. Andere, z. B. die bei der Raffination von Wagenölen (Residuen) in Mengen bis zu 30% erhaltenen pechartigen Abfälle, sind in Wasser wenig löslich; sie werden nach dem Auskochen der freien Säure mit Wasser oder Abstumpfen mit Kalk entweder in dünneren Abfallölen aufgelöst, unter den Destillationskesseln verheizt, durch Destillation über freier Flamme wiederum auf Öl verarbeitet, als Surrogat für Pech und Asphalt oder endlich zur Herstellung von Walzenbrikettschmierem (s. S. 280 u. 286) benutzt.

b) Prüfungen. Die Prüfung betrifft das spez. Gewicht, wasserlösliche Anteile, Gehalt an neutralen Pechstoffen, Asche usw.

Die Trennung der Sulfosäuren von freier Schwefelsäure beruht auf der Löslichkeit der Bariumsalze der Sulfosäure. Der zu prüfende wäßrige Auszug (auf 200 oder 500 cm³ zu verdünnen) wird in zwei Teile geteilt. In der einen Hälfte wird mit n₁₀- oder n₂-Lauge unter Zusatz von Phenolphthalein die Gesamtsäure titriert, in der anderen wird mit Bariumchlorid und Salzsäure die freie Schwefelsäure gefällt und als BaSO₄ gewogen. Der Gehalt an Sulfosäuren wird in Äquivalenten KOH oder SO₃ ausgedrückt.

c) Unterscheidung von Destillations- und Raffinationsgoudron. Von den durch Destillation der Mineralöle erhaltenen goudronbis pechartigen Rückständen unterscheiden sich die Säureharze, soweit sie durch Abstumpfen mit Kalk von überschüssiger Schwefelsäure befreit sind, durch Gehalt an schwefelsaurem Kalk und sulfosauren bzw. alkylschwefelsauren Kalksalzen.

Erdölpeche (Destillationsgoudron) lösen sich bis auf Spuren in Benzol, sind säurefrei und enthalten nur minimale Aschenmengen (NaCl, MgCl₂, Na₂SO₄), Säureharze dagegen enthalten entweder freie oder durch Kalk abgestumpfte Sulfosäuren, bzw. in der Asche CaSO₄. Der sulfosaure Kalk wird durch Behandeln der Säureharze mit absolutem Alkohol und wenig Salzsäure ($d = 1,19$) heiß in Chlorcalcium und freie Sulfosäuren gespalten¹⁾. Diese verbleiben in der alkoholischen Lösung und können nach Abfiltrieren der in der Kälte sich ausscheidenden öligen oder harzigen Neutralstoffe und Neutralisieren der Lösung mit Natronlauge nach Spitz und Hönig (s. S. 246) von den durch Alkohol mit aufgenommenen unverseifbaren Stoffen getrennt werden. Wegen der Wasserlöslichkeit der Sulfosäuren wird die überschüssige Mineralsäure, welche zur Abscheidung der Sulfosäuren aus der Seifenlösung benutzt wird, mit konzentrierter Glaubersalz- oder Kochsalzlösung ausgewaschen.

2. Neutrale pechartige Stoffe. Solche Stoffe, welche unmittelbar als Pech oder Asphalt für Lacke, Dichtungen usw. zu benutzen sind, wurden früher z. B. nach dem D.R.P. 124980 von C. Daeschner bei der Raffination dunkler Residuen durch Fuselöl (Amylalkohol, s. a. S. 105 ff.) erhalten. Diese Stoffe werden vornehmlich auf Schmelzpunkt nach

¹⁾ F. Schwarz, Chem. Umsch. 19, 211 (1912).

S. 321 eventuell auch auf Aschengehalt, fremde Zusätze usw. nach S. 326 u. ff. geprüft.

3. Abfallsäuren. Abfallsäuren sind die nach dem Raffinationsprozeß durch Aufkochen mit Wasserdampf von den Säureharzen getrennten schwarzen Säuren, die außer unveränderter Schwefelsäure noch Sulfosäuren und Schwefeldioxyd enthalten. Diese Säuren sind öfter noch stark mit Säureharzen beladen, so daß gelegentlich in Rücksicht auf die Frachttarifierung Zweifel entstehen, ob die Säure als Säureharz oder Abfallsäure, für die ein billigerer Frachtsatz¹⁾ gilt, anzusprechen ist (s. unten).

Die Abfallsäuren werden, sofern sie nicht durch Vergraben beseitigt werden, entweder durch Konzentration und mechanische Reinigung auf Schwefelsäure oder durch Behandlung mit Kupfer- und Eisenabfällen auf Vitriolsalze verarbeitet (die regenerierte Schwefelsäure wird wieder zur Raffination benutzt). Auch Erhitzen der Abfallsäuren mit Kohle oder Sägespänen zur Gewinnung von Schwefeldioxyd und Überführung des letzteren in Natriumhyposulfit für die Kattundruckerei u. dgl.²⁾ oder Regenerierung der Säure durch Zerstäubung im hoch erhitzten Muffelofen, wobei die organische Substanz verbrennt, wird vorgeschlagen³⁾. Regenerierverfahren von Wischin vgl. Kißling, Erdöl und seine Verarbeitung 1922, S. 114. In allen Fällen ist für die Bewertung der Säure der Gehalt an freier Schwefelsäure (nach dem oben angegebenen Schema zu ermitteln) maßgebend.

Beispiel für die Prüfung einer als „Abfallharz“ deklarierten Abfallsäure:

1. Äußere Erscheinungen: Zähflüssig, schwarz, mit festen feinen Teilchen durchsetzt, nach schwefliger Säure riechend.

2. Wasserunlösliche Pechstoffe: 5 g Abfallsäure wurden mit 50 cm³ Wasser versetzt, die ausgeschiedenen pechartigen Anteile mit heißem Wasser mineral säurefrei gewaschen, mit heißem Benzol extrahiert und vom Benzol durch Abdampfen befreit. Extrakt nach Trocknen bei 105° braunschwarz, asphaltartig = 19,3%; Benzolunlösliches 0,1%, von gleichem Aussehen wie Benzollösliches, enthielt Spuren Asche.

3. Freie Schwefelsäure: Die von unlöslichen Pechstoffen befreite wäßrige Flüssigkeit wurde, mit den Waschwässern vereinigt, zu 1 l aufgefüllt; 50 cm³ bei Gegenwart verdünnter Salzsäure heiß mit Chlorbarium gefällt. (Barytsalze von Sulfosäuren fallen aus salzsaurer Lösung nicht aus.)

Gehalt der ursprünglichen Probe an freier Schwefelsäure: 58%.

4. Sulfosäuren: 20 cm³ der nach 3. hergestellten wäßrigen Lösung mit n/10-Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphthalein titriert. Gefunden, auf ursprüngliche Probe bezogen = 60,2% freie Säure einschließlich Sulfosäuren, berechnet als Schwefelsäure.

Da nach 3. nur 58% Schwefelsäure zugegen, entfallen die übrigen 2,2% auf Sulfosäuren, deren Molekulargewicht und wirkliche Menge, weil für die vorliegende Frage belanglos, nicht ermittelt wurden.

5. Wasser: Wasser in erheblicher Menge qualitativ durch Destillation der ursprünglichen Probe bis 120° nachgewiesen. Übergetrieben 14% einer wäßrigen Flüssigkeit (Wasser und schweflige Säure). Es dürften aber mehr als 14% Wasser

¹⁾ Säureharze aus der Braunkohlenteer-Verarbeitung werden allerdings noch billiger als Abfallsäure tarifiert.

²⁾ Lidoff, Neftjanoje Djelo Nr. 4, 28 (1907).

³⁾ E. A. Kolbe, Petroleum 14, 837 (1918/19).

in der Probe zugegen sein, da ein Teil Wasser von der Schwefelsäure zurückgehalten wird.

6. Sonstige Bestandteile: Nach Eindampfen von 100 cm³ der nach 3. erhaltenen Lösung und Abrauchen der Schwefelsäure blieben neben geringfügigen Mengen organischer Stoffe etwa 1% Eisenoxyd (auf ursprüngliche Probe bezogen) zurück.

7. Zusammenfassung der Ergebnisse. Die Probe ist kein „Säureharz“, sondern eine „Abfallsäure“ der Mineralölverarbeitung, die etwa 58% wasserfreie Schwefelsäure, etwa 19% wasserunlösliche Säureharze sowie Wasser und wasserlösliche Verbindungen enthielt.

4. Abfallaugen und Naphthensäuren. a) Technologisches: Die beim Laugen der gesäuerten Öle erhaltenen Abfallaugen enthalten neben anorganischen Salzen (Na₂SO₄, Na₂SO₃, NaCl, Na₂CO₃) die Natronseifen der in Wasser unlöslichen Naphthencarbonsäuren und der mehr oder minder wasserlöslichen Naphthensulfosäuren und Ätherschwefelsäuren, außerdem kolloidal gelöste Kohlenwasserstoffe. Die Menge der organischen Substanz schwankt zwischen 4 und 80 g in 1 l; ihr Anteil an neutralen Kohlenwasserstoffen beträgt 25 bis über 80%¹⁾. Die Laugen werden entweder beseitigt oder durch Calcinierung regeneriert. In einigen Fabriken werden aus den Laugen durch Versetzen mit Mineralsäure, meist Abfallsäure, sog. dunkelfarbige Seifenöle abgeschieden, welche zu untergeordneten Schmierzwecken, zur Bohröl- oder Seifenbereitung verwendet werden.

Als Naphthensäuren bezeichnet man sowohl diese aus den Raffinationslaugen abgeschiedenen Säuren, welche Sulfosäuren usw. enthalten, als auch die natürlichen, aus den rohen Erdöldestillaten durch Laugenbehandlung gewonnenen Säuren, welche einen anderen Charakter als letztere besitzen, insbesondere keine Sulfosäuren oder Ätherschwefelsäuren enthalten. Analytisches s. S. 73, 301 und 685.

b) Chemischer Charakter der Naphthensäuren. Die Naphthensäuren haben die der Ölsäurereihe isomere Formel C_nH_{2n-2}O₂, sind aber infolge Vorliegens eines Polymethylenringes in ihrem Kern gesättigter Natur, so daß die merklichen Jodzahlen, welche in einzelnen Fällen²⁾ bei technischen Naphthensäuren gefunden wurden, auf Beimengungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe oder Nebenreaktionen zurückzuführen sind.

Die reinen Naphthensäuren³⁾ wurden bisher als flüssige Monocarbonsäuren der Naphthene, Säuren von der Formel C₇H₁₂O₂—C₂₅H₄₈O₂ erkannt, deren spez. Gewichte mit steigendem Molekulargewicht von 0,971 bei 0° auf 0,940 bei +21° fallen. Die Amide sind hochschmelzende krystallisierte Substanzen (Schm. > 120°). Die Monocarbonsäurenatur wurde allerdings erst später durch Molekulargewichtsbestimmung in Benzol neben der Titrationsmethode für die Trideka-Naphthensäure C₁₃H₂₄O₂ bestätigt⁴⁾. Neuerdings geprüfte gemischte Bakuer Naphthensäuren (durch Laugen von Rohdestillat gewonnen) ergaben allerdings in Benzol und nach der Campherschmelzpunktmethode etwa doppelt so hohe Molekulargewichte (etwa 400) wie die Titrations-

¹⁾ Schulz, Petroleum **14**, 711 (1918/19). ²⁾ Mitteilungen **27**, 17 (1909).

³⁾ Aschan, Ber. **23**, 867 (1890); **24**, 2718 (1891); **25**, 886, 3661 (1892).

⁴⁾ G. v. Koziecki und v. Pilat, Petroleum **11**, 310 (1915/16) nennen die Säure versehentlich „Dodekanaphthensäure“.

methode¹⁾, so daß man es scheinbar mit zweibasischen Säuren der Formel $C_{25}H_{48}O_4$ oder wahrscheinlicher mit assoziierten Molekülen einbasischer Säuren zu tun hat. Hierüber werden noch Versuche anzustellen sein.

Aus Naphthensäuren des Bakuer Erdöls wurden hochmolekulare Eikosannaphthensäure $C_{19}H_{37}COOH$ vom Kp. 310—320° und Pentakosannaphthensäure $C_{24}H_{47}COOH$, hergestellt und ihre Einheitlichkeit durch fraktionierte Fällung der Silbersalze bewiesen²⁾. Die Prüfung der Naphthensäuren aus verschiedenen Fraktionen ergab im Einklang mit nachfolgender Zusammenstellung der Eigenschaften, daß je leichter das Öl ist, aus dem die Naphthensäuren abgeschieden werden, um so schwerer und weniger viscos die daraus hergestellten Naphthensäuren sind. Das Wachsen der Viscosität der Naphthensäuren mit fallendem spezifischen Gewicht deutet darauf hin, daß sich die Zusammensetzung mit steigender Molekulargröße der Naphthensäuren derjenigen der zugehörigen spezifisch leichteren Mineralöle nähert.

Tabelle 72.

Eigenschaften von technischen (gemischten), durch Laugen von Rohdestillaten erhaltenen Naphthensäuren aus russischem Erdöl.

Naphthensäure aus	$d_{15} \times 10^4$	Säurezahl	Jodzahl Hübl- Waller	Schwefel %	Englergrad		
					30°	50°	100°
Kerosin	9650	255	0,9	0,3	4,2	2,26	1,21
leichtem Solaröl .	9513	170	2,42	—	15,0	5,50	1,57
schwerem Solaröl	9418	136	2,5	—	19,0	6,23	1,67
Spindelöl	9358	103	6,17	—	34,8	10,1	1,95
Maschinenöl . . .	9350	87,5	7,18	—	47,7	13,3	2,10
Zylinderöl	9294	32,6	11,4	—	97,9	23,8	2,72

c) Technologische Prüfung.

Zwecks Feststellung der Verarbeitungsfähigkeit prüft man die Abfall-Laugen auf Alkalität, Gehalt an neutralen Seifen, eventuell auch auf Ausbeute an Seifenölen.

Beim Waschen der ätherischen Lösung der Säuren mit Wasser gehen diese zum Teil mit brauner Farbe in die wäßrige Schicht über. Dieser Übelstand wird bei Anwendung von konzentrierter Natriumsulfatlösung vermieden. Im Einklang mit obiger Tabelle wurde die Jodzahl von Naphthensäuren aus Laugen der Kerosinfabrikation zu 1,4—3,9, die Säurezahl zu 213,9—238,9 gefunden³⁾. Naphthensäurehaltige Öle gelatinieren bei der Luxschen Probe auf verseifbares Fett, ohne Schaumbildung zu zeigen. Diese Eigenschaft kann leicht Gegenwart von verseifbarem Fett vortäuschen⁴⁾.

Nach D.R.P. 302 210 Kl. 12°, Fr. 26 von H. Bauer sollen rohe Naphthensäuren von ihren Verunreinigungen, z. B. Mineralölen, durch ihre Löslichkeit in Anilin getrennt werden. Es hat sich indessen gezeigt⁵⁾, daß diese Trennung wenig quantitativ ist, weil starke gegenseitige Löslichkeit von Mineralöl in naphthensäurehaltigem Anilin und von Naphthensäuren in anilinhaltigem Mineralöl stattfindet.

¹⁾ Holde und Esau, Unveröffentlichte Versuche.

²⁾ Pyhälä, Petroleum **9**, 1373 (1913/14). — Z. angew. Chem. **27**, I, 407 (1914).

³⁾ Lidoff, Chem. Umsch. **9**, 134 (1902). ⁴⁾ Marcusson und Schwarz, l. c.

⁵⁾ Holde und Weill, unveröffentlicht.

Drittes Kapitel.

Naturasphalt.

I. Vorkommen und Bildung.

Die natürlichen Asphalte sind schwarze, zähflüssige bis feste Massen von wechselnder Zusammensetzung. Der flüssige Asphalt heißt „Bergteer“ oder „Goudron minéral“. Sie kommen teils in ziemlicher Reinheit (Asphaltite), teils als Asphaltgestein in Kalkstein oder mit Sand gemischt (z. B. in Tataros) oder auf Wasser schwimmend (Trinidad) vor.

Das Wort „Asphalt“ leitet sich von dem griechischen Ausdruck $\eta\ \acute{\alpha}\sigma\phi\alpha\lambda\tau\omicron\varsigma$ ab, womit ein unveränderlicher Stoff gemeint ist.

Nach Engler¹⁾ sind die natürlichen Asphalte aus Erdölkohlenwasserstoffen nach Verdunstung der leichter siedenden Anteile durch Polymerisation, Kondensation und Oxydation entstanden, wobei freier Sauerstoff katalytisch beschleunigend wirkte. Durch Versuche ist erwiesen, daß die Asphaltbildung bei Gegenwart von Luft wesentlich schneller verläuft, jedoch ist die aufgenommene Sauerstoffmenge zu gering, um die Asphaltbildung durch Oxydation allein zu erklären. Zaloziecki und Zielinski²⁾ heben den Einfluß mineralischer Katalysatoren hervor.

Gleichzeitig ist mit einer Einwirkung schwefelhaltiger Stoffe zu rechnen, da die Naturasphalte 2—12%, die Roherdöle nur 0,01—5% Schwefel enthalten (S. 87 u. 116). Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die sauerstoff- und schwefelhaltigen Bestandteile des Erdöls besonders in den höchst siedenden Anteilen (Harzen) desselben angereichert sind.

Die Ansicht Charitschkoffs, nach welcher die Asphalte, z. B. in Syrien oder Trinidad, als Muttersubstanz des Erdöls anzusehen sind, ist nach Marcussen³⁾ unhaltbar, da die aus den Asphalten abscheidbaren verseifbaren Anteile die Eigenschaften der beim Oxydieren von Erdöldestillaten entstehenden Polynaphthensäuren zeigen. Gegen erstere Ansicht spricht auch das fast völlige Fehlen des Paraffins in Naturasphalten, während Erdöle zum Teil beträchtlichen Paraffingehalt aufweisen. Asphalte dürften daher erst sekundär aus paraffinarmen Erdölen durch Verdunsten der leichten Anteile und Umwandlung der zurück-

¹⁾ Chem.-Ztg. **36**, 1188 (1912). ²⁾ Chem.-Ztg. **36**, 1305 (1912).

³⁾ Mitteilungen **32**, 422 (1914).

bleibenden hochsiedenden Bestandteile unter Verharzen und Bildung verseifbarer Stoffe entstanden sein.

Die am längsten bekannte Fundstätte von Asphalt ist das Tote Meer, an dessen Ufer und auf dessen Spiegel Asphalt besonders nach Erdbeben in größerer Menge gewonnen wurde. Späterhin sind die Asphaltlager auf der Insel Trinidad und Bermudez infolge günstigerer Bedingungen für Gewinnung und Versendung weit wichtiger geworden. Während syrischer Asphalt aber nur wenige Prozent Asche, Gilsonit sogar nur $\frac{1}{2}\%$ Asche besitzt, enthält Trinidadasphalt 33—54% mineralische Bestandteile.

Für Straßenbau (Walzasphaltstraßen) wird Asphalt von Trinidad und Bermudez sowie sizilianischer Asphalt viel benutzt (s. a. S. 347). Roher Trinidadasphalt enthält 28—30% Wasser, im trockenen Zustande 56% Bitumen, 38% mineralische Bestandteile, der Rest ist Hydratwasser des Tons und etwas unlösliche organische Substanz¹⁾. Das reine Bitumen erweicht bei 76°, schmilzt bei 83°, hat $d^{25} = 1,032$, enthält 82,3% C, 10,7% H, 6,16% S und 0,81% N. Der sehr ähnlich zusammengesetzte Bermudez-Asphalt enthält 11—46% Wasser, im trockenen Zustande 95% Bitumen von 82,9% C, 10,8% H, 5,87% S und 0,75% N.

Auch Venezuela, Mexiko (im Bezirk Sota della Marina), Kalifornien, Utah und Colorado besitzen mächtige Asphaltlager.

Bituminöser asphalthaltiger Kalkstein findet sich in Frankreich (Val de Travers, Seyssel im Rhonetal), in Italien (S. Valentino), auf Sizilien, in Dalmatien (Ragusa), im Elsaß, in Hannover (Limmer). Das im Grubengebiet der Asphaltgesellschaft San Valentino, Reh & Co., gewonnene asphaltführende Gestein²⁾ enthält in Prozenten:

Bitumen 10,7—15,7, unlösliche Kieselsäure 0,1—0,5, lösliche Kieselsäure Spuren, kohlenaurer Kalk 50—86, kohlenaurer Magnesia 1—32, Eisenoxyd und Tonerde 0,2—1,2, Feuchtigkeit und Gase bei 100° 0,2—1.

Eine besondere Klasse von Naturasphalten bilden die Asphaltite³⁾ oder Glanzpeche, die sich im Gegensatz zu den anderen Naturasphalten nicht an der Oberfläche der Erde finden, sondern Gebirgsgänge bilden. Hauptvertreter dieser Klasse sind der syrische Asphalt, Gilsonit, Grahamit, Albertit; sie werden besonders zur Herstellung von Asphaltlacken verwendet, zeigen starken Glanz, sind hart und spröde und lassen sich leicht pulverisieren.

Im Gegensatz zu anderen Asphalten enthalten Asphaltite fast keine freie Säure, Säurezahl beträgt 0,1—0,5, nur beim Manjak (Barbados) 2,4; die verseifbaren Anteile liegen also in Form von Anhydriden vor. Nach Richardson haben Asphaltite hohen Gehalt an Carbenen, z. B. Grahamit, oder koksartigen Bestandteilen, z. B. Albertit.

Der Gehalt an Mineralstoffen ist in Asphaltiten gering und beträgt meist nur einige Prozent.

¹⁾ Cl. Richardson, Petroleum 7, 1347 (1911/12).

²⁾ Nach einer von der Asphaltgesellschaft San Valentino, Reh & Co., 1903 herausgegebenen Schrift über Asphalt-Gewinnung und Asphalt-Produkte.

³⁾ Marcusson, Chem.-Ztg. 38, 822 (1914).

Asphaltite enthalten unter 7% (Manjak 17%) gegen Schwefelsäure beständige ölige Anteile, die bei 20° fließend und nahezu paraffinfrei sind, während spröde, pulverisierbare Erdölrückstände stets über 20% bei 20° nichtfließende ölige Anteile mit über 2% Paraffin aufweisen; Asphalte enthalten mindestens 17% Öl.

II. Chemischer Aufbau der Naturasphalte.

Als Bestandteile der Naturasphalte unterscheidet Cl. Richardson nach dem Grade ihrer Flüchtigkeit bzw. Löslichkeit folgende Klassen: Petrolene, d. s. die beim Erhitzen bis auf 180° flüchtigen Anteile, Malthene, die bis 180° nicht flüchtigen, in Benzin löslichen, Asphaltene, die entsprechenden in Benzin unlöslichen, aber in kaltem Tetrachlorkohlenstoff löslichen Stoffe, Carbene, die in kaltem Tetrachlorkohlenstoff unlöslichen, in Schwefelkohlenstoff löslichen Anteile. Die einzelnen Asphaltarten, Malthene, Asphaltene, Carbene können mit Hilfe von Sauerstoff und Schwefel ineinander übergeführt werden¹⁾.

Unter Berücksichtigung der verseifbaren Anteile unterscheidet und kennzeichnet Marcusson²⁾ im Asphaltbitumen unverändertes Öl, Erdölharze, Asphaltene, Asphaltogensäuren und deren Anhydride in folgender Weise:

Die neutralen Bestandteile werden in der Benzollösung des Asphalts mit Alkohol gefällt; die abgegossene Lösung wird mit n/10-Lauge titriert; die gelösten unverseiften Stoffe werden durch Ausschütteln der Seifenlösung nach Spitz und Hönig (S. 246) entfernt; aus der Seifenlösung werden die Asphaltogensäuren durch Mineralsäuren abgeschieden. Die verbliebenen neutralen, noch unverseiften Stoffe sowie die beim Ausfällen der Benzollösung mit Alkohol erhaltenen pechartigen Stoffe werden in Benzollösung mit n/4-Lauge verseift und abermals die Säuren abgeschieden, wodurch die in Form von Anhydriden vorliegenden sauren Bestandteile gewonnen werden. Die mit Alkali nicht in Reaktion getretenen Anteile werden in Benzollösung mit überschüssigem Benzin zur Abtrennung der Asphaltene gefällt. Die Benzinlösung wird nach dem Konzentrieren auf Fullererde verteilt und mit bis 50° siedendem Benzin im Soxhletapparat extrahiert, wobei das unveränderte Öl in Lösung geht, während die Erdölharze durch Ausziehen mit Chloroform gewonnen werden können. Tabelle 73 zeigt die so ermittelte Zusammensetzung von Trinidad- und Bermudezasphalt.

Tabelle 73.
Prozentische Zusammensetzung von Naturasphalten.

Bitumen aus	Freie Asphaltogensäuren	Innere Anhydride der Asphaltogensäuren	Asphaltene	Erdölharze	Unveränderte ölige Anteile
Trinidadrohasphalt . .	6,4	3,9	37,0	23,0	31,0
Raff. Bermudezasphalt	3,5	2,0	35,3	14,4	39,6

Die öligen Bestandteile verhalten sich wie dickflüssige Mineralöle (ihre Jodzahl ist 16—18), die Kohlenwasserstoffe geben zum Teil die

¹⁾ Graefe, Z. angew. Chem. 26, 527 (1913).

²⁾ Z. angew. Chem. 29, 346, 349 (1916).

Formolitreaktion (S. 110), enthalten geringe Mengen Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen und zeigen Paraffingehalt unter 1% (vgl. S. 333).

Auch die Erdölharze der Asphalte gleichen den entsprechenden aus Mineralölen erhaltenen Produkten¹⁾, sie haben spez. Gew. nahe bei 1, sind fest, rotbraun bis braunschwarz, unter 100° schmelzend, in Aceton nur wenig löslich. Mit rauchender Salpetersäure geben sie bei — 10° hellbraun gefärbte Isonitroverbindungen, beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° werden sie in wasserunlösliche Schwefelsäureverbindungen übergeführt; infolge Gehalts an organischen Sulfiden reagieren sie mit Quecksilberbromid in ätherischer Lösung unter Bildung unlöslicher Verbindungen.

Asphaltene entstehen beim längeren Erhitzen von Mineralölen oder von Erdölharzen, sogar schon beim Lagern dunkler Erdöle (s. S. 105); sie sind dunkelbraun bis schwarz gefärbte Pulver, blähen sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen auf, sind fast unlöslich in Alkohol und Benzin und haben hohen Schwefelgehalt. Die Schwefelverbindungen bedingen die Lichtempfindlichkeit der Asphalte und damit ihre Verwendbarkeit in der Reproduktionstechnik. Das Verhalten der Asphaltene gegen Reagenzien ist fast das gleiche wie bei den Erdölharzen. Beide sind gesättigte Verbindungen; ihr Jod- und Bromabsorptionsvermögen ist nicht auf ungesättigten Charakter zurückzuführen, vielmehr findet teilweise Halogensubstitution statt, teilweise wird Halogen durch die schwefel- oder sauerstoffhaltigen Bestandteile unter Bildung von Sulfonium- und Oxoniumverbindungen gebunden.

Die Asphaltogensäuren, ähnlich dem bei der Verharzung von Mineralölen entstehenden „Teer“ (S. 239), sind braunschwarz, von teerartiger bis harziger Beschaffenheit, in Alkohol und Chloroform gut, in Benzin nur wenig löslich; spez. Gew. im Gegensatz zu den anderen Bestandteilen der Asphaltbitumina > 1 . Sie enthalten Schwefel und bilden mit Quecksilberbromid unlösliche Verbindungen. Aus Trinidadasphalt gewonnene Säuren hatten Säurezahl 98,5, Verseifungszahl 120,4, Jodzahl 22,4, Schwefelgehalt 3,1%. Die von Charitschkoff für Dioxymonocarbonsäuren gehaltenen Produkte neigen sehr zur Bildung innerer Anhydride; im Gegensatz zu Naphthensäuren aus Erdöl haben sie höheres Molekulargewicht und bilden in Benzin unlösliche Kupfersalze; sie geben auch wie die Polynaphthensäuren die Vanillin-Salzsäurereaktion von Rosenthaler.

Die beim Ausschmelzen von Tatarosphalt (s. S. 346) aus den alkalischen Wässern abscheidbaren „Harzsäuren“ sind durch Essigsäure und Bleiacetat fällbar, in reinem Wasser sowie in kochendem Alkohol teilweise löslich, verseifen sich mit alkoholischer Kalilauge schwer und schmelzen bei 47,5°.

¹⁾ Holde und Eickmann, S. 238.

III. Gewinnung und Verarbeitung von Asphalt.

Der Asphalt wird auf dem großen, 50 m tiefen „Pechsee“ der Insel Trinidad und den Bermudez-Seen durch Ausstechen, an anderen Stellen z. B. bei bituminösen Kalksteinen bergmännisch gewonnen. Bei den Asphaltseen quillt flüssiger Asphalt ständig aus Quellen und Kratern und erhärtet dann an der Luft.

Der natürliche, durch erdige Bestandteile verunreinigte Asphalt wird vielfach an der Fundstätte durch Schmelzen oder Destillation (z. B. Dernaer- und Tatarosasphalt) auf einen höheren Bitumengehalt gebracht. Durch Schmelzen gereinigt ist auch der „Asphalt Trinidad épuré“. Bei diesem Verfahren wird allerdings durch Überhitzung ein Teil des Bitumens zerstört, so daß die geringeren Sorten bis zu 11% freien Kohlenstoff ¹⁾ enthalten.

Bei Tatarosasphalt (Ungarn) wird der Asphalt mit heißem, schwach alkalischem Wasser aus dem Sand ausgeschmolzen, um die durch Sauerstoffaufnahme gebildeten Harzsäuren zu lösen und dadurch den Asphalt besser vom Sand zu trennen. An der Luft gelagert, erfordert auch Dernaer Asphaltsand etwas alkalisches Wasser zum Ausschmelzen. Die Sauerstoffaufnahme bewirkt Gewichts- und Härtezunahme des Asphalts. Der ausgeschmolzene Asphalt ist an sich für Bauzwecke zu weich und wird durch Destillation eingedickt.

Die beim Eindicken auf 44% des Gesamtbitumens erhaltenen Destillate von Dernaer Asphalt zeigen folgende Eigenschaften ²⁾:

87,0–87,5% C, 12,2–12,3% H, 0–0,5% O, Stickstoff Spuren oder 0, Schwefel 0,20–0,29%, Jodzahl 20–30, Paraffingehalt sehr gering, spez. Gewicht 0,926/37, starke Alkohollöslichkeit (20–30%), $E_{20} = 18–30,6$; $E_{50} = 3,4–4,5$. Nach vorstehenden Ergebnissen stellen diese Asphaltdestillate ein Gemisch von nahezu reinen Kohlenwasserstoffen dar, die als Schmieröle gut verwendbar sind.

Die Menge des Bitumens im Sandstein von Tataros und Derna beträgt 10–15%.

Die bei der Destillation von italienischem und amerikanischem natürlichen Bitumen als Rückstand erhaltenen Produkte sind: San-Valentino-Bitumen, Mexiko-, Venezuela- (Orinoko-) Asphalt sowie gewisse Sorten von Cuba-Asphalt.

Die Zwischenstellung der „eingedickten Naturasphalte“ zwischen Naturasphalten und Erdölrückständen zeigt Tabelle 74.

Naturasphalt wird in der Kautschukindustrie, als Isoliermittel und in der Bautechnik verwendet.

Trinidad-Asphalt und sizilianischer Asphalt wurden vor 1914 bei der A.-G. Johannes Jeserich, Charlottenburg, zu Straßenstampfasphalt, Gußasphalt, Gußasphaltbroten, sog. Mastixplatten für Erdbodenbelag, Asphaltplatten, Isolierpappen in folgender Weise verarbeitet:

Das Asphaltrohmaterial für den Gußasphalt, in unregelmäßigen Stücken eingelieferter roher Trinidadasphalt, wurde zunächst geläutert, d. h. in horizontal liegenden, mit großer Füllöffnung an der oberen Hälfte versehenen zylindri-

¹⁾ Lindenbergl, Asphalt-Industrie, S. 11. ²⁾ Holde, 4. Aufl. S. 306.

Tabelle 74.

Eigenschaften eingedickter Naturasphalte.

Material	Aschen- gehalt %	Schwefel %	Ölige An- teile, er- halten n. Mar- cusson- Eickmann %	Paraffin- gehalt der öli- gen Anteile %	Säurezahlen der Crackdestillate	
					1. Destillat	2. Destillat
Mexiko-Asphalt	asche- frei	5,8	35	2,8	1,6	0,9
Dernaer Goudron (Roh- sand ausgeschmolzen)	5,4	0,7	52	—	3,4	2,6
Dernaer Asphalt (Roh- sand ausgeschmolzen und eingedickt) . . .	6	0,9	25	1,6	0,7	0,7

schen eisernen Blasen unter ständigem Rühren mittels mechanischen Antriebs so lange erhitzt, bis das in dem Asphalt enthaltene Wasser gleichzeitig mit anderen flüchtigen Gasen und Dämpfen, die durch Röhren fortgeleitet wurden, entwich. Durch das Rühren wurde die Verdampfung des Wassers und der flüchtigen Anteile gefördert und gleichzeitig verhindert, daß die wertvollen feinen tonigen Bestandteile des Asphaltes zu Boden sanken. Die so vorbehandelte Masse ließ man durch eine an der Vorderseite der Blase unten angebrachte Öffnung und eine Rinne über ein Sieb mit etwa 1 cm weiten Maschen laufen, das grobe Verunreinigungen von Holzteilen usw. zurückhielt.

Der so vorbereitete Asphalt wurde dann in ähnlichen, mit Rührwerk versehenen zylindrischen Blasen mit gepulvertem sizilianischen Asphalt und anderen Beimengungen, sog. Flußmitteln, für die Zwecke der Bereitung von Gußasphalt, Isolierpappen usw. gemischt. Der Trinidadasphalt bildet hierbei, mit Flußmitteln, z. B. Mineralölen, versetzt, den sog. Trinidadgoudron, der als Zusatz zum sizilianischen Asphaltsteinpulver unter Beigabe von Kies diesem die Eigenschaft des Gußasphaltes gibt.

Zu geringeren Sorten Gußasphalt wurde sog. Asphaltaufbruch, d. h. aufgebrochener Straßenasphalt mitbenutzt.

Der Gußasphalt zum Ausgießen der Fugen von Steinpflaster u. dgl. kann geringere Zusätze, z. B. Steinkohlenteerpech, neben Naturasphalt erhalten.

Der Stampfasphalt zur Herstellung der Stampfasphaltstraßen wurde aus reinem sizilianischen Asphaltgestein, das zunächst hell- bis dunkelbraun, im Bruch dunkelbraun, im Schnitt schmutzigweiß aussah und 10—12% Bitumen enthielt, gewonnen, indem das Gestein in Brechmaschinen gebrochen, dann in Desintegratoren gepulvert und durch Elevatoren auf große Trockenhürden gebracht wurde. Von dort ging es der eigentlichen Verwendung, d. h. der Einstampfung als Straßenasphalt entgegen.

Der natürliche Asphaltstein, dessen Bitumengehalt zwischen 7,1 und 13,4% schwankt, besitzt die sehr wichtige Eigenschaft, beim Erhitzen zu einem Pulver zu zerfallen, das durch Druck und Wärme wieder zu einer Masse von der Härte des ursprünglichen Gesteins verdichtet wird. Künstlich mit Bitumen imprägnierter körniger Kalkstein soll nach den Erfahrungen der Praxis diese Eigenschaft nicht besitzen, in der Hitze, ohne zu zerfallen, den Bitumengehalt abgeben und demnach auch unter Druck und Wärme nicht wieder genügend fest werden¹⁾.

¹⁾ Die Asphaltbaumaterialien usw., Normalverordnungsblatt für das k. und k. Heer, Wien 1910, k. k. Hof- und Staatsdruckerei.

Die sog. Gußasphaltbrote oder Mastixbrote stellen nur eine bequem zu verwendende, zum Verkauf bestimmte Form des Gußasphaltes dar.

In Amerika werden die Asphaltstraßen nicht wie in Deutschland aus Stampfasphalt hergestellt, sondern mangels Vorkommen von natürlichem Asphaltgestein mit künstlichem Sandasphalt, bestehend aus Sand und Steinstaub, z. B. Diabas mit Trinidad- oder Bermudezasphalt und Flußmitteln (Erdölrückstände, Mineralöle usw.) belegt.

Asphalt-Block-Pflastersteine bestehen nach Graefe aus gebrochenem Steinmaterial (am besten geeignet ist Basalt) bis 10 mm Größe und feinem Staub oder Füllmaterial (Kalksteinstaub oder Portlandzement) mit 6–8% Asphaltbitumen. Das Steinmaterial wird gebrochen, in mit Rührwellen versehenen Mischgefäßen mit dem auf 180° erhitzten Gemisch von Asphalt und Öl vermennt und dann in Blockpressen durch Druck von 120 t zu Blöcken gepreßt, die in einem Wasserbassin gekühlt werden.

IV. Physikalische Eigenschaften und Prüfungen¹⁾.

1. Aggregatzustand: Man unterscheidet dickflüssige (in der Regel unangenehm riechende) Bergteere (Malthe), eigentliche feste Asphalte mit konchoidalem bis semikonchoidalem, selten irregulärem Bruch, und „Asphalte“ mit glänzendem, meist irregulären strahligen oder stengligen Bruch, der selten konchoidale Flächen zeigt.

2. Spez. Gewicht: Das spez. Gew. der Asphaltbitumina einschließlich desjenigen von Tataros liegt zwischen 1,05–1,1, ebenso hoch ist das Gewicht der Asphaltite. Steinkohlenteerpech hat spez. Gew. 1,275 bis 1,300.

3. Härte. Die Härte der Asphalte liegt zwischen 1 und 3 der Mohrschen Härteskala; bei Bermudez-, Tamesi River- und Standard-California-Asphalt unter 1, diejenige der Asphaltite zwischen 2 und 3, doch macht Manjak mit der Härte 1 hier eine Ausnahme.

4. Erweichungs- und Fließpunkt: Bestimmung s. S. 32!ff.

Die Asphalte erweichen von 75–78 (Bermudezasphalt) bis zu 145°, sie fließen bei 95–106 (Bermudez) bis 166°.

Asphaltite erweichen zwischen 90 und 217 und fließen zwischen 98 und 222°.

5. Löslichkeit. Die Asphaltbitumina werden am besten von Chloroform oder Terpentinöl gelöst, dann folgen nach dem Lösungsvermögen Schwefelkohlenstoff, Tetra und Benzolkohlenwasserstoffe. In dünner Schicht dem Licht ausgesetzt, wird Asphalt, besonders syrischer, an den belichteten Stellen in Lösungsmitteln, die ihn vorher lösten, unlöslich bzw. schwerlöslich. Träger der Lichtempfindlichkeit sind die in Äther schwer löslichen schwefelreicheren Anteile, die sich durch Äther von den schwefelärmeren trennen lassen.

V. Chemische Prüfungen.

1. Bitumenbestimmung in natürlichen Asphalten, Gesteinen, usw. s. S. 335.

2. Schwefelbestimmung s. S. 80ff.

¹⁾ Marcusson, Die natürlichen und künstlichen Asphalte.

3. Der Nachweis von Petroleumpech. Der Nachweis dieses Peches sowie von Fettpech, Teerpechen ist S. 327ff. beschrieben. Da in dessen Petroleumpeche dem Bitumen von Asphalten vielfach selbst in der Elementarzusammensetzung sehr ähnlich sind, sei noch auf folgende Unterschiede in der Elementarzusammensetzung der beiden Bitumina hingewiesen, wenn diese in der nachstehend beschriebenen Weise¹⁾ in Fraktionen gewonnen werden (s. Tab. 75):

Die einzelnen Bitumina von drei Naturasphalten (Trinidad, Trinidad Epuré und San Valentino) sowie von 3 galizischen, 2 russischen Erdölpechen und 1 deutschen Erdölpech werden jedes für sich mit Sand und Tierkohle zu einer pulverisierbaren Masse zusammengeschmolzen und im Graefe-Extraktionsapparat nacheinander erschöpfend mit Petroläther, dann mit Petrolbenzin ($d = 0,70$), hierauf mit Benzol und schließlich mit Chloroform extrahiert. Es werden hierbei Massen von anfänglich dickflüssiger bis weichharziger, schließlich harzartig spröder Beschaffenheit extrahiert. Die Farbe wird bei den folgenden Extrakten immer dunkler, der eigenartige Geruch verschwindet. Bei den aus Erdölpech erhaltenen Auszügen nimmt allmählich in der obengenannten Reihenfolge der Extrakte der Sauerstoffgehalt auf Kosten des Wasserstoffs zu, während der Kohlenstoffgehalt der einzelnen Auszüge im wesentlichen der gleiche ist. Bei den Naturasphalten hingegen wächst der Gehalt an Schwefel und Sauerstoff wesentlich (mit Ausnahme des Sauerstoffgehaltes im Chloroformextrakt von Nr. 3), während der Kohlenstoffgehalt sinkt und die Menge des Wasserstoffs nur wenig verändert wird.

4. Annähernd quantitative Bestimmung von Steinkohlenteerpech neben Naturasphaltbitumen:

Gemische von Steinkohlenteerpech und Naturasphalt finden vielfach Verwendung als Asphaltklebemassen, zur Abdichtung von Mauerwerk gegen Feuchtigkeit usw. und sollten früher bei guter Qualität wenigstens etwa 25% Naturasphalt (Trinidadasphalt) enthalten. Die annähernde quantitative Ermittlung²⁾ des letzteren in solchen Mischungen beruht auf der Überführung des Steinkohlenteerpechs durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in wasserlösliche Produkte; die Menge der hierbei entstehenden wasserunlöslichen Einwirkungsprodukte läßt einen Schluß auf den Gehalt der Mischung an Naturasphaltbitumen zu.

10 g der Probe werden mit 30 cm³ Chloroform bis zur feinen Verteilung erwärmt, dann mit 75 cm³ Äthersalzsäure (siehe S. 335, wie bei der Bitumenbestimmung nach Prettnner) in 3–4 Portionen unter ständigem Rühren versetzt³⁾. Nach etwa 10 Minuten langem Rühren setzt man die gleiche Menge Wasser hinzu und erwärmt auf dem Dampfbade bis zum Verschwinden des Äthergeruches. Das Unlösliche wird abfiltriert, die saure Lösung ausgewaschen und nach dem Trocknen des Filters das Bitumen mit siedendem Chloroform im Graefeschen Extraktionsapparat ausgezogen. Durch Abdestillieren des Chloroforms gewinnt man das für die Sulfurierung erforderliche Bitumen, dessen Menge nach kurzem Trocknen bei 105° bestimmt wird. 3 g dieses Bitumens werden in einem dickwandigen Reagenzglas mit 6 cm³ konz. Schwefelsäure im siedenden Wasserbade unter häufigem Umrühren $\frac{3}{4}$ h lang erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wird mit 1 l Wasser in einen Erlenmeyerkolben gespült. In etwa 1 h setzt sich am Boden des Glases ein schwarzer, pulveriger, zum Teil bröckeliger Niederschlag ab.

¹⁾ Holde und Eickmann, Mitteilungen, **25**, 148 (1907).

²⁾ Marcusson, Z. angew. Chem. **26**, 91 (1913).

³⁾ Die quantitative Extraktion des Bitumens mit Benzol oder Chloroform ist bei Gemischen mit Steinkohlenteerpech deshalb nicht angängig, weil die kohligen Stoffe des letzteren einen geringen Teil des Bitumens adsorbieren und nur schwierig an Lösungsmittel abgeben.

Tabelle
Elementaranalysen von

Material	Nr.	Her- kunft	Gehalt an Asche %	Schmelzpunkt des Ge- samtbittumens (extra- hiiert mit Chloroform) °C	In Petroläther lösliches Bitumen														
					in Lösung gebliebenes Bitumen (weichharzig, fadenziehend)							beim Stehen in der Kälte wieder ausgefallen (spröde)							
					Menge %	%	%	%	%	%	%	Asche %	Menge %	%	%	%	%	%	%
Naturasphalt	1	San Valentino	15	95	40,4	84,9	7,5	5,8	Spu- ren	1,8	0	1,0	78,6	8,8	8,3	Spu- ren	4,3	0	
	2	Trinidad Epuré	40	91	66,5	83,3	10,8	2,3	0	2,6	0	0,3	—	—	—	agl.	—	—	
	3	Trinidad	37	82	50,0	82,8	10,2	3,6	0	3,4	0	—	—	—	—	—	—	—	
Erdölspeche	1	Galizien	0	69	70	87,7	10,4	0,9	0	1,0	0	8,7	88,9	7,2	1,4	Spu- ren	2,5	0	
	2	desgl.	0	91	54,1	87,0	10,3	0,7	Spu- ren	2,0	0	4,2	88,0	7,4	1,4	agl.	3,2	0	
	3	desgl.	3,2	43,3	78,9	86,2	10,6	0,5	agl.	2,7	0,5	3,0	86,6	7,4	1,3	agl.	4,7	0	
	4	russisch	0,2	27	85,5	86,02	11,98	1,48	—	0,52	0	—	—	—	—	—	—	—	
	5	desgl.	—	17,8	89,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	6	deutsch	—	24,0	75,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0

Die Abtrennung des Niederschlages macht bisweilen außerordentlich große Schwierigkeiten, da sich das Filter leicht verstopft. Die Flüssigkeit wird ohne Aufrühren des Niederschlags allmählich, so daß stets nur eine dünne Schicht das Filter bedeckt, auf eine Nutsche von 7 cm Durchmesser mit gewogenem, gehärtetem Filter gebracht, und zwar zunächst ohne Saugen. Der im Kolben verbleibende Rückstand wird anfangs durch Dekantieren mit Wasser gewaschen und erst zum Schluß auf die Nutsche gebracht¹⁾. Etwaige Klumpen werden mit dem Glasstab zerdrückt. Bei geringer Niederschlagsmenge wird diese in einem Goochtiegel über Asbest abgesaugt. Das Auswaschen wird so lange fortgesetzt, bis das Washwasser nicht mehr gegen Methyloorange sauer reagiert. Dann wird das Filter bei 105° getrocknet und gewogen. Die Menge des so erhaltenen Produktes rechnet man auf das mit Äthersalzsäure zersetzte Ausgangsmaterial um und bringt noch die empirisch festgestellte Korrektur von +4% an, da Naturasphalt bei Gegenwart von Steinkohlenteerpech z. T. sulfuriert wird.

Bei Mischungen von Steinkohlenpech mit 15–60% Trinidadrohasphalt bzw. Trinidad épuré wurden zwar bei dieser Arbeitsweise nur Fehler von –2,3 bis +1,5% in den Befunden festgestellt²⁾, indessen ist diese Genauigkeit wegen der erwähnten Filtrierschwierigkeiten oft nicht zu erreichen und das Verfahren noch verbesserungsbedürftig. Außerdem ist nach dem Verfahren immer nur der Gehalt einer Mischung an chloroformlöslichem Naturasphaltbitumen festzustellen; die zugesetzte Menge Naturasphalt hängt jedoch von der Menge der in ihm enthaltenen mineralischen Stoffe (s. S. 343) ab. Auch eine direkte Bestimmung der Aschenmenge kann nicht einwandfrei zum Ziele führen, da z. B. der Klebmasse absichtlich Mineralstoffe zugesetzt sein können.

¹⁾ Wo eine Zentrifuge zur Verfügung steht, läßt sich diese mit Vorteil für die Trennung des Niederschlages vom Washwasser verwenden.

²⁾ Marcusson, a. a. O.

75.

Asphaltbestandteilen.

In Petroläther nicht lösliches, in Benzin lösliches Bitumen (bei 1 ziemlich weich, die übrigen spröde)							In Benzin nicht lösliches, in Benzol lösliches Bitumen (spröde)						In Benzol nicht lösliches, in Chloroform lösliches Bitumen (spröde)							
Menge %	% C	% H	% S	% N	% O	% Asche	Menge %	% C	% H	% S	% N	% O	% Asche	Menge %	% C	% H	% S	% N	% O	% Asche
22,5	81,5	9,6	7,1	Spuren	1,7	0	13,8	79,7	7,6	8,2	Spuren	4,5	0	4,2	76,3	7,6	9,6	fehlt	6,5	fehlt
2,6	81,0	9,8	—	dgl.	—	0,7	27,3	74,7	7,8	7,2	dgl.	10,3	0	3,0	74,7	8,5	7,5	dgl.	9,3	dgl.
3,3	77,0	7,8	4,7 1,0	dgl.	5,7	0,9	19,6	80,2	8,5	4,7	dgl.	5,7	0	3,0	80,8	9,1	7,5	dgl.	2,0	0,6
0,7	—	—	—	dgl.	—	—	17,1	90,2	6,8	1,4	dgl.	2,1	0	1,1	88,8	6,0	1,0	dgl.	4,2	fehlt
3,6	86,0	7,4	1,2	dgl.	5,4	0	20,8	88,5	8,4	0,9	fehlt	2,2	0	0,6	89,1	6,1	—	dgl.	< 4,8	dgl.
1,0	81,8	9,6	—	dgl.	—	0	1,4	85,9	5,9	1,4	dgl.	6,8	—	1,5	87,0	6,0	1,6	dgl.	4,8	dgl.
2,4	—	—	—	—	—	—	9,8	89,31	8,54	0,62	—	1,18	0,35	0,8	—	—	—	—	—	—
1,0	—	—	—	—	—	—	5,5	89,93	7,02	1,09	—	1,15	0,45	0,8	—	—	—	—	—	—
2,0	85,8	8,85	—	—	—	0	12,0	88,15	7,44	—	—	—	0,13	4,6	83,36	5,97	1,71	—	8,1	0,86

VI. Normen für Asphaltmaterialien.

In der Bauindustrie, welche den größten Teil der Asphaltmaterialien verbraucht und den Sicherheitsbedürfnissen entsprechend besonders hohe Anforderungen an die Güte und Widerstandsfähigkeit der Stoffe stellt, machtesich früher die Begriffsverwirrung in der Terminologie der Asphaltstoffe vielfach sehr störend bemerkbar. Nicht nur der wirkliche Naturasphalt, sondern auch die Kunstprodukte, wie Erdölrückstände, Steinkohlentertepeche u. dgl. (s. S. 319 f.) wurden oft ohne Einschränkung als Asphalte bezeichnet. Durch Vereinbarungen zwischen der Vereinigung der technischen Oberbeamten deutscher Städte, des Vereins zur Wahrung der Interessen der Asphaltindustrie, der Deutschen Teerproduktenvereinigung und des Materialprüfungsamtes wurden die folgenden Asphaltnormen aufgestellt ¹⁾:

I. Stampfasphaltmasse.

Es wird unterschieden zwischen natürlichem und künstlichem Stampfasphalt. Zum natürlichen Stampfasphalt wird auch das deutsche Asphaltmehl gerechnet, das durch Anreichern des an sich bitumenarmen Gesteins mit Goudron gewonnen wird. Als künstlicher Stampfasphalt wird ein Gemisch von Sand und Bitumen bezeichnet.

Der natürliche Stampfasphalt soll 8–13% Bitumen (nach Prettnner zu bestimmen), im übrigen Mineralstoffe (wesentlich kohlensaurer Kalk) enthalten. Zugelassen sind bis zu 8% kohlensaure Magnesia, 5% Ton, 2% Quarz,

¹⁾ Marcusson, Mitteilungen 34, 40 (1916); Petroleum 12, 921 (1916/17).

0,8% Gips und 0,5% Pyrit. Der Feinheitsgrad der Mineralstoffe soll derart sein, daß sie im wesentlichen durch ein Sieb von 0,63 mm Maschenweite, völlig durch ein Sieb mit 2 mm weiten Maschen hindurchgehen. Das Bitumen soll reines Naturbitumen sein, frei von Teeren und Teerpechen. Für deutschen Stampfasphalt ist Zusatz von Erdöldestillationsrückständen oder Paraffinöl vorgesehen. Der Schmelzpunkt des Bitumens (Kraemer-Sarnow) soll über 28°, der Erstarrungspunkt ¹⁾ unter — 10° liegen.

Neben chloroformlöslichem Bitumen darf höchstens 1% unlöslicher organischer Stoffe zugegen sein (höherer Gehalt würde zu starkes Erhitzen beim Darren des Mehles anzeigen, wodurch ein Teil des Bitumens unlöslich wird).

Das Raumgewicht des Mehles soll zwischen 1,7 und 2,2 liegen. Für hydraulisch gepreßte Asphaltplatten muß es größer als 2,2 sein.

Die Wasseraufnahme soll im luftverdünnten Raume weniger als 14 Gew.-% entsprechend 25 Volum.-% sein, die Wasserdurchlässigkeit darf bei 0,3 Atm. Wasserdruck in 1 h 500 g nicht überschreiten. Bei 28 Tage langem Liegen in Wasser soll ein aus dem Mehl gestampfter Würfel von 7 cm Seitenlänge keine Risse erhalten, und die Quellung darf nicht über 5%, bei deutschem Mehl nicht über 15% hinausgehen.

Die Abnahme der Druckfestigkeit infolge Frostwirkung soll nicht mehr als 50% betragen ²⁾.

Der künstliche Stampfasphalt soll 9—12% Bitumen, im übrigen Mineralstoffe (gewöhnlich ein Gemisch von Steinstaub und Sand) enthalten. Ein Zementgehalt ist unzulässig. Beim Sieben der Mineralstoffe sollen 90% durch ein Sieb von 0,63 mm Maschenweite hindurchgehen. Das Bitumen soll aus Naturasphalt oder Erdölrückstand (von asphaltischem Rohöl) bestehen. Teere und Teerpeche werden ausgeschlossen. Der Schmelzpunkt des Bitumens soll über 38° liegen. Unlösliche organische Stoffe sollen höchstens zu 1% zugegen sein.

Das Raumgewicht muß über 2,0 liegen. Bei 28 Tage langem Liegen in Wasser darf ein gestampfter Würfel von 7 cm Seitenlänge keine Risse erhalten, die Quellung darf nicht größer als 5% sein. Die Wasseraufnahme soll im luftverdünnten Raum nicht über 5% entsprechend 10 Vol.-% hinausgehen. Die Abnahme der Druckfestigkeit infolge Frostwirkung soll höchstens 70% betragen ²⁾. Unter dem Einflusse des Sandstrahlgebläses dürfen nicht mehr als 2 g pro cm² abgeschliffen werden. Der Angriff soll gleichmäßig sein.

2. Goudron.

Es wird unterschieden zwischen Trinidad-Goudron I, Trinidad-Goudron II und Teergoudron.

Trinidad-Goudron I und II müssen Trinidad-Asphalt enthalten, dem im Fall von Marke I behufs Erzielung größerer Geschmeidigkeit Roherdöl, natürlicher Bergteer oder Paraffinöl, bei Marke II paraffinarmer Petroleumrückstand zugesetzt ist. Teergoudron besteht aus Rückständen der Braunkohlen- oder Steinkohlenteerdestillation mit oder ohne Zusatz von Pechen aller Art.

Der Bitumengehalt soll bei Trinidad-Goudron I mindestens 60%, bei Marke II mindestens 80% betragen. Teergoudron enthält in der Regel keine nennenswerten Mengen von Mineralstoffen. Sein Gehalt an kohligem, von Steinkohlenteer herührenden (in Toluol unlöslichen) Stoffen soll nicht über 21% hinausgehen.

Der Schmelzpunkt des Bitumens von Trinidad-Goudron I muß über 38°, von Trinidad-Goudron II über 28° liegen.

¹⁾ Zu bestimmen durch Eintauchen der Quecksilberkugel eines Thermometers in das erwärmte Bitumen, Abkühlen der mit einer dünnen Bitumenschicht bezogenen Kugel auf — 10° durch eine Kältelösung und Prüfen, ob mit dem Fingernagel noch ein Ritzen oder Eindringen der Schicht möglich ist.

²⁾ Die Bestimmung des Raumgewichtes sowie des Verhaltens gegenüber der Einwirkung von Wasser und von Frost erfolgt nach Schmidt-Hermann „Die Prüfung von Stampfasphalt und anderen Straßendecken mit bituminösen Bindemitteln“, Berlin 1915, S. 17—29.

3. Mastix.

Asphaltmastix soll mindestens 15% Bitumen, im übrigen Mineralstoffe enthalten. Letztere sollen hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk bestehen und so fein gemahlen sein, daß sie im wesentlichen durch ein Sieb von 0,63 mm Maschenweite, völlig durch ein Sieb mit 2 mm weiten Maschen hindurchgehen. Das Bitumen muß frei sein von Teeren und Teerpechen, es hat aus den natürlichen Asphaltstoffen des verwendeten Gesteins und Trinidad-Goudron I oder II zu bestehen. Der Schmelzpunkt des Bitumens soll über 38° liegen.

Teer mastix besteht aus gemahlenem Kalkstein und Teergoudron. Der Gehalt an Mineralstoffen darf 80% nicht überschreiten. Hinsichtlich des Feinheitsgrades der Mineralbestandteile gilt das gleiche wie für Asphaltmastix. Der verwendete Teer soll nicht mehr als 21% kohlige Stoffe enthalten.

4. Gußasphaltmasse für Straßenbau.

Unter Gußasphaltmasse wird das zum Auftragen fertige Gemisch von Asphaltmastix mit Trinidad-Goudron, Kies und Feinschlag verstanden.

Die Gußasphaltmasse soll 8—13% Bitumen, im übrigen Mineralstoffe (kohlen-sauren Kalk aus dem verwendeten Mastix, Quarzkies, Grauwacke, Basalt, Granit oder Grünstein) als Zuschlag enthalten. Das Bitumen soll frei von Teeren und Teerpechen sein. Es soll oberhalb 38° schmelzen.

Das Raumgewicht des Gußasphalts soll zwischen 2,2 und 2,45 liegen. Bei 28 Tage langem Liegen in Wasser darf keine Quellung, im luftverdünnten Raume keine Wasseraufnahme bemerkbar sein. Die Wasserdurchlässigkeit der Masse soll bei 4 Atm. Druck in 1 h = 0 sein, die Abnahme der Druckfestigkeit infolge von Frostwirkung soll höchstens 10% ausmachen.

5. Pflasterfugenkitt.

Pflasterfugenkitt für Stein- und Holzpflaster soll nicht weniger als 30 und nicht mehr als 50% getrocknete Mineralstoffe (ungebrannten Ton, Mergel, Infusorienerde oder kohlen-sauren Kalk) enthalten, die so fein gemahlen sind, daß sie auf einem Siebe von 900 Maschen pro cm² höchstens 5%, auf einem Siebe von 5000 Maschen höchstens 25% Rückstand hinterlassen. Das Bitumen kann Asphalt-, Erdöl- oder Teerbitumen bzw. ein Gemisch sein, je nach den besonderen Anforderungen. Bei Verwendung von Teer soll dieser weniger als 16% kohlige Stoffe enthalten. Der Schmelzpunkt des Bitumens soll über 28°, der Erstarrungspunkt unter -10° liegen, eine Anforderung, die allerdings nicht erfüllbar ist, falls unvermisches Steinkohlenteerpech zur Herstellung des Kittes verwendet war.

6. Tonrohrausgußmasse.

Die Tonrohrausgußmasse soll nicht weniger als 30 und nicht mehr als 60% getrocknete Mineralstoffe (ungebrannten Ton, Mergel, Infusorienerde, Schamotte-mehl oder kohlen-sauren Kalk) enthalten, die so fein gemahlen sind, daß sie auf einem Siebe von 900 Maschen pro cm² höchstens 5%, auf einem Siebe von 5000 Maschen höchstens 25% Rückstand hinterlassen. Das Bitumen kann Asphalt-, Erdöl- oder Teerbitumen bzw. ein Gemisch sein, je nach den besonderen Anforderungen. Bei Verwendung von Teer soll dieser weniger als 16% kohlige Stoffe enthalten. Der Schmelzpunkt des Bitumens soll den für die Einführung von Wasser in die Tonrohrleitung zugelassenen höchsten Wärmegrad um mindestens 10° übersteigen, der Erstarrungspunkt soll unter +5° liegen.

Die Wasserdurchlässigkeit der Ausgußmasse soll bei 4 Atm. Wasserdruck in 10 h = 0 sein. Bei 8 Tage langem Lagern der Masse in 5%iger Salzsäure darf kein oder nur geringer Gewichtsverlust eintreten.

Durch eine 1 cm starke Schicht der Ausgußmasse dürfen Wurzeln von Seradella oder Luzerne nicht hindurchwachsen.

7. Maueranstriche

(zum Schutz gegen Erdfeuchtigkeit).

Der Anstrich, welcher in heißem flüssigen Zustande ohne Verwendung eines Lösungsmittels auf die trockene Mauer aufzutragen ist, darf nicht mehr als 40%

Mineralstoffe enthalten. Das Bitumen kann Asphalt-, Erdöl- oder Teerbitumen bzw. ein Gemisch sein, je nach den besonderen Anforderungen. Ein mit der Masse allseitig angestrichener Zementmörtelzylinder darf in 5%iger Salzsäure, 5%iger Schwefelsäure und 5%iger Kalilauge bei achttägiger Lagerung nicht angegriffen werden; die Wasserdurchlässigkeit des Zylinders soll bei 4 Atm. Wasserdruck in 10 h = 0 sein.

8. Dachpappen, Isolierpappen und Isolierfilze.

Das Material soll bei 3 cm Wasserdruck 72 h undurchlässig bleiben, bei 3 m Wasserdruck darf in 1 h nur ein allmähliches Durchsickern auftreten, die Pappe darf nicht zerreißen.

100 cm² Dachpappe dürfen nach 24 h in Wasser nicht mehr als 1,5 g bei unbestreuter und nicht mehr als 4,5 g Wasser bei bestreuter Pappe aufnehmen.

Nach 14stündigem Erhitzen auf 70° darf die Dachpappe nicht brüchig werden, nach 5stündigem Erwärmen auf 50° dürfen 100 cm² nicht mehr als 0,4 g Verdunstungsverlust ergeben.

9. Teer für Oberflächen- und Innenteerung.

Der Teer soll reiner Steinkohlenteer ohne Zusatz von Wassergasteer sein. Der Gehalt an kohligen toluolunlöslichen Stoffen soll für Oberflächenteerung höchstens 16%, für Innenteerung höchstens 21% betragen. Beim Destillieren sollen bis 170° nicht mehr als 1%, von 170–230° nicht mehr als 7% überdestillieren.

Viertes Kapitel.

Erdwachs.

I. Vorkommen.

Rohes Erdwachs wird hauptsächlich in Boryslaw, Starunia und Dzwiniacz in Galizien durch Bergbau gewonnen. Auch in Rumänien sowie in Amerika wurde Ozokerit gefunden, z. B. in Texas ein Produkt vom Schm. 75° , spez. Gewicht 0,9127, Brechungsindex 1,4420¹⁾; das schon lange bekannte Vorkommen im Staate Utah wird technisch noch nicht ausgebeutet. Erdwachs ist im Rohzustande dunkelbraun bis grünlichschwarz, wachsartig, kommt vielfach in blättrigen Stücken als sog. Aderwachs mit nur schwachem, gelegentlich aber auch stärkerem erdölartigem Geruch vor; sein Schmelzpunkt liegt verschieden hoch, bei geringeren Sorten unter 60° , bei den normalen Sorten zwischen 68 und 75° , beim Marmorwachs gegen 84° . Gelegentlich wurde Erdwachs auch unmittelbar aus Erdölen durch Abkühlen der Benzinlösung gewonnen.

II. Entstehung.

Früher hielt man, besonders nach Versuchen von Thorpe und Young, das Erdwachs für eine Vorstufe des Erdöls²⁾; jetzt nimmt man nach der Engler-Höferschen Theorie (S. 90) an, daß feste und flüssige Kohlenwasserstoffe nebeneinander aus demselben Urmaterial (Fett- und Wachsresten entstanden sind, wobei sich aus der flüssigen Ölsäure flüssige Kohlenwasserstoffe, aus den festen Fettsäuren die Paraffine gebildet haben. Unter Gebirgs- oder Gasdruck stieg das amorphe und krystallinisches Paraffin enthaltende Erdöl aus der Tiefe empor und wurde durch die tiefgehenden, mit klüftigem und teilweise pulverigem Material ausgefüllten Gebirgsgänge hindurchgepreßt³⁾, wobei sich das Paraffin von dem rascher emporsteigenden Erdöl trennte. Eine Trennung des im rohen Erdöl enthaltenen krystallinischen und amorphen Paraffins ist möglicherweise dadurch zustande gekommen, daß ersteres eine größere Löslichkeit zeigt und deshalb vom Erdöl leichter fortgeführt wurde als das ungelöste, im wesentlichen amorphe Paraffin. Bei der Filtration des Paraffins durch poröses Gestein blieben, besonders im Ton, die harzartigen und färbenden Bestandteile mehr oder weniger zurück, weshalb das so gereinigte Stufwachs oder Aderwachs hellgelb bis

¹⁾ Chem. Umsch. **24**, 39 (1917).

²⁾ Marcusson und Schlüter, Chem.-Ztg. **38**, 73 (1914).

³⁾ Muck, Erdwachsbergbau in Boryslaw. Berlin 1903.

braun gefärbt ist, während das im tonigen Gestein verbleibende Lepwachs infolge Anreicherung der Verunreinigungen dunklere Farbe und schmierige Beschaffenheit zeigt. In den Erdwachsgruben wird auch häufig das in Konsistenz und Eigenschaften zwischen Erdöl und Erdwachs stehende Kindebal gefunden, ein ähnliches Produkt wie das in den Erdölrohrleitungen sich absetzende weichwachsartige, dunkelgefärbte Röhrenwachs, das früher für ein Gemisch von Erdöl, Paraffin und asphaltartigen Stoffen gehalten wurde. Für diese genetische Beziehung von Erdöl und Erdwachs spricht auch das optische Verhalten, da die festen Bestandteile des Erdwaxes optisch inaktiv, die öligen Anteile dagegen, wie die Erdöle, schwach rechtsdrehend sind. Endlich dürfte auch für die innige und dem Ursprung nach koordinierte Beziehung von Erdöl und Erdwachs der Umstand sprechen, daß amorphe hochschmelzende Erdwachsbestandteile schon seit längerer Zeit wiederholt in Erdölen, besonders in Zylinderölen ¹⁾ sowie im Röhrenwachs ²⁾ gefunden und auch schon technisch gewonnen wurden (s. oben).

III. Chemischer Charakter.

Entgegen der früher allgemeinen Annahme, daß das kristallinische Paraffin aus den niederen Gliedern, das amorphe Ceresin dagegen aus den höher molekularen Gliedern derselben Reihe von Grenzkohlenwasserstoffen bestehe, hat Marcusson ³⁾ die Annahme Zalozieckis ⁴⁾ bestätigt, daß im Ceresin im Gegensatz zum kristallisierbaren Paraffin, welches aus normalen Paraffinkohlenwasserstoffen mit unverzweigter Kette besteht, amorphe Isoparaffinkohlenwasserstoffe, d. h. solche mit verzweigter Kette vorherrschen. Dementsprechend zeigt Ceresin höheres spez. Gewicht, Lichtbrechungsvermögen und Molekulargewicht sowie im geschmolzenen Zustand größere Zähflüssigkeit als ein annähernd gleich hoch schmelzendes technisches Paraffin.

Ceresin reagiert auch gegen rauchende Schwefelsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade im Gegensatz zu Paraffin, das nur wenig angegriffen und geschwärzt wird, stark und unter Aufschäumen, ebenso gegen Chlorsulfonsäure, wobei Ströme von Salzsäure unter Bildung kohligter Stoffe entweichen. Dieses Verhalten spricht gleichfalls für verzweigte Kohlenstoffketten im Ceresin.

Gegen das Vorliegen von Naphthenkohlenwasserstoffen mit langer Seitenkette im Ceresin, welche beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat in Pyridinlösung Säuren geben müßten, spricht die Tatsache, daß bei dieser Behandlung das Ceresin mit fast unverändertem Brechungskoeffizienten

¹⁾ Kast und Seidner, Dinglers Polyt. Journ. **284**, 153 (1892); s. a. Zaloziecki, ebenda, S. 143, 252, 396, und Holde, Mitteilungen **21**, 58 (1903). Holde und Meyerheim fanden später in den mit Alkoholäther aus Zylinderölen gefällten Asphaltarzen Ceresin von der Refraktometerzahl $n_{90} = +17,3$.

²⁾ Marcusson und Schlüter, Chem.-Ztg. **38**, 73 (1914) schieden aus Röhrenwachs, das sich in Galizien in Erdölbohrlöchern in den Röhren absetzt, erdwachsartiges Paraffin von $n_{90} = +12,6$ ab.

³⁾ Chem.-Ztg. **39**, 613 (1915); Mitteilungen **33**, 415 (1915).

⁴⁾ Z. angew. Chem. **1**, 126 (1888).

zurückgewonnen wurde. Auch starke Salpetersäure erzeugt bei der Einwirkung auf Ceresin keine auf Naphthene deutenden Nitrokörper, sondern ähnliche Produkte, wie sie bei entsprechender Behandlung von Paraffin entstehen.

Bei der Destillation von Ceresin zersetzt sich dieses in niedriger molekulare und tiefer schmelzende Paraffinkohlenwasserstoffe, flüssige Olefine und niedrigmolekulare flüssige Grenzkohlenwasserstoffe, ein Verhalten, das auch auf Vorliegen von Isoparaffinen im Ceresin hinweist.

Niedriger schmelzende Ozokerite enthalten auch krystallinische Paraffinanteile in geringeren Mengen. In allen Rohozokeriten finden sich oxydierte, dunkel gefärbte Stoffe als Nebenbestandteile.

IV. Verarbeitung auf Ceresin.

Das rohe Erdwachs wird als solches zur Herstellung von Kabel-, Walzenmassen usw. benutzt, wobei die dunkle Farbe nicht stört. In der Regel wird es aber durch Erhitzen mit etwa 20% konz. Schwefelsäure auf 120 bis allmählich 200° in das helle zur Herstellung von künstlichem Vaseline, Kirchenkerzen, Bohnerwachs, Schuhcreme, Lederfett usw. benutzte Ceresin übergeführt, wobei etwa 20% Wachs verloren gehen. Durch Behandlung der sauren Masse mit Blutlaugensalzrückständen oder Bleicherde wird naturgelbes Wachs (Ceresin) erhalten. Erst nach wiederholter Reinigung, wobei die Rückstände in erwärmten Filterpressen von dem gereinigten Erdwachs getrennt und die in der Kohle verbleibenden Ceresinmengen durch Extraktion mit Benzin gewonnen werden, erhält man weiße Fabrikate, deren Wert nach der Farbe und Höhe des Schmelzpunktes beurteilt wird.

V. Technologische Untersuchung.

1. Auf Ausbeute an Ceresin.

5 g Rohwachs werden mit 18% (0,45 cm³) konz. Schwefelsäure auf 180–200° bis zum Verschwinden der schwefligsauren Dämpfe erhitzt¹⁾. In die heiße Masse werden 10% Entfärbungspulver (Blutlaugensalzrückstände, die nahe bei 140° getrocknet wurden) und etwa 6 g extrahiertes Sägemehl oder ein anderes Auflockerungsmittel eingerührt. Die erkaltete Masse wird im Graefeapparat mit Benzin extrahiert. Die Menge des Benzinextraktes ergibt die Ausbeute. Bei sehr hochschmelzenden Proben, sog. Marmorwachs muß man zum Extrahieren hochsiedendes Benzin anwenden, da sonst die Extraktion zu lange dauert. Die Ausbeute hängt vom Gehalt an zerstörbaren Ölen bzw. gegen konz. Schwefelsäure widerstandsfähigen Ceresinen ab.

2. Feststellung künstlicher Zusätze und Verunreinigungen.

Ozokerit und Ceresin werden ihres hohen Preises wegen hauptsächlich mit dem zeitweise wesentlich billigeren Paraffin verfälscht, Ozokerit, der nach Deutschland zollfrei eingeführt werden darf, auch zwecks Hinterziehung des Paraffinzolls. In der Technik und im Handel mit Ceresin hatte sich, da Ozokerit vielfach mit Paraffin gemischt raffiniert wurde, die Gewohnheit ausgebildet, die so erhaltenen paraffin-

¹⁾ Belá Lach und v. Boyen, Z. angew. Chem. 11, 383 (1898).

haltigen Ceresine schlechthin als „Ceresine“ zu bezeichnen und als reines Ceresin auch solches mit künstlichem Paraffinzusatz anzusprechen, während paraffinfreies Ceresin als „reiner raffinierter Ozokerit“ bezeichnet wurde. Für die wissenschaftliche Literatur muß aber die frühere Bezeichnung „Ceresin“ für reine raffinierte Ozokerite beibehalten werden, da die eingeführte Terminologie nicht schwankenden Bedürfnissen des Handels angepaßt werden kann.

a) Nachweis von Paraffin. Man prüft nach vorangehender Raffination, da die dunklen harzigen und öligen Bestandteile des Rohozokerits die Prüfungen, die meist optische sind, stören.

Der Kenner beurteilt die Reinheit des Ceresins nach seiner wachsartigen amorphen Struktur und seinem Klang, indessen sind so naturgemäß nur stärkere Paraffinzusätze bemerkbar. Löst man 1 g des mit Schwefelsäure gereinigten Produktes in 50 cm³ Chloroform unter schwachem Erwärmen und fügt 18 cm³ absol. Alkohol zu der auf 20° abgekühlten Lösung, so scheidet sich das Ceresin amorph aus und kann als solches nach dem Abnutschen erkannt werden. Zum Filtrat fügt man bei 20° 40 cm³ absol. Alkohol, hält die Temperatur auf dieser Höhe und saugt den Niederschlag ab, dessen krystallinisches Aussehen Paraffin verrät. Allein ausschlaggebend ist dieses Kriterium bei negativem Befund aber für die Abwesenheit von Paraffin nicht.

Das spez. Gewicht von Paraffin (*ep* 44–58°) liegt bei 15° zwischen 0,867 und 0,915, dasjenige von Ceresin (*ep* 56–84°) zwischen 0,912 und 0,943, Die Unterschiede lassen also nur in gewissen Fällen stärkere Zusätze von Paraffin erkennen.

Refraktometrische Prüfung¹⁾. Das Verfahren beruht darauf, daß Ceresin sich in genügend scharf reproduzierbarer Weise aus Chloroformlösung durch Alkoholzusatz fraktioniert fällen läßt, und durch refraktometrische Prüfung der einzelnen Fraktionen ein Paraffinzusatz von 10–15% an zum Ceresin bzw. Ozokerit in der letzten Fällung und in dem nicht mehr fällbaren Rest scharf nachweisbar ist²⁾. Letzterer enthielt bei reinen Ceresinen stets noch minimale Mengen Öl von hoher Brechungszahl, welche bei künstlichem Zusatz von Paraffin, auch wenn das ursprüngliche reine Ceresin krystallisierbare Paraffine von Natur enthielt, in charakteristischer Weise im unfällbaren Rest und in den einzelnen Fällungen herabgedrückt wurde, während die Ölmenge selbst erhöht wurde (s. auch Tab. 76).

Von den verschiedenen technischen, krystallisierbaren Hart- und Weichparaffinen vom Schm. 41,5/42 bis zu 68/69° (letztere von der Firma David Fanto u. Co., Pardubitz durch Hochvakuumdestillation und Schwitzen gewonnen) zeigen die durch Alkoholchloroform bei Zimmertemperatur und Alkoholäther bei –20° erhaltenen Fraktionen folgende Refraktometerzahlen n_{90} (s. S. 64): Weichparaffin (Schm. 41,5/42) – 7,2, normale Hartparaffine (Schm. 50/51–60/61,3) – 0,4 bis + 1,5, höher-

¹⁾ Berlinerblau, Vortrag, gehalten auf dem V. internat. Kongr. f. angew. Chem. Berlin 2, 619 (1903) und später Ulzer und Sommer, Chem.-Ztg. 30, 142 (1906) haben die niedrigen Refraktometerzahlen des Paraffins zuerst zum Nachweis des Paraffins im Ceresin benutzt. Da indessen die Unterschiede in den Zahlen zwischen reinen Ceresinen und Paraffinen nicht scharf genug waren, versuchten Ulzer und Sommer, Paraffinzusätze refraktometrisch in den alkoholischen Auszügen der Mischungen von Ceresin und Paraffin nachzuweisen, in denen sich das leichter schmelzende Paraffin anreicherte.

²⁾ Marcusson und Schlüter, Chem.-Ztg. 31, 348 (1907), 39, 613 (1915), benutzten als Fällungsreagens Alkoholäther und Schwefelkohlenstoff, Holde und Landsberger, Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle usw., IV. Aufl. 1913, S. 316 ein Gemisch von Alkohol und Chloroform.

schmelzende Paraffine (Schm. 60/62,5 bis 68/68,8) + 3,0 bis + 6,5¹⁾. Mit steigendem Schmelzpunkt der Paraffinfraktionen (36,5/38⁰ bis 69⁰) steigen Refraktometerzahlen - 8,5 bis + 8,5; alle technischen Paraffine bis zum Schm. 60/61,5⁰, auch Hochvakuumparaffine enthalten minimale Mengen (0,1 bis 0,2⁰/₀) nicht mehr fällbarer öligere Anteile von hoher Refraktometerzahl $n_{90} = 22-38$. Diese Mengen stören aber nicht den Nachweis von Paraffinzusätzen, wie an normal schmelzenden Hartparaffinen festgestellt wurde.

Reine, einmal mit Schwefelsäure und Blutlaugensalzrückständen raffinierte Ceresine zeigen bei 90⁰ 7,6-19,2, bei wiederholt raffinierten Proben 10,1-16, Tschelekenceresin bis 19,2, also wechselnde Skalenteile²⁾. Das Verfahren zum Paraffinnachweis ist in Rücksicht hierauf für normal (53⁰) schmelzendes Hart- und Weichparaffin wie folgt festgesetzt worden³⁾:

2 g raffiniertes Ausgangsmaterial werden im Erlenmeyerkolben in 60 cm³ Chloroform unter vorsichtigem Anwärmen gelöst und mit 120 cm³ 96⁰/₀igem Alkohol gefällt, danach 10-15 min im Wasserbade von genau 20⁰ belassen. Man saugt auf einer Porzellannutsche von etwa 8 cm Durchmesser möglichst schnell ab und bringt die an der Wandung des Kolbens haftenden festen Anteile mit einer kleinen Federfahne ohne weitere Nachspülung von Flüssigkeit möglichst vollständig zur Hauptmenge des Niederschlags. Dieser wird durch starkes Absaugen und Ausdrücken mit einem kleinen Metallspatel möglichst von Lösungsmitteln befreit, mit einem Spatel bzw. durch Ablösen mit Benzol in ein gewogenes Schälchen gebracht und nach Verdunsten des Benzols bei 105⁰ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Gewicht ergibt die 1. Fällung.

Das durch Verdunsten von Flüssigkeit beim Absaugen mehr oder weniger stark getrübe Filtrat der Fällung 1 wird vom Lösungsmittel durch Destillation befreit; der völlig trockene Rückstand wird in 10 cm³ Chloroform gelöst und von neuem bei 20⁰ mit 30 cm³ 96⁰/₀igem Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird in der eben beschriebenen Weise weiter verarbeitet und ergibt Fällung 2. Das Filtrat dieser Fällung wird abdestilliert, der Rückstand mit Benzol in ein gewogenes Schälchen gespült und nach Verjagen des Lösungsmittels bei 105⁰ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Rest r). Nach Ermittlung der Refraktometerzahl wird Rest r in 5 cm³ Chloroform gelöst, bei 20⁰ mit 30 cm³ 96⁰/₀igem Alkohol gefällt, wobei man bei Einhaltung der oben gegebenen Versuchsvorschrift die Fällung 3 und den Rest r' erhält.

Die erzielten Ergebnisse sind in Tab. 76 zusammengestellt; zur Mischung wurde ein Paraffin vom Schm. 53⁰ benutzt.

Tabelle 76.

Refraktometerzahlen reiner Ceresine und ihrer Mischungen mit Paraffin bei fraktionierter Fällung.

	Fällung 1		Fällung 2		Rest r		Fällung 3		Rest r'		
	%	n_{90}	%	n_{90}	%	n_{90}	%	n_{90}	%	n_{90}	
Reine Ceresine	76,7/93	8,7/17,9	1,5/11,4	3,8/14,1	3,3/8,4	13,6/31,2	0,4/1,3	2,7/8,9 ⁴⁾	2,1/7	17,2/33,9 ⁵⁾	
Mischungen mit % Paraffin	10	71,5/84,5	8,6/17,5	5,6/14,4	2/5	5,3/9,7	4,5/16,8	0,8/2,1	-0,1/3,3 ⁶⁾	3,6/8,2	6,2/20,3
	15	75,4	13,3	9,3	3,6	11,7	14,6	2,5	1,1	8,5	18
	20	75,5	12,4	9,7	2	11,5	11,5	2,1	-0,1	8,7	15,4

¹⁾ Holde und H. H. Franck, *Petroleum* **9**, 671 (1914). Man bestimmt n_{90} bzw. die entsprechenden Refraktometergrade im Abbeschen Refraktometer bzw. Zeißschen Butterrefraktometer bei Heizung der Prismen mit Dampf bei 100⁰, addiert zur Umwertung auf 90⁰ den Wert 0,004 zu dem abgelesenen n_{100} und rechnet diese Zahl gemäß Tab. 10, S. 64 in die entsprechenden Skalenteile des Butterrefraktometers um.

²⁾ Holde und Smelkus, *Holde*, 5. Aufl., S. 417. ³⁾ Dieselben, ebenda.

⁴⁾ 14 bei Tschelekenceresin. ⁵⁾ 15,6 desgl. ⁶⁾ 5 desgl.

Aus den Brechungsexponenten allein lassen sich Paraffinzusätze bis zu 15% herab in der 2. und noch deutlicher in der 3. Fällung erkennen, bei 10% Paraffin-gehalt greifen die Zahlen etwas ineinander. Ganz scharf gelingt aber der Nachweis von Paraffin in Mengen bis zu 10% durch folgende Berechnung: Der Quotient aus der Summe von n_{30} der Fällung 3 und des Restes r' einerseits und der Summe der entsprechenden Gewichtsmengen andererseits $(n_3 + n_{r'}) / (g_3 + g_{r'})$ ergibt auch für Mischungen von Ceresinen mit 10% Paraffin charakteristische Unterschiede¹⁾. Dieser Quotient beträgt nämlich bei reinen Ceresinen (auch bei Tschelekenceresin, das sich sonst von normalem Ceresin abweichend verhält) 3,3–8,1, bei Mischungen mit 10% Paraffin 1,3–2,6. Für Röhrenwachs (s. oben), das im wesentlichen ein Gemisch von Erdwachs, Paraffin und Erdöl ist, kann das vorstehende Verfahren zum Paraffinnachweis nicht in Betracht kommen, weil es sich auch nach der Entfernung des Öls durch Raffination wie ein künstliches Gemisch von Ceresin und Paraffin verhält.

b) Ölgehalt: Das Ceresin wird nach Auflösen in Chloroform durch Versetzen mit dem gleichen Volumen Alkohol in der Hauptmenge ausgefällt, abgesaugt, im Filtrat nach S. 108 bei -20° der Rest der festen Kohlenwasserstoffe abgeschieden, das Filtrat dann eingedampft und der ölige Rückstand gewogen.

c) Kolophonium wird durch erschöpfendes Ausziehen mit 70%igem Alkohol abgetrennt. Aus den vereinigten, nach dem Erkalten klar filtrierten Auszügen wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand wird bei $100-115^{\circ}$ bis eben zur klaren Schmelze getrocknet und gewogen. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Fettsäuren wird der mit 70%igem Alkohol erhaltene Auszug nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels nach der S. 683 gegebenen Vorschrift weiter verarbeitet. Reaktionen des Kolophoniums s. S. 239. Auch in Paraffin kann in gleicher Weise Kolophonium bestimmt werden. Man kann die sauren Bestandteile des Kolophoniums auch durch verdünnte alkoholische Lauge, z. B. $n/2$ -Lauge, extrahieren.

d) Erdölrückstände, d. h. feste Rückstände der Mineralöldestillation geben bei Behandlung der Probe mit Petroleumbenzin starke Asphalt-niederschläge, welche in Benzol löslich sind, während rohes Erdwachs sich in Benzin fast völlig löst bzw. nur äußerst geringfügigen, wenig charakteristischen Rückstand (mechanische Verunreinigungen) hinterläßt.

e) Mineralische Zusätze wie Talk, Kaolin, Gips werden nach dem Versaschen oder Auflösen des Erdwachses in Benzin durch Untersuchung des Rückstandes nach den bekannten analytischen Verfahren qualitativ und quantitativ ermittelt.

f) Zusätze verseifbarer Stoffe, wie Stearin, Palmitin, Japanwachs, Talg usw. werden nach den S. 540 ff. beschriebenen Verfahren festgestellt.

3. Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, Tropfpunkt werden nach S. 49 ff. ermittelt. In der Regel wird bei Ceresin der Schmelzpunkt im Capillarrohr, bei rohem Erdwachs und bei zolltechnischen Prüfungen der Tropfpunkt festgestellt.

¹⁾ H. Smelkus, Chem.-Ztg. 44, 273, 286 (1920).

Fünftes Kapitel.

Durch pyrogene Zersetzung aus Kohlen, Torf, Holz und bituminösem Schiefer gewonnene Teere.

Während die in der Natur vorkommenden Erdöle, Erdwachs und Naturasphalt diejenigen Stoffe, auf deren Gewinnung ihre Verarbeitung im wesentlichen abzielt (Benzin, Leuchtöl, Schmieröl, Paraffin, Ceresin usw.), bereits fertig vorgebildet enthalten, so daß diese nur durch die im vorstehenden beschriebenen Destillations-, Filtrations-, Schwitzmethoden usw. voneinander zu trennen sind, entstehen die sog. Teere aus ihrem Ausgangsmaterial Kohle, Holz, Torf usw. erst durch pyrogene Zersetzung der in diesen enthaltenen Rohbitumina. Je nach der Apparatur, in welcher die Rohbitumina pyrogen zersetzt werden, unterscheidet man Schwel-, Generator-, Drehtrommel-Teer usw., und je nach der Temperatur, bei welcher die Entstehung des Teers vor sich geht, Hoch- und Tieftemperaturteer (letzterer auch Urteer genannt¹⁾). In Deutschland steht, insoweit der Teer das Hauptprodukt ist, die Braunkohlenindustrie an erster Stelle.

A. Braunkohlenteer²⁾.

I. Entstehung der bituminösen Kohlen.

Man nimmt nach Fritsch³⁾ an, daß die Braunkohle als Verwesungsprodukt der tertiären subtropischen Flora entstanden ist, wobei aus den Wachsen, Fetten und Harzen der Pflanzen das Bitumen sich bildete. Nach dem Gehalt an Bitumen teilt man die Braunkohlen ein in Feuerkohle, Schwelkohle und Extraktionskohle (mit mehr als 8% löslichem Bitumen). Fast reines Wachs ist der früher in der Nähe von Weißenfels vorkommende, heute kaum mehr auffindbare Pyropissit⁴⁾.

¹⁾ F. Hoffmann, Teerfeuerungstechnik 1918. S. 208.

²⁾ Scheithauer, Industrie der Mineralöle, und E. Graefe, Die Braunkohlenteerindustrie, Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden. Bd. II, Halle a. S., Verlag von W. Knapp. Scheithauer, Die Schwelteere. II. Aufl., bearbeitet mit E. Graefe. Verlag von Otto Spamer 1922. Leipzig.

³⁾ Verhandl. des Bergmannstags in Halle a. S. (1889).

⁴⁾ Heinold (Beiträge zur Kenntnis der Schwelkohle. Inaug.-Diss. Halle 1903) führt die getrennte Bildung von Feuer- und Schwelkohle auf Schwankungen des Wasserspiegels zurück, der bei Bedeckung der Pflanzenmaterialien infolge Abhaltung von Sauerstoff die Vertorfung zu Feuerkohle, im anderen Fall durch Bloßlegung der Pflanzenreste die Verwesung der celluloseartigen Anteile und die

Über die Rolle, welche Cellulose und Lignin der Pflanzen bei der Bildung der Braunkohle, insbesondere der Huminsäuren, eines wichtigen Bestandteils der letzteren, spielen, gehen die Meinungen auseinander.

Nach F. Fischer¹⁾ soll die Cellulose unter Mitwirkung von Bakterien völlig verwesen, was etwa der Ansicht Heinolds über die Bildung der Schwelkohle entspreche, während aus dem nach der Verwesung der Cellulose mit dem Wachs verbleibenden Lignin die alkalilöslichen Huminsäuren entstehen, die durch Polymerisation oder Oxydation in Humusstoffe übergehen; aus diesen soll durch Verkohlung bei gewöhnlicher Temperatur Braunkohle oder Steinkohle entstehen. Nach Marcusson²⁾ sollen die Huminsäuren aus der Cellulose entstanden sein, indem aus dieser durch Hydrolyse Lävulose, weiterhin Lävulinsäure, Oxymethylfurfurol und aus letzterem, unter intermediärer Bildung von Succinaldehyd, Huminsäuren mit Peri-Difuranringen gebildet werden. Das beim Erhitzen der letzteren auf 250° unter Abspaltung von Kohlensäure erhaltliche ammoniakunlösliche Produkt zeigt im wesentlichen das Verhalten von Braunkohle. Auch Klever³⁾ hält die Cellulose für das Urmaterial von Huminsäuren, Torf und Kohlen.

Eine Beteiligung des Lignins an der Bildung der Huminsäuren in Torf und Braunkohle nahm schon Hoppe-Seyler⁴⁾ an. Auch Willstätter sowie E. Erdmann⁵⁾ erblicken im Gegensatz zu F. Fischer im Lignin und der Cellulose des Holzes die beiden Komponenten, aus denen die Kohle entstanden sei. Hierfür spricht die in Braunkohlen oft völlig erhaltene Holztextur sowie das mikroskopisch stets nachweisbare Pseudozellengewebe.

II. Technologisches.

Früher wurde Braunkohlenteer überwiegend durch trockene Destillation (Verschwelung) bituminöser Braunkohle gewonnen, wobei als Rückstand des Schwelens der als Heizmaterial wertvolle Grudekoks erhalten wurde. Das gesteigerte Bedürfnis nach flüssigen Heizstoffen und Schmierölen hat neuerdings dazu geführt, die Braunkohle bei möglichst niedriger Temperatur in Generatoren zu vergasen, wobei unter Verzicht auf die Grude neben Kraft- und Heizgas ein paraffinreicher Teer als Hauptprodukt gewonnen wird.

Sowohl der Schwelteeer als auch der Generatorteer werden durch Destillation, Raffination, Krystallisation und Filtration auf Solaröl, Putzöl, Paraffinöl oder Gasöl für Motorenpeisung, Schmieröl, Paraffin usw. verarbeitet.

Der Anfall an Gasöl beträgt 40—50% der Teerverarbeitung.

Anhäufung der widerstandsfähigeren Wachse und Harze als Material für die Schwelkohle veranlaßte. Er zeigte auch, daß die Flora des Schwelkohlengebiets der Tertiärzeit die zur Bildung von Pyropissit geeigneten Pflanzen und Bäume in reichlicher Menge aufwies; s. a. Potonié, Die Entstehung der Steinkohle und der Kaustobiolithe überhaupt. Berlin, Gebr. Bornträger.

¹⁾ Brennstoffchemie **2**, 37 (1921).

²⁾ Z. angew. Chem. **32**, 114 (1919); Ber. **54**, 542 (1921).

³⁾ Z. f. angew. Chem. **34**, 275 (1921).

⁴⁾ Z. physiol. Chem. **13**, 84 (1889). ⁵⁾ Z. angew. Chem. **34**, 312 (1921).

Die seit einigen Jahren von der DEA in Rositz aufgenommene Generatorteergewinnung und Verarbeitung liefert neben leichten Ölen und gutem Kerzenparaffin auch brauchbare Schmieröle von E_{50} bis zu 5, welche bei der Aufarbeitung der Öle nach dem Edeleanuverfahren aus den Preßölen der Paraffingewinnung erhalten werden.

Die in den 50er Jahren des vorigen Jahrhunderts entstandene, von Grotowsky, Schwarz, Riebeck, Wernecke, Krey geförderte Schwelindustrie ist durch die Einführung der stehenden Rolleschen Zylinderöfen (1858) lebensfähig geworden; diese wurden durch die um 4 m höheren, den Verbrauch an Feuerkohle auf ein Minimum herabdrückenden Werneckeschen Schwelzylinder ¹⁾ wesentlich verbessert. Ersparnisse an Heizkohle erreichten Wernecke und Ziegler durch Heizung der Schwelöfen mit Schwelgasen, während Krey die Benutzung der Schwelgase zum Speisen der Motoren einführte.

Derselbe Autor schlug auch die Überführung des Kohlenoxyds des Schwelgases in ameisensaure Salze vor.

Das Bitumen ist in der Braunkohle als hochschmelzender verseifbarer Ester, sog. rohes Montanwachs, enthalten, das technisch durch Extraktion mit Lösungsmitteln gewonnen wird (S. 760). Nicht jede Kohle eignet sich aber zur Extraktion. Solche Kohlen, die nicht genügend Extraktionsausbeute geben, werden verschwelt und geben hierbei einen salbenartigen, durch Zersetzung des Bitumens entstandenen Teer, der zur Zeit ebenso wie die aus ihm abzuschheidenden Öle und festen Paraffine als weniger wertvoll gilt als das hochschmelzende Montanwachs.

Die Teerausbeute beim Schwelen ist in der Regel größer als die Wachsausbeute, weil auch das bei normaler Extraktion, d. h. beim Extrahieren unter gewöhnlichem Druck unlösliche Bitumen beim Schwelen in Teer übergeht. Außerdem entsteht der Teer nicht nur aus dem Bitumen (Wachs), sondern auch wenigstens in seinem paraffinärmeren Teil, aus den Huminsäuren, der Cellulose und anderen wasserstoffhaltigen Bestandteilen der Kohle ²⁾.

Die grubenfeuchte Schwelkohle ist braunschwarz, mehr oder weniger plastisch und fühlt sich fettig an, im trockenen Zustand ist sie im Gegensatz zu der dunkleren bis schwarzen Feuerkohle gelb bis gelbbraun. Die beste, jetzt nicht mehr vorkommende Sorte Schwelkohle „Pyropissit“ gab 64—66% Teerausbeute. Die Schwelkohle liefert jetzt 50—60% Wasser, 25—35% Koks, 5—10% Teer und als Rest Gase. 10% Teer sind schon eine gute Ausbeute, man begnügt sich aber auch mit einer Kohle, die weniger Teer gibt. Selbst 5% Teerausbeute können unterschritten werden, wenn für den erzeugten Koks guter Absatz ist. Im Jahre 1905 gaben die Kohlen der sächsisch-thüringischen Schwelindustrie durchschnittlich 3,9 kg Teer pro Hektoliter ³⁾. Bei gutem Absatz von Grudekoks genügten sogar 3 kg Teerausbeute.

¹⁾ Chem.-Ztg. **37**, 1560 (1913). Die große Menge der bei dieser Zylinderhöhe entstehenden gasförmigen Produkte, die zur Heizung der Schwelzylinder fast ganz ausreichen, bedingt die Ersparnis an Feuerkohle.

²⁾ E. Erdmann, Z. angew. Chem. **34**, 312 (1921).

³⁾ Braunkohle **5**, 508 (1906).

Die Verarbeitung des Schwelteers geschieht durch Destillation im Vakuum oder bei gewöhnlichem Druck. Die neuere Werneckesche Stufenblase ¹⁾ soll sich in einzelnen Betrieben bewährt haben.

Bei der Teerdestillation entstehen aus einem guten leichten Teer, ($d = 0,880$) etwa 33% Rohöl, 60% Paraffinmasse, 2% rote Harze (Picene), 2% Koks und 2% Gas. Das Rohöl wird durch Redestillation auf Photogen, Benzin, Putzöl, Solaröl, Gasöl usw. verarbeitet.

Aus den paraffinreichen schweren Destillaten (Paraffinmasse) wird das Paraffin durch Abkühlen und Pressen bzw. Schwitzen gewonnen. Aus den Ablaufölen der Filterpressen wird schweres Photogen, Gasöl, Weich- und Hartparaffinmasse und Goudron gewonnen.

Nach Scheithauer liefert der Schwelteer der sächsisch-thüringischen Braunkohlenteerindustrie 10—15% Paraffin und 50—60% Mineralöle. Die Schmelzpunkte der Paraffine liegen zwischen 35 und 60°. Die spez. Gewichte der Öle liegen zwischen 0,815 und 0,920 (Solaröl 825/830, Putzöl 850/860, Gelböl 860/870, Rotöl 870/880, Gasöl, dunkles Paraffinöl 880/890, schweres Paraffinöl 900/920).

Nebenprodukte der Teerverarbeitung sind Goudron, Pech, Koks, Kreosotnatrium und Kreosotöl.

Die Reinigung der öligen Destillate und Paraffinmassen von Kreosoten und sog. Brandharzen, die früher nur durch Laugen oder mit konz. Schwefelsäure und darauffolgendes Laugen unter erheblichen Ölverlusten (infolge von Verharzung und Emulsionen) erfolgte, geschieht seit längerer Zeit in den Riebeck'schen Montanwerken nach Graefe - Krey durch Auswaschen mit 90%igem Sprit in der Kubierschky - Kolonne nach dem Gegenstromprinzip. Hierbei werden bessere Produkte und Ausbeuten erzielt ²⁾.

Generatorverfahren ³⁾: Bei dem in großem Maßstab in Rositz von der DEA ausgeübten Generatorverfahren wird brikettierte Kohle im oberen Teil des Generators (Einschüttungszone) in einer eingehängten Schwelglocke bei verhältnismäßig niedriger Temperatur durch die von unten kommenden heißen Generatorgase verschwelt (Tieftemperaturteer). Die Vorzüge dieses Verfahrens bestehen darin, daß weniger Teer zersetzt, mehr Kohle durchgesetzt wird als beim gewöhnlichen Schwelverfahren und der Stickstoff der Kohle nutzbar gemacht wird. Die nur im oberen kälteren Teil des Generators entstehenden Teerdämpfe werden gleich nach ihrer Entstehung von den Generatorgasen mitgenommen, so daß sie keine Gelegenheit zur Zersetzung haben und die Urteerausbeute daher etwa 110% der Schwelteerausbeute beträgt. Die Verbrennung der Kohle findet im tiefsten Teil des Generators auf dem Korbrost statt, in welchen gleichzeitig Luft und Dampf eingeblasen werden. Die hierbei gebildeten Verbrennungsgase, die auch Wassergas enthalten, steigen dann in die sog. Reduktionszone, wo sie durch Umsetzung mit der herabsinkenden ausgeschwelten Kohle (Vergasungs-

¹⁾ Petroleum 9, 160 (1913/14); Z. angew. Chem. 26, 528 (1913).

²⁾ Z. angew. Chem. 26, 527 (1913). D.R.P. 232 657. Das durch Spritextraktion gewonnene Kreosotöl kommt als sog. „Fresol“ in den Handel.

³⁾ S. a. Graefe, Die Braunkohlenindustrie 1922, S. 51ff. Verl. v. W. Knapp, Halle a. d. S.

prozeß) das eigentliche Generatorgas bilden. Die Wärme dieses nach der Schwelzone weiter aufsteigenden Gases bewirkt die Verschmelzung der Kohle in der Schwelglocke. Mit dem Schwelgas verläßt das Generatorgas oben den Generator. Die Kohle wird also auf ihrem Weg durch den Generator nacheinander verschwelt, vergast und der Rest verbrannt, wobei Teer, Gas und Asche entsteht. Ein Übelstand des Generatorverfahrens besteht darin, daß man einstweilen vorgetrocknete oder brikettierte Kohle verwenden muß.

Das Generatorgas hat einen ökonomischer auszunutzenden Heizwert als der etwa 20% Wasser enthaltende Grudekoks, der aber bisher bei günstigem Bahntarif einen großen Aktionsradius in seiner Verwendung besitzt und insbesondere auch viel Aufnahme im Haushalt gefunden hat, während die Leitung des Gases über weitere Strecken die Investition erheblicher Geldmittel erfordert.

Das den Generator verlassende Generatorgas-Schwelgas-Teer-Wasserdampf-Gemisch wird in großen stehenden Kühlanlagen von dem Hauptteil des Teeres und dem Schwelwasser befreit.

Das Gas wird nebst Schwelwasser durch verdünnte Schwefelsäure in einer nach dem Kopperschen Verfahren arbeitenden Anlage auf Ammoniumsulfat verarbeitet. Es gibt dann in Ölskrubbern leichte Benzine ab und wird hierauf seiner Hauptverwendung als Heiz- und Leuchtgas zugeführt. Als ein besonderer Fortschritt der DEA-Generatoren wird hervorgehoben¹⁾, daß ein Teil der eingeführten Briketts nicht in die Verbrennungszone gelangt, sondern gleich nach der Verschmelzung seitlich aus den Generatoren in Form von Grudekoks (sog. Brikogrupe) als leicht verbrennlicher Qualitätsbrennstoff gewonnen wird.

Die Verarbeitung des Generatorteers ist deshalb schwerer als diejenige von Schwelteer, weil ersterer meistens mehr Wasser, aschehaltige Stoffe und feinste Kohle suspendiert enthält und leicht beim Destillieren zum Überschäumen neigt. Der gut entwässerte Generatorteer wird in Rositz in kontinuierlich arbeitenden Hochvakuumanlagen System Steinschneider - Porges wie Erdöl in den großen europäischen Erdölestillationsanlagen verarbeitet, wobei zur Vermeidung von Zersetzungen die Destillation durch Einleiten von überhitztem Dampf unterstützt wird. Der Teer wird nur so weit abdestilliert, daß er die letzte Blase mit einer Temperatur von etwa 350° als fließendes Pech verläßt, so daß die Destillation auf Koks, die Abkühlung der Blasen und die mühsame Entfernung des Koks vermieden wird.

Das Pech wird in besonderen Blasen im Vakuum auf etwa 30% Paraffinöl, rote Harze und Elektrodenkoks destilliert. Die mit Wasserdampf gewonnenen gemischten Teerdestillate passieren mit Rohteer gefüllte Kühler, sog. Vorwärmer, wodurch der Rohteer zur Temperatur der ersten Blase vorgewärmt und zum Teil entwässert wird, und hierauf Wasserkühler, in denen eingespritztes Wasser die Kondensation vervollständigt.

Zur Reinigung der einzelnen Destillate wird in Rositz in erster Linie die Behandlung mit flüssiger schwefeliger Säure nach Edeleanu angewendet, welche aromatische und färbende Substanzen leicht löst²⁾. Nur bei besonderen Qualitätsmarken von Schmierölen findet eine Nachreinigung mit konzentrierter Schwefelsäure statt. So ist es möglich, aus dem Generatorteer nicht nur hochwertige Marken Kerzenparaffin neben Weichparaffin, sondern auch verschiedene Sorten kältebeständiges Schmieröl wie Achsenöl, Transmissions- und Maschinenöl bis zum hellen Spindelöl zu gewinnen und die verharzenden Stoffe der Rohdestillate genügend zu entfernen.

Die Paraffinöle werden in vertikalen Waschanlagen durch 5%ige Natronlauge von Kreosoten befreit, die alsdann aus der Lauge durch Kohlensäure ausgefällt werden.

Das kreosotfreie Paraffinöl wird zunächst bei gewöhnlicher Temperatur von festem Paraffin in großen Filterpressen abgepreßt, dann in großen Trommeln

¹⁾ Mitteilung der DEA. ²⁾ Z. angew. Chem. **36**, 500 (1923).

unter ständigem Rühren stark gekühlt und von weiter ausfallenden Paraffinen wieder abgepreßt. Das Paraffin wird nur durch Schwitzen, nicht durch Pressen mit Benzin gereinigt, wie dies zum Teil bei Schwelparaffin noch erforderlich ist. Die Paraffingatsche werden in Anlagen nach Porges ölfrei geschwitzt, mit konz. Schwefelsäure und Fullererde raffiniert und als schneeweiße oder hellgelbe Ware nach der Kaskadenmethode in Tafeln gegossen. Zur Vermeidung von Vergilben werden diese in Kammern mit blauem Licht gelagert.

Das abgepreßte Paraffinöl wird nach dem Edeleanu-Verfahren mit schwefliger Säure behandelt, wobei 25% eines farblosen Paraffinöls zurückbleiben, während in den Extrakt hauptsächlich ungesättigte Verbindungen übergehen.

III. Physikalische Eigenschaften des Schwelteers.

Braunkohlenschwelteer ist bei Zimmertemperatur butterartig fest, gelblichbraun bis dunkelbraun und riecht kreosotartig, zum Teil auch nach Schwefelwasserstoff, welcher sich bei der Teerdestillation oft in erheblicher Menge bildet. Er hat spez. Gewicht 0,850/910 bei Zimmertemperatur, wird bei mäßiger Erwärmung leichtflüssig, da er keine viscosen Schmierölanteile enthält; sein Erstarrungspunkt liegt je nach der Zusammensetzung zwischen + 15 und + 30°. Der Teer beginnt gegen 80°, bisweilen auch erst gegen 100° zu sieden. Die Hauptmenge der Destillate geht zwischen 250° und 350°, bei einigen Teeren zwischen 250° und 300° über.

Bei einem neueren Vergleich von Rositzer Generatorsteer mit einem guten Thüringer Schwelsteer wurden folgende Unterschiede gefunden¹⁾.

	d^{70}	ep	E_{70}	fp	Es sieden:	
					bis 250°	bis 300°
Rositzer Teer . .	0,903°	37°	1,58	110°	7,5%	26,5%
Schwelsteer . . .	0,856°	30°	1,30	74°	21,0%	46,5%

Der Generatorsteer ist also dem Schwelsteer mindestens ebenbürtig.

IV. Chemische Zusammensetzung der Schwelprodukte²⁾.

Von den Hauptbestandteilen der Schwelkohle, dem Bitumen, alkalilöslichen Huminsäuren und Restkohle geben beim Verschwelen, auf wasserfreie Ausgangskohle berechnet, an erster Stelle das Bitumen, an zweiter Stelle die Restkohle Teer, die Huminsäuren geben wenig, aber kreosotreichen Teer³⁾.

Der Rohteer enthält als Hauptbestandteile gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Erstere überwiegen und finden sich vom Hexan C_6H_{14} bis zum festen Heptakosan $C_{27}H_{56}$ vor; der immerhin reichliche Gehalt des Braunkohlenteers an ungesättigten Kohlenwasserstoffen

¹⁾ Seidenschnur, Braunkohlenarchiv 1922, H. 2, S. 25 durch E. Graefe, loc. cit. S. 56.

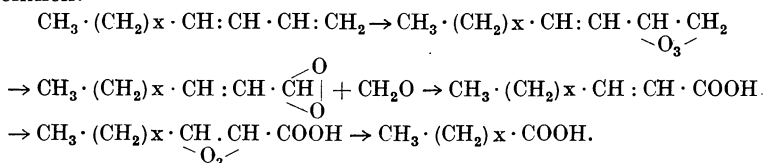
²⁾ E. Rosenthal, Z. angew. Chem. **6**, 109 (1893); **14**, 665 (1901); **16**, 221 (1903); Chem.-Ztg. **14**, 870 (1890); H. Krey, Ber. **28**, 106 (1895); Oehler, Z. angew. Chem. **11**, 561 (1899); Heusler, Ber. **25**, 1665 (1892) u. **28**, 493 (1895); Krafft, Ber. **21**, 2256 (1888); Ihlder, Z. angew. Chem. **17**, Heft 16 (1904).

³⁾ W. Schneider, Gesammelte Abh. z. Kenntnis der Kohle, **3**, 325 (1918); E. Erdmann, Z. angew. Chem. **34**, 309 (1921).

bewirkt, daß Braunkohlenteeröle, ebenso die leichter schmelzenden Paraffine erheblich mehr Jod (erstere bis zu 70%, Paraffin bis zu 9%) absorbieren als die entsprechenden Erdölerzeugnisse und daher mit rauchender Salpetersäure und mit Schwefelsäure unter wesentlich stärkerer Temperaturerhöhung als die aus Rohpetroleum gewonnenen Produkte reagieren. In geringeren, aber immerhin noch bemerkenswerten Mengen finden sich im Braunkohlenteer 10—15% Phenole und Kresole, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol und dessen Homologe, Naphthalin (0,1 bis 0,2%), Chrysen $C_{18}H_{12}$ und Picen $C_{22}H_{14}$, sowie kleine Mengen hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe. Ferner sind in kleinen, für die Gewinnung allerdings nicht lohnenden Mengen Aldehyde, Ketone, $\frac{1}{4}$ % Pyridinbasen von C_5H_5N aufwärts bis zum Parvolin $C_9H_{13}N$, auch Chinolin und Schwefelverbindungen wie Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Thiophen C_4H_4S , Thiotolen und Mercaptane gefunden worden.

Nach neueren Feststellungen¹⁾ ist der Gehalt des Braunkohlenschwelteers an schwefelhaltigen und ketonartigen Stoffen erheblich größer; in einzelnen Fraktionen des von Basen und Kresolen befreiten Öles kommen bis zu 35% dieser Verbindungen vor, welche die im Vergleich zu Erdölprodukten unangenehmen, weniger auf die Gegenwart ungesättigter Kohlenwasserstoffe zurückzuführenden Eigenschaften der Braunkohlenteerprodukte bedingen.

Die S. 494 erwähnte Umwandlung von Gasöl aus Schwelteeer durch Ozonisation in nicht explosive Ozonide und aliphatische, gut schäumende Seifen gebende Fettsäuren²⁾ macht endständig konjugierte, nach folgendem Schema gespaltene Doppelbindungen in den Teerölen wahrscheinlich.



Die Bildung von Formaldehyd bei der Ozonisation weist auf mindestens teilweise endständige Stellung der konjugierten Doppelbindungen hin; es treten aber noch andere Aldehyde sowie Ketone und niedere Fettsäuren bei der Ozonisation auf, die noch andere Gruppierungen und verzweigte Ketten wahrscheinlich machen³⁾.

¹⁾ J. K. Pfaff und Kreutzer, Z. angew. Chem. **36**, 437 (1923), s. a. frühere Feststellung von erheblichen Mengen von Ketonen (bis 27%) im Schwelteeer (weniger im Generatorteeer) von Marcusson und Picard, ebenda **34**, 202 (1921).

²⁾ Harries, Koetschau und Fonrobert, Chem.-Ztg. **41**, 117 (1917); Ber. **52**, 65 (1919).

³⁾ Molinari und Fenaroli, Ber. **41**, 3704 (1908) hatten bei der Ozonisation von Erdöl pulverige Ozonide erhalten, die bei Zimmertemperatur bald in eine rote weiche Substanz übergingen und sich bei 105° stärker zersetzten. Sie zeigten, daß die optische Aktivität des Erdöls durch Abscheidung der Ozonide nicht zurückgeht, also nicht auf Cholesterin zurückzuführen ist, das mit Ozon reagiert. Die Verf. unterschieden Petroleum verschiedener Herkunft mittels der Ozonzahl,

Das Schwelgas enthält meist 10% CO_2 , 1–2% schwere Kohlenwasserstoffe C_mH_n , vorwiegend Äthylen und Benzol, 0,1–6,3% O_2 , 10–30% H_2 , 5–15% CO , 6,4–25% Methan, auch höhere Homologe wie Äthan, 10–42% N_2 , 1–3% H_2S .

Im Schwelwasser wurden Alkohole, Aldehyde, Ketone, Nitrile, Essigsäure, drei höhere Homologe dieser Säurereihe und andere Säuren, Phenole, auch Brenzcatechin, etwa 0,03% NH_3 ¹⁾ nachgewiesen.

Der Koks enthält 15–25% Asche und ist, wie bekannt, ein vorzügliches Heizmittel für sog. „Grudeöfen“.

V. Spezielle chemische Methoden zur Ermittlung der Zusammensetzung der Schwel- und Generatorsteere.

Nach den neueren Forschungen hat man im Braunkohlenteer, sowohl dem Schwel- wie auch dem Generatorsteer mit einer beträchtlichen Zahl verschiedener Körper zu rechnen: gesättigte und ungesättigte sowie aromatische evtl. auch naphthenische Kohlenwasserstoffe, Thiophenkörper, Alkohole, Ketone, Wachsester, Carbonsäuren, Phenole, organische Basen, Harz- und Asphaltstoffe. Infolgedessen ist auch eine reiche Literatur gerade in den letzten Jahren entstanden, welche sich dem qualitativen und quantitativen Nachweis dieser Stoffe widmet.

Die hier skizzierten Verfahren (s. a. unter Erdöl S. 105ff. und Steinkohlenteer S. 418ff.) gelten in der Hauptsache auch für die systematische Untersuchung anderer Teere, die aus der trockenen Destillation oder Vergasung organischer Stoffe hervorgegangen sind.

1. Abtrennung der Basen.

Als Basen kommen Ammoniak, Methylamin, dessen Homologe, Pyrrol-, Pyridin- und Chinolinderivate in Betracht.

Zur Abtrennung der basischen Anteile wird der nötigenfalls mit etwas Äther oder Benzol verdünnte Rohteer (1–2 l) mehrere Male mit verdünnter (etwa 10%iger) Salz- oder Schwefelsäure ausgeschüttelt, bis der saure Auszug beim Übersättigen mit Natronlauge kein wasserunlösliches Öl mehr abscheidet, bzw. nicht mehr den meist sehr charakteristischen Geruch der freien Basen zeigt. Letzteres Kriterium ist zu beachten, da manche Basen (niedere aliphatische Amine sowie Pyridin) in Wasser leicht löslich sind. Die aus dem schwefelsauren Auszug mittels Natronhydrat in Freiheit gesetzten Basen werden in Äther aufgenommen, die Lösung mit Na_2SO_4 oder K_2CO_3 (nicht mit CaCl_2 , das mit manchen Basen Additionsverbindungen bildet!) getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel vorsichtig abdestilliert. Das Gewicht des Rückstandes gibt die in Wasser nicht löslichen Basen und ist auf Prozente vom Ausgangsmaterial umzurechnen.

d. h. auf Grund der Beschaffenheit des Kohlenwasserstoffs, welcher das Ozonid gebildet hat, z. B. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}$ oder $\text{C}_{15}\text{H}_{16}$, beides Naphthenkohlenwasserstoffe mit zwei doppelten Bindungen der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-14}$.

Nach R. Koetschau [Z. angew. Chem. 35, 509 (1922)] können Erdöldestillate auch mit Ozon statt mit Schwefelsäure raffiniert werden. Auch die Teerzahl läßt sich mit Ozon bestimmen. Erdölazonide sind zur Lackfabrikation geeignet (D.R.P. 323 155).

¹⁾ Rosenthal, Z. angew. Chem. 14, 665 (1901); Braunkohle 4, 567 (1903/04).

Um auch die beim Ausäthern in der wäßrig-alkalischen Lösung bleibenden Basen (Ammoniak und die niedrigsten aliphatischen Amine) zu bestimmen, werden diese in eine mit einer bekannten überschüssigen Menge $n/10$ -Salzsäure beschickte Absorptionsvorlage destilliert und der Säureüberschuß durch $n/10$ -Natronlauge mit Methylorange als Indicator zurücktitriert. Die so gefundenen — fast immer nur sehr geringen — Werte werden auf Gramm Ammoniak umgerechnet ($1 \text{ cm}^3 n/10\text{-HCl} = 1,7 \text{ mg NH}_3$).

Zur Kontrolle der Basenbestimmung empfiehlt es sich, den schwefelsauren Auszug des Teers im Kjeldahl-Kolben mit stickstofffreier Natronlauge 15 min zur Vertreibung der flüchtigen Basen (einschl. NH_3) zu destillieren¹⁾. Das Destillat wird in $25 \text{ cm}^3 n/1\text{-HCl}$ aufgefangen und titriert (Gesamtbasizität an flüchtigen Basen, Titration I). Aus der titrierten Lösung werden mit Natriumbicarbonat die Pyridinbasen in Freiheit gesetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wird mit $25 \text{ cm}^3 n/1\text{-HCl}$ ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und die saure Lösung mit $n\text{-NaOH}$ zurücktitriert (Kongorottpfapier). Man findet so die von Pyridinbasen herrührende Basizität (Titration II). Die Differenz zwischen I und II gibt die Ammoniak- und Methylaminbasizität.

Pyridin ($Kp = 115^\circ$) kann sich z. T. bei der Behandlung des Rohteers mit verdünnter Schwefelsäure der Gewinnung entziehen, insoweit es in Form der von A. Spilker²⁾ aufgefundenen Verbindung mit Phenol vorliegt, welche bei $180\text{—}190^\circ$ siedet und erst durch Natronlauge zersetzt wird. In Rücksicht hierauf muß man die nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und Soda (siehe b) mit überschüssiger Natronlauge abgeschiedene Phenollösung, welche das in Freiheit gesetzte Pyridin enthält, mit verdünnter Schwefelsäure ansäuern. Aus dem schwefelsauren, von den Phenolen getrennten Auszug ist das Pyridin mit Lauge in Freiheit zu setzen und durch fraktionierte Destillation bzw. durch weitere Reinigung über das Zinkdoppelsalz³⁾ zu isolieren.

Die Erkennung einzelner Basen kann (bei genügenden Mengen nach vorheriger fraktionierter Destillation und Kennzeichnung der Siedepunkte, Dichte usw.) durch typische Fällungs- und Färbungsreaktionen erfolgen. Als Beispiele seien angeführt:

Anilin: Färbt eine filtrierte wäßrige Chlorkalklösung intensiv violett.

Pyrrrol und Homologe: Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird durch die Dämpfe der Base rot gefärbt.

Pyridin: Zeigt charakteristischen unangenehmen Geruch (nach Tabakqualm); bildet ein in Wasser schwerlösliches Ferrocyanat.

Chinolin: Das Bichromat ist in Wasser schwer löslich.

Über Bestimmung von Basen mittels Cadmiumchlorid s. S. 418.

2. Abtrennung der sauren Anteile.

Hier kommen die (meist nur in geringer Menge vorhandenen) sodalöslichen Carbonsäuren, sowie die stark vertretenen sodaunlöslichen, in Natronlauge löslichen Phenole, d. h. die höheren Homologen des Phenols, wie Kresole, Xylenole, auch mehrwertige Phenole in Frage.

a) Carbonsäuren.

Zunächst werden die Carbonsäuren dem von Basen befreiten Teer durch mehrmaliges Ausschütteln mit verdünnter, z. B. 10% iger, wäßriger Sodalösung entzogen. Aus der alkalischen Lösung werden sie durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird

¹⁾ Graefe, Laboratoriumsbuch 1923, S. 53.

²⁾ Lunge-Berl, VII. Aufl., III. Bd., S. 214.

³⁾ Weger, Z. angew. Chem. 22, Heft 9, (1909).

mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und der Äther abdestilliert. Aus dem Gewicht des Rückstandes ist der Prozentgehalt des Rohteers an Carbonsäuren zu berechnen.

Die niedrigsten aliphatischen Säuren, wie Essigsäure, die im Braunkohlenteer selbst allerdings nicht vorkommt, sind in Wasser so leicht löslich, daß sie bei vorstehendem Verfahren nicht mit in die Ätherschicht übergehen. Um sie von der schwefelsauren Lösung zu trennen, leitet man in diese (nach Entfernung der übrigen Säuren) so lange Wasserdampf ein, bis das Destillat nicht mehr sauer reagiert, und bestimmt den Säuregehalt im Destillat durch Titration.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ n}_{/10}\text{-NaOH} = 6 \text{ mg Essigsäure.}$$

Die Isolierung einzelner Säuren aus dem oben erhaltenen Gemisch gelingt bisweilen durch Darstellung schwerlöslicher Metall-, insbesondere Silbersalze; besser, jedoch nur bei größeren Mengen anwendbar ist das Verfahren, die Säuren durch Einleiten von Salzsäuregas in ihre Lösung in überschüssigem absolutem Methylalkohol in die Methylester überzuführen und diese durch fraktionierte Destillation zu trennen (s. S. 534).

b) Phenole.

Die Abscheidung der Phenole mittels Natronlauge bereitet größere Schwierigkeiten als die Isolierung der Carbonsäuren. Da nämlich durch starke Lauge auch Bestandteile des Neutralöls gelöst werden ¹⁾, außerdem beim Durchschütteln des Teers mit der alkalischen Flüssigkeit recht beständige Emulsionen entstehen, ist man gezwungen, mit sehr verdünnter (2–5%iger) Natronlauge zu arbeiten, was bei der großen, durchschnittlich 15–30% bei Urteeren betragenden Menge von Phenolen die Verwendung entsprechend großer Flüssigkeitsmengen bedingt.

Der von Basen und Carbonsäuren befreite Teer wird mit verdünnter (2 bis 5%iger) Natronlauge so lange ausgeschüttelt, bis eine Probe des Extrakts beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure klar bleibt. Aus der alkalischen Lösung werden die Phenole durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Einleiten von Kohlendioxyd ausgefällt, wobei sie sich als dunkle Ölschicht oberhalb der wäßrigen Flüssigkeit ansammeln. Die Ölschicht wird abgehoben und zur Entfernung von Schwefelsäure oder gelösten Salzen mehrmals mit Wasser gewaschen. Der wäßrigen Schicht sowie den Waschwässern werden die gelösten Phenole durch Äther entzogen und mit der Hauptmenge vereinigt. Die Phenole werden in ätherischer Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und nach Verdampfen des Äthers gewogen.

Zur Kennzeichnung bestimmter ein- oder mehrwertiger Phenole dient das Verhalten gegen Eisenchlorid in wäßriger Lösung (Carbolsäure gibt eine Violettfärbung, Brenzcatechin eine Grünfärbung, Resorcin eine dunkelvioletten Färbung), ferner gegen Bleiacetat, das Brenzcatechin in neutraler Lösung als Bleibrenzcatechin, Hydrochinon nur in ammoniakalischer Lösung fällt, während mit Resorcin kein Niederschlag entsteht. (Beispiel der Bestimmung von Dimethylbrenzcatechin s. S. 451.) Mit Bromwasser geben Phenol und Resorcin in Wasser unlösliche Tribromverbindungen. Resorcin kann ferner an der Fluoresceinbildung beim Zusammenschmelzen mit Phthalsäureanhydrid erkannt werden.

a) Bestimmung als Carbaminsäure- und Allophansäureester.

Die Trennung der verschiedenen Phenolhomologen voneinander kann nur mittels fraktionierter Destillation durchgeführt werden. Wenn auch auf diesem Wege keine vollständige Trennung erreicht wird, so ist doch das Vorliegen zwischen engen Grenzen (etwa 5°) siedender Fraktionen die Vorbedingung für eine weitere

¹⁾ Dies erkennt man daran, daß die klare alkalische Lösung beim Verdünnen mit Wasser zunächst milchig trübe wird und bei weiterem Wasserzusatz eine Ölschicht abscheidet.

Reinigung, wie sie z. B. von Avenarius¹⁾ beschrieben wird. Nach dem von ihm angewandten, von Gattermann²⁾ vorgeschlagenen Verfahren läßt man Harnstoffchlorid $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ mehrere Stunden bei Zimmertemperatur auf die absolut-ätherische Lösung der Phenole einwirken und erhält, nach Verdampfen des Äthers und Verrühren des Rückstandes mit Wasser zur Entfernung des gebildeten Salmiaks, die gut krystallisierenden Carbaminsäureester $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OAr}$, bzw. bei Überschuß von Harnstoffchlorid die ebenfalls krystallisierten Allophansäureester $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{COOAr}$ der Phenole. Diese auch bei Anwendung engbegrenzter Phenolfractionen noch nicht einheitlichen Körper lassen sich durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol oder Petroläther (bzw. Methylalkohol für die Allophanate) weiter reinigen und so wenigstens teilweise in chemisch einheitliche Verbindungen überführen. Ihre Zusammensetzung ist durch die Elementaranalyse zu ermitteln. Durch mehrstündiges Kochen mit Wasser unter Rückfluß werden die Ester wieder in Phenole und Cyansäure (bzw. NH_3 und CO_2) gespalten, wodurch man die freien Phenole in reinem Zustand isolieren kann.

β) Bestimmung als Benzoate.

Statt der Carbamate und Allophanate kann man zur Identifizierung bestimmter Phenole auch ihre Benzoate durch Benzoylierung nach Schotten-Baumann³⁾ darstellen. Z. B. verfährt man zur Erkennung von Phenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ folgendermaßen:

1 cm³ der Phenolfraction 180—185° wird in 10 cm³ Wasser gelöst, 1 cm³ Benzoylchlorid hinzugefügt, das Gemisch mit starker NaOH deutlich alkalisch gemacht und unter Schütteln kurze Zeit gelinde erwärmt. Beim Abkühlen scheiden sich farblose Krystalle aus, die abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen, auf Ton abgepreßt und aus wenig Alkohol umkrystallisiert werden. Schm. des Benzoessäurephenylesters 68—69°.

Zur Erkennung der Homologen verfährt man entsprechend mit den höheren Phenolfractionen. Das Benzoat des o-Kresols (Kp. 190°) ist flüchtig⁴⁾ und hat Kp. 307—308°; die Benzoate des p-Kresols (Kp. 200°) und m-Kresols (Kp. 202°) schmelzen bei 71°⁵⁾ bzw. 54°⁶⁾. Die Benzoate des 1·3·2-Xylenols (Kp. 211°) und des 1·2·4-Xylenols (Kp. 225°) sieden bei 315—320° bzw. 320—325°⁷⁾.

Durch Verseifung der Benzoessäureester mit alkohol. KOH, Neutralisation der Lösung durch Einleiten von CO_2 und Ausäthern lassen sich die reinen Phenole gewinnen.

γ) Bestimmung als Bromderivate.

Zur Darstellung der gebromten Phenole wird je 1 cm³ der verschiedenen Fractionen so lange mit Bromwasser versetzt, bis die gelbe Farbe des Bromwassers bestehen bleibt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Hierbei erhält man aus Phenol: 2·4·6-Tribromphenol, Schm. 92°; o-Kresol: 3·5-Dibrom-o-Kresol, Schm. 56—57°; m-Kresol: 2·4·6-Tribrom-m-Kresol, Schm. 82°. (Bei Anwendung von überschüssigem feuchtem Brom an Stelle von Bromwasser erhält man sowohl aus o- wie aus m-Kresol Tetrabromtoluchinon $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}_4$ vom Schm. 259°⁸⁾.) 1·3·2-Xylenol (mit Brom, nicht Bromwasser): Tribromxylenol, Schm. 175°; 1·2·4-Xylenol: Tribromxylenol, Schm. 169°.

δ) Bestimmung saurer Methyläther von Phenolen.

Die Anwesenheit von sauren Methyläthern mehrwertiger Phenole (z. B. Guajacol) ist durch eine Methoxylbestimmung (s. S. 376) zu

¹⁾ Z. angew. Chem. **36**, 165 (1923). ²⁾ Ann. **244**, 43 (1888).

³⁾ Ber. **19**, 3218 (1886). ⁴⁾ Kekulé, Ber. **7**, 1007 (1874).

⁵⁾ B éhal und Choay, Bl. (3), **11**, 603 (1894).

⁶⁾ F. Bernstein, Diss. Berlin 1913. ⁷⁾ Bernstein, loc. cit. ⁸⁾ Bernstein, loc. cit.

ermitteln. Ihre Kennzeichnung erfolgt am besten durch Entmethylierung der betreffenden Fraktionen.

Die einzelnen Fraktionen werden mit HBr 1,49 in 5–8-fachem Überschuß (aus der Methoxylbestimmung zu berechnen!) versetzt und 1 h am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt¹⁾. Die hierbei gebildeten mehrwertigen Phenole lassen sich von den einwertigen leicht durch Destillation mit Wasserdampf trennen, mit dem nur die einwertigen Phenole flüchtig sind. Sowohl die mit Wasserdampf übergegangenen wie die zurückgebliebenen Phenole werden durch Ausäthern, Trocknen und Abdestillieren des Äthers isoliert und der fraktionierten Destillation unterworfen.

Was für Methyläther vorgelegen haben, erkennt man aus dem Unterschiede zwischen den Siedepunkten der entmethylierten und der ursprünglich vorhandenen Verbindungen, z. B. wird Brenzcatechin (Kp. 245°) durch Entmethylierung von Guajacol (Kp. 205°), Homobrenzcatechin (Kp. 251°) aus Kreosol (Kp. 221°) erhalten.

3. Neutralöl.

Das Neutralöl umfaßt die verschiedenen Arten von Kohlenwasserstoffen sowie die weder basisch noch sauer reagierenden Sauerstoff- und Schwefelverbindungen (Alkohole, Ketone, Ester, Äther, Thioäther, Thiophenkörper). Diese Bestandteile lassen sich jedoch nur zum Teil wirklich isolieren, während man bei den übrigen darauf angewiesen ist, ihre Menge durch indirekte Methoden zu bestimmen.

a) Freie und in Esterform gebundene Alkohole.

α) Titrimetrisch (ungefähre Bestimmung) durch Ermittlung der Verseifungszahlen des unveränderten und des acetylierten Neutralöls.

Die Verseifungszahl des Neutralöls selbst (Bestimmung s. S. 246) entspricht einem Gehalt an Estern, soweit sie nicht auf Gegenwart von Anhydriden bzw. auf oxydierende oder anderweitige Wirkung der zur Bestimmung der Verseifungszahl benutzten Lauge auf Bestandteile des Neutralöls zurückzuführen ist (vgl. S. 567 ff.).

Aus der Differenz der Verseifungszahlen des acetylierten und des nicht acetylierten Neutralöls ergibt sich die Menge der freien Alkohole, ausgedrückt durch die äquivalente Menge KOH (56,11 g KOH = 1 Mol eines einwertigen Alkohols). Legt man z. B., wie dies Marcusson und Picard²⁾ taten, als Molekulargewicht der vorhandenen Alkohole dasjenige von Montanwachsalkoholen von der Acetylzahl 130 zugrunde, so läßt sich unter dieser hypothetischen Annahme aus der reinen Acetylzahl des Neutralöls die Menge der vorhandenen Alkohole berechnen. So schlossen die genannten Autoren aus den Acetylzahlen 7 und 8, die sie bei den mit Aceton bei tiefen Temperaturen aus Schwel- und Generatorsteer abgeschiedenen festen Anteilen feststellten, auf Gegenwart von 5–6% Alkoholen in diesen Teeren.

β) Gravimetrisch und titrimetrisch (genauerer Verfahren). Zur genaueren Ermittlung der Gewichtsmengen der im freien und gebundenen Zustande im Neutralöl enthaltenen Alkohole muß man die Molekulargewichte der vorhandenen Alkohole bestimmen, welche direkt abzuscheiden sind, ebenso die der an Alkohole gebundenen Säuren. Hierzu geht man wie folgt vor:

100–200 g Neutralöl werden zur Verseifung der Ester mit überschüssiger, etwa 15%iger NaOH (wäßrige in Rücksicht auf etwa vorhandene Ester niederer

Alkohole) unter gutem Rühren gekocht. Die wäßrige Schicht, welche die Natronsalze der Säuren sowie etwa vorhandene wasserlösliche Alkohole enthält, wird von der Ölschicht getrennt und zur Entfernung von mitgerissenem Öl mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die mit den ätherischen Auszügen vereinigte Ölschicht wird durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser von NaOH und Natronseifen befreit; die Waschflüssigkeiten werden zu den Hauptmengen gegeben.

Die in der Ölschicht neben Kohlenwasserstoffen, Ketonen usw. verbliebenen wasserunlöslichen Alkohole werden durch Überführung in die Phthalsäureester isoliert¹⁾. Die hierzu erforderliche Menge des Phthalsäureanhydrids berechnet sich folgendermaßen:

Ist a die Verseifungszahl des acetylierten Neutralöls, so ist $a \cdot 148/56 = 2,643 a$ Gramm die Menge Phthalsäureanhydrid, welche theoretisch genügen würde, um sämtliche Alkohole aus 1 kg Neutralöl in saure Phthalsäureester überzuführen. Man verwendet zweckmäßig das Doppelte bis Dreifache dieser Menge und verfährt, wie folgt:

Die nach dem Kochen des Neutralöls mit Lauge zurückbleibende, neben neutralen Kohlenwasserstoffen, Ketonen usw. die wasserunlöslichen freien bzw. aus vorhandenen Estern in Freiheit gesetzten Alkohole enthaltende ätherische Neutralöllösung wird mit Na_2SO_4 getrocknet, von Äther befreit und im Ölbad mit der oben berechneten Menge feingepulverten Phthalsäureanhydrids 2 h auf $160-170^\circ$ erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt, aus dem sich überschüssiges Phthalsäureanhydrid in Krystallen ausscheidet, mit etwa $\frac{1}{2}$ Liter Wasser und hierauf unter Umschütteln so lange mit fester Soda versetzt, bis die Krystalle in Lösung gegangen sind, kein CO_2 mehr entweicht und die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagiert. Die wäßrige Schicht, welche phthalestersaures Natrium $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{COONa} \\ \text{COOR} \end{matrix}$ enthält, wird nunmehr vom Öl abgetrennt, zur Entfernung von mitgerissenem Öl mit Äther ausgeschüttelt, die Ölschicht mit Wasser nachgewaschen und die Waschflüssigkeiten mit den Hauptmengen vereinigt.

Die in der wäßrigen Lösung befindlichen Natriumsalze der sauren Phthalsäureester werden durch Kochen mit 10%iger Natronlauge verseift. Die in Freiheit gesetzten Alkohole werden (soweit möglich nach vorheriger Wasserdampfdestillation) in Äther aufgenommen, getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Etwa vorhandene niedrigere Alkohole (Methyl-, Äthylalkohol), die beim Ausäthern in der wäßrigen Schicht bleiben, müssen aus dieser durch Aussalzen mit K_2CO_3 und fraktionierte Destillation abgetrennt werden.

Das mit Soda ausgewaschene Öl, das neben Kohlenwasserstoffen die in Soda unlöslichen neutralen Phthalsäureester $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{COOR} \\ \text{COOR} \end{matrix}$ enthält, wird der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei die nichtflüchtigen Phthalsäureester und die mit Dampf nicht flüchtigen schweren Neutralölanteile zurückbleiben. Sobald kein Öl mehr übergeht, wird der Rückstand in Benzol gelöst und mit n_1 alkoholischer KOH 1 h am Rückflußkühler gekocht. Benzol und Äthylalkohol werden nun abdestilliert und etwa abgeschiedene höhere Alkohole mit Wasserdampf übergetrieben.

Sehr hoch molekulare Alkohole wären im Vakuum mit überhitztem Dampf abzutreiben und neben mit übergegangenem Neutralöl durch Acetylzahlbestimmung zu kennzeichnen.

Die bei sämtlichen Operationen gewonnenen Alkohole werden zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichts vereinigt. Hierzu kommen noch etwaige niedrigere Alkohole, welche bei der Verseifung ursprünglich im Neutralöl als Ester enthalten waren und sich in der Seifenlösung (s. o.) befinden.

Die Seifenlösung wird mit Thermometer im Destillierkolben stark eingeeengt, bis keine Alkohole mehr übergehen. Aus dem Destillat werden die Alkohole durch Aussalzen mit K_2CO_3 und fraktionierte Destillation abgetrennt und mit den übrigen Alkoholen vereinigt.

¹⁾ K. Stephan, J. prakt. Chem. (2) **60**, 248 (1899); **62**, 523 (1900); Semmler und Barthelt, Ber. **40**, 1365 (1907).

Das Molekulargewicht des Alkoholgemisches wird durch Acetylierung und Bestimmung der Verseifungszahl des Acetylproduktes ermittelt. Ist V die Verseifungszahl der Acetylverbindung, so ist ihr Molekulargewicht $M = 56110/V$, daher das Molekulargewicht der Alkohole $M_A = M - (C_2H_2O) = M - 42$.

Abscheidung der gebunden gewesenen Carbonsäuren.

Die ursprünglich in Form von Estern vorhandenen Carbonsäuren werden aus der eingeeengten Seifenlösung durch Ansäuern mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure freigemacht und nach S. 369 weiter untersucht. Ihr Molekulargewicht wird durch Titration mit $n/10$ -alkoholischer KOH bestimmt.

Berechnung des Gehalts an Estern und freien Alkoholen.

Aus den mittleren Molekulargewichten des Alkohol- und des Säuregemisches berechnet sich das mittlere Molekulargewicht der im Neutralöl enthaltenen Ester nach der Formel

$$M_{\text{Ester}} = M_{\text{Säure}} + M_{\text{Alkohol}} - 18$$

und hieraus der Prozentgehalt an Estern im Neutralöl

$$x = \frac{\text{Verseifungszahl}_{\text{Neutralöl}} \times M_{\text{Ester}}}{561,1} \%$$

Der Gehalt des Neutralöls an freien Alkoholen berechnet sich:

$$y = \frac{(\text{V.-Z. des acetylierten Neutralöls} - \text{V.-Z. des Neutralöls}) \times 100}{\text{V.-Z. des acetylierten Alkoholgemisches}} \%$$

Diese indirekte Berechnung des Alkohol- und Estergehaltes ist notwendig, da die Phthalisierung nach den bisherigen Erfahrungen zwar sehr reine Produkte, aber keine quantitativen Ausbeuten liefert.

Eine Bestimmung der freien Alkohole allein, ohne vorhergehende Verseifung der Ester, läßt sich nach dem Phthalsäureanhydridverfahren, das in der vorstehend beschriebenen Weise auf ein wasserdampfflüchtiges Neutralöl aus Zellstoffteer angewandt wurde, nicht durchführen, da 1. die Gefahr einer Umesterung beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid besteht und 2. die neutralen Phthalsäureester sich von den anderen im Neutralöl vorgebildeten Estern, soweit diese nicht wasserdampf-flüchtig sind, nicht trennen lassen.

Die weitere Trennung der mit Phthalsäureanhydrid abgeschiedenen Alkohole erfolgt durch fraktionierte Destillation (nötigenfalls im Vakuum), ihre Identifizierung durch Elementaranalyse, Überführung in die Acetate oder Benzoate und Bestimmung der Siede- oder Schmelzpunkte der Ester, sowie durch die sonstigen in der organischen Chemie üblichen Methoden.

Aus den von der Verseifung der Phthalsäureester herrührenden alkalischen Lösungen läßt sich durch Ansäuern mit Salz- oder Schwefelsäure die Phthalsäure ausfällen und so fast quantitativ wiedergewinnen, wodurch das Verfahren auch für die Technik wertvoll sein kann, wenn es sich um die Abscheidung hochwertiger Alkohole handelt.

Über die Anwendbarkeit der Alkoholbestimmungsverfahren mit Methylmagnesiumjodid ¹⁾ und mit Phenylisocyanat auf Braunkohlenteer liegen noch keine genügenden Erfahrungen vor.

¹⁾ Zerewitinoff, Z. analyt. Chem. 52, 729 (1913), s. a. S. 591.

b) Ketonbestimmung.

α) Mit Bisulfit.

Die Abscheidung der Ketone mittels Bisulfit, mit welchem die niederen Ketone leicht spaltbare Verbindungen geben, kommt in der Regel für die Teeruntersuchung kaum in Betracht, da die höheren Ketone keine Bisulfitverbindungen eingehen, die niederen (Aceton, Butanon) dagegen so leicht in Wasser löslich sind, daß sie sich im Teer höchstens in Spuren finden. Indessen gelang es, im schwefelsauren Auszug (3 Teile konz. H_2SO_4 + 1 Teil H_2O) von Braunkohlenteer durch Verdünnen mit Wasser ein ketonartiges Öl abzuscheiden, von dem der niedrig siedende Anteil mit Bisulfit eine feste Masse gab ¹⁾.

Im wäßrigen Auszug gelöste Ketone lassen sich durch Kochsalz ausfällen und sind in gesättigter Natriumbisulfitlösung unter starker Erwärmung löslich. Aus dieser Bisulfitverbindung lassen sich die Ketone durch Sodalösung wieder isolieren.

Spezieller Nachweis von Methyläthylketon durch Überführung in Trional und in Butanon-p-Nitrophenylhydrazon²⁾.

1 l Braunkohlenteervorlauf ($Kp < 100^\circ$) wurde mit Wasser geschüttelt und der wäßrige filtrierte Auszug destilliert. Das bei $90-99^\circ$ siedende ketonartig riechende Produkt (20 cm³) wurde mit fester Pottasche entwässert und fraktioniert, ein Teil von $80-90^\circ$, ein Teil $90-100^\circ$, Rest bis 130° . Fraktion $80-90^\circ$ gab mit Phenylhydrazin unter starker Erwärmung und Wasserabscheidung ein öliges Hydrazon. Die Hauptmenge der Fraktion (7 cm³) gab mit 10 cm³ Äthylmercaptan und Salzsäure unter reichlicher Wasserabscheidung ein Mercaptol, das nach Baumann mit Permanganat oxydiert, nach Abfiltrieren des Braunsteins und Ausschütteln mit Äther 0,2 g Trional vom Schm. $70-85^\circ$ lieferte. Diäthylsulfonmethyläthylmethan (Trional) $\begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ CH_3 > C < SO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ SO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ entsteht aus Methyläthylketon und Äthylmercaptan ³⁾, so daß ersteres im Braunkohlenteer nachgewiesen war.

Methyläthylketon (Butanon) gibt, mit p-Nitrophenylhydrazin in je 2 cm³ Eisessig gelöst und schwach erwärmt, krystallinische gelbbraune Nadeln seines p-Nitrophenylhydrazons, die nach dem Umkrystallisieren aus 50%igem Alkohol bei 120° schmelzen.

β) Mit Phenylhydrazin (direkte Bestimmung).

Am besten isoliert man die Ketone aus dem Neutralöl durch Phenylhydrazin ⁴⁾, in besonderen Fällen durch p-Brom- oder p-Nitrophenylhydrazin:

Etwa 300 g Öl werden mit 10 g Phenylhydrazin $\frac{1}{2}$ h auf dem Wasserbade erhitzt und 24 h stehen gelassen. Das bei der Reaktion gebildete Wasser wird durch K_2CO_3 entfernt, das unangegriffene Öl im Vakuum abdestilliert und die zurückbleibenden Phenylhydrazone durch Salzsäure und Wasserdampf zersetzt. Die mit dem Dampf übergelenden Ketone werden aus dem Destillat (evtl. durch Aussalzen und Aufnehmen in Äther) abgetrennt, getrocknet und gewogen. Bei der Spaltung der Phenylhydrazone mit Salzsäure entstehen Verluste durch teilweise Verharzung, die sich jedoch nicht vermeiden lassen.

Das Ketongemisch ist nach Möglichkeit durch fraktionierte Destillation zu trennen und nach besonderen Methoden (Darstellung und fraktionierte Krystallisation der Oxime, Semicarbazone, Phenylhydrazone, Brom- oder Nitrophenylhydrazone) weiter zu untersuchen.

¹⁾ Fr. Heusler, Ber. 28, 494 (1895). ²⁾ Derselbe, loc. cit.

³⁾ Baumann und Kast, Z. f. physiol. Chem. 14, 63 (1889/90).

⁴⁾ Weißgerber, Brennstoffchemie 4, 51 (1923).

γ) Mit Phenylhydrazin (indirekte Bestimmung).

Das Verfahren beruht darauf, daß Phenylhydrazin durch siedende Fehlingsche Lösung zu Benzol, Stickstoff und Wasser oxydiert wird, während Phenylhydrazone nicht angegriffen werden ¹⁾. Eine für den Zweck der Ketonbestimmung in Braunkohlenteeröl besonders ausgearbeitete Vorschrift ist folgende ²⁾:

Je 0,2—0,4 g freies Phenylhydrazin werden 1. in 4—8 g des zu untersuchenden Öles, 2. als Blindprobe in reinem Xylol gelöst. Beide Lösungen werden $\frac{1}{2}$ h auf dem Wasserbade erwärmt und 24 h stehen gelassen. Zur Bestimmung werden die Lösungen in die von Strache ³⁾ angegebene Apparatur gesaugt. Hierauf werden je 100 cm³ siedende Fehlingsche Lösung auf die gleiche Weise zugefügt, nach Beendigung der Reaktion der entstandene Stickstoff mit Kohlendioxyd in ein Azotometer übergetrieben und gemessen.

Aus der beim Blindversuch entwickelten Stickstoffmenge (theoretisch 20,73 cm³ i. N. aus 0,1 g reinem Phenylhydrazin) berechnet man, wieviel Stickstoff aus dem beim eigentlichen Versuch angewandten Phenylhydrazin hätte entstehen müssen. Die Differenz gegenüber dem tatsächlich entwickelten Stickstoff entspricht dem zur Hydrazonbildung verbrauchten Phenylhydrazin. Um hieraus den Ketongehalt des Öles zu ermitteln, muß man das (mittlere) Molekulargewicht der Ketone kennen, welches indes ohne wesentlichen Fehler dem mittleren Molekulargewicht der entsprechenden Teerölraktion gleichgesetzt werden kann.

δ) Durch Hydrierung und Acetylzahlbestimmung (indirekte Bestimmung).

Durch die Acetylzahlbestimmung wird ein titrimetrisches Maß für die Menge der freien Alkohole ermittelt, hierauf das Öl mit Natriumamalgam reduziert und abermals die Acetylzahl bestimmt ⁴⁾. Die Differenz der Acetylzahlen entspricht der Menge der durch Reduktion der Ketone neugebildeten Hydroxylgruppen. Der gegen diese Verfahren erhobene Einwand, daß die verschiedenen Alkohole sich nicht gleichmäßig leicht acetylieren lassen ⁵⁾, wurde zwar in Abrede gestellt ⁶⁾, indessen wird bei diesem Verfahren das Molekulargewicht der Alkohole selbst nicht bestimmt, so daß die erhaltenen Werte nicht ganz sicher sind. Sind aber die neben den Alkoholen bzw. zu Alkoholen hydrierten Ketonen vorhandenen Kohlenwasserstoffe durch Hydrierung gesättigt, so sind sie in Essigsäureanhydrid schwer löslich und von den in diesem leicht löslichen acetylierten Alkoholen leicht zu trennen (s. S. 247). Das Molekulargewicht der Alkohole kann alsdann durch Bestimmung der Verseifungszahl der von Essigsäureanhydrid und Essigsäure durch Auswaschen mit Wasser befreiten und getrockneten Alkohole bestimmt werden.

e) Bestimmung von Methoxylgruppen.

Die im Neutralöl enthaltenen Äther (hauptsächlich Methyläther von Phenolen) lassen sich nicht von den übrigen Bestandteilen trennen. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure werden sie in Jodalkyl und Alkohol oder Phenol gespalten. Die praktisch wichtigste Bestimmung des Gehalts an (Phenol-) Methyläthern (Methoxylbestimmung) wird nach folgendem Verfahren ausgeführt ⁷⁾:

¹⁾ Strache, Monatsh. **12**, 524 (1891); Smith, Chem. News **93**, 83 (1906); Chem. Zentralbl. 1906 I, 1289.

²⁾ Pfaff und Kreutzer, Z. angew. Chem. **36**, 437 (1923). ³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Grün, Ber. **53**, 987 (1920); Marcusson und Picard, Z. angew. Chem. **34**, 201 (1921).

⁵⁾ Pfaff und Kreutzer, loc. cit. ⁶⁾ M. und P. loc. cit. **37**, 35 (1924).

⁷⁾ Zeisel, Monatshefte **6**, 989 (1885), **7**, 406 (1886); Apparatur verbessert von Benedikt, Chem.-Ztg. **13**, 872 (1889); Bamberger, Monatshefte **15**, 509 (1894);

Ein Siedekölbchen mit seitlichem Ansatz (s. Abb. 143) ist durch ein treppenförmig gebogenes Rohr mit zwei hintereinander geschalteten Vorlagen (Erlenmeyerkolben von 100 bzw. 50 cm³ Inhalt) verbunden. Die Vorlagen sind mit 50 bzw. 25 cm³ alkoholischer Silbernitratlösung (zu bereiten durch Auflösen von 4 g AgNO₃ in 10 cm³ destilliertem Wasser und Zufügen von 90 cm³ absolutem Alkohol; im Dunkeln aufzubewahren) zu beschicken, in das Verbindungsrohr etwas roter Phosphor einzufüllen und das Rohr unten lose mit Glaswolle zu verstopfen. In den Siedekolben, durch dessen seitlichen Ansatz während der Bestimmung CO₂ einzuleiten ist, kommen 10 cm³ Jodwasserstoffsäure (1,7). Nachdem die Apparatur auf Dichthalten geprüft ist, wird eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz (bei reiner Methoxyverbindung 0,2–0,3 g, bei anderen Substanzen entsprechend mehr) in den Kochkolben eingebracht und der Kolben unter Durchleiten eines schwachen Kohlensäurestroms im Glycerinbad 1½–2 h bis zum schwachen Sieden der Jodwasserstoffsäure erhitzt, bis der in der Vorlage entstehende Niederschlag sich abgesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit klar bleibt. Das Jodsilber wird nach den Methoden der anorganischen Analyse bestimmt. 1 g AgJ = 0,123 g (OCH₃).

Da die niederen Alkohole (Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol), auch deren Ester sowie Aceton bei diesem Verfahren in flüchtige Jodverbindungen übergeführt werden, müssen sie vor der Methoxybestimmung entfernt werden. Die wasserlöslichen Alkohole und Aceton, die von vornherein nur in ganz geringen Mengen zugegen sein können, werden bereits beim Ausschütteln des Rohteers mit verdünnter Schwefelsäure (zur Entfernung der Basen) ausgewaschen; die noch im Neutralöl enthaltenen Ester werden durch Kochen mit alkoholischem KOH verseift und die freigewordenen niederen Alkohole durch Ausschütteln mit Wasser entfernt.

Wie Versuche mit reinem Anethol ergaben, bleiben die gefundenen Methoxyzahlen um 10–20% hinter den theoretischen Werten zurück¹⁾.

Das Verfahren ist ferner nicht anwendbar bei Gegenwart von Schwefelverbindungen, welche mit H₂S Schwefelwasserstoff entwickeln, da in diesem Falle in der Vorlage Ag₂S entsteht.

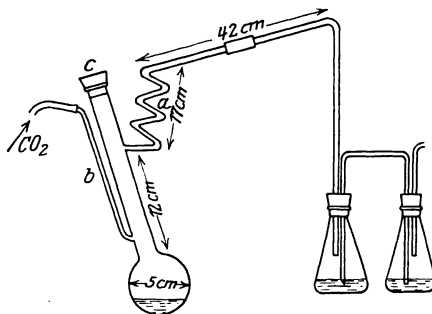


Abb. 143. Apparat zur Methoxybestimmung nach A. Hesse.

Wie Versuche mit reinem Anethol ergaben, bleiben die gefundenen Methoxyzahlen um 10–20% hinter den theoretischen Werten zurück¹⁾.

Das Verfahren ist ferner nicht anwendbar bei Gegenwart von Schwefelverbindungen, welche mit H₂S Schwefelwasserstoff entwickeln, da in diesem Falle in der Vorlage Ag₂S entsteht.

d) Schwefelverbindungen.

α) Qualitativer Nachweis nach S. 79.

β) Abscheidung der Thiophenkörper.

Thiophen wurde zuerst auf folgende Weise im Braunkohlenteer nachgewiesen²⁾: Das aus Braunkohlenteer hergestellte Dinitrobenzol gibt in alkoholischer Lösung mit 1 Tropfen alkoholischer Kalilauge Rotfärbung, wie sie nur aus thiophenhaltigem Benzol hergestelltes Dinitrobenzol gibt³⁾.

Die unter 100° siedenden Teile des Braunkohlenteers geben, wenn man die ungesättigten Substanzen durch fraktionierte Bromierung in absolut ätherischer Lösung bei starker Kühlung und die letzten Reste von Hexylen und Methyläthyl-

A. Hesse, Ber. **39**, 1142 (1906); s. a. H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen 4. Aufl. S. 892 ff.

¹⁾ K. Stephan, Privatmitteilung.

²⁾ Fr. Heusler, Ber. **28**, 494 (1895).

³⁾ V. Meyer und Stadler, Ber. **27**, 2778 (1894).

keton durch ganz kurzes Schütteln der zwischen 80 und 90° siedenden Fraktion mit konz. H_2SO_4 entfernt hat, mit Isatin und Schwefelsäure die Indopheninreaktion auf Thiophen (Grün-Blaufärbung) (s. S. 133).

Über substituierte Thiophene, welche in Ichthyolrohöl vorkommen und nicht die Indopheninreaktion geben, s. S. 400.

Thiophen wird ferner durch Kochen des Neutralöls mit Quecksilberacetat und Eisessig als Thiophendiquecksilberoxyacetat gefällt, der Niederschlag abfiltriert und gewogen (s. S. 428) bzw. durch Kochen mit Salzsäure wieder zu Thiophen regeneriert. Bei den höheren Homologen des Thiophens versagt diese Reaktion. Einige von diesen, z. B. α -Thiotolen, lassen sich mit Säurechloriden unter Zusatz von Phosphorpentoxyd zu Ketonen kondensieren¹⁾. Die hierbei entstehenden Ketone (Thienone) siedend bedeutend höher als die Teerfraktion, aus der sie gewonnen werden, und lassen sich daher von dem unveränderten Öl durch Destillation trennen. Die Identifizierung der Ketone erfolgt gemäß S. 375.

Eine quantitative Entfernung der Thiophenkörper, insbesondere der höheren Homologen, ist nach den vorstehenden Verfahren nicht möglich; z. B. konnten Pfaff und Kreutzer²⁾ aus der Toluolfraction (111,5—112,5°) eines Braunkohlenteeröls von 4,4% S-Gehalt durch Behandeln mit Acetylchlorid und Phosphorsäureanhydrid nur etwa 30% der Schwefelverbindungen (α -Thiotolen) entfernen, während Ruhemann und Rosenthal³⁾ aus einem Braunkohlenteeröl von 3,46% S-Gehalt sowohl durch metallisches Natrium wie durch Quecksilberacetat überhaupt keine Schwefelverbindungen abscheiden oder zersetzen konnten.

e) Kohlenwasserstoffe.

Die Kohlenwasserstoffe, welche die Hauptmenge des Neutralöls ausmachen, gehören zum größten Teil der Paraffin- und Olefin-, weniger der Acetylen- sowie der aromatischen Reihe an. Naphthene finden sich nur in ganz geringen Mengen⁴⁾. Nach Heusler nimmt mit steigendem Siedepunkt der Teerfraktionen der Gehalt an Paraffinkohlenwasserstoffen zu, der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen ab. Der Nachweis der einzelnen Bestandteile wurde von Heusler folgendermaßen vorgenommen:

a) Nachweis der Naphthene.

Durch fraktionierte Destillation wurde das Neutralöl in eine Reihe von innerhalb 10° siedenden Fraktionen zerlegt, die einzeln mit verdünnter Schwefelsäure (5 Teile Teeröl mit 1 Teil eines Gemisches aus 1 Teil Wasser und 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure) ausgeschüttelt wurden. Hierbei sank das spezifische Gewicht des zurückbleibenden Öls infolge Verminderung des Gehalts an schweren (ungesättigten) Kohlenwasserstoffen. Das abgetrennte Öl wurde mit einem Gemisch von 1 Teil Wasser und 3 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, hierauf nochmals mit unverdünnter Schwefelsäure bei niedriger Temperatur behandelt, wodurch die Äthylenverbindungen teils polymerisiert, teils in Schwefelsäureester übergeführt wurden. Das nicht angegriffene Öl wurde mit Wasserdampf abdestilliert, wieder in 10°-Fraktionen zerlegt und diese der Reihe nach mit konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, in der Hitze und mit rauchender Schwefelsäure behandelt, wodurch aromatische Verbindungen als Sulfosäuren entfernt wurden. In dem nicht angegriffenen Öl wurde die Abwesenheit von aromatischen Verbindungen dadurch bewiesen, daß das Öl keine Nitroverbindungen mehr gab. Das zurückbleibende Öl wurde abermals fraktioniert; die Fraktionen zeigten ein höheres spezifisches Gewicht und (bei der Analyse) einen niedrigeren Wasserstoffgehalt, als den entsprechenden

¹⁾ Steinkopf, Ann. **424**, 1 (1920); Pfaff und Kreutzer, loc. cit.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Z. angew. Chem. **36**, 153 (1923).

⁴⁾ Heusler, Ber. **25**, 1665 (1892) u. **28**, 488 (1895); s. a. Scheithauer, Die Schwelteere, 2. Aufl. 1922, S. 201ff.

Paraffinkohlenwasserstoffen zukam. Durch rauchende Salpetersäure wurde das Öl in der Wärme teilweise zu Oxalsäure und anderen zweibasischen Säuren oxydiert, während reine Paraffine dabei nicht verändert werden. Aus diesem Umstand wurde auf die Anwesenheit von Naphthenen geschlossen.

β) Nachweis der Olefine.

Mit Kaliumpermanganat ließ sich weder in alkalischer noch in saurer Lösung eine Oxydation der Olefine zu einheitlichen Körpern durchführen, indessen erwies sich die Zerstörung der Olefine in saurer Lösung durch Kaliumpermanganat als geeignet, um die spätere Nitrierungsreaktion bei Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe zu mildern.

Der Nachweis der Olefine gelang durch Bromierung wie folgt: Zu einer Lösung des Neutralöls in absolutem Äther wurde unter starker Kühlung eine Lösung von Brom in Äther allmählich zugetropft, bis die Farbe des Broms nicht sofort verschwand. Hierdurch bildeten sich Bromadditionsprodukte der ungesättigten Verbindungen, während eine Substitution der übrigen Kohlenwasserstoffe vermieden wurde. Das unveränderte Öl wurde im Vakuum abdestilliert, hierauf die schwerer flüchtigen Bromverbindungen durch vorsichtige Vakuumdestillation fraktioniert und auf Bromgehalt geprüft. Die Bromverbindungen der bei 150–160° siedenden Teerbestandteile ließen sich nicht mehr unzersetzt destillieren. Im Braunkohlenteervorlauf (bis 180°) fand Heusler schätzungsweise 35–40% Olefine.

γ) Nachweis der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Zum Nachweis von Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen usw. wurden die Fraktionen, deren Siedegrenzen dem gesuchten Kohlenwasserstoff entsprachen, nitriert und im Nitrierungsprodukt die genannten Körper als Dinitrobenzol, Dinitrotoluol, Trinitroxylol bzw. -mesitylen usw. durch Analyse und Schmelzpunkt charakterisiert. Zur Benzolnitrierung wurde 1 Teil der Fraktion 80–93°, die zur Entfernung ungesättigter Teile mit verdünnter H_2SO_4 behandelt war, in 4 Teile rauchender, eisgekühlter HNO_3 in kleinen Portionen eingetragen. Die vom nicht angegriffenen Paraffin abgehobene salpetersaure Lösung wurde in Wasser gegossen und das dabei ausgeschiedene schwere Öl abgehoben und mit Dampf destilliert. Das übergegangene Nitrobenzol wurde zur Entfernung freier Säure mit NH_3 digeriert, dann zwecks Überführung in Dinitrobenzol in rauchender Salpetersäure gelöst und mit konz. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Dinitrobenzol wurde aus Alkohol umkrystallisiert, durch Schm. 89–90° charakterisiert. Zum Nachweis des Toluols wurden 50 g einer bei 100–110° siedenden Fraktion, die vorher mit Kaliumpermanganat zur Beseitigung ungesättigter Kohlenwasserstoffe behandelt war, unter Eiskühlung in 200 Teile rauchender HNO_3 eingetragen, 200 g konz. H_2SO_4 hinzugefügt. Nach dem Erkalten wurde die Masse in Wasser gegossen, das abgeschiedene Öl mit Alkali gewaschen, mit Eis gekühlt, nach dem Erstarren aus Alkohol umkrystallisiert und am Schm. 70–71° als Dinitrotoluol erkannt. Sehr scharf ist auch der Nachweis von Benzol durch Nitrieren, Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin mit Zink und Salzsäure, Abscheiden des Anilins mit Lauge und Identifizierung des letzteren durch die Chlorkalkreaktion (s. S. 369).

So fand Heusler¹⁾ in der Teerölfraction 80–93° 34% Benzol in der Fraktion 100–110° 45% Toluol, in der Fraktion 135–140° 30% Xylol, Mesitylen u. a.

Zum Nachweis von Naphthalin, welches in der Fraktion 180–240° zu 4 bis 5% enthalten war, löste Heusler in 12 Teilen dieser Fraktion 1 Teil Pikrinsäure unter Erwärmen auf, filtrierte das beim Erkalten auskrystallisierende Naphthalin-pikrat ab und behandelte das Filtrat in gleicher Weise bis zur quantitativen Abscheidung des Naphthalins. Beim Zersetzen des Pikrats mit verdünnter Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf ging Naphthalin (Schm. 80°, Kp. 218°) über.

¹⁾ loc. cit.

δ) Nachweis der Paraffine.

Nach Entfernung der ungesättigten, aromatischen und Naphthenkohlenwasserstoffe (vgl. *a*, S. 378) bleiben die gesättigten Kohlenwasserstoffe zurück. Ihr chemischer Charakter ergibt sich aus ihrem indifferenten Verhalten gegen die oben angewandten Reagenzien, ferner aus dem niedrigen spezifischen Gewicht und der Elementar-Analyse der einzelnen Fraktionen (über 14,3% Wasserstoff).

ε) Nachweis der Terpene.

Zur Prüfung auf Pinen (Kp. 155°) oder Limonen (Kp. 175°) werden die um 155 bzw. 175° siedenden Fraktionen gemäß S. 459, Fußnote 2 in Eisessig gelöst, mit Amylnitrit und hierauf tropfenweise mit roher Salzsäure versetzt. Bei Gegenwart von Pinen oder Limonen entsteht eine Fällung (Nitrosylchlorid-Additionsverbindungen der Terpene). Erkennung von Pinen als Pinennitrolbenzylamin s. ebenda.

Pinen läßt sich ferner dadurch nachweisen, daß man die entsprechende Teerölfraktion in Eisessiglösung in der Kälte mit Salzsäuregas sättigt, die unveränderten Bestandteile sowie den Eisessig im Vakuum abdestilliert und hierauf den Rückstand im Ölbad auf 140—150° erhitzt. Ist Pinen zugegen, so geht bei 118—120° und 10 mm Druck Pinenchlorhydrat über.

Nach diesen Reaktionen zeigten sich im Braunkohlenteer keine Terpene ¹⁾.

Außer dem oben beschriebenen systematischen Untersuchungsgang sind noch einige Verfahren zu erwähnen, mittels selektiver Lösungsmittel die gesättigten, ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe voneinander zu trennen. Die Trennungen mit Dimethylsulfat, Quecksilberacetat, Anilin und mit schwefliger Säure sind bereits S. 110ff. beschrieben. Die letztere ist auf Braunkohlenurteer als solchen überhaupt nicht anwendbar, da der gesamte Teer (mit Ausnahme einiger fester Paraffine) in flüssigem Schwefeldioxyd löslich ist ²⁾. Als neue Lösungsmittel zur Trennung verschiedener Kohlenwasserstoffgruppen voneinander sind Essigsäureanhydrid ³⁾ und Methylalkohol ⁴⁾ vorgeschlagen worden.

Nach Tausz lassen sich aus Gemischen von gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen die letzteren durch Ausschütteln mit Essigsäureanhydrid bei -15° entfernen.

Methylalkohol löste nach S. Ruhemann beim wiederholten Ausschütteln eines Neutralöls aus Braunkohlengeneratorsteer die Sauerstoff- und Schwefelverbindungen, sowie die mehrfach ungesättigten Bestandteile heraus, wodurch im Raffinat die gesättigten Kohlenwasserstoffe angereichert wurden. Durch Behandeln des Methylalkoholextrakts der Fraktion 118—125° (bei 12 mm) mit rauchender Salpetersäure, worin er ohne Schichtenbildung löslich war, wurde wahrscheinlich gemacht, daß der Extrakt frei von Paraffinkohlenwasserstoffen war.

Daß alle diese Verfahren keine quantitative Scheidung ermöglichen, ergibt sich daraus, daß ein mit Methylalkohol, Dimethylsulfat oder Quecksilberacetat (S. 114) behandeltes Neutralöl aus Urteer aus Thyssenscher Gasflammkohle Lohberg noch Jodzahlen von 40—80 zeigte ⁵⁾.

¹⁾ Heusler, loc. cit.

²⁾ Arnold, Z. angew. Chem. **36**, 266 (1923); S. Ruhemann, Z. angew. Chem. **36**, 153 (1923).

³⁾ Tausz, Petroleum **14**, 961 (1919).

⁴⁾ Ruhemann, loc. cit.

⁵⁾ Arnold, Z. angew. Chem. **36**, 545 (1923).

VI. Technische Prüfungsverfahren ¹⁾.

1. Untersuchung der Braunkohle.

Für die Verwendung der Braunkohle zur Teererzeugung, sei es durch Verschmelzung oder Vergasung, ist die Frage der Teererergiebigkeit von größter Bedeutung. Angesichts des schwankenden Bitumengehalts der Braunkohle, auch desselben Flözes, ist der Probenentnahme besondere Sorgfalt zuzuwenden, vor allem wenn das Laboratoriumsergebnis der Kontrolle des Betriebs mit seinen großen Durchsatzmengen dienen soll.

a) Probenentnahme.

Bei der Generatorvergasung ist auf Struktur und Wassergehalt der Kohle, Eigenschaften, welche man bei der Verschmelzung im Rolleofen vernachlässigen konnte, zu achten, da man z. B. im Generator mullmige und sehr feuchte Kohle (50—60% Grubenfeuchtigkeit) nicht ohne weiteres verarbeiten kann. Die Proben müssen daher für die Prüfung auf Verwendbarkeit im Generator im unzerkleinerten Originalzustand vom Gewinnungsort eingesandt werden ²⁾. Bei neuen Bohrungen nimmt man einen Durchschnitt des Bohrkerns, soweit er durch Kohle führt. Bei Probenentnahme in der Grube muß die Kohle in gut verschlossener Büchse (zur Vermeidung der Abgabe von Grubenfeuchtigkeit) in einer Durchschnittsprobe von wenigstens 5 kg zur Prüfung auf Teergehalt und 25 kg zur weiteren Prüfung des erhaltenen Teers eingesandt werden. Die eingesandte Probe wird auf einem Tisch oder einer Eisenplatte ausgeschüttet, grob zerkleinert und in Form eines Quadrats ausgebreitet, das man durch zwei Diagonalen in vier Teile zerlegt. Den Inhalt von zwei der einander gegenüberliegenden Dreiecke vereinigt man wieder, bildet von neuem ein Quadrat und verfährt in derselben Weise, bis man etwa 500 g Kohle übrig behält. Diese zerkleinert man nun auf eine Korngröße von 2—3 mm, formt wieder ein Quadrat und teilt in der oben beschriebenen Weise, bis etwa 75 g übrigbleiben, die man in einer gutverschlossenen Büchse aufbewahrt.

b) Schwelversuch in der Glasretorte.

In der tarierten, 200 cm³ fassenden Retorte (Abb. 144) aus schwer schmelzbarem Kaliglas, die durch eine Blech- oder Asbesthülle gegen Luftzug geschützt ist, werden 20—50 g der in oben beschriebener Weise vorbereiteten grubenfeuchten Kohle mit allmählich vergrößerter Flamme des Brenners so lange erhitzt, bis keine Dämpfe mehr in die mit Wasser gekühlte, gleichfalls tarierte Vorlage übergehen. Der Kühlbehälter ist mit feuchtem Filtrierpapier umwickelt, welches die Kühlung verstärkt. Die Schweldauer soll normal 5—6 h betragen. Hierbei dürfen aus dem kleinen Gasentbindungsrohr der Vorlage nur farblose Gase, nicht Dämpfe oder Nebel entweichen, die bei Annäherung einer Zündflamme entweder gar nicht oder nur vorübergehend mit kleiner Flamme brennen. Die den Koks enthaltende Retorte wird nach Beendigung des Versuches zurückgewogen, nachdem auch der in dem Retortenhals kondensierte Teer durch Aufschmelzen in die Vorlage gebracht ist. Die Vorlage mit Destillat, bestehend aus weißlich bis braun gefärbtem, trübem

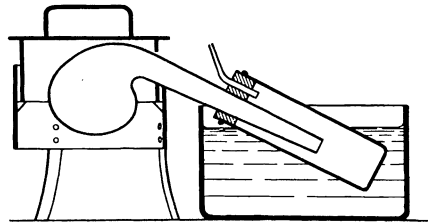


Abb. 144. Schwelapparatur mit Glasretorte.

¹⁾ S. a. E. Graefe, Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie und Lunge-Berl., 7. Aufl. Bd. 3, S. 300ff.

²⁾ Schulz, Braunkohle, Nr. 24 u. 25 (1920) gibt genaue Anweisungen über Probenentnahme.

Wasser und Teer, wird gleichfalls gewogen. Durch Einstellen der Vorlage in heißes Wasser und Einfüllen von heißem Wasser in die Vorlage kommt der meist spezifisch leichtere Teer an die Oberfläche. Besonders erschwert wird die Trennung vom Schwelwasser dann, wenn der Teer ungefähr gleich schwer wie das Wasser ist. Man hilft sich dann so, daß man nach dem Wägen der Vorlage in das Wasser etwas Salz einträgt, um sein spezifisches Gewicht zu erhöhen.

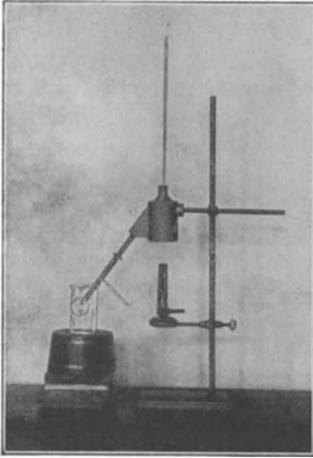


Abb. 145.
Aluminiumschwelapparat nach
Fr. Fischer.

Nach dem Abkühlen wird der erstarrte Teer durchstoßen, das Wasser abgegossen, der Rest des anhaftenden Wassers mit Fließpapier entfernt und die Vorlage mit dem an der Luft getrockneten Teer gewogen. Es kommt aber auch vor, daß der Teer beim Erkalten nicht erstarrt und flüssig bleibt. Man setzt dann zu der flüssigen Teerschicht 1 g Paraffin, das sich im Teer auflöst. Beim Erkalten kann dann der Teerkuchen abgehoben und — unter Berücksichtigung des Gewichtes des zugesetzten Paraffins — gewogen werden. Oder man zieht nach vorsichtigem Abgießen des Wassers den Teer durch Ausschütteln der Vorlage mit Benzol aus und bestimmt im Auszug den Teergehalt, jedoch ist das Benzol vorsichtig zu verdampfen, damit nicht leicht siedende Teeranteile mit abdestilliert werden. Geringe im Teer verbliebene Mengen von Wasser entfernt man durch Beigabe von wenig absolutem Alkohol und Verdampfung des letzteren.

c) Schwelung in der Aluminiumretorte.

Gegenüber der Glasretorte hat der von Fr. Fischer¹⁾ konstruierte Aluminiumschwelapparat (Abb. 145) verschiedene Vorzüge. Neben fast unbegrenzter Haltbarkeit kann bei ihm die Schweltemperatur schneller erzielt und genauer reguliert werden.

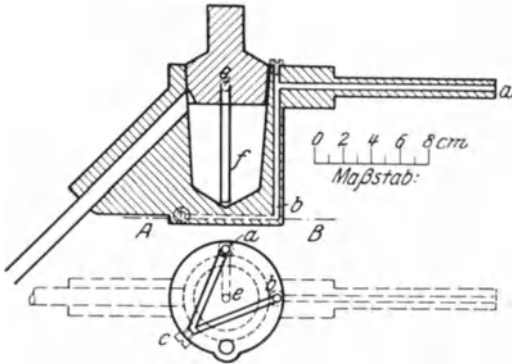


Abb. 146. Aluminiumschwelapparat mit eingebauter
Dampfüberhitzung²⁾.

Er besteht aus einem ausgehöhlten Aluminiumklotz mit eingeschlifftenem Deckel. Der Klotz besitzt eine Höhlung, um ein Thermometer für hohe Temperaturen (bis 550°) einzusetzen. Das metallene Ableitungsrohr ist mit einem Kühler umgeben.

die Vorlage ist aus Glas. Infolge der hohen Wärmeleitfähigkeit des Aluminiums gelingt eine Schwelung in viel kürzerer Zeit als in einer Glasretorte, während das

¹⁾ Z. angew. Chem. 33, 172 (1920); Brennstoffchemie 2, 106 (1921); Bezugsquelle des Apparates (Abb. 145) Andreas Hofer, Mülheim a. d. Ruhr.

²⁾ Schrader, Brennstoffchemie 2, 182 (1921).

Thermometer dazu dient, jeder Überhitzung und damit einhergehender Zersetzung vorzubeugen.

Neuerdings wird der Aluminiumschwelapparat auch mit einem durch den Deckel geführten Rohr zum Durchleiten von Wasserdampf geliefert¹⁾.

d) Dampfverschmelzung in der Aluminiumretorte.

Gemäß nebenstehender Skizze (Abb. 146) wird der Dampf bei *a* in den zum Einspannen des Apparates dienenden Stiel eingeleitet und die Überhitzung des Dampfes durch die mit einem starken Brenner geheizte Aluminiumretorte selbst bewirkt. Die Länge des Dampfweges im Aluminiumklotz genügt, um dem mit 100° eingeleiteten Dampf die Temperatur des Klotzes mitzuteilen. (Ein bei *e* so eingeführtes Thermometer, daß sich die Quecksilberkugel im Dampfstrom befand, zeigte bei einer Temperatur von 350° etwa 15° weniger als das Thermometer, welches die Temperatur des Aluminiumklotzes nahe am Boden angab.)

Der bei *a* eintretende Dampf gelangt nach *b* in den Boden der Retorte, von dort nach *c* und dann nach *d* (Schnitt *A—B*). Von *d* aus steigt er senkrecht nach oben und strömt dann wagerecht nach *e* in der Mitte des Deckels. Von *e* wird er durch ein senkrecht Rohr *f* zum Boden der Retorte geleitet.

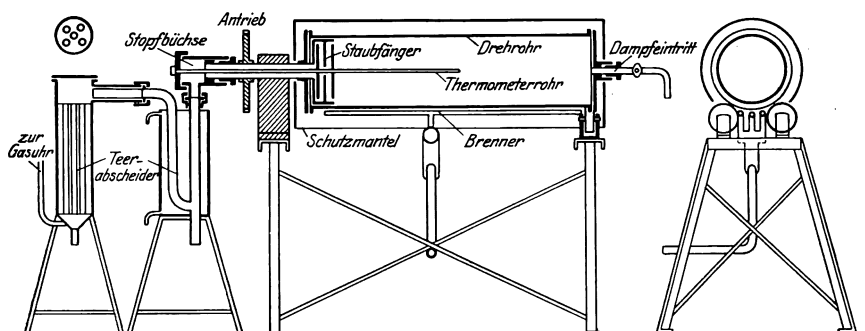


Abb. 147. Rotierende Schweltrommel nach Fr. Fischer.

e) Schwelung in der rotierenden Schweltrommel.

Will man den Schwelteer eingehend untersuchen, so muß man eine größere Menge (10–20 kg) Kohlen schwelen, um einige 100 g Teer zu erhalten. Zweckmäßig bedient man sich dazu der von Fr. Fischer konstruierten rotierenden Schweltrommel, deren Einrichtung aus Abb. 147 hervorgeht.

Der im Laboratoriumsmaßstab durch Schwelen erhaltene Teer entspricht weder qualitativ noch bezüglich der Ausbeute dem im großen erhaltenen Teer; er ist weniger zersetzt, hat kleinerkrystallinisches Paraffin, das erst durch nochmalige Destillation gutes Korn erhält, und hat wesentlich höheres spezifisches Gewicht. Es lohnt sich daher nicht, den im Laboratorium erhaltenen Teer weiter auf seine Eigenschaften zu prüfen, um die Eigenschaften des im großen gewonnenen Teers festzustellen.

f) Heizwertbestimmung. Soll die Kohle im Generator vergast werden, so ist zur Aufstellung einer Wärmebilanz oft noch der Heizwert der Kohle zu ermitteln (s. S. 52ff.).

¹⁾ Fr. Fischer und W. Glud, Abh. Kohle 1, 121 (1915/16); derselbe und H. Schrader, Brennstoffchemie 1, 87 (1920).

g) Stickstoffbestimmung. Ist mit der Vergasungsanlage auch die Gewinnung von Ammoniak verbunden, so ist auch der Stickstoffgehalt zu bestimmen, wofür die Methode von Kjeldahl nicht brauchbar ist ¹⁾.

Genauere Resultate erhält man bei der Verbrennung nach Dumas, wobei aber darauf zu achten ist, daß der zur Unterstützung der Verbrennung verwendete Sauerstoff völlig stickstofffrei ist ²⁾.

h) Aschengehalt. Wird durch vorsichtiges Veraschen von 1 g Kohle im Porzellan- oder Quarztiegel bestimmt (s. S. 76).

i) Wassergehalt. Wird durch Trocknen im Trockenschrank von 2 g zwischen 2 Uhrgläser gelegter Kohle bei 105–106° bis zum konstanten Gewicht oder an einer größeren zerkleinerten Menge gemäß S. 104 bestimmt.

2. Untersuchung der Schwelgase.

a) Heizwertbestimmung des Gases: Der Heizwert des Schwelgases schwankt je nach Luftgehalt zwischen 1200 und 3600 cal, er wird im Junkersschen Gascalorimeter bestimmt oder aus dem bekannten Heizwert der Komponenten berechnet. Bei den Laboratoriumsversuchen im kleinen erhaltenes Schwelgas weicht in seiner Zusammensetzung von dem im Großbetrieb erhaltenen Gase erheblich ab. Zur Ermittlung der prozentualen Zusammensetzung ist eine vollständige Gasanalyse erforderlich (s. Lunge - Berl, Bd. III, S. 25ff.).

Tabelle 77.

b) Mittlere Zusammensetzung einiger Schwelgase³⁾.

Dampfförmige Kohlenwasserstoffe . . .	0,2	0,3	0,1
CO ₂	10,6	7,5	10,9
C ₂ H ₄ usw.	0,6	0,9	1,1
O ₂	9,1	9,7	6,3
CO	5,7	6,0	8,5
H ₂	14,4	13,7	22,6
CH ₄	12,9	8,1	6,4
C ₂ H ₆	nicht bestimmt		2,0
N ₂	46,5	53,8	42,3
Heizwert	2047 cal		1786 cal
Schwefel im gereinigten Gas	0,172 g		0,090 g
Im ungereinigten Gas Schwefelwasserstoff	0,3 ⁰ / ₀		0,2 ⁰ / ₀

3. Technische Prüfung des Teers.

a) Das spezifische Gewicht

wird wegen der butterartig-festen Konsistenz des Teeres nach S. 6 mit Pyknometer oder Aräometer bei 44° (früher 35° R) bestimmt. Die wertvollen Teile des Teeres, Kohlenwasserstofföle und Paraffin, erniedrigen, die minderwertigen Kreosotstoffe und basischen Anteile erhöhen das spezifische Gewicht. Sehr gute Teere haben $d_{44} = 0,820-0,830$, schlechtere mehr als 0,910. Normale Teere aus Braunkohlengeneratoren, Steinkohlen-, Torf- und Holzteere wiegen bis über 1,000 und sind dementsprechend auch geringer zu bewerten.

¹⁾ Terres, J. Gasbel. **62**, 173, 200 (1919).

²⁾ S. auch W. Fritsche, Brennstoffchemie **2**, 34, 367 (1921); F. Foerster und R. Hünerbein, Brennstoffchemie **4**, 337 (1923).

³⁾ Nach Lunge-Berl, Chem.-techn. Unters. 7. Aufl., **3**, 310 (1922).

b) Der Erstarrungspunkt liegt um so höher, je höher der Paraffingehalt des Teers ist. (Bestimmung mittels sog. galizischer Methode s. S. 307.)

c) Bestimmung der mechanischen Verunreinigungen im Teer.

Schmutz und Kohlenstaub erschweren ebenso wie Wassergehalt die Destillation des Teeres. Der Gehalt an Schmutz wird bestimmt durch Auflösen von 20 g Teer in 100 cm³ Benzol und Filtration der warmen Lösung durch ein gewogenes Filter. Es wird mit Benzol nachgewaschen, bis die anhaftenden Teerreste vom Filter gelöst sind, einmal mit etwas absolutem Alkohol zur Entfernung von Wasser und zuletzt noch einmal mit Benzol gewaschen. Die Gewichtszunahme des getrockneten Filters gibt die Menge der Verunreinigungen des Teeres an.

d) Die Destillationsprobe ist die wichtigste Bewertungsprobe des Teeres.

Man destilliert etwa 200 g Teer aus einer Glasretorte oder besser Metallblase, fängt zunächst das Destillat bis zu demjenigen Punkt, bei welchem ein Tropfen auf Eis erstarrt (zwischen 250 und 300°) als „leichtes Rohöl“, das weitere Destillat bis zu dem Punkt, bei dem gelblichrote harzige Massen (Picene) übergehen, als „Paraffinmasse“ auf. Die „roten Harze“ werden getrennt aufgefangen. Der Destillationsrückstand, welcher gewogen wird, stellt den Koks dar (1,5–5%); die Gewichts Differenz der zur Destillation verwendeten Teermenge und der daraus gewonnenen gewogenen Produkte ergibt die Menge der Gase und Verluste. Bei genauer Prüfung bestimmt man die Destillate nach Temperaturintervallen (bis 150°, bis 250° usw.) unter gleichzeitiger Beobachtung ihres Verhaltens auf Eis.

Tabelle 78.

Analyse einiger Schwelteere mittlerer Güte¹⁾.

	Schwelteere			Generator- teer
	Teer I mittlerer	Teer II guter	Teer III schlechter	
Spez. Gewicht . . .	0,886	0,867	0,917	0,973
Siedeanfang	130°	190°	174°	243°
Rohöl	37,5%	30,0%	24,1%	8,4%
Paraffinmasse . . .	55,5%	63,0%	68,9%	74,93%
Paraffinmasse erstarrt bei	25,8°	29,8°	26,1°	31°
Kreosot im Rohöl .	15,0%	11,0%	19,5%	nicht best.
Kreosot in der Paraf- finmasse	6,0%	9,0%	7,0%	17,5%
Paraffingehalt der Pa- raffinmasse	18,5%	23,3%	18,2%	9,72% nach Zaloziecki
	durch Pressen, 22,0% nach Zaloziecki	durch Pressen	durch Pressen	
Paraffingehalt, auf Teer berechnet . .	10,2% resp. 12,5%	14,67%	12,53%	7,3%
Schmelzpunkt des Pa- raffins	46,7°	51,0°	52,7°	54,2°

¹⁾ Nach Lunge-Berl, Chem.-Techn. Untersuch. 3, 309 (1922).

e) Paraffinbestimmung.

Die direkte Paraffinbestimmung kann im Braunkohlenteer durch Behandeln des Teeres mit dem doppelten Volumen Aceton¹⁾ zunächst bei 0, dann nach dem Filtrieren der Lösung bei -21° geschehen (1 g Hartparaffin löst sich bei $+2^{\circ}$ in 11000 g, 1 g Weichparaffin in 2146 g Aceton, während die flüssigen Anteile in Aceton auch bei tiefer Temperatur leicht löslich sind). Die Paraffinbestimmung kann im übrigen auch wie bei Erdöl gemäß S. 108 vorgenommen werden.

4. Prüfung der Teerdestillate.

Die durch Destillation des Teers, Rektifikation und Abpressen der Paraffinmassen erhaltenen Öle (Benzin, Solaröl, Paraffinöl, Gasöl, Putzöl usw.) werden etwa in gleicher Weise wie die entsprechenden Produkte aus Rohpetroleum (s. S. 92ff.) geprüft.

Für Gasöl aus Braunkohlenteer kommen noch folgende Punkte in Betracht:

a) Spezifisches Gewicht: Die Braunkohlenteeröle haben infolge ihres hohen Gehalts an schweren Kohlenwasserstoffen, Phenolen und geschwefelten Verbindungen durchschnittlich größeres spezifisches Gewicht als die entsprechenden Öle aus Erdöl (s. Tab. 78).

b) Kreosotgehalt: Dieser soll bei guten Gasölen nur minimal sein.

Der Kreosotgehalt wird bei kreosotarmen Destillaten durch Bestimmung der Kreosotnatronschicht ermittelt, welche beim Ausschütteln mit starker, etwa 30%iger Natronlauge entsteht, bei kreosotreichen Ölen nach der sog. Differenzmethode mittels verdünnter 5—14%iger Lauge. Zu genauen Bestimmungen dient die gravimetrische Methode.

a) Ausschüttelung mit konzentrierter Lauge.

Man füllt in einen in $\frac{1}{10}$ cm³ geteilten Schüttelzylinder von 20 cm³ (bei mehr Probematerial kann man auch einen entsprechend größeren Zylinder benutzen) 10 cm³ des zu prüfenden Öles und 10 cm³ Natronlauge (32,5%ig), schüttelt gut um und läßt in der Wärme absitzen. Es bilden sich drei Schichten, von welchen die untere aus überschüssiger Natronlauge, die mittlere, dunkler gefärbte aus Kreosotnatron, die obere aus kreosotfreiem Öl besteht. Nimmt man nun an, daß die Kreosotnatronschicht zur Hälfte aus Kreosot besteht, so gibt jedes $\frac{1}{10}$ cm³ der Kreosotnatronschicht direkt die Prozente Kreosot im Öl an. Die Methode ist nicht sehr genau²⁾, da die Annahme, daß die Kreosotnatronlauge zur Hälfte aus Kreosot besteht, nicht ganz zutrifft, doch ist bei Ölen mit geringem Kreosotgehalt das Verfahren zu empfehlen; es arbeitet schnell, zeigt schon geringe Mengen von Kreosot an und erfordert nur wenig Substanz.

β) Differenzmethode (bisher übliches Verfahren).

Man schüttelt in einem Meßzylinder das Öl mit dem doppelten Volumen 10—14%iger Natronlauge aus. Nach dem Absetzen in der Wärme bilden sich

¹⁾ F. Fischer und Glud, E. Erdmann, Braunkohle 17, 425 (1918). Beim Destillieren des in Aceton löslichen Öles erhielt Erdmann aus 20 cm³ Öl etwa 100 cm³ Gas, das neben CO₂ und H₂S je 11—12% Äthylen bzw. Kohlenoxyd und 77% Methan enthielt. Die frühere Annahme, daß die Destillationsgase von dem Bitumen gebildet werden, ist danach hinfällig. Auch die Phenole spielen bei der Gasbildung keine Rolle, wie durch Destillation gelaugten Braunkohlenteeröls gezeigt wurde.

²⁾ E. Graefe, Braunkohle 1907 IV, 17.

nur zwei Schichten. Aus der Volumenzunahme der Lauge läßt sich der Kreosotgehalt leicht errechnen.

Die Paraffinmasse wird in gleicher Weise auf ihren Kreosotgehalt geprüft wie das Öl, nur muß man hier die ganze Bestimmung in der Wärme durchführen.

γ) Differenzmethode von A. Lazar¹⁾ (für Urteerprüfung ausgearbeitet).

Im graduierten, in $\frac{1}{2}$ cm³ geteilten Schüttelzylinder mit eingeschliffenem Stopfen werden 150 cm³ 5 $\frac{0}{10}$ ige Natronlauge, 25 cm³ Öl und 25 cm³ Benzol eingefüllt, und zwar zunächst 140 cm³ Natronlauge und, vorsichtig darüber geschichtet, 25 cm³ Benzol, worauf der anfänglich unscharfe Meniscus der Lauge scharf erscheint. Dann läßt man tropfenweise aus der Pipette 10 cm³ Lauge nachfließen, bis der Trennungsstrich genau auf 150 cm³ zeigt, gibt 25 cm³ Öl hinzu und schüttelt stark um. Nach $\frac{1}{2}$ h liest man die Volumenzunahme der Lauge ab und gießt das Ganze, ohne nachzuspülen, in einen Scheidetrichter, läßt nach dem Absitzen die Lauge in einen Destillierkolben ab und destilliert nach Zusatz von Siedesteinchen so lange ab, bis außer dem Benzol 3 cm³ Wasser in den vorgelegten, unten eng ausgezogenen Meßzylinder übergegangen sind. Die übergegangene Benzolmenge wird von der Volumenzunahme der Lauge abgezogen, um die Kreosotmenge in den angewandten 25 cm³ Öl festzustellen. Von wasserhaltigen Ölen ist der Wassergehalt (s. S. 74) festzustellen und auch bei Ermittlung der Volumenzunahme der Lauge zu berücksichtigen.

δ) Gravimetrische Methode.

Nachdem man, wie vorstehend beschrieben, den ungefähren Kreosotgehalt ermittelt hat, extrahiert man im Scheidetrichter genau 25 g Öl dreimal mit der berechneten Menge 5 $\frac{0}{10}$ iger Natronlauge, zieht die vereinigten Laugen mit wenig Äther zweimal aus (zur Entfernung von gelöstem Öl), zersetzt die ölfreie Kreosotlauge mit verdünnter Schwefelsäure unter Ätherzusatz, zieht mehrfach mit Äther aus, trocknet die vereinigten Ätherauszüge mit wasserfreiem gepulvertem Natriumsulfat und destilliert die filtrierte ätherische Lösung ab, indem man sie aus einem Tropftrichter in ein gewogenes 50-cm³-Destillierkölbchen fließen läßt. Wenn auf dem Wasserbad nichts mehr übergeht, ersetzt man den Tropftrichter durch ein Thermometer, das bis in die Kreosotflüssigkeit eintaucht, schiebt über das Ansatzrohr des Kölbchens ein Reagensglas, das mit Draht am Kolbenhals befestigt ist, erhitzt vorsichtig über kleiner Flamme, bis die Temperatur des Kreosots auf 150° gestiegen ist, bringt dann die Thermometerkugel in die Höhe des Abzugsrohrs und erhitzt vorsichtig so, daß die aufsteigenden Kreosotdämpfe eben bis an die Thermometerkugel steigen und die letzten Ätherreste forttreiben. Dann läßt man abkühlen und wägt.

Alle Braunkohlenteerdestillate geben, wenn sie nicht sorgfältig mit Laugen oder Alkohol gereinigt sind, im Gegensatz zu Erdöldestillaten und -residuen die Diazoreaktion auf Phenole (s. S. 250). Die Phenole der Braunkohlenteeröle verursachen auch deren spezifischen Geruch und können, wenn sie nicht genügend beseitigt sind, Hautreizungen veranlassen (s. S. 161).

c) Schwefelgehalt, Bestimmung bei leicht auf der Lampe brennbaren Destillaten nach Engler-Heusler (s. S. 149) oder nach Rothe (S. 80) oder nach Hempel-Graefe (s. S. 80)²⁾.

Über den Schwefelgehalt der Braunkohlenteeröle s. Tab. 78.

d) In konz. Schwefelsäure lösliche sog. schwere Kohlenwasserstoffe werden nach S. 331 ermittelt.

Eisenlohr bestimmt deren Menge durch mehrfaches Ausschütteln von 300 g Öl mit je 10 $\frac{0}{10}$ konzentrierter Schwefelsäure bis zu dem Punkte, wo das Öl keine Gewichtsabnahme mehr erleidet. Das mit H₂SO₄ behandelte Öl zeigt nach Angaben

¹⁾ Chem.-Ztg. 45, 197 (1921). ²⁾ Hempel, Z. angew. Chem. 26, 616 (1904).

Graefes und entsprechend den früheren Ausführungen unter Petroleum (S. 152) höhere Leuchtkraft und Verbrennungswärme, hat auch entsprechend geringere Jodzahlen (9—15).

e) Destillationsprobe. Für die Ölgas-Erzeugung wird ein Gasöl als um so höherwertig angesehen, je enger die Siedegrenzen sind. Am zweckmäßigsten werden die Siedegrenzen ermittelt, innerhalb welcher 80% des Öls übergehen¹⁾. Wie Kreosot und ein hoher Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, so beeinträchtigen auch schwere, über 300° siedende Öle den Vergasungswert; daher ist durch einen Destillationsversuch die Menge dieser Öle bei der Prüfung der Gasöle festzustellen.

Die Siedeanalyse wird im Englerkolben (S. 101ff.) vorgenommen; es genügt, innerhalb 25° oder auch 50° siedende Destillatfraktionen aufzufangen. Um zu entscheiden, ob es sich verlohnt, ein Destillat noch auf Paraffin zu verarbeiten, stellt man fest, nach wieviel Destillatprozenten das Destillat auf Eis erstarrt.

f) Der Gehalt an Weichparaffinen ist von besonderer Bedeutung für den Vergasungswert dieser Öle²⁾. Nach Eisenlohrs Versuchen auf dem Apparat von Wernecke (S. 166) ist der Vergasungswert um so höher, je mehr Weichparaffine zugegen sind. Die von Eisenlohr angeregte quantitative Bestimmung der Weichparaffine im Gasöl bedarf aber noch der Durcharbeitung.

Außer der S. 108, 110 beschriebenen Methode hat sich besonders für praktische Zwecke nach Scheithauer das Verfahren von Zaloziecki bewährt. Man löst etwa 5 g Öl in der zehnfachen Menge Amylalkohol, fällt mit der gleichen Menge nahezu absoluten Alkohols bei 0° das Paraffin aus und filtriert es bei dieser Temperatur.

g) Der Flammpunkt wird zur Kennzeichnung der Feuersicherheit bzw. Verdunstbarkeit bestimmt (s. S. 42ff.).

h) Die Bestimmung des Vergasungswertes sowie der übrigen Punkte, welche ein summarisches Urteil über die Brauchbarkeit der Gasöle liefern, ist S. 161ff. beschrieben.

Tabelle 79.
Eigenschaften von Braunkohlenteerölen³⁾.

Art des Öles	Spez. Gewicht × 1000	Siedebeginn ° C	Destillate				Englergrad bei 20°	Flammpunkt ° C P.M.	Brechungs- Exponent bei 15°	Jodzahl (Hübbl)	% S
			bis 150° o/o	bis 200° o/o	bis 250° o/o	bis 300° o/o					
Braunkohlen- benzin	800—820	136	7	94	100	—	0,98	29	1,460	—	0,73
Solaröl	820—835	136	4	84	100	—	1,00	35	1,469	77	0,83
Putzöl	845—870	189	—	4	95	100	1,1	66	1,485	—	0,78
Gelböl		204	—	—	68	96	1,21	82	1,490	—	0,76
Rotöl	875—900	207	—	—	34	81	1,25	85	1,497	—	0,86
Gasöl		201	—	—	30	78	1,4	86	1,505	63	1,36
Schweres Paraf- finöl	900—930	228	—	—	2	16	3,45	103	1,513	52	0,99

¹⁾ Deutsche Verbandsbeschlüsse 1909.

²⁾ Eisenlohr, Z. angew. Chem. 10, 300 und 332 (1897) und 11, 549 (1898).

³⁾ Graefe, Laboratoriumsbuch, S. 101ff.; Petroleum 1, 14, 81, 632, 636 (1905/06).

i) Farbe, Leuchtwert und Kältebeständigkeit von Solarölen und Gasölen werden gemäß S. 137ff. und 161 bestimmt. Die Farbe der Gasöle ist für ihre Bewertung belanglos ¹⁾.

k) Jodzahl. Der hohe Gehalt an ungesättigten schweren Kohlenwasserstoffen bedingt die hohen Jodzahlen der Braunkohlenteeröle (52—77 nach Hübl, 60—85 nach Wijs), während Benzin, russisches Petroleum Jodzahl 0, deutsches und galizisches Petroleum Jodzahl 0,7—2,2 und nur das meistens stark gecrackte amerikanische Petroleum höhere Jodzahlen (bis 17) hat.

5. Prüfung des Paraffins.

a) Paraffingehalt, Erstarrungs- und Schmelzpunkt werden nach S. 108, 310 u. 306ff. bestimmt. Die genauesten Resultate gibt die Methode von Shukoff (s. S. 41).

b) Unterscheidung von Braunkohlenteer- und Erdölparaffin. Wegen der zum Teil verschiedenen Bewertung der aus Braunkohlen- und Schieferteer gewonnenen Paraffine und aus zolltechnischen Gründen ist diese Unterscheidung gelegentlich erforderlich.

a) Verfahren von Graefe: 1—2 cm³ geschmolzenes Paraffin werden mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure im Reagensglas auf dem Wasserbade erwärmt. Schwelparaffine färben sich gelb bis braun und trüben die Säure, während Petrolparaffine hell bleiben und die Säure höchstens färben, aber nicht trüben.

β) Nach Graefe haben Schwelparaffine J.-Z. von 3,3—5,75, Petrolparaffine solche von 0,3—2,92.

γ) Da die vorstehenden Verfahren bei rohen oder unvollkommen gereinigten Paraffinen unsicher werden, benutzen Marcusson und Meyerheim ²⁾ die J.-Z. der aus den Paraffinen abgeschiedenen, in diesen stets enthaltenen kleinen Ölmengen (s. S. 312) zur Unterscheidung der Paraffine.

Die Jodzahl der aus Erdölparaffinen abgeschiedenen öligen Anteile beträgt 3—12, der entsprechenden Öle aus Braunkohlen- und Schieferteerparaffin 18—31, und zwar treten diese Unterschiede bei gereinigten und rohen Paraffinen in gleicher Weise auf. Die Versuchsausführung ist folgende:

100 g in 300 cm³ Äthyläther ³⁾ unter Erwärmen gelöstes Paraffin werden mit dem gleichen Volumen 96%igen Alkohols versetzt; bei stark ölhaltigen Rohparaffinen genügen 50 g Material und die Hälfte der Solventien. Das beim Abkühlen ausfallende Paraffin wird auf einem Büchnertrichter abgesaugt, aus dem Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in 50 cm³ Äther gelöst und mit 50 cm³ 96%igen Alkohols erneut, und zwar bei —20° gefällt, um das feste Paraffin möglichst scharf abzutrennen (S. 108). Die filtrierte Alkoholätherlösung ergibt nach Abtreiben des Lösungsmittels die öligen, in einigen Fällen noch durch schwarze harzartige Teilchen verunreinigten Anteile, welche mit leicht siedendem Benzin gefällt und abfiltriert werden. Von dem rein öligen oder weichparaffinartigen Rückstand wird die Jodzahl nach Hanus bestimmt (S. 581).

¹⁾ Deutsche Verbandsbeschlüsse. ²⁾ Z. angew. Chem. 23, 1057 (1910).

³⁾ Statt des feuergefährlichen Äthers kann man auch Chloroform benutzen, das sich aus einer Mischung mit Alkohol auch leichter rein wiedergewinnen läßt.

c) Farbe, Geruchlosigkeit, Transparenz, Ölgehalt und Lichtbeständigkeit.

Für diese zum Teil nicht objektiv festzustellenden Eigenschaften lassen sich nicht immer feste Normen angeben (s. S. 305 ff.). Man verlangt, daß das Paraffin geruchlos ist, was bei Erdölparaffinen, die durch den Schwitzprozeß gereinigt sind, meist der Fall ist. Paraffine aus Braunkohlenteer, die wenigstens teilweise durch Pressen mit Braunkohlenteerbenzin gereinigt wurden, zeigen oft noch einen schwachen Geruch nach Braunkohlenteerbenzin, der sie für viele Zwecke, namentlich in der Nahrungsmittelindustrie, ungeeignet macht. Das Paraffin darf ferner keine oder doch nur geringe Mengen Schweröle enthalten; solche Ölmengen verraten sich schon durch opakes Aussehen des Paraffins, in manchen Fällen ist der Ölgehalt so groß, daß Papier, in das das Paraffin eingeschlagen wird, schon nach kurzer Zeit Ölflecke zeigt. Paraffine, die für Kerzen verwendet werden, sollen möglichst weiß, transparent und lichtbeständig sein, d. h. längere Zeit dem Lichte ausgesetzt nicht vergilben (s. S. 309).

6. Paraffinkerzen und Kompositionskerzen.

a) Definition und Technologisches.

Den Paraffinkerzen werden mehrfach bis zu 2% Stearin zugesetzt, damit die gegossenen Kerzen leichter aus den Formen herausgebracht werden.

Paraffine mischen sich untereinander und geben dabei, da sie im allgemeinen isomorph sind, ein Gemisch, dessen Schmelzpunkt sich aus den Schmelzpunkten und Mengen der Komponenten berechnet, nach der Formel $\frac{fa + f'b}{a + b}$, worin f und f' die Schmelzpunkte

der Paraffine und a und b die angewandten Mengen bezeichnen. Anders ist es, wenn man dem Paraffin Stoffe zusetzt, die nicht mit dem Paraffin

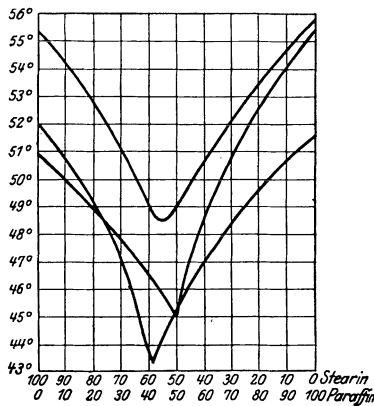


Abb. 148. Schmelzpunktdiagramm von Stearin-Paraffinmischungen.

isomorph sind; durch diese wird der Schmelzpunkt heruntergedrückt, und zwar nach dem Raoult-Gefrierpunktgesetz (s. S. 537). Dabei braucht aber keine Verminderung der Stabilität des Gemisches eingetreten zu sein, wie ja oft niedriger schmelzende Legierungen härter sind als die Einzelbestandteile der Legierungen. Ein solches oft gewähltes Mittel zum Zusatz ist das Stearin oder richtiger, ein Gemenge von Stearin mit Palmitinsäure, das im Handel als Stearin bezeichnet wird. Stearin ist in den sog. Kompositionskerzen in der Regel zu etwa 30% enthalten; es hat den Zweck, das Paraffin zu härten, und man kann für solche Kerzen auch

Paraffin verwenden, das etwa einen Schm. von 50° zeigt gegenüber dem für Paraffinkerzen sonst angewandten von etwa 53° Schm. Der Stearinzusatz beseitigt auch die Transparenz der Paraffinkerze.

Für die Lichtstärke bedeutet der Zusatz von Stearin zum Paraffin in Kompositionskerzen keinen Vorteil, da das sauerstoffhaltige Stearin geringere Leuchtkraft besitzt als das nur aus Kohlenwasserstoffen bestehende Paraffin. Die Schmelzpunktskurven von Gemischen verschiedener Paraffin- und Stearinsorten gehen aus Abb. 148 hervor.

Der Stearingehalt in Spitze und Fuß der Kompositionskerzen differiert oft um 2–3%; diese Differenz rührt von der in verschiedenen Schichthöhen ungleichartigen Temperatur des Kühlwassers her, durch welches die gegossenen Kerzen zum Erstarren gebracht werden ¹⁾.

b) Prüfung auf Gehalt an Stearinsäure.

Ob eine Kerze eine reine Paraffin- oder eine Kompositionskerze ist, kann man häufig schon durch den bloßen Augenschein ermitteln, da Paraffinkerzen ein mehr durchscheinendes, Kompositionskerzen ein mehr milchiges, undurchsichtiges Äußere zeigen. Da die Zusammensetzung der Kerze am Kopf- und am Fußende verschieden ist (s. oben), so wird zur Analyse die ganze Kerze aufgeschmolzen und der Docht entfernt; von der gut durchgerührten Schmelze werden die einzelnen Proben entnommen.

Stearinsäuregehalt. 10 g Material werden unter Zusatz von 50 cm³ 50%igen Alkohols aufgeschmolzen und nach Zusatz von Phenolphthalein mit $n/10$ -Kalilauge titriert. (Kaliseifen erstarren nicht so schnell wie Natronseifen.) Von der erkalteten titrierten Lösung hebt man den Paraffinkuchen ab, wäscht mit Wasser, schmilzt nochmals mit heißem Wasser auf, läßt abermals erstarren, trocknet und wägt. Die mit den Waschwässern vereinigte Seifenlösung wird nach Verdünnen mit Wasser auf 200 cm³ mit Salzsäure schwach angesäuert, die ausgeschiedenen Stearinsäureflocken abfiltriert, mit Wasser mineralisäurefrei gewaschen, mit Wasser aufgeschmolzen und der erstarrte Kuchen getrocknet und gewogen. Der titrimetrische und gravimetrische Befund differieren nur ganz unerheblich voneinander.

Von dem abgeschiedenen Paraffin und Stearin bestimmt man den Schmelzpunkt nach S. 306 ff.

Den Gehalt des Stearins an Ölsäure bzw. Isoölsäure (J.-Z. 89,9) ergibt die Bestimmung der Jodzahl. Eine Jodzahl von 4,5 würde demnach einem Gehalt von 5% Ölsäure oder Isoölsäure entsprechen.

Zur Untersuchung des abgeschiedenen Paraffins auf Herkunft aus Erdöl oder Braunkohlenteer kann das S. 389 angegebene Verfahren dienen.

c) Gehalt an Weichparaffin. In dem nach b) abgeschiedenen stearinsäurefreien Paraffin wird der Gehalt an Weichparaffin nach S. 310 bestimmt.

d) Bei der photometrischen Prüfung der Kerzen ist festzustellen, ob sie rußen, ablaufen und beim Auslöschen riechen. Bei genauen photometrischen Messungen, die ähnlich den beim Leuchtöl angegebenen ausgeführt werden, hat sich gezeigt, daß reine Paraffinkerzen bei gleichem Materialverbrauch mehr Licht liefern als Kompositionskerzen (s. o.).

e) Prüfung auf fremde Zusätze.

Infolge der hohen Stearinpreise ist öfter versucht worden, das Stearin durch andere Zusätze zum Paraffin zu ersetzen. Sie rufen zwar teilweise die milchweiße Farbe der Stearin-Paraffinkerzen hervor, ohne indessen die härtenden Eigenschaften des Stearins zu besitzen.

¹⁾ Graefe, Braunkohle 3, 109 (1904).

Es kommen dafür in Betracht:

a) Alkohol oder Aceton, die allerdings infolge Verdunstung, besonders beim Brennen der Kerze, diese allmählich durchsichtiger werden lassen.

Zur Bestimmung der Menge der flüchtigen Zusätze schmilzt man 5—10 g des Materials in einem gewogenen Reagensglas und bläst 5 min lang einen nicht zu schnellen trockenen Luftstrom durch die geschmolzene Masse. Die Gewichts-differenz entspricht dem Gehalt an flüchtigen Stoffen¹⁾.

β) β-Naphthol.

Dieser Zusatz (D.R.P. 165 503) verrät sich schon durch seinen angenehmen, fruchtartigen Geruch, ein Auszug der Kerze mit wässriger NaOH-Lösung (Schütteln in der Wärme) fluoresciert blaviolett und gibt auf Zusatz von Diazobenzolchlorid oder Diazobenzolsulfosäure einen roten Azofarbstoff.

γ) Stearinsäureanilid und -amid, raffiniertes Montanwachs und Carnaubawachs.

Die stickstoffhaltigen erstgenannten Verbindungen geben beim Schmelzen der Kerzenmasse mit metallischem Natrium und Behandeln der gelösten Schmelze mit Eisenvitriol, Eisenchlorid und Salzsäure Berlinerblau (vgl. S. 79).

Die Zusatzstoffe kann man im Paraffin anreichern durch Erwärmen der Masse auf 5—10° unter den scheinbaren Schmelzpunkt, Abpressen im erwärmten Filtertuch mit erwärmten Platten und Behandeln des geschabten Rückstandes mit kaltem Benzol, in dem sich nur Paraffin leicht, Stearinsäureanilid, gereinigtes Montanwachs und Carnaubawachs aber schwer lösen²⁾. Die beiden letzteren, welche heute als Zusätze zum Paraffin kaum noch in Betracht kommen, sind durch Verseifungs- und Säurezahl zu identifizieren (s. Tabelle 80).

δ) Paraffinöl (s. oben).

Tabelle 80.

Säure-, Verseifungs- und Esterzahlen von gereinigtem Montan- und Carnaubawachs.

Probe Nr.	Montanwachs			Carnaubawachs	
	I	II	III	I	II
Säurezahl	101,6	71,0	42,4	13,78	10,60
Esterzahl	—	2,8	19,6	61,60	70,00
Verseifungszahl	101,6	73,8	62,0	75,38	80,60

f) Die Biegeprobe³⁾ kennzeichnet die Neigung der Kerzen zum Verbiegen, welche vom Gehalt an Weichparaffin abhängig ist.

22 cm lange, an der Spitze 16 mm, am Fuß etwa 18 mm starke Kerzen werden am Fußende in runde Löcher eines senkrecht aufgestellten Brettes Abb. 149 oder gemäß Abb. 150 horizontal 1 cm tief eingelegt und auf Biegung unter dem Eigengewicht geprüft.

Nach 1 h wird die Durchbiegung in mm bei 22° (nach Graefe bei 25°) am genauesten durch Ablesung am Kathetometer ermittelt. Je größer die Durchbiegung in 1 h, um so geringwertiger ist — ceteris paribus — das Material.

¹⁾ Graefe, Laboratoriumsbuch 1923, S. 100.

²⁾ Ebenda S. 81. ³⁾ Ebenda S. 79.

Bei Prüfung andersgeformter Kerzen ist das Material in die für die Biegeprobe angegebene Form zu bringen. Hierzu wird die (Metall-)Form angewärmt; etwas über den Erstarrungspunkt erwärmt, wird die geschmolzene Masse in die Form

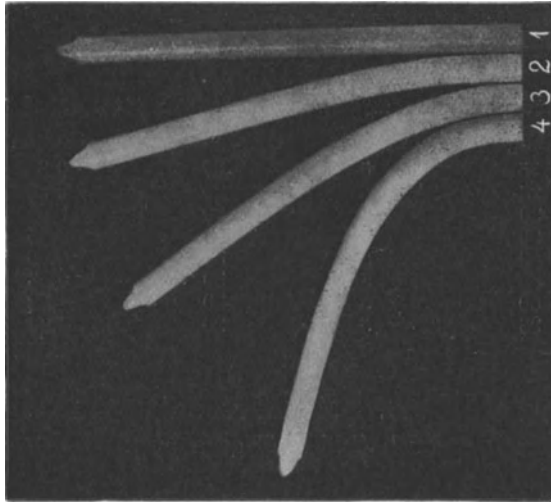


Abb. 149. Verhalten verschiedener Kerzen bei der Biegeprobe.

eingegossen und diese in Wasser von Zimmertemperatur bis zum Erstarren gekühlt.

Die Probe soll nur mit Kerzen vorgenommen werden, die sich wenigstens 6 h außerhalb der Form und dabei mindestens 3 h in dem Prüfungsraum befinden.

Abb. 149 zeigt 1. Kerze aus Braunkohlenteerparaffin vom Schm. 53° , 2. desgl. vom Schm. $50,4^{\circ}$, 3. Kerze aus Erdölparaffin vom Schm. $50,7^{\circ}$, 4. Kerze vom Schm. $50,5^{\circ}$, gemischt aus Paraffin vom Schm. $35,3$ und $60,6^{\circ}$. Aus der Abbildung geht sowohl der Einfluß des Weichparaffins auf die Stabilität der Kerzen als auch die größere Härte des Braunkohlenparaffins vor dem Erdölparaffin hervor. Wiederholt haben sich Kerzen aus Schwelparaffin bei der Biegeprobe günstiger verhalten als solche aus Erdölparaffin vom gleichen Schmelzpunkt ¹⁾.

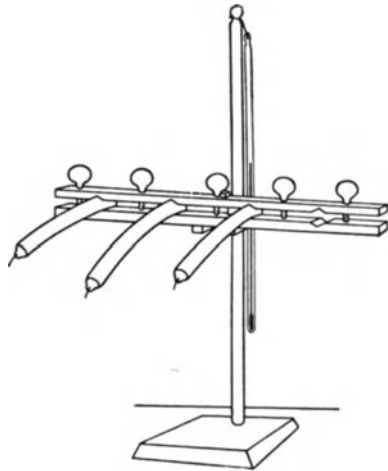


Abb. 150.

g) Prüfung des Doctes.

Der Docht wird nach Aufschmelzen der Kerze aus der Masse herausgenommen, mit Chloroform oder Benzol ausgekocht und nach dem Trocknen gewogen. Das Gewicht wird auf 1 m Dochtlänge berechnet. Man prüft, ob der Docht gebleicht

¹⁾ Graefe, Laboratoriumsbuch.

war oder nicht, und zählt schließlich noch die Zahl der Flechten und die einzelnen Fäden. Um zu bestimmen, womit der Docht präpariert war, muß man ein längeres Stück verwenden, das man durch Aufkochen mit reinem Benzol von etwa noch anhängender Kerzenmasse befreit, mehrmals mit destilliertem Wasser auskocht, worauf man den wäßrigen Auszug eindampft und nun qualitativ prüft. In der Regel wird zur Präparation verwendet: Schwefelsäure, Ammonphosphat, -sulfat, -nitrat und -chlorid, Borsäure.

Tabelle 81.

Gewichte von je 1 m einiger vielverwendeter Dochtsorten.

fädig	flechtig	Garnnummer	Gramm
15	5	30	0,3
25	5	30	0,52
30	5	30	0,61
36	5	30	0,65
42	5	30	0,90
45	5	30	0,93
60	5	30	1,32
35	5	20	1,38

B. Schieferteer¹⁾,

auch Schieferöl genannt²⁾.

I. Entstehung des Bitumens.

Das Bitumen des sog. bituminösen Schiefers dürfte vorwiegend aus den Überresten einer vorweltlichen marinen Fauna³⁾, zum geringeren Teil auch aus pflanzlichen Überresten des Meerwassers entstanden sein. Viele bituminöse, insbesondere schwefelreiche Schiefer lassen Fischabdrücke erkennen, und der Ausdruck Ichthyolschiefer bzw. Ichthyolöl für das schwefelreiche Seefelder Schieferöl (s. S. 399) weist auf den Fischursprung seiner Muttersubstanz hin.

II. Verarbeitung der bituminösen Schiefer.

Die Destillation des Schiefers geschieht in der Regel in geschlossenen Retorten bei 400—500°, wobei die Öldämpfe durch Wasserdampf oder sauerstofffreie Gase abzutreiben oder abzusaugen sind, ehe sie sich an den heißen Retortenwänden zersetzen. Die Schwelrückstände enthalten 6—8% unlöslichen sog. fixen Kohlenstoff. Die permanenten Gase werden im Betrieb verheizt.

Eine andere Verwertung des bituminösen Schiefers besteht in der Entgasung bei 1100—1300°, wobei das Gas als Leuchtgas verwertet wird und das Öl nur Nebenprodukt ist.

¹⁾ Lit. J. Redwood, Die Mineralöle und ihre Nebenprodukte, aus dem Englischen übersetzt von L. Singer, Leipzig 1898, Baldamus und Maraun. — G. Faber, L'industrie des schistes bitumineux. Petroleum 11, 1308 (1915/16). — O. Debatin, Die Seife 1, 5 (1917). — Scheithauer, Die Schwelteere 1922. E. Graefe in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie 10, 63 ff. (1922).

²⁾ L. Spiegel, Über Schieferöle. Z. angew. Chem. 34, 321 (1921) und E. Graefe, loc. cit.

³⁾ Nicholson, s. Heusler, Ber. 28, 488 (1895); 30, 2743 (1897).

Die völlige Entgasung findet in Generatoren bei 1000—1200° statt, wobei Kraftgas mit 1000 cal und Öl gewonnen wird. Dieser Verwertung stehen bei großen Anlagen die bedeutenden Aschemengen entgegen, indessen gelang es neuerdings, die Schlackenrückstände zu Kunststeinen zu verarbeiten.

Die direkte Verfeuerung ist wegen der großen Schlackenmengen (70 Gewichtsteile derselben entsprechen 100 Vol.-% Schiefer) unrentabel, wenn nicht wie bei estnischem Schiefer (s. S. 396) ein sehr hoher Bitumengehalt vorliegt.

Am geeignetsten ist nach Graefe die Tieftemperaturverschmelzung, wie sie in Schottland ausgeübt wird. Indessen ist der Raffinationsverlust bei den schottischen Schieferölen etwa 23%, in den Petroleumraffinerien nur 3½—4%, und weiterhin ist die Existenz dieser Industrie auch seit der Einführung des amerikanischen Petroleums von der Ausbeute an Ammoniumsulfat abhängig, welche dort 16 kg pro Tonne Schiefer betrug. Mit der Aufnahme der Verfahren zur Gewinnung des Luftstickstoffs sind neuerdings viele Fabriken zur Verarbeitung des Schiefertees stillgelegt worden.

III. Vorkommen bituminöser Schiefer.

Die wichtigsten Vorkommen des auf Öle und Paraffin verarbeiteten bituminösen Schiefers waren bis vor kurzem in Schottland. Der Schöpfer dieser Industrie ist James Young. Hier wurde schon in den vierziger Jahren des 19. Jahrhunderts ein sehr öereiches bituminöses Gestein, sog. Torbanit, verarbeitet, der pro Tonne 408—490 Liter Öl gab. Nach Erschöpfung dieses Materials wurde daselbst in Linlithgow und Mid-Lothian ein Schiefer verarbeitet, der 140 bis 170 Liter, bei bitumenärmerem Vorkommen auch nur 67—80 Liter Öl pro Tonne ergab.

Die trockene Destillation des schottischen Schiefers ergab 12% Öl, 4% Gas, 8% Ammoniakwasser, 76% Rückstand, darin 9% Kohle. Das Öl lieferte bei der Rektifikation 3—5% Benzin ($d = 0,660/745$), 20—25% Leuchtöl (0,786/830), 15—20% Gasöl (0,840/860), 15—20% Schmieröl (0,865/895) von hoher Viscosität und tiefem Kältepunkt, 3—5% Weichparaffin, 7—9% Hartparaffin (Schm. bis 54°), 2—3% saure, basische und neutrale Goudrons.

Das Schwelgas enthält neben den Hauptbestandteilen, Wasserstoff und Kohlenoxyd, H₂S, O, N, CO₂ und Kohlenwasserstoffe.

In Frankreich liefern die Schiefer von Buxière und Autun 5—7 bzw. 3,75—4,5 Vol.-% Öl vom spez. Gewicht 0,870—0,910 mit geringem Paraffingehalt, der ein Ausbringen nicht lohnt. Im Jahre 1909 wurden dort neben 116000 Tonnen Schiefer 6000 Tonnen Bogheadkohle verarbeitet.

An der baltischen Küste, von Baltischport über Reval bis Petersburg, findet sich brennbarer Schiefer, Kukkersit genannt, von wechselndem Aschengehalt (bei Reval 80—90, bei Jeeve-Wesenberg 30—40%), ein Vorkommen, das seit 1915 ausgebeutet wird (Heizwert

des trockenen Schiefers 5000—6000 cal)¹⁾. Bei der Schweldestillation werden 7% Gas, 25,8% Wasserstoff, 14,5% Öl und 52,8% Asche und Koks gewonnen.

Der sehr bitumenreiche, im östlichen Estland gewonnene Kukkersit ist ein gelblichbrauner leicht zerreiblicher Mergel vom spez. Gew. 1,2—1,6, der 56 bis 70% Bitumen enthält und 223 l Teer pro Tonne Schiefer gibt. Er wird auch als Brennstoff in der Industrie, für Lokomotiven und im Hausbrand benutzt.

Die diesem Vorkommen entstammenden sog. estländischen Schiefer-teere, die bei der Eisenbahnstation Kochtel an der Strecke Wesenberg—Narva auf einer von der Firma Julius Pintsch gebauten Anlage seit Juli 1920 bei 500—550° Schweltemperatur gewonnen werden und daher zur Klasse der primären oder Urteere gehören, sind schwarz, dickflüssig, nicht unangenehm riechend und bei Zimmerwärme sehr viscos²⁾. Die Teere haben spez. Gew. 0,98—1,0, je nach der Höhe der Verschmelzungstemperatur. Bei 550° übersteigernder Temperatur steigt das spez. Gewicht über 1,0, weil sich dann offenbar mehr aromatische Kohlenwasserstoffe bilden.

Der Kreosotgehalt des Teers betrug, volumetrisch nach Lazar bestimmt, 24%.

Bei der Destillation des Öles mit überhitztem Dampf (270—300°) wurden 3 Fraktionen, nämlich 10,2% von 105—200°, 21% von 200—240° und 32,6% von 240—280° aufgefangen (Goudron und Verlust 36,2%), welche 16, 24 und 20% Kreosot enthielten. Die Fraktionen hatten spez. Gew. 0,865, 0,921 und 0,996, Flammpunkt (o. T.) 65, 136 und 178°, die Fraktionen I und II waren sehr dünnflüssig (II $E_{20} = 1,9$), braunschwarz und rötlich durchscheinend in dünner Schicht, Fraktion III zeigte $E_{20} = 35,6$ und $E_{50} = 5,5$. Die Oberflächenspannungen bei Zimmertemperatur betragen bei I 3,00, bei II und III je 3,15 mg/mm. Alle Fraktionen waren in absolutem Alkohol, in Anilin und in Aceton bei Zimmertemperatur leicht löslich.

Während somit Viscosität und Oberflächenspannung der Öle ganz wie bei aliphatischen und naphthenischen Mineralölen aus Erdölen sind, weisen spezifisches Gewicht und Löslichkeit auf ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe hin.

Schwedischer Alaunschiefer ist bitumenärmer als schottische und bessere französische bituminöse Schiefer. Die Ölausbeute beträgt 30—40 Liter, für einzelne Vorkommen 60—80 Liter pro Tonne. Bei der Verarbeitung des Öls ergibt sich pro Tonne Schiefer 5,5 kg Benzin, 29,5 kg Brennöl, 34,5 kg Schmieröl, 19,5 kg Pech, 1—9 kg Ammoniumsulfat.

Nach Graefe könnten aus den deutschen Ölschiefern viele Millionen Tonnen Öl gewonnen werden.

Der deutsche bituminöse Schiefer, der seit 1885 in Messel bei Darmstadt ausgebeutet wird, stellt ein äußerlich mehr als Braunkohle anzusprechendes wasserreiches Material (45% Wasser) von hartkäsiger Beschaffenheit und schwarzgrünlicher Farbe dar, das aber in getrocknetem Zustand schieferähnlichen muschligen Bruch zeigt und, dem Frost ausgesetzt, nach dem Auftauen in zahllose papierdünne Blättchen gespalten ist. Man nimmt daher an, daß bei höherem geologischen Alter die Messeler Schieferkohle sich in einen echten bituminösen Schiefer umgewandelt hätte.

Die Messeler Schieferkohle liefert beim Schwelen 6—10% Teer, 40—50% Schwelwasser und 40—45% Rückstand neben 30 m³ Gas. Der Teer ist eine braune,

¹⁾ Beyschlag und F. v. z. Mühlen, J. prakt. Geol. 1918, durch Z. Ver. d. Ing. 63, 811 (1919). — E. C. Gerbert, Braunkohle 19, 597, 613 (1921).

²⁾ Bericht von J. Mühlmann, der vor 3 Jahren einen estländischen Schiefer-teer obiger Herkunft im Laboratorium des Verf. untersuchte.

grünlich schillernde Masse von butterartiger Konsistenz und wird auf Benzin, gutes Gasöl, Motoröl, Putzöl, Schmieröl und Paraffin verarbeitet. Aus dem Schwelwasser wird schwefelsaures Ammoniak gewonnen.

Der in Württemberg am Nordwestabhang des schwäbischen Juras im Lias vorkommende bituminöse Posidonienschiefer (nach der vorweltlichen Muschel *Posidonomya Bronnii* benannt) enthält 12% Bitumen. Engler erhielt aus Reutlinger Schiefer beim Schwelen 10% Öl und 2 $\frac{1}{2}$ % Gas, beim Extrahieren mit Benzin ein dunkles butterartiges Bitumen vom spez. Gew. $d^{15} = 0,971$. Faber erzielte aus Proben von Boll und Ohmhausen 4,1 und 6,7% Öl und 3,7 bzw. 5,2% Gas.

Es hat sich neuerdings¹⁾ gezeigt, daß die vorteilhafteste Ausnützung des württembergischen bituminösen Schiefers nicht in der üblichen Verschmelzung, sondern in der Vergasung in Generatoren besteht, wobei 65–70% des calorischen Wertes des Schiefers (1420 cal) in Form von Gas und Öl gewonnen und eine wertvolle, zur Herstellung von Kunststeinen verwendbare Schlacke als Rückstand erhalten wird.

Schon im Jahre 1596 wurde nach der Chronik von Keller aus württembergischem Schiefer Öl destilliert. Die 1856 erbaute erste Fabrik in Reutlingen erlag der Konkurrenz des amerikanischen Erdöls.

Luxemburger Posidonienschiefer liefert 2,3–5,1% flüssiges Öl vom spez. Gew. 0,955, aus dem sich Leucht- und Schmieröle gewinnen lassen, 5,6–12,1% Ammoniakwasser, 1–5,5% Gas und 4–5% Kohle im Rückstand.

Sehr erhebliche Beachtung haben in neuerer Zeit die amerikanischen Ölschiefervorkommen²⁾ im Rocky-Mountains-Distrikt, speziell in Colorado, Utah und Nevada, gewonnen, deren Ölgehalt (9 bis 33%) vorwiegend größer sein soll als der des schottischen Schiefers. Nach dem Bericht des Bureau of Mines soll aber wenig Aussicht auf erfolgreiche Konkurrenz der Schieferöl- mit der Petroleumindustrie bestehen.

IV. Chemische Zusammensetzung des Bitumens und Terminologie.

Wie die vorstehenden Angaben über die Eigenschaften der Schiefertere und ihrer Verarbeitungsprodukte zeigen, haben diese Produkte je nach dem Vorkommen außerordentlich wechselnden chemischen Charakter, der bei den Destillaten je nach dem Grad der Reinigung, der Entziehung der Kreosote usw. zwischen dem der Braunkohlenteeröle und dem von Mineralölen aus Erdöl liegt. So wurden in einem stark riechenden Schieferteer neben aromatischen, paraffinischen, olefinischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen Pyridine, Pyrrole, Chinoline, Fettsäurenitrile, Phenole, Kresole, Mercaptane und Thioketone gefunden.

Die chemische Prüfung der gegen 110° siedenden Anteile des schottischen Schieferöls ergab z. B. 42% gesättigte, 39% Äthylen-, 7,3% aromatische und 10%

¹⁾ Metzger, Württembergischer Ölschiefer usw. Stahl u. Eisen 1920, Nr. 38, S. 126; Petroleum 16, 796 (1920).

²⁾ M. J. Garvin, Ber. Washington I. V. 1919 (Bureau of Mines). — S. L. Singer, Petroleum 16, 571, 673 (1920) und 18, 5 (1922).

Naphthenkohlenwasserstoffe¹⁾. Naphthalin war nicht nachweisbar. In den höher siedenden Ölen finden sich Phenole, die charakteristischen Begleiter der durch Zersetzungdestillation erhaltenen Teere.

In einem französischen Schieferöl wurden aromatische Kohlenwasserstoffe von der Gruppe der Indene, Phenole und Homologe des Thiophens festgestellt, also Produkte, welche im Steinkohlenteer und Braunkohlenteer vorkommen.

Die S. 396 gekennzeichneten Eigenschaften des estnischen Schiefertees und der daraus gewonnenen kreosotreichen Öle, die Löslichkeit der entkreosotierten sehr schweren Öle in Anilin, absol. Alkohol und Aceton, sowie die Erfahrung, daß selbst die aus schottischem Schieferteer gewonnenen, den Mineralölen aus Erdöl im spez. Gewicht näherstehenden Schmieröle ihrer ungenügenden Viscosität wegen zur Schmierung höher belasteter Lager ungeeignet sind²⁾, berechtigen zu der Annahme, daß die viscosen, spezifisch leichteren Naphthene der aus Erdöl gewonnenen Schmieröle den aus Schieferteer erhaltenen fehlen. Soweit letztere Öle wie z. B. die aus estnischem Teer gewonnenen Schmieröle wesentlich zähflüssiger sind, handelt es sich nach ihrer Jodzahl um stark ungesättigte, möglicherweise partiell hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe³⁾.

Man hat neuerdings angestrebt, die bisher üblichen Bezeichnungen „Schieferteer“⁴⁾ für das Rohöl, bzw. „Schieferteeröle“ für die aus dem Teer gewonnenen Destillate ganz auszuschließen und durch „Schieferöle“ bzw. „Mineralöle“ zu ersetzen, unter Hinweis darauf, daß die in Frage stehenden Produkte keinen Teer-, sondern Mineralöl-Charakter hätten⁵⁾. Diese Annahme ist aber nicht genügend zutreffend, da, wie oben angeführt, in der Zusammensetzung des Schiefertees und -öles einerseits, der Erdölprodukte andererseits erhebliche Unterschiede bestehen. Das gleiche gilt für den Braunkohlenteer und die daraus gewonnenen Öle⁶⁾.

Über den Begriffsumfang des Ausdrucks „Mineralöle“ bzw. die Abgrenzung der natürlichen Mineralöle (z. B. Erdöl) von den künstlichen durch pyrogene Zersetzung entstandenen Mineralölen s. S. 82⁷⁾.

V. Unterscheidung des bituminösen Schiefers von bituminöser Braunkohle und Asphaltgestein.

Bituminöser Schiefer, der in seiner Struktur zwischen blättriger Braunkohle und asphaltartigem Gestein schwankt, ist oft schwer gegen bituminöse Braunkohle abzugrenzen.

Bituminöser Schiefer hat in der Regel höheres spezifisches Gewicht, weniger Wasser, bedeutend mehr Asche als bituminöse Kohle und ist in Alkalilaugen weniger löslich als letztere. Gegenüber Asphaltgesteinen unterscheidet sich der bituminöse Schiefer durch nahezu völlige Unlöslichkeit seines Bitumens in organischen Lösungsmitteln. Das völlig lösliche Bitumen der Asphaltgesteine ist schwarz, das nur wenig lösliche Bitumen des Schiefers ist braun und enthält immer verseifbare Stoffe.

¹⁾ Heusler, Ber. 28, 488 (1895); 30, 2743 (1897).

²⁾ L. Singer, Petroleum 16, 573 (1920).

³⁾ S. Ruhemann, Mitteil. d. Gesellsch. f. Braunkohlen- und Mineralölforschung 1923, Heft 3, S. 47, fand derartige Kohlenwasserstoffe im Generatorsteer.

⁴⁾ S. z. B. die Arbeiten von Heusler, loc. cit. ⁵⁾ Spiegel, loc. cit.

⁶⁾ Holde, Petroleum 18, 685 (1922); s. a. Pfaff und Kreutzer, Z. angew. Chem. 36, 437 (1923).

⁷⁾ Vgl. auch Z. angew. Chem. 35, 306 (1922).

VI. Verarbeitung des Schiefertees.

Bei der Verarbeitung des bituminösen Schiefers handelt es sich vorwiegend um die Gewinnung der oben beschriebenen, mehr oder weniger mineralölähnlichen und z. T. paraffinischen Produkte, in einzelnen Fällen aber, z. B. bei Verarbeitung des schwefelreichen Bitumens des fossile Fischresté enthaltenden „Ichthyolschiefers“ von Seefeld in Tirol, um Gewinnung eines für medizinische Zwecke benutzten schwefelreichen Spezialöles.

Nach Graefe dürften die Bitumina der Schieferlager der Erde mehr Öl liefern können als die natürlichen Erdöllager, nur ist bisher vielfach die Gewinnung nicht genügend wirtschaftlich gewesen.

1. Verarbeitung auf Mineralöle und Paraffin.

Der rohe Schiefertee wird im großen durch Schwelen in stehenden, kontinuierlich arbeitenden Retortenöfen nach Henderson, Young-Beilby, Bryson unter Mitwirkung von überhitztem Dampf, in Frankreich nach den Ofensystemen Champagneux und Pénard gewonnen.

Die rohen schottischen Schieferöle werden nach Abtrennung der Säureharze und Phenole in ähnlicher Weise wie Erdöle auf Benzin, Leuchtöl, Gasöl, Schmieröl, Paraffin, Koks verarbeitet ¹⁾.

Neuerdings ist wie bei Braunkohle auch bei bituminösem Schiefer die Verarbeitung des Bitumens auf Gas und Teer auf dem Wege der Generatorvergasung mit Erfolg versucht worden (s. oben).

Technologische Prüfung.

Die Prüfung des bituminösen Schiefers und seiner Schwelprodukte erfolgt in ähnlicher Weise, wie dies bei Braunkohle und Braunkohlenteer beschrieben wurde (s. S. 381ff).

Schottischer Ölschiefer ist je nach der Stärke des Bitumengehalts grau, braun oder schwarz gefärbt. Der bitumenreichste und am tiefsten dunkel gefärbte Schiefer ist klebrig, aber wenig biegsam. Das blättrige Gefüge des Schiefers zeigt sich deutlich nach dem Abschwelen. Das spezifische Gewicht des Schiefers beträgt 1,713 bis 1,877.

Im Durchschnitt liefert ein guter Schiefer bei der Schwelanalyse 2,7% Wasser, 24,3% Teer einschließlich Gas, 73% Rückstand. Der ausgeschwelte Schiefer enthielt bei einer neueren Ofenkonstruktion nur noch 3—4% Kohlenstoff gegenüber 18% bei den älteren Öfen.

2. Gewinnung von Ichthyöl.

a) Begriffsfeststellung. Unter „Ichthyöl“ versteht man in der Regel ein wasserlösliches Öl, das aus schwefelreichem, durch Destillation von bituminösem Seefelder Schiefer (Tirol) usw. gewonnenem Rohöl (etwa 10% Schwefel) durch Sulfurieren und Neutralisieren mit Ammoniak oder Soda erhalten wird und unter dem Namen „Ammonium

¹⁾ Redwood - Singer, loc. cit.

sulfoichthyolicum“ usw. in den Handel kommt ¹⁾. Außer „Ichthyol“ werden Ichthyol, Isarol, Petrosulfol und ähnliche als Heilmittel verwandte Schwefelpräparate aus Teerölen hergestellt, die durch trockene Destillation bituminöser Gesteine im Kanton Tessin, in Oberitalien und in Südfrankreich gewonnen werden.

Das Ichthyol wirkt antiseptisch, aber schwächer als Carbonsäure, dient als antiseptisches und resorptionsbeförderndes Mittel in der gynäkologischen Praxis, bei Hautekzemen, Entzündungen usw. Der Name Ichthyol ist von Schröter, welcher zuerst 1883 ein Patent zur Herstellung von Ichthyol genommen hat, deshalb gewählt, weil sich in dem Schiefer, aus welchem das Rohöl durch Destillation gewonnen wird, Abdrücke von Fischen finden ($\iota\chi\theta\upsilon\varsigma$ = Fisch, oleum = Öl).

b) Gewinnung des Ichthyolschiefers und Rohöls ²⁾. Der schwarze bis graue bituminöse Schiefer, der muschligen Bruch hat und stark bituminös riecht, wird bei Seefeld, etwa 2000 m hoch an der Reitherspitze durch Stollenbergbau, ferner in Giessenbach bei Seefeld gefördert, in vertikalen Öfen bei etwa 800° geschwelt, wobei das schwarze, sehr übelriechende Rohöl in etwa 8stündiger Charge gewonnen wird. Das Rohöl wird an Ort und Stelle destilliert, mit Schwefelsäure vorraffiniert und mit Wasser nachgewaschen.

Nach dem D.R.P. 216 906 von N. Zwingauer ³⁾ erhält man bei der Destillation des zerkleinerten bituminösen Gesteins im Vakuum unter Einleiten von überhitztem Wasserdampf ein dickes, braunes, nur schwach riechendes, schwefelhaltiges Öl vom spez. Gew. 1,0 und der Viscosität 17,7, das sich leicht sulfurieren läßt und höheren therapeutischen Wert besitzen soll.

c) Chemischer Charakter des Rohöls. Als chemische Bestandteile der schwefelreichen bituminösen Teeröle aus Seefeld, sowie von Südfrankreich hat Scheibler ⁴⁾ Benzolkohlenwasserstoffe, indenartige Kohlenwasserstoffe, Phenole und homologe Thiophenkörper gefunden; aus dem französischen sog. gereinigten Steinöl wurde Propylthiophen abgeschieden. Der Schwefel war in allen Ölen reichlich und in fester chemischer Bindung vorhanden. Zur Reinigung wird das Rohöl mit Natronkalk bei 170° unter Rühren behandelt, das Öl abdestilliert und mittels Natrium und Natriumamid weiter gereinigt, wobei die Thiophene unzersetzt erhalten bleiben.

Die im Ichthyolöl vorhandenen in der α -Stellung substituierten Thiophene geben nicht die bekannte Indophenreaktion des Thiophens, weil nur die in der α -Stellung nicht substituierten Thiophene zu dieser Reaktion befähigt sind ⁵⁾. Dagegen ist charakteristisch für alle, auch die in der α -Stellung substituierten Thiophene, die Farbstoffbildung mit Phenanthrenchinon (Laubenheimersche Reaktion): Wird ein Tropfen einer Fraktion des Ichthyolrohöls mit einer Lösung

¹⁾ Lüdy, Chem.-Ztg. 27, 984 (1903); Pharm. Zentralh. 1903, 795. — H. Scheibler, Ber. 48, 1815 (1915); 49, 2595 (1917); therapeutische Anwendung siehe Poulson, Lehrb. d. Pharmakologie V. Aufl. S. 244.

²⁾ Unter teilweiser Benutzung einer kleineren Reiseskizze von Kurt Steinitz.

³⁾ Chem.-Ztg. Rep. 34, 26 (1910). ⁴⁾ loc. cit. D.R.P. 327 050, 381 882.

⁵⁾ Schlenk, Liebigs Ann. 433, 99 (1923).

des Chinons in viel Eisessig vermischt, mit Eis gekühlt und ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugegeben, so entsteht eine violettrote Färbung (ohne Chinon entsteht nur eine hellgelbrote Färbung), Thiophen selbst gibt bei dieser Reaktion eine grüne Färbung.

Das zur Darstellung des Ichthyols dienende Rohöl ist durchsichtig, braun-gelb, hat spez. Gew. 0,865 und siedet zwischen 100 und 255°. Die verschiedenen Fraktionen riechen nach Mercaptanen, aber auch petroleumartig. Verdünnte Säuren entziehen dem Öl geringe Mengen N-haltiger Basen, die nach Dippelschem Öl riechen. Die Dämpfe färben konzentrierte Schwefelsäure violett bis blau.

Elementaranalyse: 77,25—77, 94% C, 10,5% H, 10,7% S und 1,1% N. Alkoholisches Kali und Natriumamalgam entziehen dem Öl keinen S¹⁾. Ein von Schröter untersuchtes Rohöl enthielt nur 2,5% S. Dieser stieg erst durch die Sulfurierung auf 10%²⁾. Es scheint hiernach, als ob Baumann und Schotten, auf deren Prüfung sich auch die nachstehenden Angaben beziehen, ein anderes Öl als Schröter geprüft haben.

d) Entstehung schwefelreicher Bitumina.

Aus der Beobachtung N. Friedmanns³⁾, daß Thiophenkörper durch Einwirkung von Schwefel auf n-Octan gebildet werden, und aus der bekannten Tatsache, daß die natürlichen Asphalte Schwefel als wesentlichen Bestandteil in erheblicher Menge enthalten⁴⁾, ebenso die aus ihnen erhaltenen Destillate⁵⁾, und daß durch Destillieren von Petroleum, welches Schwefel aufgelöst enthält, unter Entweichen von Schwefelwasserstoff ein teerartiger Rückstand entsteht⁶⁾, schließt Scheibler⁷⁾, daß wahrscheinlich durch Einwirkung von Schwefel auf Erdölbestandteile Asphalt entstanden sei. Als Stütze für diese Annahme erwähnt er das Auftreten von freiem Schwefel in den Asphaltlagern am Toten Meer und auf Trinidad, sowie die Exhalationen schwefelwasserstoffhaltiger Gase in den Asphaltquellen und das Vorkommen einer schwefelwasserstoffhaltigen Quelle bei Seefeld in Tirol, dem Fundort des Ichthyolschiefers. Schließlich hält Scheibler es auch für möglich, daß Schwefelbakterien entsprechend den Schlußfolgerungen von G. Kraemer und H. Spilker eine Rolle bei der Bildung schwefelhaltiger Erdölprodukte spielen.

e) Eigenschaften des Ichthyols.

Das Ichthyol löst sich in Wasser mit brauner Farbe unter Fluorescenz klar auf; stärkere Säuren fällen aus der Lösung ein Harz, das eine in Wasser lösliche stickstofffreie organische Säure ist und aus der Lösung wieder durch Mineralsäuren abgeschieden wird. Das Ichthyol ist nach Baumann und Schotten auch stickstofffrei. Offenbar haben letztgenannte Autoren auch nur das Natrium sulfoichthyolicum geprüft, denn sie stellten eine Formel desselben nach der Elementaranalyse $C_{28}H_{36}Na_2S_3O_6$ fest. Schwefel fanden sie hiernach 15,73%. Der Schwefel scheint zum Teil als Sulfogruppe, zum Teil nach Art des Mercaptanschwefels oder der organischen Sulfide direkt in Verbindung mit C zu stehen. Da die Sulfosäuren als solche keine Wirkung auf den tierischen Organismus ausüben, ist die therapeutische Wirkung des Ichthyols offenbar dem an C gebundenen S zuzuschreiben, während die Sulfogruppe wie beim Türkischrotöl (s. S. 705) die Wasserlöslichkeit sowie die leichte Resorbierbarkeit des Präparats bedingt.

f) Prüfung des Ichthyols.

Nach den Bestimmungen der deutschen Pharmakologenkommission 1886 soll sich das Ichthyol in Wasser oder in einem Gemisch von gleichen Teilen Weingeist und Äthyläther klar auflösen. Als Verunreinigungen finden sich Ammoniumsulfat und geringe Ölmengen⁸⁾.

¹⁾ Baumann und Schotten, Pharm. Zentralh. **24**, 447 (1883).

²⁾ Pharm. Zentralh. **24**, 113 (1883). ³⁾ Ber. **49**, 1344 (1916).

⁴⁾ Kayser, Untersuchung über natürliche Asphalte. Nürnberg 1879.

⁵⁾ Derselbe, loc. cit. ⁶⁾ Derselbe, S. 74. ⁷⁾ Ber. **49**, 2598 (1916).

⁸⁾ Lüdy, Chem. Ztg. **27**, 985 (1903).

C. Torfteer.

I. Technologisches¹⁾.

Die große Ausdehnung der Torfmoore hat schon zu zahlreichen Versuchen einer rationellen Verwertung der Torflager Veranlassung gegeben. Wesentlich ist zunächst die billige und unabhängig von der Witterung zu vollziehende Beseitigung des etwa 90% betragenden Wassergehaltes der Torfmassen unter entsprechender Herabminderung ihres Volumens. Bei der Schwelung des Torfes wird durch die abziehenden Feuergase der Torf vorgetrocknet. Der aus den Pressen kommende Torf kann nach der Vortrocknung unbeschadet transportiert und in offenen Schuppen sich selbst überlassen bleiben. Die übrigen auf die Trocknung abzielenden Patente galten bisher als zu kompliziert und ermöglichen keine genügende Verringerung des Torfvolumens. Neben der Torfverkokung wird besonders auch die Vergasung in Generatoren befürwortet²⁾.

Bei der Schwelerei wird der Torf entweder ganz verkocht — der Koks wird dann statt Holzkohle in der Metallurgie verwendet — oder ein Halbkoks erzeugt, der eine gute Heizkohle abgibt. Als Schwelprodukte resultieren so 4 bzw. 2% Teer, 40 bzw. 36% Schwelwasser, 21 bzw. 12% Gase³⁾.

Der dem Braunkohlenteer ähnliche Torfteer wird auf Photogen, Solaröl, Gasöl, Paraffin und Kreosote verarbeitet. Schon Runge hat in den vierziger Jahren des vorigen Jahrhunderts einige Paraffinkerzen aus Torfteer hergestellt, indessen hat bisher der nur in untergeordneten Mengen erhaltene Torfteer noch keine größere wirtschaftliche Bedeutung gewonnen.

II. Chemische Zusammensetzung.

Der Torfteer enthält Phenol, C_6H_5OH , Kresole, Kreosol, Guajacol, Xylenol, Brenzcatechin u. a., Fettsäuren (Valeriansäure und ihre Homologen), welche durch ihre Löslichkeit in wäßriger Sodalösung von den Phenolen getrennt werden, Pyridinbasen (etwa 0,5% auf Teer bezogen), ungesättigte, gesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die Gewinnung von schwefelfreien Phenolen und Paraffin aus Torfteer wird für lohnend erachtet⁴⁾. Die Gewinnung der Pyridinbasen ist nicht rentabel. Die Rentabilität der Gewinnung der Kohlenwasser-

¹⁾ Handbuch der Torfgewinnung und Torfverwertung von A. Hausding, Berlin 1917, Verl. von Paul Parey; Moornutzung und Torfverwertung von Paul Hoering, 1915. Verl. von J. Springer.

²⁾ A. Frank und N. Caro, Z. angew. Chem. **21**, 1597 (1908).

³⁾ Hoering und Wieland, Hoering, loc. cit. Die genannten Verf. haben auch ein Torfverkokungsverfahren für nassen Torf vorgeschlagen (D.R.P. 158 032 und Zusatzpatente 176 364 und 176 365), bei dem eine Verbindung der Wasserdampf- und Verkokungszone geschaffen und gegenüber der einfachen Verkokung vermehrte Ammoniak- und Teerausbeute, Erniedrigung der Destillationstemperatur und Schutz der Teerdämpfe vor zu starker Zersetzung herbeigeführt wird.

⁴⁾ Hoering, loc. cit. S. 314 ff.; s. a. E. Börnstein und F. Bernstein, Die Phenole des Torfteers. Z. angew. Chem. **27**, 71 (1914).

stofföle ist fraglich, da der 1,5—2% betragende, ohne größere Kosten schwer zu entfernende Kreosotgehalt die Verwendung stört.

III. Analyse.

Zur Versuchsschwelung im Laboratorium ist eine gute Durchschnittsprobe von etwa 0,5 kg lufttrockenen Torfs mit 20—30% Wassergehalt aus einer eisernen Retorte zu destillieren. Der Aschengehalt soll 6—8% nicht übersteigen. 70% des erhaltenen Teers werden, wie bei der Braunkohle, als Ausbeute des Großbetriebes angenommen.

Entsprechend der natürlichen Stellung des Torfes zwischen Holz und Kohle enthält das Schwelwasser hauptsächlich Ammoniak, Methylalkohol und Holzessig.

Schwelwasseranalyse: Ammoniak wird durch Destillation mit NaOH und Auffangen in $n/2$ -H₂SO₄ bestimmt und als Ammonsulfat berechnet (1 cm³ $n/2$ -Säure = 0,033 g Ammonsulfat). Essigsäure wird nach Entfernung der flüchtigen Basen durch Destillation mit Natronlauge und Ansäuern mit Phosphorsäure im Dampfstrom abdestilliert und mit Normalnatronlauge titriert (1 cm³ $n/1$ -Lauge = 0,079 g essigsaurer Kalk). Der Methylalkohol wird nach mehrfacher Rektifizierung mittels Kolonnenapparates durch Behandlung mit Jod und rotem Phosphor als Jodmethyl bestimmt, das abdestilliert, im Meßzylinder unter Wasser aufgefangen und abgelesen wird. Bei Verwendung von 5 cm³ Holzgeist ist: gefundene cm³ Jodmethyl $\times 12,48 = \text{Vol.-% an Methylalkohol}^1$).

Teeranalyse. Die technische Analyse des Teers erfolgt in ähnlicher Weise wie bei Braunkohlenteer. Da er aber noch nicht Handelsprodukt ist, so sind für diese Prüfung noch nicht wie bei Braunkohlenteer bestimmtere Prüfungsverfahren festgesetzt worden.

Die chemische Zusammensetzung der Teere aus Torf ist derjenigen von Braunkohlenteer qualitativ sehr ähnlich, weicht aber in quantitativer Hinsicht von dieser sehr ab. Bei Feststellung der Zusammensetzung kann man sich der unter Braunkohlenteer S. 368 ff. beschriebenen Methoden bedienen.

Torfteer liefert im Durchschnitt: Turfol und Solaröl 10—20, Mittelöl 10—20, Paraffin 1—4 (6), Kreosot 30—40, Koks und Verlust 20—30%.

D. Steinkohlenteer und ähnliche Produkte²⁾.

I. Entstehung der Steinkohlen.

Nach der „Lignintheorie“ ist die Steinkohle in der Hauptsache ein Gemisch von Wachsen, Harzen und durch Zersetzung des Lignins entstandenen Humusstoffen³⁾.

Die Ergebnisse von neueren Versuchen über den bakteriellen Abbau der Kiefernholz-Ligninsäure scheinen für diese Hypothese zu sprechen⁴⁾.

Dieser „Lignintheorie“ der Steinkohle stehen Ansichten anderer Forscher gegenüber, welche auch dem Celluloseanteil des Holzes eine

¹⁾ Vorschrift der engl. Regierung, vgl. Klar, Holzverkohlung, 1904, 223.

²⁾ Bearbeitet unter Mitbenutzung des Kapitels „Die Industrie des Steinkohlenteers“ von H. Mallison in Lunge - Berl, VII. Aufl. 1923, S. 183 ff.

³⁾ F. Fischer und H. Schrader, Brennstoffchemie 3, 37 (1921); dieselben, Entstehung und chemische Struktur der Kohle, Essen 1922.

⁴⁾ H. Pringsheim und W. Fuchs, Ber. 56, 2095 (1923).

Bedeutung für den Bildungsprozeß der Steinkohle zusprechen¹⁾. Unentschieden ist auch noch die Frage, ob das Lignin rein aromatischer Natur ist oder sich aus Furfurankernen zusammensetzt.

II. Gewinnung und Einteilung der Steinkohlenteere und ähnlicher Produkte.

Bei der trockenen Destillation der Steinkohle entsteht der Steinkohlenteer als ein wertvolles Nebenprodukt. Man kann unterscheiden:

1. Gasanstaltsteer, der bei der Herstellung von Leuchtgas außer Koks als Nebenprodukt anfällt.

2. Kokereiteer (Zechen- oder Koksofenteer), der bei der Kokserzeugung aus Steinkohlen in beträchtlichen Mengen gewonnen wird.

3. Hochofenteer wird in der schottischen Eisenindustrie, die zur Reduktion der Erze Kohle verwendet, erhalten. In seiner Zusammensetzung weicht er von den Teeren 1 und 2 ab (s. später).

4. Urteer, durch trockene Destillation der Steinkohle bei verhältnismäßig tiefer Temperatur gewonnen.

5. Wassergas- und Ölgasteer fallen bei der Herstellung von Generatorgas und bei der pyrogenen Zersetzung von Mineralölen zwecks Herstellung von Ölgas und carburiertem Wassergas als Nebenprodukte an. Gegenüber den Teeren 1—3 ist ihre Bedeutung eine untergeordnete.

III. Allgemeine Eigenschaften und Zusammensetzung der Steinkohlenteere.

Die Steinkohlenteere und ähnliche Stoffe sind von dünn- bis zähflüssiger Beschaffenheit, braun bis tiefschwarz und besitzen einen eigentümlichen, meist carbolartigen Geruch. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften schwanken je nach Art und Verarbeitungsweise des Rohmaterials sehr erheblich.

Viscosität.

Die Viscosität der Teere ist vor allem abhängig von der Entstehungstemperatur und zusammenhängend damit von dem Gehalt an freiem Kohlenstoff und an festen Kohlenwasserstoffen.

Tabelle 82²⁾.

Viscosität verschiedener Teere in Englergraden.

Viscosität bei	20°	50°	100°
Horizontalretortenteer . .	42,7 bis 76,5	4,35 bis 25,6	1,46 bis 2,39
Schrägretortenteer . . .	23,4 „ 114,7	3,65 „ 8,6	1,46 „ 2,18
Vertikalretortenteer . . .	2,5 „ 51,9	1,51 „ 4,12	1,03 „ 1,41
Kammerofenteer	7,96 „ 13,46	2,02 „ 2,45	1,18 „ 1,22
Kokereiteer	62,1 „ 149,1	4,93 „ 38,4	1,40 „ 1,73
Wassergasteer	1,52 „ 4,35	1,15 „ 1,88	1,01 „ 1,22
Ölgasteer	1,52	1,15	1,01

¹⁾ H. Klever, Z. angew. Chem. **34**, 275 (1921); K. G. Jonas, ib. **34**, 289 (1921); E. Erdmann, ib. S. 312.

²⁾ Constam und Schlaepfer, Z. Ver. d. Ing. **57**, 1715 (1913).

Nach vorstehender Zusammenstellung sind Wassergas- und Ölgasteer am leichtflüssigsten und in der Viscosität verhältnismäßig am wenigsten schwankend im Vergleich zu anderen Teeren, abgesehen von Kammerofenteer, dessen Viscosität auch verhältnismäßig wenig schwankt. Bemerkenswert ist auch der gegenüber Mineralölen starke Abfall der Viscosität der zähflüssigeren Teere mit steigender Temperatur.

Spezifisches Gewicht.

Das spezifische Gewicht der Teere ist abhängig von der chemischen Natur ihrer Bestandteile, die ihrerseits wieder durch die bei ihrer Entstehung herrschende Temperatur beeinflusst wird. Die Teere der Gasanstalten und Kokereien, welche spezifische Gewichte von etwa 1,06 bis 1,24 aufweisen, enthalten vornehmlich Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe. Dagegen bestehen die Teere, die im Hochofenbetrieb, in den sog. Jameson-Koksöfen, bei dem in England zur Erzeugung rauchloser Kohlen ausgeführten Coalite- und Del Monte-Prozess und bei der Tieftemperaturverkokung gewonnen werden, in der Hauptsache aus Kohlenwasserstoffen aliphatischer Natur neben einem mehr oder weniger hohen Gehalt an homologen Phenolen; die spezifischen Gewichte dieser Teere liegen daher meistens unter 1,06. Sie lassen sich nicht zu den gleichen Erzeugnissen wie normaler Gas- oder Kokereiteer verarbeiten.

Tabelle 83¹⁾.

Spezifisches Gewicht verschiedener Teere.

Urteer	0,95 bis 1,06	Kammerofenteer . .	1,064 bis 1,089
Hochofenteer	(bei 25° 0,954)	Vertikalretortenteer .	1,057 „ 1,123
Coaliteteer	1,053 bis 1,070	Schrägretortenteer .	1,125 „ 1,157
Wassergasteer	0,968 „ 1,129	Kokereiteer	1,140 „ 1,182
Ölgasteer	1,051 „ 1,054	Horizontalretortenteer	1,156 „ 1,235

Elementaranalysen verschiedener Teere.

Tabelle 84²⁾.

Elementare Zusammensetzung verschiedener Teere.

	C	H	O + N	S
	%	%	%	%
Horizontalretortenteer aus Saarkohle . .	92,9	4,9	1,7	0,5
Schrägretortenteer	90,2	5,9	3,4	0,5
Vertikalretortenteer aus Ruhrkohle . . .	88,0	6,8	4,7	0,5
Wassergasteer aus galizischem Öl	93,0	5,5	0,7	0,8
Ölgasteer	92,2	6,3	1,1	0,4

Über die Zusammensetzung des Peches s. S. 423.

¹⁾ Constan und Schlaepfer, ib. 1661; Lunge-Köhler, Steinkohlenteer und Ammoniak I. 217 (1912); F. Fischer, Ges. Abhandl. zur Kenntnis der Kohle II, S. 216; Watson Smith, Journ. Soc. chem. Ind. 3, 605 (1884).

²⁾ P. Schlaepfer, J. of Gas Lighting 118, 297 (1912).

Bestandteile der Steinkohlenteere.

Im Gas- und Kokereiteer und verwandten Teeren finden sich aromatische Kohlenwasserstoffe vom Benzol bis zum Anthracen und dessen Begleitern, daneben schwere aromatische Öle, Hydroverbindungen und asphaltartige Stoffe von komplizierter Zusammensetzung. Weiterhin finden sich Phenole und stickstoffhaltige Substanzen wie Amin-, Chinolin- und Pyridinbasen, Nitrile, Carbazole usw. und an Schwefelverbindungen Schwefelkohlenstoff, Thiophen, Thionaphthen usw.

Die Anzahl der aus Steinkohlenteer isolierten oder mit Bestimmtheit darin nachgewiesenen Substanzen ist außerordentlich groß¹⁾. Über die nähere Zusammensetzung mancher seiner Hauptbestandteile, namentlich der schweren Öle und des Peches, weiß man noch sehr wenig.

Seine Farbe verdankt der Teer hauptsächlich suspendiertem freien Kohlenstoff und dunklen hochmolekularen Kohlenwasserstoffen. Ersterer entsteht durch Zersetzung der Gase an den heißen Retorten- und Ofenwänden und muß als eine Verunreinigung des Teeres betrachtet werden, die bei den neueren Entgasungsverfahren fast beseitigt worden ist, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

Tabelle 85²⁾.Gehalt an freiem Kohlenstoff³⁾ in verschiedenen Teeren.

	Freier Kohlenstoff %		Freier Kohlenstoff %
Horizontalretortenteer	9,3 bis 27,6	Kokereiteer	2,2 bis 10,3
Schrägetortenteer . .	10,0 „ 19,3	Wassergasteer	0,0 „ 4,0
Vertikalretortenteer . .	1,1 „ 5,7	Ölgasteer	0,0 „ 4,1
Kammerofenteer	2,3 „ 3,0		

IV. Verwendung des undestillierten Teers.

Der undestillierte Steinkohlenteer wird zur Heizung der Gasretorten, zur Konservierung von Holz, Stein und Eisen (s. Imprägnieröle), zur Dachpappenfabrikation, als Zusatz zu Naturasphalt (Nachweis S. 330 u. 349), zur Rußfabrikation usw. verwendet. Durch Destillation des Teeres über freiem Feuer oder mittels Wasserdampfes wird die große Reihe der für die Herstellung der Farben, pharmazeutischen Produkte usw. wichtigen Stoffe gewonnen. Die Menge der bei Fraktionierung des Steinkohlenteers erhaltenen Destillate geht aus der S. 414 angegebenen Tafel hervor.

¹⁾ Lunge - Köhler, Steinkohlenteer, V. Aufl. 221ff.; Kraemer und Spilker, in Muspratt, IV. Aufl., Bd. VIII, 75ff.

²⁾ Constam und Schlaepfer, loc. cit. S. 1662.

³⁾ Es handelt sich hier, wie oben schon angedeutet und von J. M. Weiß, Chem. Zentralbl. 1914, I, 2208, näher gezeigt wurde, um ein Gemenge von freiem Kohlenstoff und hochmolekularen Kohlenstoffverbindungen. So fand Weiß in einem solchen mit zahlreichen Lösungsmitteln gereinigten Stoff neben 89,85% C noch 3,3% H, 4,23% N u. O, 1,48% S und 1,34% Asche.

V. Kennzeichnung der verschiedenen Teersorten.

Von größtem Einfluß auf die Qualität des Teeres sind die Fortschritte der Leuchtgas- und Kokereiindustrie, die vor allem in der Einführung der Vertikalretorten und Kammeröfen, sowie der heißen Teerwäsche bestehen.

1. Gasteer schwankt je nach Gewinnung und Konstruktion der Retorten außerordentlich in seiner Zusammensetzung. Teere aus den jetzt veralteten Horizontalretorten haben viel freien Kohlenstoff, hohes spezifisches Gewicht und hohe Viscosität. Sie haben viel eingeschlossenes Wasser und liefern reichlich Naphthalin, viel Pech mit hohem Verkokungsrückstand, aber wenig Leicht- und Mittelöle. Teere aus Schrägretortenöfen liegen in ihren Eigenschaften in der Mitte zwischen jenen und den Teeren aus Vertikalretortenöfen und Kammeröfen. Diese sind im Gegensatz zu den vorgenannten Teeren aus Horizontal- und Schrägretortenöfen nicht von schwarzer, sondern meist infolge ihres geringen Gehalts an freiem Kohlenstoff von hellerer, schwarzbrauner Farbe. Sie sind spezifisch leichter und leichtflüssiger, was zugleich einen geringen Wassergehalt bedingt, und liefern am meisten Leicht- und Mittelöle, sehr wenig Naphthalin und den geringsten Destillationsrückstand.

Tabelle 86.
Verschiedene Gasteere aus derselben Kohle¹⁾.

	Vertikalofen %	Schrägofen %
Wasser	5,70	10,35
Leichtöl bis 100°	8,90	1,00
Leichtöl 100 bis 170°	1,20	1,60
Mittelöl 170 bis 230°	13,50	7,50
Schweröl 230 bis 270°	7,30	10,27
Anthracenöl über 270°	29,30	18,80
Pech	34,10	58,13

Auch diese Zahlen zeigen die großen, durch die Ofenkonstruktion bedingten Verschiedenheiten der Teere. Kammerofenteere zeigen im allgemeinen die Eigenschaften der Vertikalofenteere, enthalten aber etwas mehr, 5–7%, freien Kohlenstoff.

2. Kokereiteer (Zechenteer) ist arm an leichtflüssigen Kohlenwasserstoffen und meist dickflüssiger und schwerer als Vertikal- und Kammerofenteere. Der Gehalt an freiem Kohlenstoff übersteigt nicht 10–12%, meistens beträgt er nur 2–6%.

Kokereiteere zeigen untereinander je nach Ofenbau und Natur der Steinkohle erhebliche Unterschiede.

Den Einfluß der Entgasungsart auf die Qualität des Teeres zeigt folgender Versuch (Tab. 87), bei welchem dieselbe Kohle einmal in der Retorte einer Gasanstalt, das andere Mal im Ottoschen Koksofen verkokt wurde.

¹⁾ Schäfer, Einrichtung und Betrieb eines Gaswerkes. München 1909. S. 194.

Tabelle 87.
Verschiedene Teere aus derselben Kohle¹⁾.

	Gasteer %	Kokerei- teer %		Gasteer %	Kokerei- teer %
Wasser	2,9	2,2	Rohnaphthalin . . .	7,4	6,7
Leichtöl bis 200° . .	4,0	3,4	Anthracenöl	17,4	27,3
Anilinbenzol	0,92	1,1	Reinanthracen . . .	0,60	0,70
Lösungsbenzol . . .	0,20	0,32	Pech	58,4	44,4
Kreosotöl	8,6	14,5	Freier Kohlenstoff	15 bis 25	5 bis 8

Tabelle 88.
Zusammensetzung von Kokereiteeren des Ruhrgebiets im
Durchschnitt einer längeren Betriebsperiode²⁾.

Spez. Gewicht	1,145 bis 1,191	Anthracenöl	24,76 %
Wasser	2,69 %	Pech	56,44 „
Leichtöl	1,38 „	Verlust	1,34 „
Mittelöl	3,46 „		
Schweröl	9,93 „		100,00

Man faßt den Kokereiteer als das Zersetzungsprodukt des primär entstehenden Urteers (s. dort) auf. Die gewöhnlich im Koksofen herrschende Temperatur von über 1000° C bringt den sehr labilen Urteer, dessen Bildung schon 500° C fast beendet ist, weitgehend zum Zerfall, wobei die Koks- und Schamotteoberflächen katalytisch mitwirken³⁾.

3. Hochofenteer ist für Deutschland ohne Bedeutung, da er hier nicht erzeugt wird.

Im Gegensatz zu Steinkohlenteer enthält Hochofenteer mehr saure Öle (Phenol, Kresol und besonders die höheren Homologen), wenig Benzol und aromatische Kohlenwasserstoffe, dagegen viel Paraffine. Der sehr hohe Gehalt an Aschenbestandteilen (Flugasche) entwertet das daraus hergestellte Pech.

Tabelle 89.
Zusammensetzung eines Hochofenteeres⁴⁾.

	%	Spez. Gew.
Wasser	32,3	1,007
Öl bis 230°	2,8	0,899
Öl von 230—300°	7,1	0,971
Öl von 300° bis zum Erstarren des Destillats	13,5	0,994
Weichparaffin	17,3	0,987
Koks	21,5	—
Verlust	5,5	—

Das Wasser ist stark ammoniakhaltig.

Bei diesen Eigenschaften ist der Hochofenteer als ein Tieftemperaturteer (s. später) anzusehen.

¹⁾ Lunge - Köhler, V. Aufl. I, 172.

²⁾ Spilker in Lunge - Köhler, V. Aufl. I, 172.

³⁾ Vgl. dazu A. Weindel, Brennstoffchemie 4, 321 (1923).

⁴⁾ W. Smith, J. Soc. Chem. Ind. 2, 495 (1883).

4. Wassergas- und Ölgasteer. Der bei der Erzeugung von Wassergas bzw. carburiertem Wassergas erhaltene Teer ist dem bei der Leuchtgasbereitung gewonnenen ähnlich (s. S. 407).

Der Teer ist ölartig, braun und enthält bis 36,6% Wasser in emulsionsartiger Bindung, was seine Verarbeitung sehr erschwert.

Tabelle 90.
Zusammensetzung von Wassergasteeren¹⁾.

Spez. Gewicht bei 15°	0,968 bis 1,129	Mittelöl bis 230° . . .	6,0 bis 23,0%
Wassergehalt	0,0 bis 36,6%	Schweröl bis 270° . . .	11,2 „ 24,5 „
Freier Kohlenstoff . . .	0,0 „ 4,0 „	Schweröl bis 350° . . .	19,3 „ 51,3 „
Naphthalin	0,3 „ 10,0 „	Rückstand (Pech) . . .	18,6 „ 53,3 „
Leichtöl bis 170° . . .	1,0 „ 12,0 „		

Tabelle 91.
Zusammensetzung von Wassergasteer aus mit russischem Rohöl carburiertem Wassergas²⁾.

	%		%
Benzol	1,19	Mittelöle	29,44
Toluol	3,83	Schweröle	24,26
Leichte Paraffine . . .	8,51	Naphthalin	1,28
Lösungsbenzol	17,96	Anthracen, roh	0,93
Phenole	Spuren	Koks	9,80

Insgesamt 97,20%.

Wegen seines Gehaltes an Paraffinen eignet sich dieser Teer nicht zur Verarbeitung auf Rohprodukte für die Anilinfarbenindustrie.

Teer aus carburiertem Wassergas enthält gewöhnlich nur Spuren von freiem Kohlenstoff und besteht im wesentlichen aus noch unzersetztem Gasöl sowie aromatischen Zersetzungsprodukten desselben. Gut entwässerter Wassergasteer ergibt im Großbetrieb³⁾:

	%
Leicht- und Mittelöle bis 230°	etwa 22
Schweröle bis 300°	„ 30
Anthracenöle 300—330°	„ 13
Pech (sehr glänzend und dünnflüssig)	„ 30
Wasser und Verlust	„ 5

Ölgasteer (Fettgasteer) zeigt in bezug auf Eigenschaften und Zusammensetzung die größte Ähnlichkeit mit Steinkohlenteer, unterscheidet sich von diesem jedoch durch sein geringeres spezifisches Gewicht, größere Dünflüssigkeit und das nahezu gänzliche Fehlen phenolartiger und basischer Substanzen. Der Gehalt an freiem Kohlenstoff dürfte 20—22% nicht übersteigen.

¹⁾ Constan und Schlaepfer, a. a. O. S. 1664.

²⁾ Mathews und Goulden, Gas World 16, 625; Wagner - Fischers Jahresbericht 1892, S. 77.

³⁾ Lunge - Köhler, V. Aufl. I, S. 201.

Tabelle 92.
Durchschnittliche Eigenschaften von Ölgasteer¹⁾.

Spez. Gewicht bei 15°	1,051 bis 1,069	Mittelöl bis 230° . . .	11,0 bis 16,0%
Wassergehalt	0,32 bis 10,31%	Schweröl bis 270° . . .	11,0 „ 19,0 „
Freier Kohlenstoff . . .	0,0 „ 4,1 „	Schweröl bis 350° . . .	18,0 „ 31,0 „
Naphthalin	0,0 „ 3,1 „	Rückstand (Pech) . . .	31,5 „ 37,0 „
Leichtöl bis 170° . . .	2,5 „ 23,0 „		

Tabelle 93.

Zusammensetzung eines Ölgasteers aus Gasöl der sächsisch-thüringischen Braunkohlenindustrie²⁾.

	%		%
Benzol	1,00	Naphthalin	4,90
Toluol	2,00	Rohanthracen	0,58
Xylole	1,30	Phenole	0,30
Verharzbare Öle bis 150°	1,00	Basen	Spuren
Öl 150—200°	1,50	Asphalt	22,00
Öl 200—300°	26,60	Freier Kohlenstoff	20,50
Öl 300—360°	12,60	Wasser (neutral)	4,00

Alle übrigen Bestandteile des normalen Steinkohlenteers mit Ausnahme von Schwefelkohlenstoff und Acridin konnten in diesem Ölgasteer nachgewiesen werden.

5. Urteer (Tieftemperaturteer). Urteer wird durch Verkokung oder Vergasung der Steinkohle bei tiefen Temperaturen erhalten und unterscheidet sich durch seinen außerordentlich hohen Gehalt an Phenolen, aliphatischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen und durch die fast gänzliche Abwesenheit rein aromatischer Kohlenwasserstoffe von allen bei den üblichen höheren Temperaturen gewonnenen Teeren (vgl. aber Hochofenteer). Die ersten grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiete hat E. Börnstein³⁾ ausgeführt, der durch Verkokung von Steinkohlen bei Temperaturen bis zu 450° Teere vom spez. Gewicht meistens < 1 erhielt. Diese enthielten reichlich indifferente Leichtöle, wenig Benzole, sehr wenig Anthracen und Naphthalin, keine Thiophene, aber 1,7% nach Holde abgeschiedene Hartparaffine.

Neuerdings⁴⁾ wurden zwar die zwischen 75 und 200° siedenden Teile eines Urteers als überwiegend rein aromatische Kohlenwasserstoffe erkannt und daneben auch merkliche Acetonmengen festgestellt, indessen scheint es, da von anderer Seite⁵⁾ in einem aus der gleichen Kohle, aber in kleinerem Maßstab gewonnenen Urteer Benzol nur in Spuren nachweisbar war, daß diese Unterschiede in den Feststellungen

¹⁾ Constam und Schlaepfer, ib. S. 1666.

²⁾ Würth, Inaug.-Diss. München 1904; Lunge-Köhler, V. Aufl. I., 205.

³⁾ J. Gasbel, 49, 627/30 und 667/71 (1906).

⁴⁾ Schütz, Ber. 56, 162 (1923); derselbe, Buschmann und Wißbach 56, 869 (1923).

⁵⁾ H. Broche, Ber. 56, 1787 (1923); F. Fischer, ib. 1791 (1923); derselbe, Brennstoffchemie 4, 50 (1923); vgl. auch F. Frank, Z. angew. Chem. 36, 217 (1923).

verschiedener Autoren auf Verschiedenheiten in den Verkokungstemperaturen zurückzuführen sind, wie ja auch schon bei früheren Arbeiten¹⁾ über Tieftemperaturteere zwar reichliche Mengen hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe, aber Benzol und dessen Homologe nicht beobachtet werden konnten. Eine um 100° höher liegende Schweltemperatur kann bereits einen erheblichen Anstieg des Gehalts an einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffen verursachen²⁾.

Der Phenolgehalt des Urteers steht in direkter Beziehung zur Teerausbeute. Steinkohlen, gleichviel welcher Herkunft, mit 10–12% Teerausbeute geben einen Phenolgehalt von 35–50% im Urteer. Kohlen mit 8–10% Teerausbeute liefern Urteer mit einem Phenolgehalt von 25–35%. Westfälische Fettkohle mit 3 bis 5½% Teerausbeute liefert einen Teer, der 15 bis 25% Phenole enthält. Sinkt schließlich bei der Ruhrfettkohle der untersten Schichten die Teerausbeute auf 1½%, so wird der Phenolgehalt verschwindend klein.

Eine Ausnahme von dieser Regel machen die braunkohleähnlichen Cannelkohlen, die trotz hoher Teerausbeute einen Urteer liefern, der arm an Phenolen und reich an Paraffin ist.

Fr. Fischer und W. Glud³⁾ gewannen Urteer in einer rotierenden eisernen Trommel (vgl. S. 383), wobei sie für rasche Fortführung der Teerdämpfe durch Einblasen von Wasserdampf sorgten. In der Technik bewirkt man durch Einbauten im Generator, daß die sich bildenden heißen Teerdämpfe die noch nicht verkokte Kohle nicht durchstreichen, sondern umstreichen, und führt die heißen Generatorgase und die von der verkokenden Kohle abgegebenen Schwelgase getrennt fort. Oder man arbeitet mit großen Drehtrommelöfen und bläst während der Entgasung, um den sich bildenden Urteer vor weiterer Zersetzung zu schützen, überhitzten Wasserdampf ein⁴⁾.

Die Vorgänge im Generator und die Bildung des Urteers erklärt Faber⁵⁾ wie folgt:

Bei 100° beginnt die Abspaltung des physikalisch gebundenen Wassers; in manchen Fällen, z. B. bei nasser Rohbraunkohle mit zum Teil kolloidal gebundenem Wasser, entweichen aber die letzten Reste Wasser erst bei 250° und darüber. Die chemischen Vorgänge beginnen bei 150–200°, bei 250–300° erfolgt die Gasbildung, wobei zuerst Kohlensäure, Methan, schwere Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff und Kohlenoxyd entstehen: Die Hauptmenge des Urteers bildet sich bei 350 bis 460°, unter Zunahme der Methan- und Wasserstoffmengen. Flüchtige Schwefelverbindungen finden sich von 300–350°. Die Urgase bestehen unter 450° in der Hauptsache aus Methan, Äthan, Propan und Butan. Über 700° tritt starke Wasserstoffentwicklung auf. Die Arbeitstemperaturen der Schwel- und Entgasungsprozesse liegen für die Drehtrommel bei 450–500°, für Rolleschmelöfen bei 400 bis 900° und für Generatoren verschiedenster Bauart bei 500–600°.

Bei 550° liegt das Optimum der Bildung von Olefinen, die bei 750° nicht mehr entstehen und bei höherer Temperatur in aromatische Verbindungen verwandelt werden. Bei 750° treten Naphthene auf, die unter Wasserstoffentwicklung in aromatische Substanzen übergehen, wobei auch intramolekulare Ringschlüsse stattfinden⁶⁾.

¹⁾ A. Pictet und Bouvier, Ber. **46**, 3342 (1913); **48**, 926 (1915); P. u. Kaiser, Chem.-Ztg. **40**, 211 (1916); Wheeler und Mitarbeiter, insbesondere Burgeß, J. Chem. Soc. **97**, 1917 (1910); **99**, 649 (1911); **103**, 1704 u. 1715 (1913); I, **104**, 131 u. 140 (1914); II, **105**, 2562 (1914). ²⁾ F. Fischer, loc. cit.

³⁾ Ber. **50**, 111 (1917); s. a. Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle. Arbeiten aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung 1919, S. 253.

⁴⁾ Roser, Stahl u. Eisen **40**, 741 (1920). ⁵⁾ A. Faber, Z. angew. Chem. **36**, 11 (1923).

⁶⁾ D. F. Jones, J. Soc. Chem. Ind. **36**, 3 (1917); Z. angew. Chem. **30**, 361 (1917).

Aus den festen Anteilen des Urteers hat Gluud die lückenlose Reihe der Paraffine $C_{24}H_{50}$ bis $C_{29}H_{60}$ abgeschieden.

Vom Erdöl unterscheidet sich der Urteer durch seinen hohen Gehalt an Phenolen.

Die labile Natur des Urteers geht am deutlichsten daraus hervor, daß er bei der Destillation bereits chemische Veränderungen erleidet und die Destillationsprodukte, teilweise wenigstens, erst bei der Destillation gebildet werden ¹⁾.

Bei der Destillation unter Atmosphärendruck in geschlossener Apparatur tritt bei 275° langsame Gasentwicklung ein, die bis 330—340° an Stärke zunimmt, um dann wieder abzufallen. Im Durchschnitt aus zahlreichen Versuchen wurden aus 1 kg technischem Generator-Urteer etwa 16 l Gas erhalten, das stark nach Schwefelwasserstoff roch. Es bestand, neben wenig Kohlensäure und benzinartigen Kohlenwasserstoffen, in der Hauptsache aus Methan und Homologen und den ungesättigten Kohlenwasserstoffen Äthylen, Propylen, Butylen, Butadien, die durch Zersetzung von Urteerbestandteilen entstehen.

Dies erklärt auch, daß je nach den Destillationsbedingungen (Anwendung von Vakuum, Wasserdampf oder beiden) wiederum verschiedenartige Destillationsprodukte erhalten werden, z. B. ²⁾:

Tabelle 94.

Bei Aufarbeitung durch gewöhnliche Destillation und chemische Behandlung.

	% des Teeres	Siedegrenzen
Teerbenzin	5,0	bis 150°
Solaröl	5,5	150 „ 220°
Putzöl	1,0	220 „ 250°
Gasöl	8,8	250 „ 300°
Neutrales Schmieröl	6,0	300 „ 325°
Paraffin	0,5	
Pech	37,0	
Phenole	24,0	200 „ 325°

Auf diese Weise werden als wertvolle Produkte Benzin, Leuchtöl und neutrales Schmieröl erhalten. Doch ist des letzteren Menge noch klein, da die hochviscosen Schmieröle die Destillation bei gewöhnlichem Druck nicht aushalten.

Bei Aufarbeitung durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf und chemische Behandlung.

	% des Teeres	
Kohlenwasserstoffe	Teerbenzin (bis 200° siedend)	10,0
	Brennöl	12,5
	Schmieröl	15,0
	Paraffin	1,5
	Neutrale Harze	10,0
Phenole	Carbolsäure	0,06
	Kresole (hauptsächlich Meta-)	1,2
	Brenzcatechin	0,2
	Andere Phenole	33,0
Basen	Saure Harze	10,0
		1,0

¹⁾ A. Weindel, loc. cit. ²⁾ Fischer und Gluud, loc. cit.

Hier beträgt die Ausbeute an neutralem Schmieröl 15% gegen oben 6% des Teeres. Statt des Peches treten Destillationsprodukte auf, neutrale und saure Harze und eine größere Ausbeute an Paraffin.

Unterscheidung von normalem Steinkohlenteer und Steinkohlenurteer nach F. Fischer¹⁾.

Gewöhnlicher Steinkohlenteer aus Gasanstalten und Kokereien enthält in der Regel Naphthalin, das im Urteer nur, wenn eine weitergehende Erhitzung stattgefunden hat, vorkommt, so daß bei Befund von Naphthalin noch weiter geprüft werden muß, ob Urteer oder normaler Teer vorliegt.

a) Die Prüfung auf Naphthalin erfolgt zunächst in nachstehender Weise:

200 cm³ des zu untersuchenden Teeres werden in einem 1½ l fassenden Rundkolben mit einem nicht zu starken Strom von Wasserdampf von 100° C unter Verwendung eines möglichst langen, gut gekühlten Liebigkühlers destilliert. Man sammelt zweckmäßig getrennt voneinander dreimal je etwa 250 cm³ Destillat. Alle drei Destillate tragen über den 250 cm³ Wasser eine mehr oder minder große Ölschicht. Erstarrt die Ölschicht eines der Destillate zu einer krystallinen Masse, so ist zweifellos Naphthalin vorhanden und die Destillation kann abgebrochen werden. Bei Teeren, die nur geringe Mengen Naphthalin enthalten, zeigen sich die Naphthalinkristalle erst im letzten der drei Destillationsgefäße, unter Umständen auch erst beim Stehen derselben im Eisschrank. Das Auftreten der Naphthalinkristalle²⁾ ist ein untrügliches Zeichen dafür, daß der Teer zu hoher Temperatur ausgesetzt gewesen und in seinen ursprünglichen Bestandteilen verändert worden ist.

Urteer liefert bei der in obiger Weise durchgeführten Wasserdampfdestillation nur ölige Destillate, die auch beim längeren Stehen in Eis keinerlei Krystallabscheidungen zeigen. Mit Hilfe dieser Probe gelingt es natürlich auch festzustellen, ob Urteer etwa Zusatz von gewöhnlichem Teer oder minderwertigen Teeren, die Naphthalin enthalten, erfahren hat.

b) Prüfung bei Abwesenheit von Naphthalin.

200 cm³ Teer werden mit 300 cm³ Petroläther (Kp. 30–65°) geschüttelt. Die vom Unlöslichen abgegebene Lösung wird durch zweimaliges Ausschütteln mit 20%iger Natronlauge entphenoliert, mit Wasser gewaschen und vom Petroläther durch Abdestillieren auf dem Wasserbad befreit. Der Rückstand wird destilliert und das Destillat von 200–300° besonders aufgefangen. Es hat bei Urteer $d^{20} < 0,95$, bei gewöhnlichem Teer nahe bei 1 oder darüber. Der über 300° siedende Rückstand der Destillation ist bei Urteeren infolge von Paraffinabscheidung salbenartig erstarrt, in Petroläther oder Äthyläther völlig löslich und hat $d^{50} < 1$. Bei Gas- und Koksofenteeren ist der Rückstand in kaltem Petroläther oder Äthyläther nicht mehr völlig löslich und hat $d^{50} > 1$.

c) Nachweis viscoser Schmieröle

erfolgt nach Abtreibung der leichten Öle mit Wasserdampf durch Schütteln des Rückstands mit dem 2–3fachen Vol. Ligroin (Kp. 90–100°)³⁾. Es scheiden sich saure und asphaltartige Stoffe ab. Die abfiltrierte Lösung wird durch Ausschütteln mit Alkali, Wasser, verdünnter Schwefelsäure und Wasser von sauren und basischen Stoffen befreit. Nach Vertreiben des Ligroins, zuletzt im Vakuum bei 100°, erhält man im Rückstand das viscoese Öl, meist im Gemisch mit Paraffin salbenartig erstarrt. Das Paraffin kann bei –10° durch Aceton entfernt werden (s. S. 386).

¹⁾ F. Fischer, Z. angew. Chem. 32, 337 (1919).

²⁾ Im Zweifelsfall durch Schmelzpunkt oder als Pikrat zu identifizieren.

³⁾ F. Fischer, loc. cit.

VI. Physiologische Eigenschaften der Teere und Teerprodukte.

In Brikettfabriken, die Pech als Bindemittel für Koksgrus verwenden, stellen sich bei vielen Arbeitern häufig Hautausschläge und Augenkrankheiten ein, die auf die Wirkung des Acridins $C_{13}H_9N$ zurückzuführen sind. Auch krebsartige Erkrankungen sollen dadurch hervorgerufen werden ¹⁾.

Die schädlichen Einwirkungen der Teerdämpfe auf Pflanzenblätter beruhen auf dem Gehalt an Anthracen, Methylanthracen, Acridin und Hydracridin; niedriger siedende Teerbestandteile schädigen schwächer. Anthracenverbindungen sollen auch beim Menschen die Teer- oder Paraffinkrätze, den Schornsteinfegerkrebs und ähnliche Erkrankungen hervorrufen, die früher der Wirkung der Phenole und Kresole zugeschrieben wurden ²⁾.

VII. Technische Analyse des Rohteers.

1. Spezifisches Gewicht.

Zur Entfernung mechanisch beigemengten Wassers stellt man den Teer in einem großen bedeckten Becherglas 24 h lang in warmes Wasser (nicht über 50°) und entfernt dann bei Teer vom spez. Gewicht > 1 das an der Oberfläche angesammelte Wasser durch Abgießen sowie Betupfen mit Filtrierpapier. Ist das spez. Gewicht des Teers < 1 , so muß der von dem abgesetzten Wasser abgossene Teer noch durch Schütteln mit Chlorcalcium und Warmfiltrieren von den letzten Wasserresten befreit werden. Den wasserfreien Teer läßt man nach Lunge ³⁾ in einem Wägegläschen (Abb. 151) auf Zimmerwärme abkühlen, in dessen Glasstopfen ein 2 mm weiter und 2 mm tiefer Kerb *a* hineingefeilt ist.

Man bestimmt das Gewicht (*a*) des Gläschens leer und bis zum Rand mit Wasser von 15° gefüllt (*b*). Nach Entleerung und Trocknung stellt man es, etwa bis zu $\frac{2}{3}$ der Höhe mit Teer gefüllt, 1 h lang offen zur Entfernung aller Luftblasen in warmes Wasser, läßt abkühlen und wägt Glas + Teer (*c*), füllt mit Wasser auf, setzt den Deckel auf, läßt bei konstanter Temperatur stehen und wägt nach Abtupfen des aus dem Kerb herausgetretenen Wassers und Abtrocknen von neuem (*d*).

Das spez. Gewicht ist dann $(c-a)/(b+c-a-d)$.

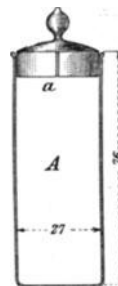


Abb. 151.
Wägegläschen
nach Lunge.

2. Bestimmung des unlöslichen freien Kohlenstoffs und in Lösungsmitteln ausfallender Kohlenstoffverbindungen.

Von der Höhe des Kohlenstoffgehaltes hängt nicht nur die Leichtigkeit der Destillation des Teers und die Ausbeute an Pech, sondern auch die Qualität des letzteren in bezug auf Aussehen (glänzend oder matt, s. S. 423) usw. und Bindekraft ab. Je größer der Kohlenstoffgehalt, desto größer ist die Gefahr des Übersteigens bei der Destillation.

a) Methode Kraemer-Spilker ⁴⁾ (am meisten eingeführt und empfohlen) ⁵⁾.

¹⁾ Grempe, Braunkohlen- u. Brikettindustrie 1919, 144; Bodmar, Chem.-Ztg. 46, 699 (1922).

²⁾ R. Ewert, Landwirtschaftl. Jahrb. 50, 695 (1917).

³⁾ Z. angew. Chem. 7, 449 (1894).

⁴⁾ Muspratt, IV. Aufl., Bd. VIII, S. 75ff.; s. a. „Glückauf“ 1906, Heft 15.

⁵⁾ Mallison, Lunge-Berl, VII. Aufl., S. 198.

Man erwärmt in einem Schälchen 1 g des Teers mit 5 g Anilin und gießt die dünnflüssige Masse auf einen unglasierten, gebrannten Porzellanteller, welcher die löslichen Bestandteile des Teers samt dem Anilin aufsaugt und den ungelösten, freien Kohlenstoff als blättrige Masse zurückläßt. Der Rückstand im Schälchen wird mit 2 g Pyridin nachgespült, welches gleichzeitig das schwerflüchtige Anilin aus dem Kohlenstoffkuchen entfernt. Dieser wird ohne Verlust vermittels eines kleinen Holzspatels auf ein tariertes Uhrglas gebracht und nach mehrstündigem Trocknen im Wasserbadstrank gewogen.

b) Nach Köhler¹⁾:

10 g Teer werden mit einer Mischung von je 25 g Eisessig und Toluol am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und die Flüssigkeit durch zwei ineinander geschobene, gewogene Filter filtriert. Man wäscht mit heißem Toluol so lange nach, bis dieses farblos abläuft und wägt die bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Filter zurück. Die Gewichts-differenz ergibt den Gehalt an freiem Kohlenstoff bzw. unlöslichen bituminösen Stoffen.

c) Nach Hodurek²⁾: Dieser unterscheidet zwischen dem eigentlichen „freien Kohlenstoff“ „CI“ und den bituminösen Stoffen „CII“, welche zusammen mit dem freien Kohlenstoff beim Zusatz bestimmter Lösungsmittel ausfallen. CII ist schmelzbar und zeigt beim Wiederfestwerden große Bindekraft, für Brikettierungszwecke ist deshalb die Kenntnis des Gehalts an CII wichtig. Das zur genaueren Wertbestimmung und Kennzeichnung eines Teers dienende Verfahren wird wie folgt ausgeführt:

5 g Rohteer werden mit 200 cm³ Benzol zum Kochen erhitzt und durch ein getrocknetes und gewogenes Filter gegeben; der Filtrerrückstand, mit 100 cm³ heißem Benzol nachgewaschen, getrocknet und gewogen = CI + CII. 5 g filtrierter Teer (auf dem Filter bleibt CI), in gleicher Weise mit 200 cm³ Benzol behandelt und filtriert, geben als Filtrerrückstand CII. Die Differenz: CI + CII - CII ergibt den freien Kohlenstoff CI.

3. Wassergehalt.

Bei Gas- und Kokereiteeren wird in der Regel ein Gesamtwassergehalt von 5% zugelassen. Qualitativ macht sich ein Wassergehalt, wie schon S. 74 beschrieben, beim Erhitzen des Teers im Reagensglas durch Schäumen, Stoßen und Emulsionsbildung an den mit Teer benetzten kühlen Glaswänden bemerkbar.

Quantitativ wird das Wasser in den Teerdestillationen nach verschiedenen Destillationsverfahren bestimmt, die zum Teil der Destillationsweise im Großbetrieb nachgebildet sind³⁾, aber verhältnismäßig kostspielige Apparaturen erfordern und deshalb für die allgemeinere Benutzung in Laboratorien nicht geeignet erscheinen. Das auf S. 75 beschriebene Verfahren der Wasserbestimmung von Marcussen hat sich auch für Teer als brauchbar erwiesen⁴⁾.

4. Destillationsprobe, Rohnaphthalin- und -anthracen-Bestimmung.

Zur Ausführung einer Probedestillation dient im Fabrikbetrieb nach Kraemer und Spilker eine gußeiserne Blase von 8 l Füllraum, in der 5 kg Teer verarbeitet werden, wobei die Fraktionen wie im großen abgenommen werden:

Wasser und Leichtöl bis 170°, Mittelöl bis 230°, Schweröl bis 270°, Anthracenöl bis zum Schluß der Destillation, wobei das Rückstandspech 70–75° Erweichungspunkt haben muß.

¹⁾ Dinglers Polyt. Journ. **270**, 233 (1888); s. a. Lunge-Köhler, Steinkohlenteer, V. Aufl., S. 312 u. 506ff.

²⁾ Hodurek, Mitteil. d. Inst. für Kohlevergasung. Wien **I 9**, 19, 28 (1919).

³⁾ Lunge - Berl., VII. Aufl., Bd. III, S. 198.

⁴⁾ Constam und Schlaepfer, Z. angew. Chem. **27**, 52 (1914).

Im Mittelöl und Schweröl wird das Rohnaphthalin bestimmt, indem man die Öle mehrere Tage stehen oder abkühlen läßt und das abgeschiedene Naphthalin in einer Spindelpresse zwischen Fließpapier abpreßt. Das aus beiden Fraktionen erhaltene Naphthalin wird zusammen als Rohnaphthalin in Rechnung gestellt (genauere Bestimmung im Mittelöl, die auch für Rohteer gilt, s. S. 419).

Das Anthracenöl läßt man 3–4 Tage stehen, da das Anthracen nur langsam auskristallisiert. Das Rohanthracen wird durch Leinwand filtriert, kalt gepreßt, auf porösem Tonteller auf 30–40° erwärmt, abermals gepreßt und gewogen.

Die Probedestillation des Teers gibt hiernach Aufschluß über Gehalt an 1. Wasser und Leichtöl, 2. Mittelöl, 3. Schweröl, 4. Rohnaphthalin, 5. Anthracenöl, 6. Rohanthracen, 7. Pech.

VIII. Prüfung der Zwischenprodukte der Teerdestillation.

Im Verlauf der Teerverarbeitung werden außer den obengenannten Ölen noch zwischen Mittelöl und Schweröl das Carbolöl und zwischen Schweröl und Anthracenöl das Naphthalinöl gewonnen, so daß folgende Zwischenprodukte zu prüfen sind:

1. **Leichtöl** ist gelb bis dunkelbraun gefärbt, leicht beweglich, unangenehm nach Schwefelverbindungen, Rohnaphthalin und Phenol riechend, hat $d^{15} = 0,910$ bis $0,950$; 90% sieden bis 200°. Siedebeginn ist gewöhnlich 80–90°; es sieden 30–50% bis 120° (Grenze der Anilinbenzole); 50–80% bis 160° (Grenze für die Xylole), Rest bis zu 90% zwischen 170 und 230°. Wegen seines Ammoniakgehalts reagiert der wäßrige Auszug des Öls alkalisch. Leichtöl aus Koksofenteer enthält häufig noch viel höher siedende Anteile.

Nach Kraemer und Spilker enthält Leichtöl 5–15% Phenole, 1–3% Pyridine, etwa 0,1% Schwefelkohlenstoff, Thiophen und andere Schwefelkörper, 0,2–0,3% Nitrile, 1–1,5% Aceton, Cumaron, als Rest Kohlenwasserstoffe. Diese enthalten 3–5% Olefine, 0,5–1% Paraffine, 1–1,5% ungesättigte (Brom addierende) und gesättigte cyclische und mehr als 80% aromatische Kohlenwasserstoffe.

a) Ermittlung der Siedegrenzen.

100 cm³ Öl werden in dem S. 426 beschriebenen kleinen kupfernen Destillationsapparat destilliert, wobei die Fraktionen von 10 zu 10° aufgefangen werden können. Man destilliert, bis 95% übergegangen sind. Bis 120° werden die Fraktionen vereint auf spez. Gewicht geprüft, das bei gutem Leichtöl 0,880/885 betragen soll; geringeres Gewicht läßt auf Gehalt an Paraffinen schließen. Die Fraktionen über 180° müssen schon bei Zimmertemperatur Naphthalin ausscheiden, dessen Menge nach Abpressen zwischen Filtrierpapier oder Absaugen auf Tonteller zu ermitteln ist.

b) Prüfung auf saure Öle.

a) Gewöhnliche Vorschrift:

100 cm³ Öl werden mit 100 cm³ 9%iger Natronlauge ($d = 1,1$) geschüttelt. Je 1 cm³ Zunahme der Laugenschicht wird mit 1% als saure Öle in Rechnung gestellt. Zur genaueren Bestimmung wird die Lauge vom Öl getrennt, auf dem Wasserbad eingedampft, bis auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr erfolgt, nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert und mit Kochsalz ausgesalzen. Das Volumen der ausgeschiedenen Phenole wird gemessen und für jeden Kubikzentimeter 1% in Rechnung gestellt. Das Mittel aus beiden Bestimmungen gilt als wahrer Gehalt an sauren Ölen (Phenole).

β) Spezielle Vorschrift der Rütgerswerke für die Prüfung auf organische und anorganische Säuren.

50 cm³ Neutralöl werden mit 50 cm³ Benzol gemischt und mit 25 cm³ Natronlauge (14⁰/ig) in einem Schüttelzylinder mit 1/2 cm³ Einteilung durchgeschüttelt. Die Volumenabnahme des Benzolölgemisches gibt den Gehalt an sauren Ölen an (alkoholische Lauge, wie sie zur Säuretitation bei anderen Ölen benutzt wird, darf wegen der Einwirkung auf Nitrile und organische Schwefelverbindungen nicht angewendet werden).

c) Prüfung auf Basen.

α) Ungefähre volumetrische Bestimmung: Das mit Natronlauge nach 2α extrahierte Öl wird mit 30 cm³ 20⁰/iger Schwefelsäure geschüttelt und deren Volumenzunahme ermittelt, welche einen annähernden Maßstab für den Gehalt an Basen im Leichtöl gibt.

β) Gravimetrische Bestimmung der Pyridinbasen: Die mit Schwefelsäure ausgezogenen Basen werden vorsichtig mit 37⁰/iger Natronlauge ($d = 1,4$) in großem Überschuß in Freiheit gesetzt. Man destilliert dann ab, bis das Destillat keinen Pyridingeschmack mehr zeigt; das etwa 50 cm³ betragende Destillat wird mit absol. Alkohol auf 200 cm³ aufgefüllt und hiervon 10 cm³ mit 50 cm³ absol. Alkohol und etwa 2 cm³ einer gesättigten wäßrigen Cadmiumchloridlösung versetzt. Nach 24stündigem Stehen werden die abgeschiedenen weißen Krystalle des Doppelsalzes auf einem gewogenen Filter abfiltriert, bei 100⁰ getrocknet und gewogen. 100 Teile des Doppelsalzes von der Formel $\text{CdCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ entsprechen 46 Teilen Pyridinbasen.

γ) Titrimetrische Bestimmung der Pyridinbasen: Die alkoholische (mindestens 90⁰/iger Alkohol) Lösung wird mit eingestellter alkoholischer Cadmiumchloridlösung gefällt und der Überschuß des Fällungsmittels nach Filtration ces Niederschlags mit $n/10$ -Silbernitrat zurücktitriert¹⁾.

Durch wiederholte Destillation, die bis zum Beginn starker Naphthalinausscheidung getrieben wird, wird das Leichtöl in der Technik in

1. Leichtbenzol $d < 0,89$
2. Schwerbenzol $d < 0,95$
3. Carbolöl $d < 1,00$

zerlegt. Die Menge der einzelnen Fraktionen ist für die Art der Verarbeitung des Materials maßgebend. Der Rückstand wird in der Technik mit dem rohen Mittelöl, das Carbolöl mit der gleichen Fraktion aus Mittelöl vereinigt und weiter verarbeitet (siehe diese).

2. Mittelöl ist bei gewöhnlicher Temperatur fest bzw. breiartig infolge ausgeschiedenen Naphthalins, gelb bis bräunlich gefärbt, bei 40⁰ vollkommen flüssig; d^{15} = durchschnittlich etwa 1,02; es sollen bis 260⁰ wenigstens 90⁰/o sieden. Das vom Naphthalin abgepreßte Öl soll bis 250⁰ sieden und das spez. Gewicht 0,99—1,01 haben. Mittelöl enthält bis 40⁰/o Naphthalin, 25—35⁰/o Phenole, ferner Methylnaphthalin, sowie 5⁰/o basische Stoffe (Pyridin, Chinolin, Chinaldin). Das Naphthalin soll zwischen 210 und 220⁰ sieden.

Die Mittelöle aus Gas- und Kokereiteer differieren wie die entsprechenden Leichtöle oft stark in der Zusammensetzung, z. B. enthielt Mittelöl aus Gasteer bis 50⁰/o Naphthalin neben etwa 25⁰/o sauren Ölen, solches aus Kokereiteer dagegen nur bis 43⁰/o Naphthalin und bis 13⁰/o saure Öle²⁾.

Die auffallende Erscheinung, daß Pyridin trotz seines niedrigen Siedepunktes von 115⁰ sich reichlich in dem verhältnismäßig hoch siedenden

¹⁾ G. Malatesta und A. Germain, Bull. Chim. Farm. **53**, 225 (1914); Zentr. 1914, II, 952.

²⁾ Rispler, Chem.-Ztg. **34**, 546 (1910).

Mittelöl findet, erklärt sich nach Spilker dadurch, daß es sich mit Phenolen verbindet und diese Verbindungen erst bei 180—190° sieden.

Eine Spaltung dieser Verbindungen findet erst beim Behandeln der Öle mit Natronlauge statt, welche auch die freien Phenole bindet. Deshalb werden in der Technik die Basen erst mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, nachdem die Phenole mit Lauge entfernt wurden.

a) Naphthalinbestimmung.

a) Bestimmung durch Abpressen.

Man läßt etwa 0,5—2,0 kg des vorher verflüssigten und gleichmäßig gemischten Mittelöls unter öfterem Umrühren 24 Stunden zur Krystallisation stehen. Das ausgeschiedene Naphthalin wird dann abgesaugt, durch Pressen zwischen Leinwand oder Filtrierpapier von Ölresten befreit und gewogen.

β) Genaueres Verfahren:

Das leichtflüchtige Naphthalin wird durch Einleiten eines Luftstroms aus dem erwärmten Teer heraussublimiert und das Sublimat in eingestellter gesättigter Pikrinsäurelösung aufgefangen¹⁾ (s. Abb. 152). Das gebildete Naphthalinpikrat, welches in der gesättigten Pikrinsäurelösung praktisch unlöslich ist, wird abfiltriert und in einem aliquoten Teil des Filtrats die unverbrauchte Pikrinsäure mit Natronlauge zurücktitriert (Indicator Phenolphthalein).

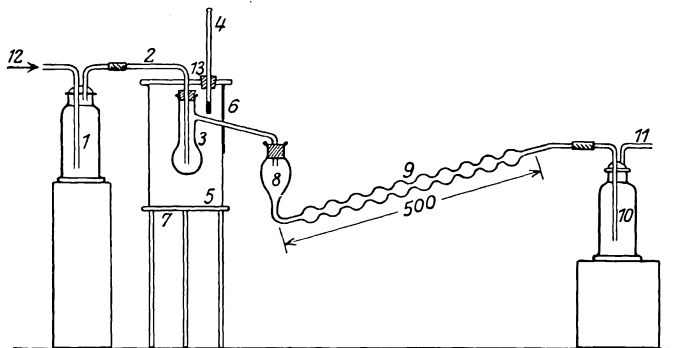


Abb. 152. Bestimmung des Naphthalingehaltes.

b) Gehalt an Phenolen und Basen.

Die Bestimmung dieser Stoffe erfolgt wie unter 1. (Leichtöl).

Das Mittelöl wird in der Technik auf folgende Fraktionen verarbeitet:

1. Rohbenzol II, bis zum Siedepunkt 165° oder spez. Gewicht 1,0; es wird mit der entsprechenden Leichtölfraction vermischt und verarbeitet.
2. Carbolöl, bis 1,05 spez. Gewicht oder bis zu dem Siedepunkt 195°. Etwa 20%.
3. Naphthalinöl, bis zum Siedepunkt 220°. Etwa 30%.
4. Rückstand = Schweröl, etwa 50%.

Fraktion 3 entspricht im wesentlichen der Fraktion 1 des Schweröls (s. dieses) und wird in der Technik wie diese verarbeitet. Der Rückstand 4 geht ins Schweröl 4.

¹⁾ E. Glaser, *Mitteil. d. Inst. für Kohlevergasung* **2**, 1 (1920); Metzger, Hofsäb, Herrmann, *Gas- und Wasserfach* **64**, 413, 722 (1921).

Je nach der Reinheit des rohen Mittelöls erfolgt seine weitere Destillation in der Technik ohne weiteres oder nach vorhergehender Abscheidung des Naphthalins durch Auskühlen.

3. Carbolöl, $d^{15} = 1,00-1,005$, bei Zimmertemperatur breiartig, siedet von $160-250^{\circ}$, enthält 25–40% Phenole, etwa ebensoviel Naphthalin und 7% Basen.

Phenolbestimmung: Die durch Ausschütteln von mindestens 500 cm^3 Carbolöl mit 9%iger Natronlauge ($d = 1,1$) erhaltene alkalische Lösung wird im Dampfstrom auf dem Sandbad abgeblasen, bis das Destillat klar und annähernd geruch- und geschmacklos ist. Man fällt die Phenole durch Kohlensäure oder verdünnte Schwefelsäure unter Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung, wäscht einmal mit Wasser und trennt sorgfältig von diesem. Das Produkt ist auf Wassergehalt, Erstarrungspunkt und Klarlöslichkeit zu prüfen¹⁾. Diese 3 Bestimmungen werden in deutschen Fabriken in einer Operation nach einer englischen Methode von Lowe²⁾ ausgeführt: Man destilliert 100 cm^3 Rohphenol im Fraktionierkolben (mit Thermometer), dessen Abzugsrohr mit einem 50 cm langen, 1 cm weiten Kühlrohr verbunden ist, unter Vorlage eines 2-Liter-Kolbens, in dessen Bauch das Kühlrohr zwecks Vermeidung der Abkühlung hineinragt, und erwärmt das Rohr und den Kolbenhals an den Stellen, an denen sich Wasser kondensiert hat, mit besonderer Flamme. In dem Augenblick, wo sich kein Wasser mehr im Kühlrohr zeigt, tauscht man dieses gegen ein trockenes aus, gibt den Inhalt der Vorlage in einen Meßzylinder von 25 cm^3 Inhalt, in dem der Stand des unter dem Wasser angesammelten Öles 7–8 cm^3 betragen wird, und destilliert weiter, bis genau 10 cm^3 Öl übergegangen sind. Erfahrungsgemäß besteht dieses Öl zur Hälfte aus Wasser und Carbolsäure. Nun legt man einen 100-cm^3 -Meßzylinder vor und destilliert langsam, bis weiter $62,5\text{ cm}^3$ aufgefangen sind. (Der Rückstand kommt für die Fabrikation von Phenolen und Kresolen nicht in Betracht.) Die Vorlage kühlt man mit Eis unter die mutmaßliche Erstarrungstemperatur ab. Man führt an einem in $1/10$ Grade eingeteilten Thermometer (Skala +10 bis +40°) ein Phenolkryställchen in die Masse ein und rührt um, wodurch die Masse krystallisiert. Während des Erstarrens steigt die Temperatur. Der höchste Punkt, bis zu welchem diese steigt, ist der Erstarrungspunkt, bei gutem Rohphenol zwischen $15,5$ und 24° . Zum Vergleich dienen Gemische von verschiedenem Gehalt an reiner krystallisierter Carbolsäure und Kresol.

4. Schweröl, halbflüssige Masse, $d^{15} = 1,04$, zumeist zwischen 200 und 300° siedend, enthält 14–20% Naphthalin, Dimethylnaphthalin³⁾, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren und ähnliche Kohlenwasserstoffe, 8 bis 10% saure Öle (Kresole und Homologe), 6% hochsiedende Pyridin- und Chinolinbasen und 70% flüssige Kohlenwasserstoffe unbekannter Konstitution.

Die Prüfung des Schweröls erstreckt sich auf obige Eigenschaften und Bestandteile.

Die Weiterverarbeitung des Öles ergibt:

1. Naphthalinöl I, gleichwertig mit Fraktion 3 aus Mittelöl, mit welcher vereinigt es in der Technik weiter verarbeitet wird;
2. Naphthalinöl II, bis zum Aufhören der Naphthalinausscheidung aus dem Destillat, siedet zwischen 200 und 280° und liefert beim Erkalten reichliche Mengen von durch Methylnaphthalin und Acenaphthen verunreinigtem Rohnaphthalin; es wird daher in der Technik erneut destilliert.
3. Rückstand, zum Anthracenöl oder Schweröl (Imprägnieröl).

¹⁾ Vgl. Lunge - Köhler, VII. Aufl., Bd. III, S. 215.

²⁾ Ebenda nach Lunge - Köhler, Industrie des Steinkohlenteers, V. Aufl., S. 824.

³⁾ Weißgerber, Ber. 52, 346 (1919).

5. Naphthalinöl I siedet zwischen 180 und 230°, scheidet beim Erkalten etwa 40% Naphthalin ab, enthält 15% saure Öle und bis zu 3% basische Bestandteile.

Nach Abtrennen des Naphthalins erhält man aus Naphthalinöl I Handelsecarbolsäure, aus Naphthalinöl II Kreosotöl, das mit der gleichen Menge filtrierten Anthracenöls gemischt als Imprägnieröl dient.

Die Untersuchung der Naphthalinöle ist die gleiche wie beim Carbolöl.

6. Anthracenöl, grünlichgelb bis grünbraun, von acridinartigem Geruch, d^{15} = etwa 1,1, siedet zwischen 260 und 400°. Es enthält neben noch unerforschten flüssigen Bestandteilen (Hydrüren und Perhydrüren von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, die mit Pikrinsäure reagieren) 2,5–3,5% Reinanthracen, daneben Phenanthren, Carbazol, Fluoren, Acridin, 6% Phenole unbekannter Konstitution und wird zur Herstellung von Imprägnierölen und imprägnierenden Anstrichen, wie Carbolineum, und zur Herstellung von Schmierölen benutzt (s. S. 435). Bei + 60° ist das Öl völlig flüssig, scheidet aber beim Abkühlen auf Zimmerwärme etwa 10% Rohanthracen (= 2,5–3,0% Reinanthracen) als grünelbes Pulver aus. Man nimmt das Anthracenöl in der Technik in 2 Fraktionen ab; I von $d = 1,1$, und $E_{50} = 1,5$, 10% saure Öle und II von $d = 1,1-1,12$ und $E_{50} = 1,8 - 2,2$, 7% saure Öle.

a) Bestimmung des Rohanthracens:

Man läßt aus dem Anthracenöl das Rohanthracen mehrere Tage auskristallisieren und preßt es dann durch Leinwand ab. Der Gehalt an Reinanthracen wird in dem unreinen Produkt nach der Höchster Methode (s. S. 331) durch Oxydation zu Anthrachinon bestimmt¹⁾.

b) Carbazolbestimmung im Rohanthracen: Carbazol $C_{12}H_9N$, das sich im Rohanthracen findet und früher wertloses Abfallprodukt war, ist heute ein geschätztes Nebenprodukt.

α) Qualitativer Nachweis²⁾: Man zieht die zu untersuchende Probe in der Kälte mit Essigester aus, verdunstet diesen und spült den Rückstand mit wenig Essigester auf ein Uhrglas. Beim Verdunsten bleibt das Carbazol zurück, welches beim Erwärmen mit einigen Tropfen Nitrobenzol und Phenanthrenchinon charakteristische schmale kupferglänzende Plättchen liefert.

β) Quantitative Bestimmung³⁾ beruht auf der Bildung von Carbazolkalium aus Carbazol und schmelzendem Kali bei 220–240°. In einem Stahltiegel (Abb. 153) von 80 cm³ Inhalt, in dessen sehr dicker Wandung sich eine Bohrung zur Aufnahme eines Thermometers befindet, werden 40 g Ätzkali von 80 bis 85% geschmolzen. Man hält die Temperatur auf 180 bis 200° und trägt unter Umrühren 20 g Rohcarbazols oder Rohanthracens ein. Dann steigert man die Temperatur bei bedecktem Tiegel

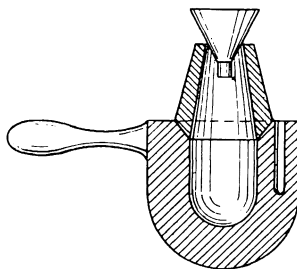


Abb. 153.

Carbazolbestimmungsapparat.

¹⁾ E. Luck, Z. analyt. Chem. **16**, 81 (1877).

²⁾ Behrens, Rec. des trav. chim. des Pays-Bas **21**, 252 (1901).

³⁾ Kraemer und Spilker, loc. cit.

auf 220 bis 230° und hält bei dieser Temperatur unter häufigem Umrühren 1 h lang. Darauf wird der Tiegelauflaufsatz entfernt, etwa aufsublimiertes Produkt in den Tiegel zurückgebracht und nun bei einer Temperatur von nicht über 240° das Anthracen und andere Begleiter abgeraucht. Bei hochprozentigem Carbazol genügen 2 h, längeres Erhitzen ist zu vermeiden. Der erkaltete Schmelzkuchen wird mit heißem Wasser zerrieben, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt, das ausgeschiedene Carbazol auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Das so erhaltene Produkt ist meistens dunkel gefärbt und kann noch durch Umkrystallisieren aus 600—800 cm³ siedendem Toluol gereinigt werden¹⁾. Das im Filtrat des auskrystallisierten Carbazols zurückbleibende Carbazol kann durch eine Korrektur von 0,5 g für 100 cm³ Toluol berücksichtigt werden. Doch gibt dieses Verfahren keine genauen Resultate.

c) Phenanthrenbestimmung. Phenanthren, ein wesentlicher Bestandteil des Rohanthracens, ist ein wichtiges Rohprodukt für die Farbenindustrie.

α) Qualitativer Nachweis²⁾: Das zu prüfende Material wird mit Benzol ausgezogen und der Benzolextrakt nach Verdunsten des Lösungsmittels mit etwas α-Dinitrophenanthrenchinon, gelöst in Nitrobenzol, versetzt. Bei Anwesenheit von mindestens 1% Phenanthren bilden sich charakteristische Stäbchen, deren Form und Farbe den braunen Stäbchen des Rohphenanthrens ähnlich ist.

β) Quantitative Bestimmung³⁾: 1 kg Rohanthracen wird in 2 kg Toluol gelöst und bei Zimmertemperatur unter häufigem Umrühren etwa 6 h der Krystallisation überlassen. Das ausgeschiedene Anthracen und Carbazol wird abgesaugt, mit 200 cm³ Toluol nachgewaschen und aus dem Filtrat das Toluol abdestilliert. Der Rückstand wird fraktioniert destilliert und der zwischen 280 und 340° übergehende Teil als Rohphenanthren wie folgt zur Bestimmung verwendet.

20 g Rohphenanthren werden mit 30 g Pikrinsäure in 300 cm³ trockenem Xylol im Kölbchen mit Rückflußkühler $\frac{1}{2}$ h zum Sieden erhitzt; nach 24stündigem Stehen unter häufigem Umschütteln wird das ausgeschiedene Rohpikrat des Phenanthrens abgesaugt, getrocknet und gewogen. Die Mutterlauge verdünnt man mit 50 cm³ Xylol und löst darin nochmals 20 g Rohphenanthren mit 30 g Pikrinsäure. Der Unterschied zwischen der jetzt erhaltenen Menge Rohpikrat und dem Gewichte der ersten Krystallisation gibt die in 250 cm³ Xylol gelöste Menge rohen Pikrats. Aus der so erhaltenen Löslichkeitszahl und den Gewichten der beiden Krystallisationen ergibt sich die Gesamtmenge des aus 40 g Rohphenanthren entstandenen Rohpikrats. Ein aliquoter Teil desselben wird aus 25%igem Alkohol umkrystallisiert. Dem Gewicht des in Form glänzender, gelbroter Nadeln ausfallenden Reinpikrats ist das im Alkohol gelöst bleibende (20 g auf 750 g Alkohol von 95%) zuzuzählen; es entsprechen dann 100 Teile Reinpikrat 43,7 Teilen Phenanthren.

Bei sehr unreinem Phenanthren nimmt man jedesmal 30 g in Arbeit, verwendet 45 g Pikrinsäure und 300 cm³ Xylol. Nach der ersten Krystallisation wird die Mutterlauge mit weiteren 200 cm³ Xylol verdünnt. Der Gewichtsunterschied der zwei Krystallisationen stellt die Löslichkeit des Rohpikrats in 100 cm³ Xylol dar.

d) Methylantracene findet sich hauptsächlich in Rohanthracenen aus solchen Gasteeren, die bei Verwendung von zusätzlicher Cannelkohle anfallen. Die beste Wertbestimmung für ein methylantracenehaltiges Anthracen ist in zweifelhaften Fällen stets die Verarbeitung auf Alizarin⁴⁾.

¹⁾ Über die Bestimmung des Carbazols im Toluolfiltrat vgl. die Löslichkeitstabelle von Becchi, Jahresber. 1879, 376.

²⁾ Behrens, loc. cit.; Chem. Zentralbl. 1902, II, 540.

³⁾ Kraemer und Spilker, loc. cit. Die Methode liefert nur bei einem phenanthrenreichen Material brauchbare Ergebnisse.

⁴⁾ A. G. Perkin, Chem. Zentralbl. 1897, II, 447.

Bestimmung ¹⁾: Das Anthracen wird mit Bichromat und Schwefelsäure oxydiert, der Rückstand destilliert; aus dem Destillat krystallisiert zunächst das Phenanthren, aus dessen Mutterlauge das Methylanthracen gewonnen wird.

e) Paraffinbestimmung ²⁾:

10 g Rohanthracen werden mit 200 g konzentrierter H_2SO_4 auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sich das Paraffin unlöslich ausscheidet; es wird durch Ausgießen in 500 cm³ kaltes Wasser zum Erstarren gebracht und nach dem Trocknen zwischen Fließpapier gewogen.

7. Pech ist der tiefschwarze Destillationsrückstand von muscheligen, mehr oder weniger glänzendem Bruch. Das spez. Gewicht schwankt je nach der Herkunft: Wassergasteerpech nicht über 1,20; Vertikalofenteerpech und Kokereiteerpech 1,25—1,275; Gasteerpech über 1,30 bis 1,33.

Der Steinkohlenteer wird meistens auf Hartpech oder wenigstens Brikettpech, d. h. mittelharte Qualität, abdestilliert. Die weniger harten Sorten bis herauf zum Weichpech werden durch entsprechende Mischung von schweren Ölen hergestellt. Weichpech wird aber auch durch Unterbrechung der Destillation vor dem Abtreiben des Anthracenöls erhalten.

Weichpech erweicht bei 40° und schmilzt nach Kraemer-Sarnow zwischen 35 und 50°, ist bei gewöhnlicher Temperatur zähe und läßt sich nur bei niedriger Temperatur in Stücke schlagen; in der Sonne fließt es zusammen.

Mittelhartes Pech (Brikettpech) erweicht bei 60° und schmilzt bei etwa 70°; läßt sich leicht in Stücke schlagen, die wenig scharfe Ränder haben; in der Sonne sinkt es zu einer formlosen Masse zusammen.

Hartpech beginnt bei 80—85° zu erweichen, schmilzt zwischen 90 und 100°. Beim Zerschlagen zerfällt es in scharfkantige, klingende Schollen von mattem Glanz, die sehr gut der Einwirkung der Sonne widerstehen.

a) Bestimmung des Verkokungsrückstands (Bochumer Probe) s. S. 176.

b) Verhalten gegen Anilin und Pyridin:

1 g feingepulvertes Pech wird im Porzellanschälchen mit 5 cm³ Anilin $\frac{1}{2}$ h auf siedendem Wasserbade erhitzt und noch heiß auf einen porösen Porzellanteller von 65 mm \varnothing gegossen. Nachdem das Anilin völlig eingezogen, wäscht man mit 2 cm³ Pyridin nach und trocknet nach dem Einziehen des Pyridins bei 120—150° im Trockenschrank. Der Rückstand, sog. freier Kohlenstoff, wird mit einem Holzspatel abgenommen und gewogen.

In anderen Lösungsmitteln, z. B. Methyl- oder Äthylalkohol, Äther oder Benzin, ist das Pech wenig löslich, besser in Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Benzol, am besten in Anilin und Pyridin, wie oben beschrieben.

Die Elementarzusammensetzung eines Peches vom Schm. 44° war folgende ³⁾ (in Prozenten):

C	H	N	S	O (aus Diff.)	Asche	Freier Kohlenstoff
92,05	4,83	0,95	0,92	1,16	0,09	33,70

¹⁾ Japp und Schultz, Ber. 10, 1049 (1877).

²⁾ Allen, Commercial Org. Analysis II, S. 259.

³⁾ C. R. Downs, Zentr. 1914, I, 1980; vgl. auch J. M. Weiß, J. Ind. Eng. Chem. 8, 1841 (1915).

Die chemische Natur der Hauptbestandteile des Peches ist fast noch unerforscht. Es finden sich aber darin außer freiem Kohlenstoff und mineralischen Resten Anthracen, Chrysen, Pyren, Picen, Truxen, Carbazol usw.

IX. Untersuchung der Fertigfabrikate.

1. Handelsbenzole.

Die bei der Destillation des Steinkohlenteers erhaltenen beiden ersten Fraktionen (Vorlauf und Leichtöl) bestehen in der Hauptsache aus Benzol und seinen Homologen. Die in den Handel kommenden Benzole werden, je nachdem bis 100° 90, 50 oder 0 Vol.-% destillieren, als 90-, 50-, 0%iges Benzol bezeichnet. Das 0%ige Benzol ist ein reines Toluol.

Das reine Benzol ist in erster Linie wichtiges Ausgangsprodukt für die Farbstoff-, pharmazeutische und Sprengstoffindustrie. 90%iges Benzol dient zum Carburieren von Wassergas, in der Gummi- und Lackindustrie als Lösungsmittel, zur Montanwachsgewinnung und Knochenentfettung als Extraktionsmittel, sowie besonders im Gemisch mit seinen höheren Homologen als kältebeständiger Betriebsstoff für Explosionsmotoren.

Tabelle 95.

Siedegrenzen und spez. Gewichte handelsüblicher Teerdestillate (nach Kraemer und Spilker).

Fabrikbezeichnung	Handelsmarke	Siedegrenzen	d_{15}^{15}
Handelsbenzol I	90%iges Benzol	bis 100° 90, bis 120° 100 Vol. %	0,880—0,883
„ II	50 „ „	„ 100° 50, „ 120° 90 „	0,875—0,877
„ III	0 „ „	„ 100° 0, „ 120° 90 „	0,870—0,872
„ IV	—	„ 130° 30, „ 141,5° 90 „	—
„ V	Solv.-Naphtha I	„ 130° 0, „ 160° 90 „	0,870—0,880
„ VI	„ „ II	„ 145° 0, „ 175° 90 „	0,880—0,910
Handelsschwerbenzol . . .	Schwerbenzol	„ 160° 0, „ 195° 90 „	0,920—0,945
Reinbenzol . . .	80/81er Benzol	95% innerhalb 0,8° siedend	0,883—0,885
Benzol, thiophenfrei . . .	—	95% „ 0,8° „	0,883—0,884
Toluol	Reintoluol	95% „ 0,8° „	0,870—0,871
Xylol	Reinxylol	bis 136° 0, bis 140° 90 Vol.-%	0,867—0,869
Cumol	—	„ 163° 0, „ 172° 90 „	0,886—0,890
Pseudocumol . . .	—	„ 167° 0, „ 170° 90 „	0,888—0,890

Reines Benzol ist farblos, siedet bei +80,4, hat $d^0 = 0,899$, $d^{22} = 0,8759$, erstarrt in der Kälte und schmilzt bei +5,4°. Vom Reinbenzol für die Farbenindustrie müssen vom Siedebeginn an 95% innerhalb 0,8° übergehen, ebenso gilt dies für reines Toluol, das bei 110,3 siedet, $d^{15} = 0,872$ hat, in der Kälte nicht erstarrt, in konzentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen völlig löslich ist.

Tabelle 96.
Typentabelle des Benzolverbandes.

Marken- bezeichnung	Siede- beginn (Kp.) nicht unter ° C	Mindestens Vol.-% Destillat von Siede- beginn an bis ° C	Farbe	Brom- ver- brauch höch- stens (vgl. S. 429)	Schwefel- säure- Reaktion höchstens (vgl. S. 428)	d_{15}^4 etwa	Sonstige Anforde- rungen
Benzol- vorlauf	—	60 bis 79°	—	—	—	—	—
90er Rohbenzol	—	90—93 bis 100°	—	—	—	0,86 bis 0,88	—
Gereinigtes 90er Benzol	—	desgl.	wasserhell	0,8	1,5	0,88	—
Farbenbenzol	—	desgl.	desgl.	0,4	0,5	0,88	—
Gereinigtes 50er Benzol	—	50—55 bis 100° 90 bis 120°	desgl.	0,8	1,5	0,88	—
Reinbenzol	—	90 innerhalb 0,6° 95 „ 0,8°	desgl.	0,5	0,3	0,88	—
Rohtoluol	100°	90 bis 120°	—	—	—	—	—
Gereinigtes Toluol	desgl.	desgl.	wasserhell	0,8	0,5	0,87	—
Reintoluol	—	90 innerhalb 0,6° 95 „ 0,8°	desgl.	0,8	0,3	0,87	—
Rohxylol	120	90 bis 150°	wasserhell bis gelblich	—	—	—	—
Gereinigtes Xylol	120	90 bis 145°	wasserhell	—	3,0	0,86	—
Reinxylol	—	90 innerhalb 3,6° 95 „ 4,5°	desgl.	2,5	2,0	0,86	licht- beständig
Rohes Lö- sungsbenzol	120	90 bis 180°	—	—	—	—	—
Desgl. I	120	90 bis 160°	wasserhell bis gelb	—	—	—	—
Desgl. II	135	90 bis 180°	desgl.	—	—	—	—
Gereinigtes Lösungs- benzol I	120	90 bis 160°	wasserhell bis schwach gelblich	—	3,0	0,87	lichtbestän- dig, Geruch schwach und mild
Desgl. II	135	90 bis 180°	wasserhell bis gelblich	—	Ausschei- dung braun- gelber harziger Massen gestattet	0,89 oder höher	nicht ganz lichtbestän- dig, milder nicht roh- teerölicher Geruch
Schwer- benzol	160	90 bis 200°	—	—	—	—	—

Anforderungen an Benzol als Motortreibstoff¹⁾:

$d = 0,870/885$, Destillationsprobe bis 100° = 75—80%, bis 120° = 90%, bis 125° = 100%, $ep < -14^\circ$.

¹⁾ Aufgestellt von der englischen National Benzol Association, Engl. Gas-Journ. 145, 322 (1919) durch J. Gasbel. 62, 170 (1919).

Schwefelgehalt höchstens 0,40%. Das Benzol muß wasserfrei und farblos sein und darf, in einer Menge von 90 cm³ mit 10 cm³ 90%iger Schwefelsäure geschüttelt, die Säure höchstens leicht bräunen. Säuren, Alkalien, Schwefelwasserstoff dürfen nicht zugegen sein.

Tabelle 97.

Zusammensetzung der Handelsbenzole nach Kraemer und Spilker¹⁾.

	90%iges Benzol %	50%iges Benzol %	0%iges Benzol %	Solvent- Naphtha I bis 160° %	Solvent- Naphtha II bis 175° %	Schwer- benzol %
Benzol	84	43	15	—	—	—
Toluol	13	46	75	5	—	—
Xylol	3	11	10	70	35	5
Cumul.	—	—	—	25	60	80
Neutrales Naphthalinöl .	—	—	—	—	5	15

Cumaron und Inden, welch letzteres sich im Schwerbenzol bis zu 40% und in Solvent-Naphtha II (Kp. bis 175°) zu etwa 6% findet, sind in vorstehender Tabelle nicht berücksichtigt. Unter Benzol und Toluol sind die reinen Kohlenwasserstoffe, unter Xylol und Cumol die Gemische der drei Di- und Trimethylbenzole bzw. ihrer Isomeren gemeint. Das käufliche Reinxyloil stellt ein Gemisch von o-, m- und p-Xylol dar. o-Xylol, flüssig, hat Kp. 142°, wird von verdünnter Salpetersäure zu o-Toluylsäure oxydiert und durch Chromsäure völlig verbrannt. m-Xylol, flüssig, hat Kp. 140°, wird durch verdünnte Salpetersäure nicht angegriffen und durch Chromsäure zu Isophthalsäure oxydiert. p-Xylol, bei +15° schmelzende Krystalle, Kp. 138,5°; verdünnte Salpetersäure oxydiert es zu p-Toluylsäure (Schm. 178°), Chromsäure zu Terephthalsäure.

Technische Prüfung von Benzolen und Solventnaphtha.

a) Destillationsprobe nach Kraemer und Spilker²⁾ (Abb. 154). Die Blase von 150 cm³ Inhalt ist aus 0,6—0,7 mm starkem Kupfer getrieben; der zur Auf-

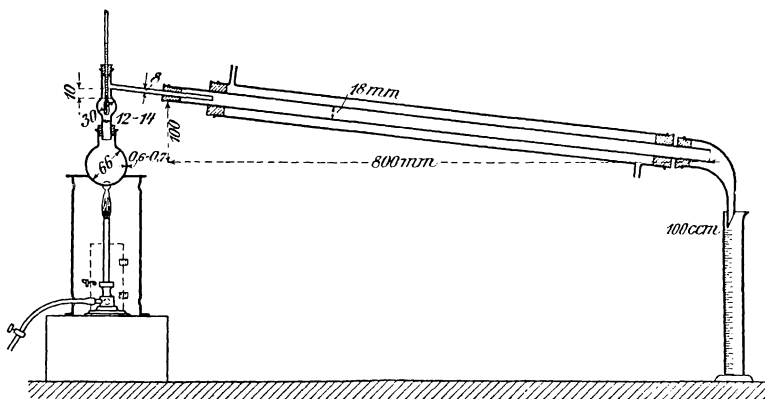


Abb. 154. Destillationsapparat nach Kraemer und Spilker.

nahme des gläsernen Siederohrs dienende, oben 22, unten 20 mm weite Stützen ist 25 mm lang. Das Quecksilbergefäß des — für Reinbenzole in $\frac{1}{10}$, für

¹⁾ Muspratt, IV. Aufl., 8, 33. ²⁾ Ebenda IV. Aufl., 8, 35.

Handelsbenzole in $\frac{1}{5}$ Grade eingeteilten — Thermometers befindet sich genau in der Mitte der Kugel des Aufsatzes. Für genaue Untersuchungen benutzt man vorteilhaft ein Thermometer mit einstellbarer Skala, mit welchem die Destillation unabhängig vom Barometerstand ausgeführt werden kann, indem man zuerst 100 cm^3 destilliertes Wasser in das Destillationsgefäß gibt, von demselben etwa 60 cm^3 überdestilliert und dabei den 100° -Punkt genau einstellt. Als Vorlage dient ein in halbe Kubikzentimeter geteilter Zylinder. Das Siedegefäß wird mit 100 cm^3 der Probe gefüllt ¹⁾.

Der kleine Blechofen, der den Gasbrenner aufnimmt, ist oben mit einer Asbestplatte bedeckt, in deren kreisrunden Ausschnitt (Durchm. 50 mm) das Siedekölbchen eingesetzt ist. Anfang des Siedens ist diejenige Temperatur, bei welcher der erste Tropfen vom Vorstoß in die Vorlage abtropft; Destillationsgeschwindigkeit in 1 min 5 cm^3 (2 Tropfen in 1 sec). Die Destillation gilt als beendet, wenn 90 cm^3 oder bei reinen Produkten 95 cm^3 übergegangen sind.

Eine genauere Feststellung der Mischungsverhältnisse der einzelnen Komponenten der zu prüfenden Benzole gelingt nur unter Anwendung einer Menge von etwa 1 kg Benzol und einer Kolonne von etwa 60 cm Länge zur genaueren Fraktionierung. Die hierbei aufzufangenden Fraktionen sind:

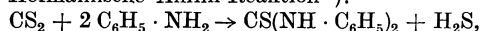
- bei Reinbenzol: bis 79° Vorlauf, $79\text{—}81^\circ$ Benzol, Rest Nachlauf;
- bei 50- und 90% igem Benzol: bis 79° Benzolvorlauf, $79\text{—}85^\circ$ Benzol, 85 bis 105° Zwischenfraktion, $105\text{—}115^\circ$ Toluol, Rest Xylol;
- bei Toluol: bis 109° Vorlauf, $109\text{—}110,5^\circ$ Toluol, Rest Nachlauf;
- bei Xylol: bis 135° Vorlauf, $135\text{—}137^\circ$ p-Xylol, $137\text{—}140^\circ$ m-Xylol, 140 bis 145° o-Xylol, Rest Nachlauf.

b) Prüfung auf Schwefelkohlenstoff. 90er Handelsbenzol enthält $0,2\text{—}1\%$ Schwefelkohlenstoff ²⁾, welcher das spez. Gewicht des Benzols erhöht ³⁾, und zwar erhöht 1 Vol.-% das spez. Gewicht um 0,0033, 2 Vol.-% um 0,0065, 3 Vol.-% um 0,0093.

Qualitativ: α) Mit Phenylhydrazin ⁴⁾. 10 cm^3 des Benzols werden mit 4—5 Tropfen Phenylhydrazin versetzt und unter öfterem Durchschütteln etwa $1\text{—}1\frac{1}{2}$ h stehen gelassen. Bei $0,03\%$ Schwefelkohlenstoff erfolgt noch ein ganz deutlicher Niederschlag von phenylsulfocarbaminsaurem Phenylhydrazin $\text{CS} \begin{matrix} \text{S} \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$.

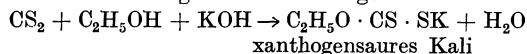
Die Reaktion wird noch empfindlicher, wenn man das Benzol destilliert und den an Schwefelkohlenstoff angereicherten Vorlauf prüft.

β) Durch die Hofmannsche Anilin-Reaktion ⁵⁾:



die in alkalischer Lösung schnell erfolgt. Das gebildete Alkalisulfid kann mit Nitroprussidnatrium sicher und scharf entdeckt werden.

Quantitativ: Titrimetrische Ermittlung mittels der Hofmannschen Xanthogenreaktion ⁶⁾, beruhend auf folgender Umsetzung:



50 g des zu prüfenden Benzols werden mit 50 g alkoholischer Kalilauge (11 g KOH in 90 g absolutem Alkohol) gemischt und einige Stunden bei Zimmertemperatur der Ruhe überlassen, dann mit 100 cm^3 Wasser geschüttelt, die wäßrige Schicht abgetrennt und das Benzol mehrmals mit Wasser gewaschen. Die Waschwässer sind mit der xanthogenhaltigen ersten Lösung zu vereinigen. Die gesamte Lösung oder ein aliquoter Teil derselben wird mit Kupfersulfatlösung titriert ($12,475\text{ g}$ kristallisiertes CuSO_4 in 1 l, $1\text{ cm}^3 = 0,0076\text{ g CS}_2$). Man neutralisiert

¹⁾ Lieferant des Apparates Dr. Rob. Muencke, Berlin N. 4, Chausseestr. 8.

²⁾ Muspratt, 1908, S. 46. ³⁾ Nickels und Schulz, Steinkohlenteer I, 37.

⁴⁾ Liebermann und Seyewitz, Ber. 24, 788 (1891).

⁵⁾ Votocek und Potmesil, Chem.-Ztg. Rep. 15, 275 (1891).

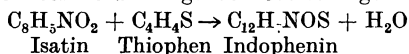
⁶⁾ F. Frank, Chem. Ind. 1901, 262; s. a. Chem.-Ztg. 1897, S. 487 u. 510.

mit Essigsäure und läßt so lange Kupferlösung zufließen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, auf Filtrierpapier neben einen Tropfen Ferrocyankalium gebracht, an der Berührungsstelle der Auslaufzentren eine rotbraune Zone von Ferrocyan-kupfer entstehen läßt. Auch an dem Zusammenballen des anfangs fein verteilten Niederschlags von Kupferxanthogenat läßt sich der Endpunkt der Titration erkennen. Bei einem Gehalt von über 5% CS₂, wie er in Benzolvorläufen vorkommt, ist mehr alkoholische Lauge oder weniger Benzol zu verwenden. Höhere Benzolfaktionen sind frei von Schwefelkohlenstoff.

Für Schwefelbestimmungen ohne Rücksicht auf die Form, in der er vorliegt, können auch die anderen üblichen Methoden (s. S. 80) benutzt werden¹⁾.

c) Prüfung auf Thiophen C₄H₄S (etwa 0,05—0,5% in reinen bzw. Handelsbenzolen):

α) Qualitativ (s. a. S. 133): In einer mit reiner Schwefelsäure ausgespülten Porzellanschale werden auf einige Körnchen Isatin einige Kubikzentimeter konzentrierter Schwefelsäure gegossen und, mit Benzol überschichtet, mit einem Uhrglas bedeckt stehen gelassen. Bei thiophenhaltigem Benzol bilden sich blaue Ringe um das Isatin (Indophenin), reines Benzol dagegen gibt diese Reaktion nicht²⁾. Die Reaktion beruht auf folgender Umsetzung:



β) Quantitativ: *a)* Colorimetrisch³⁾: Die Testlösungen stellt man aus thiophenfreiem Benzol und absolut reinem Thiophen (Kahlbaum) in Konzentrationen von 0,5, 0,25, 0,1, 0,075, 0,05, 0,025 und 0,01% her. 25 cm³ Isatinschwefelsäure (0,5 g in 1000 g reiner konzentrierter Schwefelsäure) gibt man in einen 100 cm³-Meßkolben, fügt 25 cm³ reine konzentrierte Schwefelsäure hinzu sowie einmal 1 cm³ des zu untersuchenden Benzols, zu einer zweiten Isatinschwefelsäure-Mischung 1 cm³ der Testbenzole, schüttelt 5 min lang kräftig um und beobachtet die Färbung auf weißer Unterlage nach 15 min. Handelsbenzole prüft man von 0,5% herab, reine Benzole von 0,25 bzw. 0,1% an. Im geschlossenen Gefäß kann man mit der colorimetrischen Prüfung bis zu 0,05% herabgehen. In offener Porzellanschale kann man die Prüfung bis zu 0,01% Thiophengehalt herab ausführen, wenn man zu je 25 cm³ der 0,05%igen Isatinlösung je 1 cm³ Testbenzol oder zu untersuchendes Benzol gibt.

b) Gravimetrisch nach der Dimrothschen Reaktion⁴⁾: Benzol wird mit Quecksilberoxyd in geringem Überschuß, gelöst in der doppelten Menge Eisessig, $\frac{1}{4}$ h am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abfiltriert, mit Äther gewaschen und bei 100° getrocknet. Er hat die Zusammensetzung C₄S(HgC₂H₃O₂)₄. Aus dieser wird der Thiophengehalt berechnet.

d) Prüfung auf ungesättigte und verharzbare Anteile.

α) Schwefelsäureprobe⁵⁾. Je 5 cm³ Benzol und konzentrierte Schwefelsäure werden im 15 cm³ fassenden Präparatengläschen 5 min lang kräftig geschüttelt und nach 2 min langem Stehen mit einer Lösung von Kaliumbichromat in 50%iger reiner Schwefelsäure verglichen, die sich im Fläschchen von gleicher Form wie das vorher benutzte Schüttelfläschchen befindet und gleichfalls mit 5 cm³ reinstem Benzol überschichtet ist. Technische Benzole sollen je nach Typ (s. Tabelle 96, S. 425) bei dem Vergleich der Farbe einer Lösung von 0,5 bis höchstens 2,5 g Bichromat in 1 l 50%iger Schwefelsäure entsprechen. Die Bichromatlösungen

¹⁾ Vgl. Lunge - Berl, V. Aufl., III, 233 ff.

²⁾ F. W. Bauer, Ber. 37, 1244, 3128 (1904); Storch, *ibid.* 1961; Liebermann und Pleus, *ibid.* 2461.

³⁾ Schwalbe, Chem.-Ztg. 29, 895 (1905); Lunge - Köhler, S. 972.

⁴⁾ Ber. 35, 2032 (1902). Ausführungsweise von Paolini und Silbermann, Gazz. chim. ital. 45, II, 385; Zentr. 1916, I, 616.

⁵⁾ Nach Smith, Chem.-Ztg. 23, 224 (1899); Ausführungsform Kraemer und Spilker.

sind im Farbton lange haltbar. Die Übersichtung mit Reinbenzol muß aber jedesmal neu erfolgen.

β) Bromtitration¹⁾. Angewandt wird eine Kaliumbromid-Bromatlösung, aus welcher durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure 8 g Br aus 1 l Lösung in Freiheit gesetzt werden, so daß 1 cm³ Bromlösung 0,008 g Br entspricht.

5 g Benzol werden in einem 50 cm³ fassenden, beim Schütteln in ein dunkles Tuch gehüllten, mit Glasstopfen verschließbaren Gläschen mit 10 cm³ verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und aus der Bürette schnell mit so viel n/10-Bromid-Bromatlösung (9,9167 g KBr + 2,7833 g KBrO₃ im Liter) versetzt, als bei 5 min langem Schütteln von der Probe verbraucht wird. Der Endpunkt ist erreicht, sobald das aufschwimmende Benzol nach 5 min langem Stehen orangerot gefärbt bleibt und 1 Tropfen des Benzols frisch bereitetes Jodkaliumstärkepapier blau färbt. Längeres Stehen als 5 min ist nicht statthaft, da sonst Brom in den Kern eintreten kann. In einem Vorversuch wird die ungefähr erforderliche Brommenge bestimmt, worauf 2 genauere Versuche ausgeführt werden, deren Mittelwert maßgeblich ist.

Bei Benzolhomologen ist der Bromverbrauch kein zuverlässiger Maßstab für die Reinheit, da Brom auf die Homologen langsam substituierend einwirkt. Bromzahl bedeutet hier die Anzahl Gramm Brom, die 100 cm³ Benzol aufnehmen.

e) Prüfung auf Paraffinkohlenwasserstoffe. Das spez. Gewicht des Benzols (0,87—0,89) wird durch Benzin ($d = 0,65—0,75$) erheblich erniedrigt.

Im geräumigen Scheidetrichter werden 200 g Benzol mit 500 g rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt unter Vermeidung stärkerer Erwärmung $\frac{1}{4}$ h lang geschüttelt und dann 2 h lang der Ruhe überlassen²⁾. Die mit der Schwefelsäure sich absetzenden Reaktionsprodukte werden abgezogen, worauf diese Operation noch zweimal mit der gleichen Menge rauchender Schwefelsäure wiederholt wird. Danach sind in der Regel die Kohlenwasserstoffe, außer den Paraffinen, Naphthenen und dem Schwefelkohlenstoff, als Sulfosäuren in Lösung gegangen.

Die vereinigten sauren Auszüge gießt man auf dasselbe Gewicht möglichst klein geschlagenen Eises unter Umschütteln, ohne daß man die Erwärmung über 40° kommen läßt. Dann destilliert man aus den vereinigten sauren Auszügen die etwa darin gelösten und mechanisch suspendierten gesättigten Kohlenwasserstoffe über freier Flamme in einen vorgelegten Scheidetrichter ab, bis außer dem Öl noch 50 cm³ Wasser überdestilliert sind. Das so gewonnene ölige Destillat wird mit der anfangs erhaltenen Hauptmenge vereinigt. Das gesamte Öl wird noch so oft mit je 30 g rauchender Schwefelsäure (20% Anhydrid) geschüttelt, bis keine Volumenabnahme mehr stattfindet. Aus dem Gewicht des mit wenig Wasser nachgewaschenen und getrockneten Öles, durch 2 dividiert, ergibt sich der Prozentgehalt der Probe an Paraffinkohlenwasserstoffen.

90-, 50- und 0%iges Benzol enthalten kaum über 1% Paraffinkohlenwasserstoffe, Toluol in der Regel keine, Xylol oft bis 3%. Über die qualitative und quantitative Unterscheidung von Benzol- und Paraffinkohlenwasserstoffen nach Valenta und Holde s.S. 111 und 112.

f) Bestimmung der Verdunstungsgeschwindigkeit³⁾.

Für die Prüfung der Benzole auf ihre Eignung als Motorbetriebsstoff und auch als Terpentinölersatz ist diese Bestimmung von Wichtigkeit.

10 cm³ des zu untersuchenden Benzols oder Benzins werden in einem Uhrglase von 10 cm Durchmesser und 1 cm Tiefe bei Zimmertemperatur (15—20° C), zur besseren Beobachtung auf einem Blatt schwarzen Papiers, vor Zugluft geschützt,

¹⁾ Kraemer und Spilker, Muspratts Chemie IV, 1912.

²⁾ Dieselben, ebenda.

³⁾ K. Dieterich, Mitteleurop. Motorwagen-Verein 18, Berlin (1915).

stehen gelassen und die zur Verdunstung notwendige Zeit festgestellt. Es ist darauf zu achten, ob die Verdunstung gleichmäßig oder anfangs schneller erfolgt, ob ein Rückstand hinterbleibt und welcher Art dieser ist. Gutes Motorenbenzol verdunstet in $3\frac{1}{2}$ h, hochwertiges Benzin in weniger als 2 h.

In Amerika wird diese Probe in Porzellanschälchen von ungefähr 4 cm Durchmesser mit 5 cm³ des zu untersuchenden Materials ausgeführt.

Tabelle 98.

Verdunstungsgeschwindigkeiten flüchtiger Lösungsmittel (nach der amerikanischen Methode).

	min		min
Reinbenzol	12 $\frac{1}{2}$	Terpentinöl	340
90er Benzol	16	Motorgasolin	155
Rohbenzol	26	Aceton	5
Motorenbenzol	27	Amylacetat	100
50er Benzol	28	Vergällter Spiritus	18
Rohtoluol	35	Tetrachlorkohlenstoff	11 $\frac{1}{2}$
Reintoluol	38	Schwefelkohlenstoff	5
Reinxylool	120	Äther	2
Lösungsbenzol	150	Chloroform	8 $\frac{1}{2}$
Schwerbenzol	350 bis 450		

2. Hydrierte Steinkohlenteerprodukte.

a) Hydrierte Phenole und Kresole.

Phenole und seine Homologen lassen sich nach der Sabatierschen ¹⁾ Methode in Gegenwart von Nickel leicht im Kern reduzieren, Phenol zu Cyclohexanol C₆H₁₁OH und o-Kresol zu o-Methylcyclohexanol. Ersteres wird unter dem Namen Hexalin, letzteres, ein Gemenge der drei isomeren Methylcyclohexanole, unter dem Namen Methylhexalin in den Handel gebracht ²⁾. Beide Produkte riechen campher- bzw. mentholartig und haben folgende Konstanten:

	d^{20}	Kp.	f_p	n_D	Acetylzahl
Hexalin C ₆ H ₁₁ OH	0,945/949	155/60°	68	1,4680	561
Methylhexalin C ₇ H ₁₃ OH.	0,930	160/80°	68	1,4635	492

Hexalin wie auch Methylhexalin sind sehr gute Lösungsmittel für Fette, Öle, Harze, Kautschuk und vor allem für wäßrige Seifenlösungen gewöhnlicher Fettsäuren, mit denen sie klare Lösungsgemische geben, während sie sich in Alkalien im Gegensatz zu Phenolen nur schwer lösen. Diese Seifenlösungen besitzen ein sehr beträchtliches Emulsions- und Lösungsvermögen für Fette, fette Öle, Mineralöle und Wachse (s. a. S. 668) und sind daher von zunehmender technischer Bedeutung ³⁾.

Auch das Hexalinacetat hat sich als Lösungsmittel für Lacke und Kunstharze sowie als Trockenmittel zur Sikkativherstellung brauchbar gezeigt.

¹⁾ Die Katalyse in der organischen Chemie; L. Brunel, Chem.-Ztg. **30**, 345 (1906).

²⁾ Hersteller Tetralingesellschaft m. b. H. in Rodleben bei Roßlau (Anhalt).

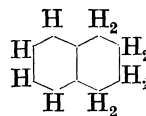
³⁾ Welwart, Chem.-Ztg. **47**, 727 (1923); W. Schrauth, Z. angew. Chem. **35**, 25 (1922).

Cyclohexanon, $C_6H_{10}O$, durch Oxydation von Hexalin erhalten, hat sich als Betriebsstoff für Motoren bewährt.

b) Hydrierungsprodukte des Naphthalins ¹⁾.

Naphthalin läßt sich ebenfalls durch Wasserstoff unter Druck mit Nickel als Katalysator leicht hydrieren, wobei entweder durch nur teilweise Hydrierung Tetrahydronaphthalin, $C_{10}H_{12}$, von Schroeter ²⁾ Tetralin genannt, oder durch vollständige Hydrierung Dekahydronaphthalin, $C_{10}H_{18}$, kurz Dekalin genannt, entstehen.

Tetralin (Formel nebenstehend), Mol.-Gew. 132,15, schon seit langem bekannt ³⁾, wird erst seit 1917 als technisches Großprodukt gewonnen. Seine Hauptverwendung hat es gegenwärtig als Ersatzmittel für Terpentinöl (s. S. 458). Auch als Bestandteil des sog. Reichskraftstoffes, einer Mischung Benzol, Alkohol und Tetralin, spielte es eine wichtige Rolle. Schließlich bildet es das Ausgangsmaterial für die Herstellung von Spreng-, Farb-, Arznei-, Desinfektionsstoffen, Schmierölen und anderen technisch wichtigen Produkten.



Tetralin extra ist ein Gemisch verschiedener Hydrierungsstufen des Tetralins, Tetralinessenz ein Gemisch aus Tetralin mit Cyclohexanol.

Dekalin wird für manche Zwecke als Lösungsmittel dem Tetralin vorgezogen.

Tabelle 99.

Eigenschaften der hydrierten Naphthaline.

	d_{15}^{15}	Kp. ° C	t_p ° C
Tetralin	0,975	205—207	78
Tetralin extra . . .	0,900	185—195	60
Dekalin	0,883	189—191	57,3
Tetralinessenz . . .	0,970	160—195 (60%) 195—207 (40%)	68

c) Hydrierungsprodukte des Anthracens und Phenanthrens.

Octohydroanthracen (Octracen) und Octohydrophenanthren (Octanthren) lassen sich sowohl durch katalytische Hydrierung von Anthracen und Phenanthren als auch aus Tetralin durch Einwirkung von Aluminiumchlorid gewinnen ⁴⁾. Über die technische Bedeutung dieser beiden Produkte sind die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen.

¹⁾ Vollmann, Farbenztg. **24**, 1689; **25**, 409; Schrauth und Gunter, *ibid.* **25**, 13 (1919). — Buchholz, Chem.-techn. Wochenschr. **4**, 347 (1920).

²⁾ Liebigs Ann. **426**, 1ff. (1921).

³⁾ Bamberger und Kitschelt, Ber. **23**, 1561 (1890); Strauß und Lemmel, Ber. **46**, 232, 1051 (1913).

⁴⁾ Schroeter, Chem.-Ztg. **44**, 758, 885 (1920); van Hulle, Inaug.-Diss. Aachen (1920).

3. Desinfektions- und Imprägnieröle¹⁾.

a) **Anstrichdesinfektionsöle (Carbolineum).** Unter „Carbolineum“ versteht man schwere, zu desinfizierenden Anstrichen dienende, von Anthracen durch Abpressen befreite Steinkohlenteeröle (Grünöle) sowie aus dem abgepreßten Anthracenöl durch Behandeln mit Chlorzink oder nach dem D.R.P. 46 021 durch Behandeln mit Chlor gewonnene Öle. Der Zusatz an Chlorzink soll die in den höhersiedenden Anteilen des Steinkohlenteers nicht mehr enthaltenen baktericiden Phenole ersetzen, die Behandlung mit Chlor dagegen wirkt eindickend auf das Öl, so daß die Viscosität, der Entflammungspunkt und das spez. Gewicht erhöht werden; außerdem beseitigt das Chlor den dem rohen Carbolineum anhaftenden unangenehmen Geruch. Auch Harze findet man häufig dem Carbolineum zugesetzt. Mineralöl als Ersatz des Carbolineums hat nicht die konservierende Kraft des Anthracenöls, weshalb der Nachweis der Paraffinkohlenwasserstoffe, deren Gegenwart auch auf Verwendung von Wassergasteer schließen läßt, von Wichtigkeit ist. Die Prüfung kann durch Ausschütteln mit Dimethylsulfat (Valentasche Probe, s. S. 111) erfolgen.

Tabelle 100.

Eigenschaften von Carbolineum.

	D.R.P. 46 021 (Avenarius)	Befunde von Filsinger ²⁾	Staatliches Material- prüfungsamt
Spez. Gewicht	1,128	1,075—1,130	1,11—1,12
Englergrad bei 17° C	10,0	1,5—6,2	8—14 (b. 20°)
Flammpunkt	131°	58—110°	106—118°
Brennpunkt	190°	95—130°	—
Siedebeginn	230°	200—270°	205—240°
% Destillate bis 250°	0	8—53	5—11
% Destillate von 250—300°	22,6	20—51	77—78
Asche %	0,03	0,02—0,83	0,07—0,08
Phenol	Spuren	0,4—5,4%	—
Naphthalinabscheidung	keine	z.T. beträchtlich	—
Anthracen im Destillationsrück- stand	fehlt	zugesen	—

Der Name „Carbolineum“ (von carbo und oleum) soll keinerlei Beziehungen des Produktes zur Carbonsäure andeuten.

b) **Pissoiröle** sollen folgende Anforderungen erfüllen³⁾:

Spezifisches Gewicht, damit das Öl als Geruchsverschluß wirkt, kleiner als dasjenige des Urins, also < 1 .

¹⁾ Literatur: Lunge-Köhler, Steinkohlenteer, Bd. 1, S. 606 ff. Muspratt, Chemie 1896, 5, S. 248 ff.; 1905, 8, S. 60—61.

²⁾ Chem.-Ztg. 15, 544 (1891).

³⁾ Kreiß, Bericht über die Tätigkeit des kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt 1904.

Erstarrungspunkt in Rücksicht auf die kalte Jahreszeit unter -10° .
 Englergrad nicht unter 9 bei 20° .
 Phenolgehalt nicht unter 10 l pro 100 kg.

c) **Imprägnieröl** (Kreosotöl) wird aus dem Schweröl des Steinkohlenteers durch Fraktionierung und Abpressung der festen Ausscheidungen (Naphthalin usw.) erhalten.

Nach neueren Forschungen¹⁾ soll die desinfizierende Wirkung der Teeröle nur auf ihrem Gehalt an wasserlöslichen, vom Holz aufgenommenen Bestandteilen beruhen, welche in jedem Teeröl vorhanden sind und, wie es z. B. bei den Phenolen bekannt ist, durch längeres Waschen nicht ganz zu entfernen sind. Die indifferenten Teerölbestandteile wirken als Reservoir für die giftigen wasserlöslichen, in das Holz diffundierenden Anteile und dienen gleichzeitig durch ihre wasserabstoßende Eigenschaft als Schutz dagegen, daß übermäßig viel Wasser in kurzer Zeit von außen durch Nässe dem Holz zugeführt wird. Die Ansicht, daß der Gehalt an sauren Ölen im Teeröl für die Imprägnierung wesentlich sei²⁾, gilt als irrig.

Mit dem Deutschen Eisenbahnzentralamt vereinbarte Bedingungen für Imprägnieröle:

Bei der Destillation sollen bis 150° höchstens 3, bis 200° höchstens 15, bis 235° höchstens 30% überdestillieren (Thermometerkugel im Dampf). Der Gehalt an sauren Ölen, die in Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,15 löslich sind, soll wenigstens 3% betragen, d^{15} zwischen 1,04 und 1,15. Bei $+40^{\circ}$, auch beim Vermischen mit gleichen Raumteilen Krystallbenzol $80/81^{\circ}$, darf das Öl höchstens Spuren ungelöster Körper ausscheiden. 2 Tropfen dieser Mischung, wie auch des unvermischten Öles, müssen, auf mehrfach zusammengefaltetes Filtrierpapier gegossen, von diesem vollständig aufgesaugt werden, ohne einen deutlichen Fleck ungelöster Stoffe zu hinterlassen.

Die Deutsch-Chinesische Eisenbahngesellschaft verlangte früher einen Gehalt an sauren (carbonsäureartigen) in Natronlauge vom spez. Gewicht 1,15 löslichen Bestandteilen von mindestens 6% (die sächsische Eisenbahnbehörde 12%).

a) Die Destillationsprobe wird an 100 cm³ Öl (abgemessen werden zur Füllung 102 cm³, von denen 2 cm³ erfahrungsgemäß am Meßgefäß und Trichter hängen bleiben) in tubulierten gläsernen Retorten von 300 cm³ Inhalt kontinuierlich ausgeführt; das Quecksilbergefaß des Thermometers befindet sich 2 cm über dem Flüssigkeitsspiegel bei Destillationsbeginn. Pro min sollen 120 Tropfen übergehen, die im graduierten Meßzylinder aufgefangen und in Vol.-% abgelesen werden. Oberhalb 235° wird ohne Thermometer weiter destilliert, bis 80–90% Öl destilliert sind.

β) Zur Bestimmung der sauren Öle schüttelt man im graduierten Schüttelzylinder von 250 cm³ Inhalt das gemessene, mit 25 cm³ Benzol nachgespülte Destillat (a) mit 100 cm³ Natronlauge ($d = 1,15 = 13,5\%$ NaOH), welche mit Kochsalz gesättigt ist. Nach 1 h wird die Volumenzunahme der Laugenschicht unter Abzug eines etwaigen Wassergehalts des Destillats unmittelbar als Maßstab (Volumprozente) für den Gehalt an sauren Ölen abgelesen.

γ) Bestimmung des Klarpunkts: Das Öl wird in einer Porzellanschale bis zur völligen Auflösung der kristallisierten Teile erhitzt und dann unter Rühren

¹⁾ E. Bateman, A theory on the mechanism of the protection of wood by preservation (Proceedings Amer. Wood Preserv. Assoc. 1920) und The Isolation of barren-oil from coal for creosote and a mathem. proof of the existence of a solubility partition (Americ. Wood Preserv. Assoc. 1921); Boulton, Appendix zu „The antiseptic treatment of timber“ (Instit. of liv. Engin. 1884); Diskussion und Korrespondenz hierzu 1909; Shakell, Americ. Wood Preserv. Assoc. 1916; Dr. Bub-Bodmar und Tilger, Die Konservierung des Holzes in Theorie und Praxis, Berlin 1922, S. 764; F. C. Henley, Recent tests of creos. wood poles, Paris 1910; R. Nowotny, Z. angew. Chem. 37, 59 (1924).

²⁾ Seidenschnur, Chem.-Ztg. 33, 701 (1909).

mit Thermometer abgekühlt, bis sich auf dem Öl eine Krystallhaut zeigt. Diese Temperatur ist der Klarpunkt.

Eine weitgehende Abscheidung des Naphthalins aus dem Kreosotöl durch künstliche Kühlung dürfte wegen der erheblichen Verteuerung und mit Rücksicht auf den Verwendungszweck nicht lohnend sein.

4. Heiz- und Brennöle (s. a. S. 169ff.).

Heizöle für Feuerungszwecke sollen $d^{15} = 1,02\text{—}1,11$ und $fp > 65^{\circ}$ besitzen. Wassergehalt nicht über 1%. Das Öl muß bei $+15^{\circ}$ satzfrei sein; feste Ausscheidungen sollen beim Anwärmen leicht in Lösung gehen. Unterer Heizwert 8500 cal (s. a. S. 172).

Als sog. gestrecktes Heizöl wird ein durch Zusatz von Pech gestrecktes Teeröl bezeichnet, welches aus 80% Teeröl und 20% Pech besteht.

Anforderungen: $fp > 75^{\circ}$, E_{20} höchstens 8. Das Öl soll bei $+8^{\circ}$ satzfrei sein und darf höchstens 4% freien Kohlenstoff enthalten.

Unterer Heizwert 8500 cal.

Die Siedeanalyse wird mit dem zur Benzolanalyse benutzten Apparat (Abb. 154, S. 426) ausgeführt. Bei schwersiedenden Ölen benutzt man ein Kupferkölbchen von 220 cm³ Inhalt ohne Asbestplatte.

Die Satzfreiheit wird wie beim Imprägnieröl durch Erhitzen von 100 cm³ auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden aller Ausscheidungen und darauffolgendes Abkühlen auf $+8^{\circ}$ bestimmt, indem die Probe bei $+8^{\circ} \frac{1}{2}$ h unter öfterem Umrühren verbleibt, worauf die entstehenden Abscheidungen schnell abgenutscht und auf einem Tonteller trocken gesaugt werden.

Der Pechgehalt wird in gestrecktem Heizöl so ermittelt, daß 100 cm³ Öl aus einer Glasretorte von 250 cm³ Inhalt bis auf 360° abdestilliert werden (Quecksilberkugel im Dampf). Es sollen hierbei mindestens 65 und höchstens 75 cm³ Destillat übergehen. Das zurückbleibende Pech muß nach Kraemer-Sarnow Schm. $30\text{—}75^{\circ}$ zeigen.

Der Gehalt an freiem Kohlenstoff wird durch Lösen von 5 g Öl in 10 cm³ heißem Xylol unter gehörigem Nachwaschen auf gewogenem Filter bestimmt.

Lucigenöl. Teeröl für Öldampflampen, soll nach Bedingungen von Militärbehörden ein spez. Gewicht von höchstens 1,02 bei $+15^{\circ}$ haben, kein Wasser, keine mechanischen Verunreinigungen und Bodensätze irgendwelcher Art, ebenso bei gewöhnlicher Temperatur kein ungelöstes Naphthalin oder ähnliche Stoffe enthalten; auch darf sich Bodensatz nach längerem Lagern bei gewöhnlicher Temperatur nicht zeigen. Bei -10° C soll das Lucigenöl flüssig sein, abgesehen von geringen Mengen kristallinischer Ausscheidungen (Naphthalin u. dgl.). Bei der Destillation müssen mindestens 81% unter 300° C übergehen.

5. Treiböle.

Bedingungen für Treiböle für Dieselmotoren im deutschen Handel:

a) Das Teeröl darf nicht mehr als 0,3% feste, in Xylol unlösliche Bestandteile enthalten.

25 g des Öles werden mit 25 cm³ Xylol kräftig durchgeschüttelt, auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter gegeben und mit heißem Xylol gründlich gewaschen. Nach dem Trocknen ergibt die Gewichtszunahme des Filters den Gehalt an in Xylol unlöslichen Bestandteilen.

b) Der Aschengehalt soll höchstens 0,05% betragen und wird wie folgt bestimmt:

10—15 g Öl werden im Porzellantiegel vorsichtig erhitzt, bis beim Nähern einer Zündflamme das Öl ruhig weiterbrennt, worauf mit kleiner Flamme bis zur

Verbrennung aller flüchtigen Öle weiter erhitzt wird. Der verkohlte Rückstand wird bei teilweise aufliegendem Deckel bis zur völligen Veraschung geglüht und nach dem Erkalten gewogen.

- c) Wassergehalt höchstens 1%.
- d) Verkokungsrückstand höchstens 3,5%. Bestimmung nach der Bochumer Blähprobe S. 176.
- e) Bei der Siedeanalyse müssen bis 350° mindestens 75% Öl überdestillieren.
- f) Flammpunkt nicht $< 65^{\circ}$.
- g) Bei $+ 15^{\circ}$ muß das Öl satzfrei sein.

6. Steinkohlenschmieröle

(früher „Teerfettöle“ genannt).

Die Steinkohlenschmieröle (sog. Teerfettöle) werden aus der zwischen 300 und 360° siedenden Teerfraktion (Anthracenöl) durch besondere Eindickungsprozesse, z. B. Erhitzung unter Rückfluß, Autoklavenbehandlung, Einwirkung von Kondensationsmitteln, Behandeln mit Schwefel¹⁾ usw. gewonnen und, soweit sich beim Stehen Rohanthracen usw. abscheidet, durch Abkühlungs- bzw. Filtrationsprozesse von diesem befreit. Es werden so Schmieröle erhalten, welche den in der Tabelle 101 gemäß „Richtlinien“ wiedergegebenen Anforderungen an solche Öle genügen.

Da die Teerfettöle in dünner Schicht zum Eindicken neigen, ist auf gute Wartung der zu schmierenden Flächen und Ölzuführungskanäle zu achten (s. a. Tabelle 101, S. 436, Fußnote 1).

Beim Vermischen von Steinkohlenschmierölen mit Mineralschmierölen, insbesondere asphalthaltigen Erdölprodukten können unter Umständen störende Abscheidungen von Asphalt und Anthracen eintreten.

Auch Schmierfette kommen, aus solchen Ölen hergestellt, als „Wagenfette“ oder „Spritzfette“ in den Handel.

Die Öle dienen zur Schmierung aller Arten von Maschinenlagern, Gleitflächen, Achsen, sofern nicht zu großer Druck, Hitze oder zu große Kälte bei der Benutzung in Frage kommen; sie sind daher zur Zylinderschmierung sowohl bei Dampfmaschinen als bei Motoren sowie Kältemaschinen nicht geeignet, wohl aber bei genügend sorgfältiger Herstellung für Ringschmierlager bei Transmissionen, Kurbelwellenlager, Eisenbahn- und Kleinbahnachsen, Pumpen usw.

Die vergleichende Prüfung zweier reiner Mineralschmieröle (Sommeröl von $E_{50} = 9,05$ und Transmissionsöl von $E_{50} = 5,97$) mit dem durch Erhitzen mit Schwefel gewonnenen kaltebeständigen Steinkohlenteer-Schmieröl „Ess“ ($E_{20} = 65,2$; $E_{50} = 4,76$, fp im o. T. 155° , Spuren Asche; $d^{20} = 1,14$) auf der Ölprobiermaschine ergab sowohl bezüglich der Reibungskoeffizienten als auch hinsichtlich der Temperaturkurve bei letzterem Öl günstigere Werte²⁾. Das Öl mischt sich mit dunklem Mineralöl ($E_{50} = 5,1$) im Verhältnis 2:1 völlig, zeigt beim Stehen keine Abscheidungen und den Stockpunkt -14° im 4 cm weiten Glas.

Die Prüfung der Steinkohlenschmieröle erfolgt gemäß Kap. 1 und 2.

¹⁾ F. Schreiber, Z. angew. Chem. **34**, 425 (1921).

²⁾ F. Schreiber, loc. cit.

Tabelle 101.

Anforderungen an Steinkohlenschmieröle nach den „Richtlinien“ 1922.

(Die nicht unbedingt erforderlichen Untersuchungen sind mit ⊖ bezeichnet.)

Verwendet für	Spez. Gew. $\times 1000$ bei 15°	Engler-Grad bei 50°	Flamm-punkt $^\circ\text{C}$	Siede-punkt $^\circ\text{C}$	Stock-punkt $^\circ\text{C}$	Säure-ber. als SO_2	Asche $\%$	Verdampf-barekt nach 2std. Erhitzen auf 120° nicht über	Fett-fleck-probe	Wasser-gehalt	Aus-scheid-ung bei 0°	Bemerkungen ¹⁾
1 Leichtbelastete Lager allgem. Art, Elektromotoren, Pumpen, Transmissionen, kleinere Antriebsmaschinen, Förderwagen jeder Art, Häs-pel, Förderlokomotiven, Bohrmaschinen, Weichen, Walzenzapfen, Rollgänge usw.	< 1150	3	> 150	> 250	nicht über -10°	< 0,3%	< 0,1	1%	als Vor-probe sehr ver-wend-bar	< 0,1%	Satz-frei	Asphaltgehalt nicht > 10% ²⁾ .
2 Schwerbelastete Lager und Eisenbahnwag-chen, Transmis-sionen, Walzen-gänge, Dre-h-scheiben usw., vor allem für die Achsen der Eisenbahn-wagen und Lokomotiven	< 1150	4,5	> 150	> 250	nicht über -14°	< 0,1%	< 0,3	1%	„	< 0,1%	„	⊖ Mischprobe mit Erdöl im Verhält-nis 2 : 1 soll keine Ausscheidung zeigen

¹⁾ Steinkohlenschmieröl (bisher Teerfettöl genannt) wird in den „Richtlinien“ nicht als „Ersatz“, sondern als ein vollwertiges Schmiermittel und bei richtiger Anwendung und Aufmerksamkeit als jedem Schmieröl bei den in obiger Tabelle erwähnten Verwendungsstellen gleichwertig angesprochen.

Bedingung und Voraussetzung für seine Anwendung sind:

1. Die zu schmierenden Teile sollten in gutem Zustande sein;
2. sie sollen sauber sein und zeitweilig ausgewaschen werden;
3. Steinkohlenschmieröl soll grundsätzlich nicht mit Ölen anderer Art gemischt werden, daher sollen auch die zu schmierenden Teile vor seiner Verwendung gut ausgewaschen werden;
4. die Schmierstellen dürfen nicht über 60°C warm werden.

²⁾ Im Vergleich zum Erdöl ist die Ausscheidung von Asphalt (beim Vermischen mit Normal-Benzin) bei Steinkohlenschmierölen sehr hoch. Die so ermittelten Ausscheidungen haben aber erfahrungsgemäß beim Verbrauch keine schädlichen Eigenschaften wie entsprechende Mengen Hartasphalt aus Erdöl.

7. Holzzement¹⁾.

Unter Holzzement versteht man einen Steinkohlenteer, zuweilen auch Ölgasteer, dessen Konsistenz und Klebkraft durch Zusatz von Schwefel, Harz und anderen Stoffen beträchtlich erhöht ist, so daß dieses Produkt als Klebmasse doppellagiger Pappdächer und der Verbindungsstöße einfacher Pappdächer dient.

Der Schwefel wirkt bei einer Temperatur über 110° auf gewisse im Steinkohlenteer enthaltene Verbindungen kondensierend, wodurch der Schmelzpunkt und der Widerstand des Produktes gegen Atmosphärien erhöht wird. Zweckmäßig wird der Schwefel in schweren Teerölen gelöst zugesetzt. Ähnlich wie Schwefel wirkt Luftsauerstoff. Zur Verdickung des dünnflüssigen Steinkohlenteers dient Steinkohlenpech; eine hohe Klebkraft wird durch Zusatz von Harz und Harzöl erzielt. Um ein Abfließen des Holzzementes bei seiner Verwendung zur Dachpappenfabrikation zu verhindern, werden ihm zuweilen Mergel, Kreide, Asphaltsteinmehl oder ähnliche mineralische Stoffe zugesetzt.

Anforderungen:

Guter Holzzement soll nach Friese teigartig sein und glänzend aussehen; matte Färbung deutet auf Gehalt an freiem Kohlenstoff, der von Verwendung minderwertiger Pechsorten oder zu hoher Temperatur bei der Herstellung herrühren kann. Holzzement darf beim Erhitzen nicht schäumen oder infolge von Gegenwart freien Schwefels größere Mengen Schwefelwasserstoff entwickeln. Diese Erscheinungen sind entweder durch Wassergehalt oder dadurch bedingt, daß der Schwefel bei zu niedriger Temperatur zugesetzt und nicht genügend gebunden wurde. Größere Mengen leichtflüchtiger Bestandteile sollen nicht zugegen sein; ferner soll Holzzement bei 90° völlig dünnflüssig sein und somit Aufbringung eines dünnen Anstriches ermöglichen. Seine Klebkraft soll sehr hoch sein; zwei mit Holzzement bestrichene Lagen Papier sollen dauernd fest verbunden sein. Ein Gehalt an Paraffin und paraffinöhlhaltigen Substanzen gilt als Nachteil.

Prüfung:

Die Prüfung auf chemische Zusammensetzung, physikalische und mechanische Eigenschaften erfolgt nach den unter „Teer- und pechartige Destillationsrückstände“ S. 319ff. beschriebenen Verfahren.

Insbesondere sind festzustellen: Erweichungs- und Tropfpunkt (S. 112 und 381), Gehalt an Gesamtschwefel (S. 79ff.), an Harz (S. 334), an Naturasphalt (S. 332), Penetration (S. 324), Duktilität (S. 325), ferner Kleb- und Haftfähigkeit.

Zur chemischen Prüfung des Holzzementes ist u. a. auch der Bitumengehalt durch Extraktion mit Chloroform festzustellen. Die chloroformlöslichen Anteile enthalten neben Bitumen Harz, Paraffin und gebundenen Schwefel. Das Bitumen wird durch seine Unlöslichkeit in absolutem Alkohol von den letzteren Stoffen getrennt, das Paraffin scheidet sich beim Abkühlen der heißen alkoholischen Lösung aus, der Schwefel kann nach Graefe bestimmt werden (s. S. 79).

In Benzol ungelöst bleiben anorganische Stoffe, ein Teil des freien Schwefels und freier Kohlenstoff. Der Schwefel kann durch Behandeln des Rückstandes mit Schwefelkohlenstoff, der Gehalt an freiem Kohlenstoff durch Glühen des gewogenen schwefelfreien Rückstandes ermittelt werden.

Die Klebkraft wird bestimmt durch Aneinanderkleben zweier Eisenplatten 20×5 cm mit einer bestimmten Menge Holzzement und Auseinanderreißen der Platten im Zugfestigkeitsprüfer Frühling-Michaelis, der eine Messung der zum Auseinanderreißen benötigten Kraft durch Gewichte gestattet. Zur Ermittlung

¹⁾ Köhler - Graefe, Die Asphalte 1913; J. Marcusson, Die natürlichen und künstlichen Asphalte 1921, S. 204.

der Klebfähigkeit wird der auf 150° erhitzte Holzzement mittels Pinsel auf Dachpappestreifen von 20 × 5 cm 1 mm dick aufgetragen und ein zweiter gleich großer Streifen Dachpappe daraufgedrückt. Wenn nach 24stündigem Liegen der Streifen bei Zimmertemperatur diese nicht voneinander loszureißen sind, ohne daß das Fasermaterial selbst zerrissen wird, gilt die Klebmasse als gut und brauchbar.

Die Streichfähigkeit wird mit einem kurzhaarigen, kräftigen kleinen Pinsel ermittelt; es soll dabei ein glatter Strich ohne Rillen erzielt werden.

8. Cumaronharz.

Herstellung, chemische und physikalische Eigenschaften.

Cumaronharze ¹⁾ sind die beim Waschen des Rohbenzols mit konzentrierter Schwefelsäure entstehenden Polymerisations- bzw. Kondensationsprodukte des Cumarons $C_6H_4 \begin{matrix} O \\ \diagup \\ CH \end{matrix} > CH$ Kp. 168,5–169,5° aus Fraktion 168–175°, des Indens $C_6H_4 \begin{matrix} CH \\ \diagup \\ CH_2 \end{matrix} > CH$ Kp. 182,2–182,4° aus Fraktion 175–185°, sowie anderer ungesättigter Bestandteile des Rohbenzols.

Es kommen von solchen vor allem noch in Betracht das Styrol $C_6H_5 - CH = CH_2$ Kp. 144°, welches in das polymere Metastyrol übergeht, sowie Cyclopentadien und Dicyclopentadien. Die aus diesen Verbindungen gebildeten Harze sind im Gegensatz zum reinen Cumaronharz in Aceton schwer löslich.

Nach Beseitigung der Waschsäure aus dem gesäuerten Rohbenzol mit Wasser, Natronlauge und Wasser wird der Rückstand destilliert, wobei das Cumaronharz als Blasenrückstand hinterbleibt. Die verschiedenen Cumaronharze des Handels bilden hellgelbe bis dunkelbraune, flüssige bis springharte, nicht klebende Massen vom Schm. 55 bis 105°; sie sind um so wertvoller, je heller und härter sie sind.

Je höher der Gehalt eines Cumaronharzes an ätheralkoholunlöslichen Harzen ist, desto höher liegt unter sonst gleichen Umständen der Schm. Die in Äther-Alkohol lösliche Modifikation des Indenharzes erniedrigt den Schm. beträchtlich. Die Kondensationsprodukte des Styrols bedingen durch ihre Dickflüssigkeit eine zähe Beschaffenheit der Cumaronharze.

Wird die Polymerisation von Cumaron und Inden statt mit Schwefelsäure mit Metallsalzen bewirkt, wobei die Bildung des den Schm. herabsetzenden Indenpolymerisationsproduktes ausbleibt, so steigt der Schm. bis über 160°. Der Geruch ist eigentümlich und erinnert manchmal an Teer.

Die Fraktion 155–185° von Urteer-Kohlenwasserstoffen lieferte bei der Behandlung mit Schwefelsäure kein Cumaronharz, wohl aber das von 155–185° siedende Crackdestillat der Phenole des Urteers ein gelbes, hartes Harz ²⁾.

¹⁾ Kraemer und Spilker, Ber. 23, 78 und 3276 (1890); 33, 2257 (1900); s. auch Störmer und Boës, Ber. 33, 3013 (1900); Bottler, Kunststoffe 5, 277 (1915); Krumbhaar, Farbenztg. 21, 1086 (1914/15); C. Ellis und L. Rabinovitz, J. Ind. Eng. Chem. 8, 797 (1916); Chem. News 116, 104 (1917); Z. angew. Chem. 32, I, 70 (1919); E. Stern, Z. angew. Chem. 32, I, 246 (1919); Marcusson, Chem.-Ztg. 43, 93, 109, 122 (1919); Gläser, Petroleum 15, 161 (1919).

²⁾ Glud und Breuer, Chem.-Ztg. 43, IV, 1071 (1919).

Während Cumaron beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge Oxyphenylessigsäure und Oxyphenyläthylalkohol neben anderen Verbindungen liefert, sind Cumaronharze gegen Alkalien (5%ige Sodaauslösung, 1–5%ige Ätznatronlösung, 10%iges Ammoniak) im allgemeinen beständig. Bei längerer Einwirkung von 5%iger Natronlauge in der Wärme tritt eine Einwirkung ein, die jedoch, auch bei Anwendung von alkoholischer Natronlauge, nicht bis zur Verseifung führt.

Die Cumaronharze sind in 90%igem und absolutem Alkohol sowie in Leinöl wenig löslich, gut in Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, etwas weniger gut in Benzin und Terpentinöl; weiches Cumaronharz löst sich auch in Benzin und Terpentinöl gut auf. Die Lösungen der härteren Sorten hinterlassen, auf Weißblechtafeln zum Verdunsten gebracht, bernsteingelbe bis rotbraune, glänzende Überzüge, die beim Ritzen mit einer Stahlnadel fast glatte Strichlinien ergeben und auch genügende Elastizität besitzen, d. h. beim Hin- und Herbiegen der Weißblechplatten weder Risse in den Harzanstrichen noch ein Ablättern der letzteren zeigen. Alle diese Produkte geben bei der Storch-Morawskischen Reaktion positives Resultat, so daß diese zum Nachweis von Kolophonium in Cumaronharz nicht geeignet ist. Die S.-Z. der Cumaronharze¹⁾ beträgt 1,2–5,8, die V.-Z. 5,1–11,8. Die in Petroläther schwer löslichen Säuren lösen sich bei Gegenwart von Fettsäuren leichter. Durch 1stündiges Erhitzen werden sie in Petroläther schwerer löslich, die S.-Z. sinkt stark, während die V.-Z. sich kaum ändert; infolge der schweren Löslichkeit der erhitzten Säuren in Petroläther lassen sie sich leicht von Fett- und Harzsäuren trennen.

Zum Nachweis von Cumaronharz dient die Isolierung der nichtflüchtigen unverseifbaren Stoffe, welche bei 160–220° sieden und charakteristischen Geruch haben.

Verwendung²⁾.

Die früher wenig beachteten Cumaronharze sind heute von großer technischer Bedeutung. Man verwendet sie in der Lack- und Firnisindustrie, zur Herstellung von Polituren, Imprägniermitteln, Kitten, zu Klebezwecken, für Druckfarben usw.

Gegenüber Leinölfirnissen haben Cumaronharze den Nachteil geringerer Elastizität und Wetterbeständigkeit; nach völligem Trocknen wird die Farbschicht durch einen zweiten Anstrich wieder aufgeweicht.

In der Druckfarbenindustrie verwendet man gewisse dickflüssige Cumaronharzmarken, für hochwertige Drucke im Gemisch mit Standöl, für Zeitungsdruck in Mischung mit Mineralöl oder Teeröl.

Durch tierischen Leim oder etwas Harzseife emulgierte Cumaronharze dienen zum Leimen von Papier.

Zur Herstellung von Wagenschmieren, Raupenleim bzw. Fliegenleim eignen sich die dunkleren weichen Cumaronharzsorten.

Auch für Sprengzwecke sollen hochschmelzende Cumaronharze in Betracht kommen³⁾.

Prüfung.

Die Beurteilung der verschiedenen Marken Cumaronharze erstreckt sich einmal auf Untersuchung der Farbe ihrer Benzollösungen, welche mit einer Lösung von Kaliumbichromat in Schwefelsäure in bezug auf Helligkeit (nicht aber hinsichtlich des Farbtones) verglichen wird, andererseits auf Prüfung der Härte bzw. Konsistenz.

¹⁾ H. Wolff, *Farbenztg.* 23, 307 (1916/17).

²⁾ Eine Bundesratsverordnung vom 5. Oktober 1916 regelte den Verkehr mit Cumaronharz.

³⁾ Marcusson, *loc. cit.*

a) Farbe.

α) Herstellung der Vergleichslösung: 1,5 g reines Kaliumbichromat werden in 100 cm³ 50%iger Schwefelsäure gelöst.

β) Harzlösung: 1—1,5 g Harz werden im Reagensglas auf Zehntelgramm genau abgewogen, bei weichen und zähflüssigen Harzen wägt man zur bequemen Verteilung des Harzes gleich einen Glas- oder Holzstab (Streichholz) mit. In das Reagensglas gießt man so viel Benzol aus einem Meßzylinder, daß auf je 0,1 g Harz 1 cm³ Benzol kommt, die Lösung also 10%ig ist, was bei vielen Harzen genügt; bei anderen Harzen muß die Lösung verdünnt werden, so daß sie 3 $\frac{1}{2}$ % oder 5%ig wird.

γ) Der Vergleich der frisch bereiteten hellen Lösungen des Harzes mit der Bichromatlösung muß so erfolgen, daß die Lösungen in Reagensröhren von gleicher Dicke nebeneinander im durchfallenden Tageslicht betrachtet werden, mit dem Himmel als Hintergrund, und daß dabei wie oben angegeben nur auf eine gleiche Helligkeit, nicht aber auf den Farbenton selbst geachtet wird.

Für die Unterscheidung der dunkleren Harze (braun, dunkel, schwarz) ist das Durchschimmern von künstlichem Licht (50 HK Glühbirne, Spirituslicht usw.) in einer Entfernung von 0,5 m durch die im 15 mm weiten Reagensglas befindliche Lösung der Vergleichsmaßstab. Seitliches Licht wird durch Einstellen des Glases in ein Holzklötzchen, in das zwei gegenüberliegende Fenster eingeschnitten sind, abgeblendet.

 δ) Grenzwerte der Farbenhelligkeit:

Farbengruppe „Hell“ gegen „Hellbraun“: Die 10%ige Lösung darf nicht dunkler sein als die Bichromatlösung.

Farbengruppe „Hellbraun“ gegen „Braun“: Die 3 $\frac{1}{2}$ %ige Lösung darf nicht dunkler sein als die Bichromatlösung.

Farbengruppe „Braun“ gegen „Dunkel“: Das künstliche Licht muß durch die 10%ige Lösung noch durchschimmern.

Farbengruppe „Dunkel“ gegen „Schwarz“: Das künstliche Licht muß durch die 5%ige Lösung noch durchschimmern.

Als „schwarz“ gelten demnach alle Harze, durch deren 5%ige Lösung das künstliche Licht nicht mehr durchschimmert.

b) Härte und Konsistenzprobe.

α) Für springharte, harte und mittelharte Harze bestimmt man den Schmelzpunkt nach der Methode von Kraemer-Sarnow (s. S. 321). Als „springhart“ gelten Harze mit Schmelzpunkt $> 50^\circ$, als „hart“ solche mit Schm. 40 bis 50 $^\circ$, als „mittelhart“ mit Schm. 30—40 $^\circ$.

β) Für weiche und zähflüssige Harze: Nageltauchprobe: Man verwendet die im Handel befindlichen, in ganz Deutschland in gleichmäßiger Beschaffenheit zu erhaltenden sog. 5zölligen runden Drahtstifte (Handelsbezeichnung 23/60), welche 130 mm lang und 23—24 g schwer sind. (Für Schiedsanalysen 23 g schwere Nägel.) Das zu untersuchende Harz muß in einem Gefäß von wenigstens 8—10 cm Durchmesser mindestens 15—20 cm hoch eingefüllt sein und nötigenfalls durch Einstellen in Wasser auf genau 20 $^\circ$ gehalten werden. Auch die Nägel müssen dieselbe Temperatur haben und dürfen nicht etwa durch längeres Halten in der Hand höher erwärmt sein.

Man faßt den Nagel mit dem Daumen und Zeigefinger der linken Hand am Kopfe und hält ihn senkrecht über die Harzprobe, während die rechte Hand eine einfach gebogene Drahtschlinge von 10—20 mm Durchmesser, als Führung gegen das Umfallen des Nagels beim Loslassen und zur Beibehaltung senkrechter Nagelstellung beim Einsinken, von unten herauf bis nahe an den Kopf des Nagels heraufschiebt.

Von dem Augenblick an, in welchem die linke Hand den Kopf des Nagels losläßt, der mit der Spitze eben die Oberfläche berührt, zählt man mit einer Sekundenuhr die Anzahl der Sekunden, innerhalb welcher der Kopf des Nagels beim Einsinken in das Harz die Harzmasse selbst berührt.

Als Grenze zwischen mittelhart und weich gilt ein Erweichungspunkt von 30 $^\circ$ nach Kraemer-Sarnow (s. oben).

Als Grenze zwischen „weich“ und „zähflüssig“ gilt eine Eintauchzeit bei der Nageltauchprobe von 500 sec, als Grenze zwischen „zähflüssig“ und „flüssig“ eine Eintauchzeit von 100 sec.

Bei Schiedsanalysen gilt das Mittel aus 3 Bestimmungen.

Tabelle 102.
Einteilung von Cumaronharzen nach Härte und Helligkeitseigenschaften.

	Hell 10% ige Lösung nicht dunkler als 15 g K ₂ Cr ₂ O ₇ ,	Hellbraun 3 1/2% ige Lösung nicht dunkler als 15 g K ₂ Cr ₂ O ₇ ,	Braun Künstliches Licht schimmert durch 10% ige Lösung	Dunkel Künstliches Licht schimmert durch 5% ige Lösung	Schwarz Künstliches Licht schimmert nicht mehr durch 5% ige Lösung
Springhart: Schmelzpunkt über 50° C . . .	1	2	3	4	5
Hart: Schmelzpunkt zwischen 40 und 50° C	6	7	8	9	10
Mittelhart: Schmelzpunkt zwischen 30 und 40° C	11	12	13	14	15
Weich: Schmelzpunkt unter 30° C, Eintauchzeit bei der Nagel- tauchprobe mehr als 500 Sekunden	16	17	18	19	20
Zähflüssig: Eintauchzeit weniger als 500 Sekunden, aber mehr als 100 Sekunden	21	22	23	24	25
Flüssig Eintauchzeit weniger als 100 Sekunden	26	27	28	29	30
Cumaronharzhaltige Rückstände	31 27—35% Harz- gehalt	32 20—27% Harz- gehalt	33 unter 20% Harz- gehalt	34 20—50% Harz- gehalt, techn. frei von Phenolnatron, Wassergehalt höchstens 2%	

c) Prüfung der „Rückstände“. Als cumaronharzhaltige Rückstände, Öle od. dgl. sind ohne Rücksicht auf die Fabrikbezeichnungen solche Erzeugnisse anzusprechen, welche bei der nach folgender Vorschrift ausgeführten Wasserdampfdestillation weniger als 35% Cumaronharzgehalt ergeben. Diese Destillationsprobe muß ausgeführt werden, wenn die Nageltauchprobe eine Zahl von 5 sec oder weniger ergab.

100 g Rückstände werden in einem Destillierkolben von 350 cm³ mit direkter Flamme bis 200° abdestilliert (Thermometerkugel dicht unter dem absteigenden Rohr des Kolbens). In der Vorlage, einem 25-cm³-Meßzylinder, kann der

Wassergehalt und der Gehalt an bis 200° übergehenden Ölen direkt abgelesen werden.

Das Thermometer wird nun in das Cumaronharz eingesenkt und möglichst trockener Wasserdampf eingeleitet (Temperatur im Harz 190—200°). Nachdem 125 cm³ Wasser übergegangen sind, wird die Temperatur des Kolbens auf 245 bis 250° gesteigert und nochmals 125 cm³ Wasser überdestilliert. Der Kolbenrückstand wird als Harzgehalt gewogen.

d) Wassergehalt wird durch Destillation von 100 g Harz mit Xylol bestimmt (s. S. 75).

Das Cumaronharz soll technisch wasserfrei sein. Der zulässige Höchstgehalt an Wasser beträgt

	für die Arten	1 bis 15	höchstens	1 0/0
	„ „ „	16 „ 20	„	2 „
	„ „ „	21 „ 30	„	3 „
	„ „ „	31 „ 33	„	5 „
	„ „ Art	34	„	2 „

e) Alkaligehalt wird durch Auskochen des Harzes mit destilliertem Wasser und Titration des wäßrigen Auszuges bestimmt.

f) Schwefelsäuregehalt kann sowohl von Anwesenheit von Alkalisulfat wie von Sulfo- bzw. Alkylschwefelsäuren herrühren. Zur Bestimmung der Gesamtmenge an gebundener und freier Schwefelsäure werden 15 g Harz mit 2 g alkoholischer Kalilauge verseift, die Lösung eingedampft und der Rückstand unter Zusatz von Salpeter geschmolzen. Es wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtriert und im Filtrat die Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt.

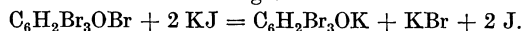
g) Fremde Beimengungen wie Pech, Asphalt, Säureharz, die absichtlich als Verfälschung dem Cumaronharz beigemischt sein können, werden nach folgender Methode nachgewiesen:

10 g Harz werden in 100 cm³ gereinigtem Benzol gelöst und mit 100 cm³ konzentrierter Schwefelsäure 2 min lang in einem Scheidetrichter geschüttelt. Man läßt dann längere Zeit genügend absitzen, trennt die Säureschicht von der Benzollösung ab und schüttelt sie erneut mit 50 cm³ Benzol aus. Die vereinigten Benzollösungen werden aus einem gewogenen Fraktionierkolben abdestilliert und die letzten Reste Benzol durch Erwärmen im Vakuum entfernt. Die zurückbleibende Menge Harz stellt den durch Schwefelsäure nicht angegriffenen Teil des Ausgangsproduktes dar.

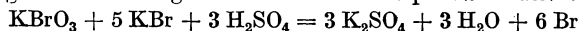
h) Phenolnatron, herrührend von der Natronwäsche (s. S. 438), darf höchstens in einer Menge von 1 0/0 zugegen sein.

50 g Harz werden mit etwa 200 cm³ Benzol im Scheidetrichter geschüttelt, bis alles Harz gelöst ist, 300 bis 350 cm³ Wasser hinzugegeben und gut durchgeschüttelt. Die Phenolate gehen in die wäßrige Lösung. Nach dem Absitzenlassen zieht man die wäßrige Lösung in einen 1-l-Kolben ab, schüttelt die Harz-Benzollösung nochmals mit 200 cm³ Wasser aus und wiederholt dies nochmals mit der gleichen Menge Wasser. Die zu einem Liter aufgefüllte wäßrige Lösung wird dann filtriert und in dem Filtrat nunmehr nach der Koppeschaarschen Methode der Phenolgehalt wie folgt bestimmt:

In eine mit gut eingeschliffenem Stöpsel versehene Flasche bringt man 10 cm³ der Phenollösung, 50 cm³ einer Kaliumbromid-Kaliumbromatlösung (7 g Bromkalium und 1,667 g Kaliumbromat im Liter), dazu 15 cm³ 50 0/0ige Schwefelsäure und schüttelt kräftig um. Es scheiden sich Tribromphenol und Tribromphenolbrom ab. Nach etwa 10 bis 15 min fügt man 10 bis 15 cm³ einer Jodkaliumlösung (125 g im Liter) hinzu, schüttelt um und titriert nach einigen Minuten das ausgeschiedene Jod mit n/10-Thiosulfat und Stärkelösung als Indicator zurück. Das Tribromphenolbrom wird durch Jodkalium unter Rückbildung des Tribromphenols bzw. seines Kaliumsalzes zerlegt:



Der angewandten Menge Kaliumbromat entsprechen nach der Gleichung:



30 cm³ n/10-Thiosulfatlösung. Andererseits entspricht 1 cm³ n/10-Thiosulfatlösung 0,001934 g Phenolnatron oder 0,001567 g Phenol. (Die vorhandenen Kresole werden als Phenol berechnet.)

Durch einen der Bestimmung vorausgehenden blinden Versuch stellt man das Verhältnis der Kaliumbromidbromatlösung gegenüber der Thiosulfatlösung fest.

i) Zur analytischen Unterscheidung der Cumaronharze von Pechen¹⁾ behandelt man die Probe mit Aceton, in dem die Cumaronharze vollkommen löslich sind, Peche dagegen nur sehr wenig.

k) Zur Unterscheidung von Kunstharzen wird 1 g Substanz mit 3—5 g Natronkalk 2 h im Ölbad auf 260° erwärmt und dann mit warmem Wasser ausgezogen. Die alkalische Lösung gibt mit einigen Tropfen Diazobenzolsulfosäure oder frisch bereiteten Diazobenzolchlorids bei Cumaronharzen höchstens nur eine schwache Rotfärbung, bei Kunstharzen, die Kondensationsprodukte von Phenolen mit Formaldehyden sind, in der Regel einen Niederschlag von rotem Azofarbstoff. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure entsteht im ersten Fall ein geringer Niederschlag von Harzsäuren, im letzteren ein starker Niederschlag von Phenolen.

Die natürlichen Harze (Kolophonium, Kopal, Bernstein, Sandarak usw.) haben höheren Schm., höhere S.-Z. und V.-Z. (s. S. 724) als Cumaronharze (s. S. 439) und sind im Gegensatz zu letzteren optisch aktiv.

9. Phenolkondensationsprodukte²⁾.

Herstellung.

Aus Phenolen sowie deren Derivaten bzw. anderen Steinkohlenteerprodukten, z. B. Naphthol, Resorcin, Naphthylamin, Naphthalin³⁾, Naphthalinsulfosäure, Phthalsäureanhydrid einerseits und Formaldehyd bzw. Trioxymethylen oder Hexamethylentetramin andererseits werden bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien, insbesondere auch Ammoniak bzw. bei der Hydrolyse Basen abspaltenden alkalischen Salzen als reaktionsbeschleunigenden Katalysatoren harz- bzw. schellackähnliche Kondensationsprodukte erhalten, welche unter den geschützten Bezeichnungen „Bakelit“ von der Bakelite-G. m. b. H. Berlin, „Laccain“ von der Firma Blume-Zwickau, „Medolit“ usw. hergestellt werden. Bei sachgemäßer Herstellung können die hergestellten Produkte in löslicher Form als Lackgrundlage oder in unlöslicher Form als Bakelit usw. in der Herstellung von Schirmgriffen, Zigarettenspitzen und anderen Galanteriegegenständen Verwendung finden und besonders in der Elektrizitätsindustrie die natürlichen Isoliermaterialien ganz oder annähernd ersetzen.

Die hellen Farben der aus spritlöslichen Phenolkondensationsprodukten hergestellten Lacke dunkeln fast immer nach und bekommen rötlichen Stich, weshalb der Kunstschellack, auch wegen des erst nach langer Zeit, schneller beim Erhitzen verschwindenden Phenolgeruches der geringeren Sorten, z. B. auch in der Bilder-, Tapeten- und Goldleistenfabrikation dem natürlichen Schellack meistens

¹⁾ Marcusson, loc. cit.

²⁾ A. v. Baeyer, Ber. 5, 1095 (1872); 19, 3004, 3009 (1886); 25, 3477 (1892); 27, 2411 (1894). — Kleeberg, Lieb. Ann. 263, 283 (1891). — Baekeland, Chem.-Ztg. 33, 317, 316, 347, 358 (1909); 36, 1245 (1912). — Kühl, Kunststoffe 5, 196 (1915); Seeligmann-Ziecke, 3. Aufl. S. 154ff. — Lebach, Z. angew. Chem. 22, 1598 (1909).

³⁾ Folchi, Chem.-Ztg. 46, 714 (1922).

wieder Platz gemacht hat (s. S. 724 u. 726). Albertol-Schellack der Chemischen Fabrik Dr. Kurt Albert soll bei hohem Schm. (90—100°) und schwachem Geruch am wenigsten nachdunkeln¹⁾.

Je nach der Dauer des Erhitzens bei der Kondensation unterscheidet man nach Baekeland, dem Erfinder des nach ihm genannten Bakelits, bei den Produkten der Bakelite-G. m. b. H., den Bakelit A, der löslich in Spiritus, Aceton, Glycerin, Natronlauge und schmelzbar ist und beim weiteren Erhitzen in die unlösliche, aber noch plastische Form B übergeht, und den unlöslichen und unschmelzbaren Bakelit C, welcher durch Erhitzen unter Druck im Autoklaven, dem sog. Bakelisorator, nach D.R.P. 233 803 oder durch Erhitzen bei gewöhnlichem Druck entsteht und bei guter Herstellung eine besonders gute blasenfreie und auf der Drehbank nicht splitternde und gut zu bearbeitende Form eines harten Kunstharzes, z. B. Bernsteinersatz, darstellt.

Die Harze der Klasse A nennt Lebach, der unabhängig von Baekeland die Vorgänge der Bakelitbildung studiert und in ihrem Wesen erkannt hat, allgemein „Resole“; die Harze der Klasse B, welche in Aceton, Terpentinöl u. a. nur aufquellen und nicht mehr wie die Resole schmelzen, sondern nur zu gummiartigen Massen erweichen, „Resitole“; die weiter erhitzten, unquellbaren unlöslichen und in der Wärme nicht mehr plastisch werdenden Harze der Klasse C „Resite“. Die Überführung in diese Gruppe kann bei den mit alkalischen Kondensationsmitteln hergestellten Produkten auch durch Einwirkung von Säuren statt durch Erhitzen geschehen.

Die von Lebach erfundenen, dem Bakelit C (im Bakelisorator unter Druck-erhitzung erhalten) entsprechenden „Resinite“ erhärten schon bei 80—90° blasenfrei, bedürfen also zu ihrer Herstellung keiner Druckerhitzung.

Außer den bereits genannten Klassen von Phenolharzen usw. gibt es noch eine von Baekeland als „Novolacke“ bezeichnete Klasse von Formaldehydharzen, welche mit einem Überschuß an Phenol und bei Ausschluß basischer Kontaksubstanzen hergestellt sind und beim Erhitzen zunächst nicht in die unlösliche und unschmelzbare Resitform übergehen. Erst durch Entfernung des Phenolüberschusses kommt man zu resitartigen Verbindungen.

Aus Phenolen mit höherem Schmelzpunkt und größerem Molekulargewicht entstehen härtere Harze²⁾. Daher sind die Naphtholharze härter und spröder als die Phenolharze. Auch Naphthylaminharze schmelzen höher als diejenigen aus Toluidin und Anilin.

Als Rohstoffe für die Lackfabrikation kommen nur die löslichen Novolacke und Resole in Betracht, welchen letzteren von fachmännischer Seite³⁾ dort der Vorzug gegeben wird, wo das spätere Unlöslichwerden des Lackes beim Erhitzen wichtig ist. Bei der Herstellung desinfizierender Anstriche unterläßt man absichtlich die Überführung der desinfizierenden Resole in Resitole und Resite, da nur die Resole (und Novolacke) desinfizieren sollen. Ob diese Eigenschaft in den Anstrichen erhalten bleibt, gilt noch nicht als sicher⁴⁾.

Kopalähnliche, in Ölen lösliche, nicht nachdunkelnde Formaldehydharze sog. Albertole werden durch Einwirkung von natürlichen Harzen, Ölen, Cumaronharzen usw. auf Phenolharze als Kopalersatz gewonnen⁵⁾. Sie sind dunkelgelb bis rotbräunlich, durchsichtig, glänzend und geruchlos. Schmelzbeginn je nach Herstellung 120—160°, Schmelzende 180—260°. Albertole sind im allgemeinen nicht in den gewöhnlichen Lacklösungsmitteln (Alkohol, Benzin, Petroleum) löslich, ganz oder nahezu löslich in Aceton, Benzol, Trichloräthylen und Tetra, bei 280—310° in Leinöl, es gibt aber auch spritlösliche Albertole, die chemisch und mechanisch widerstandsfähig sind und gut isolieren. Die

¹⁾ Fonrobert, Chem.-Ztg. 47, 829 (1923).

²⁾ Ragg, Farbenztg. 25, 105 (1919).

³⁾ Seeligmann-Ziecke, 3. Aufl., S. 156. ⁴⁾ Ragg, loc. cit.

⁵⁾ Patente von K. Albert und L. Berend, Farbenztg. 25, 281 (1920).

öslölichen Marken werden an Stelle von Kaurikopalen für Lacke empfohlen. Phenoxacetharzsäuren¹⁾, erhalten durch Kondensation von Phenoxacetsäuren (aus Phenol und Monochloressigsäure) mit Formaldehyd und Salzsäure, bilden steinharte, in Alkalien aber leicht lösliche Kunstharze.

Anforderungen und Prüfungen.

a) Erkennung von Phenolkondensationsprodukten.

α) Die alkalischen Auszüge der aus Phenolen und deren Derivaten hergestellten Kunstharze geben sehr schön die Graefesche Diazoreaktion (s. S. 250).

β) Die mit Ammoniak kondensierten unlöslichen und unschmelzbaren Bakelite C, naturgemäß auch die zugehörigen Bakelite A und B, zeigen in der Regel Stickstoffgehalt, der in bekannter Weise, z. B. an der Ammoniakentwicklung beim Erhitzen mit Alkali qualitativ und weiterhin quantitativ nachzuweisen ist.

γ) Arsenhaltige Phenol-Formaldehydkondensate, die unter Kakodylsäurezusatz hergestellt, Pilzen, Bakterien, Parasiten gegenüber giftig sind und zur Herstellung von Firnissen und Anstrichen dienen²⁾, welche dem Seewasser ausgesetzte Flächen, z. B. Schiffsböden vor Bewachungen mit Algen, Pilzen usw. schützen sollen, sind am Arsengehalt zu erkennen.

b) Prüfung der Verwendungsfähigkeit.

α) Ob es sich um ein Resol, Resitol oder Resit handelt, ergibt sich aus der Löslichkeits- und Schmelzprobe, die nach den oben angegebenen Kennzeichen für diese Klassen ausgeführt wird.

β) Soweit es sich um Benutzung der Harze als Lackgrundlagen handelt, ist auf das S. 726 Gesagte zu verweisen. Es kommen also Löslichkeit in den zu verwendenden Lösungsmitteln wie Spiritus, Benzol, Öl usw. sowie Trockenproben, Prüfung der Veränderung der Farbe des Anstriches, Biegeprobe und Wetterbeständigkeit in Frage.

γ) Prüfung von Bakelit C. Guter Bakelit C bzw. dessen nach anderen Verfahren hergestellte Ersatzprodukte sollen folgende Eigenschaften zeigen:

1. Nicht blasige, klar durchsichtige Beschaffenheit wird von denjenigen Resiten bzw. Bakeliten verlangt, welche z. B. einen Ersatz für klar durchscheinende Bernsteinfabrikate darbieten sollen. „Bakelit C“ kommt auch in gefülltem Zustand mit Flittern oder Wolken in den Handel. Der Bakelit soll beim Lagern nicht rissig werden und nicht schrumpfen.

2. Widerstandsfähig in der Hitze gegen Aceton, Ammoniak, Salzsäure, verdünnte Alkalien. Von starken Laugen wird auch guter Bakelit C in der Hitze angegriffen (Baekeland und Lebach).

3. Die gepulverten Proben sollen im gut trocknenden Exsiccator über Nacht und bei 1 Std. Erhitzen auf 105° im Trockenofen möglichst wenig an Gewicht abnehmen. Die Gewichtszunahmen der so behandelten Proben beim dreitägigen Liegen an der Luft sollen möglichst gering sein.

4. Guter Bakelit C und dessen Ersatzprodukte sollen sich gut, ohne abzuspringen, sägen lassen und auf der Drehbank, ohne zu splintern, gut abdrehen lassen und gute Drehspäne geben.

5. Guter für elektrische Isolationszwecke benutzter Bakelit soll elektrisch gut isolieren. Man kann diese Eigenschaft in einfacher Weise gemäß Abb. 72, S. 130 so prüfen, daß man das mit dem Elektrometer verbundene Gefäß A statt auf Bernsteinstückchen, auf Stücke von dem zu prüfenden Bakelit stellt, das Elektrometer mit einem geriebenen Bernsteinstück auflädt und die Zeit des Abfalls der Ladung beobachtet.

¹⁾ G. Cohn, Chem.-Ztg. 40, 725 (1916).

²⁾ Holländisches Patent 2806 s. Kunststoffe 1919, Nr. 9.

6. Als Kitt für Glühbirnen verwendet, welche Erschütterungen ausgesetzt sind, muß der Bakelitkitt auf Widerstandsfähigkeit in dieser Hinsicht durch mechanische Erschütterungsproben geprüft werden.

7. Wenn die Bakelitpreßlinge, die bei hohem Druck und hoher Temperatur hergestellt werden und bei niedriger elektrischer Spannung ohne Erwärmung gut isolierten, Hochspannungen ausgesetzt werden, und besonders wenn sie sich hierbei erwärmen, so soll leicht Nachlassen der Isolierung, z. B. von 20 000 Volt bei gewöhnlicher Temperatur auf 2000 Volt Durchschlagsfestigkeit (s. S. 182) bei 100° und mehr eingetreten sein. Daher soll in Amerika Kunstharz bis vor einiger Zeit für Hochspannungszwecke nicht verwendet worden sein.

Neuerdings soll es sowohl Baekeland als auch anderen Stellen, z. B. der Firma Pauling und Schrauth, Leipzig-Lindenau, durch Änderung der Fabrikation gelungen sein, Resite bzw. Bakelite herzustellen, welche für Hochspannungszwecke an Stelle von Porzellanisolatoren benutzt werden können. Nach Lebach sind jedoch sowohl in Deutschland als auch in Amerika wie in der Schweiz bereits vor 1914 befriedigend isolierende Bakelite für Hochspannungen bis zu 500 000 Volt hergestellt worden ¹⁾.

Hieraus ergibt sich, daß außer den unter 5 und 6 angeführten Prüfungen bei Kunstharzen für Hochspannungszwecke Prüfungen der Durchschlagsfestigkeit vorzunehmen sind (s. a. S. 182).

E. Holzteer ²⁾.

I. Technologisches.

Bei der trockenen Destillation von Holz, das aus Cellulose (C₆H₁₀O₅)_x, dem noch wenig erforschten Lignin oder Sklärogen, daneben aus Wasser, Dextrin, Stärke, Zucker, Eiweißstoffen, Harzen, ätherischen Ölen, Gerbsäure, Farbstoffen, Mineralstoffen usw. besteht, erhält man zunächst Wasser und leichter flüchtige organische Stoffe, weiterhin bei stärkerer Erhitzung durch Spaltung der Cellulose Essigsäure und durch Spaltung des Lignins Essigsäure, Methylalkohol und Aceton. Bei der Maximaltemperatur von etwa 400°, welche für die Teerbildung noch in Betracht kommt, entstehen nach Klason neben Holzkohle, Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd Teer, brauner wäßriger Holzessig und Holzgase ³⁾. Letztere werden verheizt oder unmittelbar zum Motorbetrieb an Ort und Stelle benutzt.

Bei der Verkohlung von Nadelhölzern, die immer reich an Harz (Abietinsäure) sind, entstehen neben den übrigen Kohlenwasserstoffen des Teers besonders reichlich auch Terpene.

Der Teer ist im Holzessig teils gelöst, teils suspendiert, und zwar um so mehr gelöst, je größer der Gehalt des Holzessigs an Essigsäure und Methylalkohol ist.

Die aus dem Rohholzessig nach ruhigem Stehen in Mengen von 5—6% abgeschiedenen Teerprodukte heißen „Absetzteer“, die im Essig aufgelösten wasserlöslichen und deshalb für die Asphaltindustrie unbrauchbaren Teerprodukte, welche durch Abdestillieren vom Lösungsmittel getrennt werden, heißen „Blasen- oder Rückstandsteer“.

¹⁾ B. B. C. Mitteilungen v. Juni 1914, S. 119.

²⁾ In der 5. Auflage bearbeitet von J. Budowski.

³⁾ E. Ivon, Stahl und Eisen, 733 u. 771 (1907).

Der Holzessig wird auf Methylalkohol, Aceton und Essigsäure, der von ihm befreite Teer auf Leichtöle, Schweröle und Pech verarbeitet. Aus den Ölen wird bei harzreichen Nadelhölzern als Ausgangsmaterial auch ein als Terpentinölsurrogat benutztes, chemisch dem Terpentinöl nahestehendes sog. „Kienöl“ oder „Holzterpentinöl“ gewonnen¹⁾.

Nadelholzteer dient als solcher zum Anstreichen der Schiffe, zum Teeren von Tauen, Seilen u. dgl. Früher wurde der Teer öfter bis auf Pech (Brauerpech, Schusterpech) destilliert; jetzt gewinnt man diese Produkte aus Kolophonium. Die Gewinnung des Nadelholzteers ist vielfach Hauptzweck der Nadelholzverkohlung, da dieses Holz mehr wertvollen terpentinhaltigen Teer liefert als Laubholz, dessen Destillate reicher an Essigsäure sind.

Laubholzabsetztee wird in den Kokereien entweder als Brennmaterial benutzt oder zur Verarbeitung auf Kresol usw. destilliert.

Die schweren Öle aus Buchenholztee werden zum Tränken von Holz verwendet. Das mit Natronlauge daraus ausziehbare Kreosot, hauptsächlich Guajacol und Kreosol, wird wegen seiner antiseptischen Wirkung in der Medizin, ferner zum „Schnellräuchern“ von Fleischwaren benutzt.

Birkenholztee findet Verwendung bei der Bereitung von russischem Juchtenleder und zur Liköraromatisierung.

Birkenrindentee wird wegen seines geringeren Gehalts an Phenolen (s. u.) zum Schmieren von Leder benutzt.

Laubholzblasenteer liefert bei der Destillation einen ziemlich essigsäurereichen Holzessig und ein sehr sprödes Pech, aber keine öligen Produkte.

II. Chemische Zusammensetzung der Teere.

Die Holzteere enthalten im Gegensatz zu Steinkohlen- und Braunkohlenteer nur wenig basische, dagegen viel saure Verbindungen (besonders Essigsäure und deren Homologe sowie Harzsäuren), so daß das Teerwasser saure Reaktion zeigt. Ferner sind aliphatische Alkohole, Aldehyde und Ketone (Methylalkohol und Aceton), Phenole und neutrale Kohlenwasserstoffe vertreten, während nach H. Abraham²⁾ Schwefel, Paraffin, Naphthalin und Anthracen gänzlich fehlen.

Auch höhere Fettsäuren finden sich in nicht unbeträchtlicher Menge in den ihren Siedepunkten entsprechenden Fraktionen des Nadelholzteers; z. B. wurden bei Laboratoriumsversuchen mit oberschlesischem und polnischem Kiefernholztee aus der Fraktion 190–235° (15 mm) 2,8% Ölsäure und 4,8% Palmitinsäure (ber. auf den Rohtee) durch Ausschütteln mit Sodalösung und Zersetzen der Seifenlösung durch Mineralsäuren abgeschieden³⁾. Daneben wurden geringere Mengen von „Tallölsäure“, einem flüssigen Isomeren der Abietinsäure⁴⁾, in höheren Fraktionen auch Arachinsäure gefunden.

Die charakteristischen Bestandteile des Nadelholzteers sind neben Kienölterpenen (sog. russischem Terpentinöl) 15–25% saure Bestandteile des Harzes (Abietinsäure), die bei der Destillation mit übergehen. Eine Probe Kienteer⁵⁾ enthielt 53,5% unverseifbare, nach Harzöl riechende Öle, nur 14% Oxysäuren, 17% Harzsäuren.

Im Gegensatz zum Nadelholztee enthält der Buchenholztee mehrwertige Phenole und deren Derivate (Guajacol- und Pyrogallolderivate), sowie nach

¹⁾ Gildemeister (Privatmitteilung) nennt nur das durch Dampfdestillation aus harzreichem Holz erhaltene Öl „Holzterpentinöl“, das durch trockene Destillation gewonnene Öl aber „Kienöl“ (s. S. 455).

²⁾ H. Abraham, *Asphalt and Allied Substances*, 1920.

³⁾ Börnstein, D.R.P. 314 358, Kl. 23d, Gr. 1.

⁴⁾ Fahrion, *Z. angew. Chem.* **22**, 582 (1909).

⁵⁾ Marcusson und Picard, *Z. angew. Chem.* **34**, 201 (1921).

Marcusson und Picard nur 18% unverseifbare, spezifisch aromatisch riechende Öle, die ebenso wie bei Nadelholzteer aus gesättigten, ungesättigten, vorwiegend zyklischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Ketonen bestehen¹⁾. Dieselben Autoren fanden in diesem Teer 9,5% ätherunlösliche feste Anhydride von Oxy-säuren, die in Kienteer fehlten, 33,3% ätherunlösliche, 19% ätherlösliche dunkelbraune Oxy-säuren, die in Benzin unlöslich waren, sowie 7,7% Harzsäuren, 3,2% aliphatische Fettsäuren und 9,3% Phenole. Die Oxy-säuren sind in Kien- und Buchenholzteer vorwiegend als Ester vorhanden; die Säuren haben S.-Z. 83—96, V.-Z. 159—172, J.-Z. = 54—103.

Birkenteer enthält etwa 19% Birkenrindenteer nur 6% Phenole. Ferner enthält Birkenteer 0,4% Behensäure suspendiert, die mit Aceton oder Methylalkohol abscheidbar ist und aus dem Kork entstehen dürfte. Birkenrindenteer entsteht hauptsächlich aus Betulin, dem weißen Stoff der Birkenrinde, der ein Sterin ist und tetrahydroaromatische Ringe enthält. Da tetrahydroaromatische Kohlenwasserstoffe auch im Harzöl vorkommen, bestätigt sich die schon von Chevreul, Heß u. a. angenommene Verwandtschaft von Betulin und Harzen.

Die folgende Zusammenstellung gibt einen Überblick über die durchschnittliche Zusammensetzung verschiedener Teerarten.

Annähernde Zusammensetzung der Teerarten²⁾:

Laubholzteer		Nadelholzteer (Kienteer)	
Absetzteer		Blasenteer	Absetzteer
Essigsäure . . .	2,0%	Essigsäure . . .	8,0%
Holzgeist . . .	0,6%	Wasser . . .	32,0%
Wasser . . .	18,0%	Hartpech inkl.	
Leichtöle (0,97)	5,0%	Verlust . . .	60,0%
Schweröle (1,043)	10,0%		100,0%
Holzteerpech . .	62,0%		
Gase usw. . . .	2,4%		
	100,0%		
			100,0%

„Absetzteer“ und „Blasenteer“ unterscheiden sich mehr im chemischen Charakter als im Aussehen. Letzterer ist durch Polymerisation und Kondensation von Aldehyden und Phenolen entstanden und ist ein wasserlösliches aldehydharzartiges Produkt, während der Absetzteer naturgemäß reicher an wasserunlöslichen Kohlenwasserstoffen ist. Zwischen Blasenteer aus Laubholzessig und Nadelholzessig besteht kaum ein Unterschied.

III. Eigenschaften und Prüfung der Teere.

Man unterscheidet Hartholzteer (von Laubhölzern, Buche, Birke usw., der gebräuchlichste ist Buchenholzteer) und Weichholzteer (Kiefern und andere Coniferen), welcher sich von ersterem, der Herkunft aus harzhaltigen Hölzern entsprechend, durch einen im allgemeinen größeren Gehalt an Harzsäuren (bis 30% gegen bis 15% bei Hartholzteer) unterscheidet³⁾. Hartholzteer ist schwarz, Weichholzteer bräunlich.

Nadelholzteer (schwedischer, finnländischer, russischer Teer, Kienteer).

Echter Nadelholzteer ist in dünner Schicht goldgelb bis orange gefärbt, hat harzartigklebrige Beschaffenheit und darf beim Trocknen möglichst nicht nachdunkeln. Guter Nadelholzteer soll auf Holzessig schwimmen, was durch den Gehalt an spezifisch leichtem Terpentinöl und leichtem Harzöl bedingt wird. Wenig Kienöl enthaltende Nadelholzteere sind spezifisch schwerer als Wasser.

¹⁾ Marcusson und Picard, Z. angew. Chem. **34**, 201 (1921).

²⁾ M. Klar, Technologie der Holzverkohlung S. 57. ³⁾ Abraham, l.c. cit.

Die Destillate bis 200° sind zum Teil wäßrig und sauer reagierend und riechen ebenso wie die bis 300° siedenden Destillate nach Holzteer. Diese haben in den öligen Anteilen $d > 1,0$, lösen sich nicht ganz in Normalbenzin auf, färben wie Harzöl Schwefelsäure (spez. Gew. 1,62) rot und geben infolge ihres Harzgehaltes scharf die Morawskische Reaktion (S. 239). Die über 300° siedenden Destillate haben ebenfalls $d > 1,0$, lösen sich im gleichen Volumen Normalbenzin fast ganz auf; bei stärkerer Verdünnung wird die Löslichkeit geringer.

Der wäßrige Auszug des Teers ist gelblich und reagiert sauer. Der Teer läßt sich zum Unterschied von Buchenholzteer mit Fetten, z. B. Schweineschmalz, zusammenschmelzen.

Buchenholzteer. Schwarzbraune, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser (etwa $d^{15} = 1,08$), von scharfem, empyreumatischem, kreosotartigem Geruch. Der wäßrige Auszug reagiert sauer (Essigsäure) und nimmt den Geruch des Teeres an.

Birkenteer (wird in Weißrußland, früheres Gouvernement Minsk, gewonnen). Dünne, gelblichgrüne, nach Juchten riechende Flüssigkeit, spez. Gewicht 0,926 bis 0,945 bei 20°¹). In den Handel kommt der Birkenteer meistens mit Tannenteer verfälscht. Tannenteer löst sich zum Unterschied von Birkenteer vollständig in Spiritus (96%^o/ig), 96%^o/iger Essigsäure und in Anilin.

Nach neueren Forschungen²) hat Birkenrindenteer $d_4^{19} = 0,938$, Birkenteer $d_4^{20} = 1,153$. Grünfärbung mit Eisenchloridlösung (Hirschsohns Reagens) gibt nur der Rindenteer, während der Birkenteer selbst Braunfärbung gibt. Die grüne Flüssigkeit wird beim Verdünnen mit Wasser oder Ammoniak intensiv blau (Brenzcatechin oder Guajacol).

Der Birkenrindenteer siedet zu 17–21%^o ($d^{20} = 0,87/89$) zwischen 150 und 250°, bis 60%^o oberhalb 250° ($d^{20} = 0,91/92$).

Die Birkenrindendestillate geben, mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, farblose, nicht verharzende petroleumartige Öle (Naphthylene und Naphthene).

Holzteere sind allgemein durch ihren charakteristischen Kreosotgeruch und fast völlige Löslichkeit in kaltem, absolutem Alkohol sowie in Eisessig kenntlich; Erdölgoudron oder Fettpech sind in Alkohol größtenteils unlöslich.

Der wäßrige Auszug von Holzteer reagiert sauer (Essigsäure) und gibt mit einem Tropfen Eisenchlorid charakteristische, von mehrwertigen Phenolen herührende Färbungen. Die ersten Destillate bilden wäßrige, sauer reagierende Flüssigkeiten. Die öligen Destillate riechen mehr oder weniger kreosotartig, sind in Alkohol leicht löslich und werden durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in wasserlösliche Verbindungen übergeführt.

Tabelle 103.

Unterscheidung verschiedener Holzteere nach E. Hirschsohn³).

Art des Teeres	Essigsäure (95% ^o /ige)	Terpen-tinöl (französ.)	Chloro-form	Äther (absol.)	Anilin	Charakteristische Reaktionen
Tannen-teer	vollkom-men löslich	löslich	löslich	löslich	löslich	Petrolätherauszug des Teeres färbt sich mit einer Kupferacetat-Lösung (1:1000) grünlich.
Buchen-teer	dgl.	wenig löslich	z. T. un-löslich	z. T. un-löslich	—	Petrolätherauszug des Teeres gibt mit einer Kupferacetatlösung (1:1000) keine Färbung.

¹) Hirschsohn, Pharm. Zeitschr. f. Rußland 1877, 213.

²) Traubenberg, Z. angew. Chem. 36, 515 (1923).

³) Hager, Handb. d. pharmaz. Praxis 2, 650.

Tabelle 103 (Fortsetzung).

Art des Teeres	Essigsäure (95% ige)	Terpen- tinöl (französ.)	Chloro- form	Äther (absol.)	Anilin	Charakteristische Reaktionen
Wachol- derteer	unvoll- kommen löslich	löslich	—	—	löslich	Das Teerwasser (1: 20) gibt mit Eisenchlorid-Lösung (1: 1000) eine rote Färbung.
Birken- teer	zgl.	löslich	—	—	z. T. un- löslich	Das Teerwasser (1: 20) gibt mit Eisenchlorid-Lösung (1: 1000) eine grünliche Färbung.
Espenteer	zgl.	z. T. unlöslich	z. T. un- löslich	z. T. un- löslich	—	—

F. Stroh- und Holzzellstoffteer.

I. Technologisches ¹⁾.

Beim Aufschließen von Stroh für Kraftfutterzwecke ²⁾ und von Fichten- und Kiefernholz zur Zellstoffgewinnung nach dem Rinman-Verfahren werden die Ausgangsstoffe durch Kochen mit Natronlauge unter Druck von den in dieser löslichen Stoffen (Pentosen, Lignin, Harzen usw.) befreit, so daß die aufgeschlossene Strohcellulose bzw. bei Holzaufschluß der reine Zellstoff zurückbleibt.

Zur Wiedergewinnung des Ätznatrons aus den Laugen werden diese eingedampft, alkalisiert und schließlich unter Zusatz von gebranntem Kalk (zwecks besserer Auflockerung der Masse) calciniert, wobei Methylalkohol, Aceton, Butanon und höher siedende Leicht- und Schweröle entstehen, welche den sog. Stroh- bzw. Holzzellstoffteer bilden. Die calcinierte Masse wird in Wasser gelöst und mit gebranntem Kalk caustifiziert. Der dabei gebildete abgenutzte kohlen-saure Kalk wird in einem Drehrohrofen mit Heizgasen eines Braunkohlengenerators zu Calciumoxyd gebrannt; hierbei kann durch Einwirkung schwefelhaltiger Generator-gase auf den Kalk Sulfat entstehen, welches den gelegentlich etwas hohen Gehalt des Zellstofföls an Schwefel erklärt. Dieser Gehalt dürfte dort, wo schwefelärmeres Gas zum Regenerieren des Kalkes benutzt wird, entsprechend niedriger sein, wird aber bei der Verarbeitung des Öles ohnehin größtenteils entfernt, wie sich im Laufe der Untersuchung des Öles gezeigt hat.

¹⁾ Mitgeteilt vom Verf. auf Grund einer Besichtigung der Zellstoffwerke Regensburg, welche neuerdings das dortige, früher zum Strohaufschluß nach dem Rinman-Verfahren benutzte Kraftfutterwerk auf die Herstellung von Zellstoff und Gewinnung der wichtigen Nebenprodukte (Methylalkohol, Aceton, Butanon und wasserunlösliche Leicht- und Schweröle) umgestellt haben.

²⁾ Dieses Verfahren ist inzwischen infolge der veränderten wirtschaftlichen Verhältnisse als nicht mehr lohnend eingestellt worden.

Die Abgase der Laugencalcinieröfen werden durch Röhrenkühler sowie durch Auswaschen in mit Raschigringen gefüllten Skrubbern von den wasserlöslichen Bestandteilen (Aceton, Methylalkohol, Butanon, Ammoniak, Methylamin), sowie von den wasserunlöslichen leichteren und schwereren Ölen befreit. Das gereinigte Gas wird zur Heizung der Calcinieröfen benutzt. Wasserlösliche und unlösliche Bestandteile werden in Vorlagen, die nach Art der Florentiner Flaschen ausgebildet sind, voneinander getrennt.

Die so gewonnenen wasserlöslichen Bestandteile werden auf Aceton, Methylalkohol und Butanon verarbeitet, während die leichteren wasserunlöslichen Öle als Automobiltreibstoff, die schwereren als Dieselmotortreiböl verwendet werden. Nach neueren eingehenderen Untersuchungen¹⁾ besteht aber die Möglichkeit, die einzelnen Gruppenbestandteile der Zellstofföle auch entsprechend ihrem eigenartigen physikalischen und chemischen Charakter anderen Verwendungszwecken zuzuführen.

Gegenüber dem Sulfatverfahren der Zellstoffgewinnung dürfte das vorliegende Verfahren den Vorzug besitzen, daß infolge der rationellen Nutzbarmachung aller Abgase der Laugencalcination jede Belästigung der Umgegend durch riechende und schädliche Abgase vermieden wird und hierbei 6–7% sehr wertvoller Stoffe in Form von Methylalkohol, Ketonen und höher siedenden technisch wertvollen Ölen gewonnen werden.

II. Untersuchung und Zusammensetzung.

Bei der technischen Prüfung des schweren Zellstofföles nach dem zum Teil unter „Braunkohlenteer“ S. 368 bereits beschriebenen Prüfungsgang zwecks Abscheidung bestimmter Stoffgruppen ergab sich, daß das Öl ein spez. Gewicht 0,984 hatte und bei 68° zu sieden begann. Neben technisch wenig belangreichen Mengen Basen, freien Carbonsäuren und Ketonen enthielt es merkliche Mengen freier aromatisch riechender höherer Alkohole, sehr beträchtliche Mengen (über 30%) Phenole und noch größere Mengen (etwa 65%) Neutralöle von stark ungesättigtem Charakter. Die den typischen Geruch des Schweröls bedingenden niederen und höheren Basen (Methylamin, Pyridin usw.) waren mit Mineralsäure zu entfernen.

Die Phenole ließen sich bei geeigneter Abscheidung recht hell und farbbeständig erhalten, siedeten zum größten Teil oberhalb 190 bis 285° und eigneten sich zur Bakelitherstellung u. a.

In einer Fraktion der Phenole (122–140° bei 20 mm Druck) wurden durch Fällung der wäßrigen, genau mit Natronlauge neutralisierten Lösung mit wäßrigem Bleiacetat 70% Dimethylbrenzcatechin an Hand der Elementaranalyse und Bleibestimmung des Bleisalzes ermittelt. Das zunächst gelb bis schmutziggrün ausfallende in Wasser schwerlösliche Salz wurde aus kochendem 94%igem Alkohol als feines weißes Pulver erhalten, dessen Bleigehalt und Elementaranalyse am besten auf das Bleisalz des Dimethylbrenzcatechins $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{Pb}$ stimmte.

Die Neutralöle enthielten neben kleineren Mengen durch Phthalsäureanhydrid abscheidbarer freier höherer Alkohole noch Ester dieser Alkohole (zusammen wenigstens 1,7% Alkohole), hauptsächlich stark ungesättigte, in allen Fraktionen (Siedebeginn 82°) gegen Chlorschwefel heftig reagierende, in Anilin, wasserhaltigem Pyridin (10% Wasser) und 96 Vol.-% Alkohol im Gegensatz zu gesättigten bzw. naphthenischen Kohlenwasserstoffen leicht lösliche Kohlenwasserstoffe.

Die acetylierten Alkohole (Abscheidung s. S. 372) stellen hellgelbe leichtflüssige, angenehm geraniolartig riechende Körper von der Acetylzahl 189,5 dar, die einem Molekulargewicht der Alkohole von etwa 252, also am nächsten einem Gemisch

¹⁾ Ausgeführt in den Laboratorien des Verfassers und von Prof. F. Frank, Charlottenburg, unter Mitwirkung von K. Stephan, Dipl.-Ing. Baumbach und F. Kind.

von Sesquiterpenalkoholen $C_{15}H_{26}O$ (M.-G. = 224) und Diterpenalkoholen $C_{20}H_{34}O$ (M.-G. = 290) entspricht.

Die nach Abtrennung der Basen, Ketone, Phenole, Carbonsäuren, Alkohole und Ester verbleibenden Kohlenwasserstoffe ($d^{15} = 0,969$) hatten in den mit Wasserdampf flüchtigen Fraktionen 130–200° und 150–214° $d = 0,862$ bzw. 0,860, also etwa so hoch wie Terpentinöl, dem sie in Aussehen und mildem Geruch ähnelten. Sie gaben auch mit Schwefelsäure ($d = 1,53$) wie alle Coniferenöle sofort Blutrotfärbung, waren in Essigsäureanhydrid wie Terpentinöl leicht löslich und gaben wie letzteres Öl in dieser Lösung die bekannte Violettfärbung mit Schwefelsäure ($d = 1,53$).

Indessen waren sie im Gegensatz zu den natürlich gewonnenen Terpentinölen, was auch nach dem Calcinationsprozeß bei ihrer Herstellung erklärlich ist, optisch inaktiv, so wie dies auch schon früher bei den entsprechenden Ölen aus Ströhteer (Rinman-Verfahren) ermittelt worden war¹⁾, und setzten auch im Gegensatz zu natürlichem Terpentinöl aus Jodkalium Jod nicht in Freiheit.

Es dürfte sich also bei den Neutralölen neben anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen um weitergehend durch pyrogene Zersetzung abgebaute Terpenkörper handeln, welche die Löslichkeit und Farbenreaktion der letzteren beibehalten haben. Inwieweit noch aromatische Kohlenwasserstoffe vorhanden sind, für deren Gegenwart die bisherigen Prüfungsergebnisse noch keine bestimmten Anhaltspunkte gaben, ist weiter durch Bestimmung der Nitrierungsprodukte und der Brechungskoeffizienten der Fraktionen zu prüfen. Das mit Wasserdampf flüchtige rötlich gelbe Neutralöl, etwa 36% des gesamten Neutralöls, enthielt nur 0,02% Schwefel und brannte auf der kleinen Lampe zur Schwefelbestimmung nach Engler-Heusler (s. S. 149) wie wasserhelles Petroleum.

Das schwerere, mit überhitztem Dampf erhaltene, von Basen, Phenolen und Carbonsäuren befreite Neutralöl hatte in der ersten leichtflüssigeren Fraktion den Flammpunkt 102°, $d^{15} = 0,966$ und siedete bei 18 mm Druck zwischen 83 und 175°. Es reagiert stark gegen Chlorschwefel und dürfte verschiedene Verwendungszwecke sowohl in rein chemischer als auch in sonstiger technologischer Hinsicht haben.

Die weitere Fraktion der Neutralöle vom spez. Gewicht 1,0 war sehr viscos und trocknete in dünner Schicht ein. Auf diese Eigenschaften lassen sich ebenfalls wichtige technische Verwendungen gründen.

Der pechartige Rückstand der Wasserdampfdestillation hat sich im Laboratoriumsversuch als Grundlage für elastische Qualitätslacke (z. B. für Leder) bei Behandlung mit geeigneten Lösungsmitteln bewährt.

G. Animalischer Teer²⁾.

Der sog. animalische Teer, Oleum animale foetidum oder „Dippels Öl“ wird durch trockene Destillation von Knochen, Horn, Klauen, Hautabfällen usw. hergestellt. Da das Ausgangsmaterial stickstoffreich ist, enthält das Öl außer Phenolen und Kohlenwasserstoffen zugleich Ammoniak und zahlreiche organische Stickstoffbasen wie Anilin, Pyridin und Chinolin. Es ist daher giftiger als die sonstigen Teere und reagiert alkalisch.

Es wurde früher, jetzt kaum noch, gegen Asthma (Pyridinwirkung) sowie als Anthelminthicum (Mittel gegen Eingeweidewürmer) und Nervinum angewandt.

Das Öl bildet eine farblose oder gelbe stinkende Flüssigkeit.

1) D. Holde und F. Baum, unveröffentlichte Versuche.

2) Poulson, Lehrb. d. Pharmakol. 5. Aufl., S. 243.

Sechstes Kapitel.

Produkte der Verarbeitung (Destillation) von Balsamen.

A. Terpentinöl (Balsamterpentinöl) und dessen Surrogate¹⁾.

I. Gewinnung, Zusammensetzung von echtem Terpentinöl.

Das wichtigste Lösungs- und Verdünnungsmittel für feine Lacke ist das echte Terpentinöl, das bei der Destillation des Rohharzes (Balsam) der Pinusarten mit Wasserdampf oder im Vakuum erhalten wird, wobei als Rückstand Kolophonium hinterbleibt. Die Haupttypen sind amerikanisches und französisches Öl, ferner griechisches Öl von *Pinus halepensis*, das sehr reines Rechts-Pinen enthält und früher wegen seiner Reinheit eine gewisse Rolle gespielt hat. Auch die ersteren beiden bestehen fast ausschließlich aus dem Terpen Pinen $C_{10}H_{16}$, und zwar enthält das französische Öl und die diesem ähnlichen spanischen und portugiesischen, aus dem Harz der *Pinus maritima* gewonnenen Öle hauptsächlich Links-Pinen (s. Tabelle 104, S. 457); die amerikanischen Öle drehen meistens nach rechts, selten schwach links, je nachdem an der Produktionsstätte *Pinus palustris* oder *Pinus heterophylla* überwiegt²⁾. Griechisches Terpentinöl dreht auch rechts. Dieses Öl, und zwar der Balsam selbst, wird zum Läutern der Weine in Griechenland benutzt. Das vom Wein abgeschöpfte Öl ist dann öfter stark gelb gefärbt und riecht nach Wein, die Färbung ist durch Destillieren zu beseitigen. Über asiatische Öle siehe Tabelle 104, Fußnote 1³⁾.

Die im Jahre 1916 infolge des Fehlens des amerikanischen Harzes und Terpentinöls im Inland aufgenommene Harz- und Terpentinölgewinnung aus der heimischen Kiefer wurde später wegen ungenügender Menge des gelieferten Balsams immer mehr eingeschränkt. Nichtsdestoweniger wird neuerdings wieder von fachmännischer Seite⁴⁾ auf die Möglichkeit hingewiesen, durch Ausnutzung der heimischen Kiefer, Holzabfälle, Zellstoffholz usw. den größten Teil des Bedarfs an Harz und etwa die Hälfte des normalen Bedarfs an Terpentinöl zu decken. Über die Güte des deutschen Terpentinöls s. S. 458.

¹⁾ Neuere Definitionsvorschläge s. S. 796.

²⁾ Gildemeister-Hoffmann, 2, 12; Schimmel & Co., Ber. April 1912, S. 122ff.

³⁾ Chem. Umsch. 20, 60 (1913).

⁴⁾ W. Schultze, Chem. Umsch. 30, 144, 170 (1923).

Die frühere Annahme, daß Terpentinöl, das leicht Sauerstoff aufnimmt, Ozon enthält, ist hinfällig. Nachgewiesen sind Wasserstoff-superoxyd und organische Superoxyde¹⁾. Letztere, z. B. Campherperoxyd, zerfallen mit Wasser in Camphersäure und H_2O_2 . Oxydiertes Terpentinöl scheidet aus Jodkalium Jod aus, was H_2O_2 allein nicht tut. Die Aufklärung dieser Vorgänge, die für die Beurteilung des Terpentinöls als eines die Trockenkraft von Lacken usw. befördernden Lösungsmittels wichtig sind, haben C. Engler und J. Weißberg gebracht²⁾.

II. Surrogate des echten Terpentinöls.

Als Ersatz- bzw. Zusatzstoffe zum echten Terpentinöl kommen außer dem sog. Lackbenzin (s. S. 135), höher siedenden Benzolkohlenwasserstoffen, wie Solventnaphtha und Schwerbenzol, gechlorten Kohlenwasserstoffen [Tetrachlorkohlenstoff (Tetra) oder Trichloräthylen (Tri)], insbesondere die dem echten Terpentinöl genetisch und ihrer Zusammensetzung nach näher stehenden leichten Destillationsprodukte von Kophonium (Harz- oder Terpentinessenzen), Holzterpentinöle, Kienöle und gewisse Campherölfractionen sowie neuerdings auch Tetralin und Dekalin (s. S. 431) in Betracht³⁾.

1. Kienöl und Holzterpentinöl.

(Wood-oil oder Spirit of Turpentine.)

a) Kienöl, fälschlich auch Holzterpentinöl genannt, wird bei der trockenen Destillation harzreicher Wurzelstöcke von Kiefern oder von kienigen Ästen der Kiefern als Nebenprodukt (s. S. 447) gewonnen, ist dem Terpentinöl ähnlich, heißt auch russisches oder polnisches Terpentinöl und wird als Ersatz oder Zusatz zum echten Terpentinöl benutzt. Es wird im östlichen Deutschland, Polen, Rußland, Finnland und Schweden gewonnen, indem der bei der Destillation der Wurzelstöcke usw. entstehende rohe Kienteer in das leichte Kienöl und schweres Kienteeröl (für Bohröle usw. s. S. 296) getrennt wird⁴⁾. Das Kienöl enthält neben wenig Rechts-Pinen und Dipenten, Limonen, Cymol und Sesquiterpen hauptsächlich Sylvestren $C_{10}H_{16}$, das bei 170 bis 180° siedet und rechtsdrehend ist. Im amerikanischen Kienöl wurden neben Sylvestren und Dipenten $\frac{1}{2}\%$ Furool und 3% Phenole, hauptsächlich Guajacol und Propylphenol, nachgewiesen. Schlecht

¹⁾ Kingzett, J. Chem. Soc. 27, 511 (1874) usw. nach Gildemeister-Hoffmann.

²⁾ Ber. 31, 3046 (1898).

³⁾ Prüfung von Terpentinöl s. Marcusson, Mitteilungen 26, 157 (1908); Chem.-Ztg. 33, 966, 978, 985 (1909); 34, 285 (1910); 36, 413 (1912). Herzfeld, Z. öff. Chem. 9, 454 (1903), Berichte von Schimmel & Co., 1911—1917.

⁴⁾ O. Lange, Dtsch. Parf.-Ztg. 2, 256 (1916) durch Ber. v. Schimmel & Co., April/Oktober 1917, S. 79, und H. Harkort, Z. angew. Chem. 29, I. 361 (1916); Ber. v. Schimmel & Co., April/Okt. 1917, S. 80, beschreiben die Kienölgewinnung in Rußland. Auch in Amerika wird Kienöl aus Kiefernstubben gewonnen. Es hat $d_{15}^{20} = 0,862/867$ und destilliert zu 90% zwischen 160 und 180°. Chem. Umsch. 26, 43 (1919).

gereinigte Öle enthalten noch Methylalkohol und flüchtige Säuren¹⁾. Entsprechend der niedrigeren Brom- und Jodzahl des Kienöls ist es auch weniger oxydationsfähig als echtes Terpentinsöl.

b) Als sog. Holzterpentinsöl²⁾ wird zwar auch das bei der trocknen Destillation oder Verkohlung von harzhaltigen Hölzern und Rektifizieren des Teers (s. S. 447) gewonnene Öl bezeichnet, das Pinen, Dipenten, Pentan, Penten, Pinol, Heptin enthält. Nach Gildemeister gilt aber nur das durch direkte Destillation des Holzes mit überhitztem Dampf gewonnene Öl, aus welchem durch Rektifikation das als Ersatz für Terpentinsöl dienende, diesem sehr ähnliche Öl erhalten wird, als Holzterpentinsöl. Es hat schärferen unangenehmeren Geruch als reines Terpentinsöl und nimmt im allgemeinen weniger Jod auf als echtes Terpentinsöl (s. Tabelle 104, S. 457). Farbenreaktionen zur Unterscheidung beider Terpentinsölsorten haben keinen Wert³⁾.

Außer den vorstehend beschriebenen Holzterpentinsölen werden als solche noch die gereinigten ätherischen Öle bezeichnet, welche bei der Gewinnung von Zellstoff aus Holz nach dem Sulfat- und dem Sulfitprozeß erhalten werden⁴⁾. Als Nebenprodukt erhält man bei dem Sulfatprozeß, welcher die Verarbeitung von harzreichem Holz (Nadelholz) gestattet, nach Beendigung des Kochens ein von den Wasserdämpfen mitgerissenes Öl von terpentinähnlichem Charakter, das den harzreichen Teilen des Holzes entstammt, und zwar auf 1 Tonne Cellulose aus Fichtenholz 1–1,5 kg Öl, aus Kiefernholz etwa 10 kg Öl; infolge Gehalts an Mercaptanen und anderen organischen Schwefelverbindungen, z. B. Methylsulfid, riecht es widerlich. Es wird gereinigt und ist dann dem Terpentinsöl sehr ähnlich: $d_{15} = 0,864/866$; $[\alpha]_D = +17,05$ bis $+18,55^\circ$; $n_D^{20} = 1,4715/4727$; Kp. 154–155 und 167–168°. Es besteht vorwiegend aus d - α -Pinen und enthält außerdem β -Pinen.

Die beim Sulfitprozeß zu gewinnenden terpentinölähnlichen Produkte beschreiben Klason⁵⁾, Bergström⁶⁾ und Z. Kertész⁷⁾. Klason erkannte als Bestandteil Cymol. Nach Kertész enthält das Rohöl 80% Cymol, das durch Oxydation zu Isopropylbenzoesäure und Terephthalsäure nachgewiesen wurde, ferner ein Sesquiterpen vom

¹⁾ Chem. Umsch. 26, 43 (1919).

²⁾ Veitch und Donk, Wood turpentine, its production, refining, properties and use. USA, department of agriculture, Bureau of chemistry, Bulletin Nr. 144, 1911 durch Berichte von Schimmel & Co., April, 1912, S. 120ff.; French und Withrow, J. Ind. Eng. Chem. 6, 248 (1914); Referat Ber. v. Schimmel & Co., April 1914, S. 94; Adams und Hilton, J. Ind. Eng. Chem. 6, 378 (1914); Ber. v. Schimmel & Co., April 1915, S. 49; Whitaker und Bates, J. Eng. Chem. 6, 289 (1914); Ber. v. Schimmel & Co. April 1915, S. 50; Adams, ebenda 7, 957 (1915); Ber. v. Schimmel & Co., Okt. 1915, S. 58.

³⁾ Parry, The Chemist and Druggist, 1912, S. 340; Chem. Zentralbl. 1912, II, 1157.

⁴⁾ O. M. Halse und H. Dedichen, Ber. 50, 623 (1917); Ber. v. Schimmel u. Co., April/Okt. 1917, S. 76ff.

⁵⁾ Ber. 33, 2343 (1900); Ber. v. Schimmel & Co., April 1901.

⁶⁾ Svensk Pappers Tidning 11, 130 (1914) durch Ber. v. Schimmel & Co., April/Okt. 1917, S. 78.

⁷⁾ Chem.-Ztg. 40, 945 (1916).

Kp. 136—138° (9 mm), ein Diterpen und in den höchstsiedenden Teilen einen festen, bei 67° schmelzenden weißen Körper, der in Alkohol unlöslich ist.

Nach Wolff sind diese dem Kienöl analytisch nahestehenden Öle von echtem Terpentinöl schwer zu unterscheiden und in der Lackfabrikation gut verwendbar.

2. Campheröl.

Technologisches.

Das Öl wird bei der Gewinnung des Japancamphers aus dem Campherbaum *Laurus camphora* als Nebenprodukt gewonnen, dient als Ersatz für Terpentinöl zu Lösungszwecken und wird seit 1887 nach Europa eingeführt. Die besonders auf Formosa nach der Besetzung durch die Japaner vervollkommnete Gewinnung des Camphers und des Öls geschieht dort in der Weise¹⁾, daß das zerkleinerte Holz von mindestens 50 Jahre alten Bäumen, mitunter auch Wurzeln, Zweige und Blätter der Destillation mit Wasserdampf unterworfen werden. Das sich hierbei auf dem vorgelegten Wasser abscheidende Öl ist reichlich mit Campherkrystallen durchsetzt, die abfiltriert und abgepreßt werden. Das abgepreßte bzw. filtrierte „Campheröl“ wurde früher erst in Europa auf die noch in ihm gelösten Mengen Campher²⁾ und Safrol³⁾ durch Fraktionieren und Ausfrieren verarbeitet; jetzt geschieht dies schon in Japan, so daß das nach Europa gelangende Campheröl praktisch campherfrei ist.

Analytisches.

Im Handel kommen 3 Fraktionen Campheröl vor: leichtes, schweres und blaues Öl.

a) Leichtes Campheröl ist farblos, campherähnlich riechend, stellt die technisch wichtigste Fraktion dar, enthält Pinen, Camphen, Dipenten, Limonen, Phellandren (sämtlich $C_{10}H_{16}$), Cineol $C_{10}H_{18}O$ (Kp. 176°); bei günstigem Gestehtungspreis wird es zum Strecken des Terpentinöls benutzt (sog. Patentöl). Viel verwendet wird es auch zum Auflösen von Harzen, Lacken usw., zur Parfümierung billiger Schmierseifen (Zusatz 2—3⁰/₀), zur Reinigung von Druckertypen und Walzen usw.

Spez. Gewicht 0,860/910, Kp. 175/200°, *fp* 45—60°.

b) Schweres Campheröl besteht aus Sesquiterpenen $C_{15}H_{24}$, Bisabolen und Cadinen — letzteres gibt, in Eisessig gelöst und mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt, eine schöne Farbreaktion (erst grün, dann schön blau und schließlich rot)⁴⁾ —, Safrol $C_{10}H_{10}O_2$, Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$, Fenchon $C_{10}H_{16}O$, Terpeneol $C_{10}H_{18}O$; spez. Gew. 0,950 und Kp. 270/300°.

Benutzt wird das Öl ähnlich wie leichtes Öl, ferner zur Verdeckung des Geruchs von Schuhwiche, Hufschmiere, Mineralöl, Wagenfett usw.

c) Blaues Campheröl dient ähnlichen Zwecken wie das schwere Öl, hat spez. Gewicht 0,950/960.

¹⁾ James W. Davidsohn, „The island of Formosa“ 1903, S. 397/443 und Adolf Fischer, Streifzüge durch Formosa 1900.

²⁾ Ber. v. Schimmel & Co. ³⁾ Ebenda, 1885, Sept. 7 u. 1902, Okt. 16.

⁴⁾ Wallach, Lieb. Ann. 238, 87 (1887).

Tabelle 104.
Unterscheidung von Terpentinsöl und dessen Surrogaten.

Material	d_{150} $\times 1000$	Siedegrenzen $^{\circ}C$	n_D^{150}	Optisches Drehungs- vermögen $[\alpha]_D$	$B =$ Bromzahl $J =$ Jod- zahl	
Echtes Terpentinsöl frisch	861/889 deutsches 869	155–162 $^{\circ}$, Rest bis 175 $^{\circ}$, bei deutschem bis 184 $^{\circ}$, amerik. 85 $\%$, deutsches (Kiefer) 45 $\%$ bis 163 $^{\circ}$	1,465/482 bei 20 $^{\circ}$	französ. –29 bis –34,8 $^{\circ}$, amerikan. 1) +29 bis –35 $^{\circ}$, griech. +34 bis +41 $^{\circ}$, deutsches +22,7 $^{\circ}$	$B > 1,9$ meistens 2,15–2,3 2) $J = 350$ –400	
Regeneriertes Terpen- tinsöl 2)	856/874	Beginn 164–170 bis 165 $^{\circ}$ 0–10 $\%$, bis 175: 75–100 $\%$	1,476/479	+0,08 bis +6,7 $^{\circ}$	$B =$ 1,6–1,9	
Kienöl	860/875	90 $\%$ sieden von 160–180 $^{\circ}$	—	+4 bis +24 $^{\circ}$	$B =$ 1,6–1,9	
Holz- terpentin- öl	dampf- destilliert	859/915	Beginn 153–177 bis 170 $^{\circ}$ 0–95 $\%$,, 185 $^{\circ}$ 20–98 $\%$	1,467/476 bei 20 $^{\circ}$	+16,5 bis +36,1 $^{\circ}$	$J =$ 300/362
	durch trockene Destillation	857/898	Beginn 150/166 bis 170 $^{\circ}$ 0–93 $\%$,, 185 $^{\circ}$ 61–97 $\%$	1,467/481 bei 20 $^{\circ}$	+34,4 bis +77,6 $^{\circ}$	$J =$ 300/398
rektif. Harzessenz (Pinolin)	885	Hauptteil 150–175 $^{\circ}$	—	—	—	
Benzine Kp. 100–180 $^{\circ}$	amerikanisch	734	100–180 $^{\circ}$	1,419/450	fast 0	ver- schwindend klein oder 0
	russisch	770/789	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.
	galizisch	760/766	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.
	indisch	781/803	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.
Patentterpentinöl (d. h. sog. Testbenzin)	780/820	160–200 $^{\circ}$	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.
Benzol	885	80 $^{\circ}$	1,502	0	0	0
Toluol	870	111 $^{\circ}$	1,489	0	0	0
Xylol	868	133 $^{\circ}$	1,496	0	0	0
Solventnaphtha	869/882	125–200 $^{\circ}$	1,498/501	0	0	0
Schwerbenzol	920/945	—	1,525	0	0	0
Tetrachlorkohlenstoff CCl $_4$	1599	77/78 $^{\circ}$	—	0	0	0
Trichloräthylen C $_2$ HCl $_3$ 4)	1470	88 $^{\circ}$	—	0	0	0

1) Indisches Terpentinsöl von *Pinus excelsa* hat $[\alpha]_D = +42^{\circ} 30'$. Die Öle von *Pinus Khasya* haben $[\alpha]_D = 0^{\circ} 43'$ bis $2^{\circ} 10'$, von *Pinus longifolia* $[\alpha]_D + 36^{\circ} 28'$, sind aber minderwertig.

2) Von alten verharzten Ölen wird nur das durch erneute Rektifikation erhaltene Destillat geprüft, das bei echten Ölen normale Bromzahl hat.

3) Als Nebenprodukt bei der synthetischen Campherherstellung aus amerikanischem Terpentinsöl gewonnen, enthält neber Pinen und Limonen noch Terpeneol vom Kp. 217–219 $^{\circ}$, Terpinen und Cymol, die erst gegen 175 $^{\circ}$ sieden (s. Semmler, Die ätherischen Öle, 1906, 3, S. 359).

4) Andere nicht brennbare Extraktions- und Lösungsmittel:

Dichloräthylen	C $_2$ H $_2$ Cl $_2$	d 1,25	Kp. 55 $^{\circ}$	Tetrachloräthan	C $_2$ H $_2$ Cl $_4$	d 1,60	Kp. 147 $^{\circ}$
Perchloräthylen	C $_2$ Cl $_4$	1,62	121 $^{\circ}$	Pentachloräthan	C $_2$ HCl $_5$	1,70	159 $^{\circ}$

Außer den in vorstehender Tabelle beschriebenen Surrogaten des echten Terpentinöls kommen in den letzten Jahren noch die auf Grund der Schroeterschen Arbeiten durch Hydrieren von Naphthalin erhaltenen Lösungsmittel Tetralin $C_{10}H_{12}$ und Dekalin $C_{10}H_{18}$ (s. S. 431) in Betracht. Tetralin hat $d^{15} = 0,975/77$, $Kp. 205-207$, $n_D^{15} = 1,548$, $fp = 78$, Dekalin hat $d^{15} = 0,900/15$, $Kp = 185/95$, $n_D^{15} = 1,507$ und fp etwa 60° .

Aus den in Tab. 104 angeführten Analysendaten K. Stephans eines deutschen Terpentinöls ergibt sich, daß dieses dem amerikanischen Öl wegen seiner höheren Siedegrenzen nachsteht und insbesondere zur Fabrikation von synthetischem Campher ungeeignet ist. Für gewöhnliche Anstrichzwecke sind aber die höheren Siedegrenzen des Öls ohne Belang.

III. Untersuchungsmethoden.

Die nachstehend für reines Terpentinöl angegebenen Eigenschaften beziehen sich nur auf frisches Öl.

1. Physikalische Prüfungen.

(Vgl. Tabelle 104.)

Ausdehnungskoeffizient = 0,00100; Änderung des spez. Gewichtes für $1^{\circ} = 0,00085$.

Brechungskoeffizient und Dispersion.

Größere Mengen von Benzolkohlenwasserstoffen sind aus den Brechungs-exponenten der Mischung, kleinere Mengen aus denjenigen der Destillatfraktionen zu erkennen. Umrechnungsfaktor des Brechungskoeffizienten auf 15° beträgt 0,00035 für 1° .

Dispersion bei $40^{\circ} = 48^1$) (Benzol 30,2, Toluol 32,7, Xylol 33,6).

2. Chemische Prüfungen.

a) Bromzahl, s. Tabelle 104. Terpentinöle und Kienöle enthalten eine Doppel- und eine Brückenbindung, absorbieren aber unter Sprengung der letzteren 2 Mol. Brom oder Jod; nichtgecrackte Benzine, Benzole, gechlorte Kohlenwasserstoffe nehmen nur minimale Mengen oder kein Brom auf. Die Bromzahl gibt die von 1 cm^3 Öl bei etwa 20° aufgenommenen g Br an.

Zu einer Lösung von $0,5 \text{ cm}^3$ Terpentinöl in 50 cm^3 absol. Alkohol und 5 cm^3 25% iger Salzsäure läßt man aus einer Bürette eine Lösung von $13,9185 \text{ g}$ trockenem Kaliumbromat und $49,5916 \text{ g}$ Bromkali in 1 l Wasser (1 cm^3 der Bromid-Bromatlösung = 40 mg Br) hinzutropfen, bis das freiwerdende Brom nicht mehr verschluckt wird und die Terpentinlösung mindestens 1 min schwach gelb gefärbt bleibt. Genauer läßt sich der Endpunkt der Reaktion bei der Tüpfelprobe mit Jodzinkstärkelösung erkennen. Alte verharzte Terpentinöle werden frisch rektifiziert; das Destillat zeigt dann normale Bromzahl.

Das Brom wird aus der Bromid-Bromatlösung nach folgender Gleichung in Freiheit gesetzt: $KBrO_3 + 5 KBr + 6 HCl = 3 Br_2 + 3 H_2O + 6 KCl$.

¹⁾ Bestimmung s. S. 63 u. 565, Fryer und Weston, Analyst **43**, 311 (1918); durch Chem. Zentralbl. 1919, II, 868.

Nach Schreiber und Zetsche¹⁾ verbrauchen 0,5 cm³ reines Terpentinöl wenigstens 25 cm³ Bromid-Bromatlösung, geringerer Verbrauch deutet auf Verfälschung²⁾.

b) Löslichkeit in Alkohol. Reine Terpentinöle lösen sich bei Zimmerwärme in 5—12 Teilen 90%igem Alkohol. Mineralöldestillate sind darin fast unlöslich.

c) Löslichkeit in Anilin. Terpentinöl löst sich in jedem Verhältnis in Anilin auf, ebenso verhalten sich alle übrigen Terpenole wie Kienöl, leichtes, schweres Harzöl, während nichtgecrackte Mineralöle in Anilin unlöslich sind.

Hierauf gründet sich ein früher benutztes steueramtliches Verfahren zum Nachweis von Patentterpentinöl (Testbenzin) in Terpentinöl³⁾. Auch Frey⁴⁾ verwendet Anilin, von welchem 30 cm³ mit 10 cm³ des zu prüfenden Öles im Meßschüttelzylinder 5 min lang kräftig durchgeschüttelt werden, wobei sich zugesetztes Petroleum absetzt. Das Anilin muß völlig wasserfrei sein. Nach Schimmel & Co.⁵⁾ waren 5% Petroleum bei dieser Arbeitsweise nicht mehr nachweisbar, während bei Zusätzen von 10% nur 8%, bei Zusätzen von 15—50% Petroleum 7—12% zu viel von diesem Zusatz gefunden wurden.

Zu bemerken ist, daß auch alle aromatischen Kohlenwasserstoffe sich in Anilin leicht lösen.

d) Löslichkeit in rauchender Salpetersäure (1,52). In dieser Säure sind reine Terpentinöle bei —10° völlig löslich, von Petroleumbenzinen lösen sich nur die aromatischen und olefinischen Kohlenwasserstoffe.

Prüfung auf Benzinzusätze nach dem von Burton herrührenden, von Rothe, später noch von Marcusson⁶⁾ verbesserten Verfahren:

Der mit 30 cm³ rauchender Salpetersäure beschickte Meßkolben (Abb. 155) wird durch Eintauchen in eine 15%ige durch Viehsalz-Eismischung gekühlte Kochsalzlösung auf —10° abgekühlt. Man läßt aus dem von der Hahnbohrung bis zu einer Marke 10 cm³ fassenden Tropftrichter das zu prüfende Terpentinöl tropfenweise unter ständigem Schütteln des Kolbens (zweckmäßig durch eine mechanische Schüttelvorrichtung) zu der gekühlten Säure hinzuzießen. Die Zuflußzeit kann 1/2 bis 1 h betragen; je höher der Benzingehalt, desto schneller läßt man das Öl zutropfen.

Nach beendeter Reaktion läßt man noch 1/4 h in der Kältelösung stehen und fügt nach Entfernung des Tropftrichters so viel auf —10° abgekühlte konzentrierte (nicht rauchende) Salpetersäure zu dem in der Kältemischung befindlichen Kolbeninhalt, bis das Volumen des unzersetzten, sich oben ansammelnden Öles an dem graduierten Hals abgelesen werden kann. Bei der Ablesung soll der Hals Zimmertemperatur haben, die Kugel jedoch im Kältebad verbleiben.

Nach Überführung des Reaktionsgemisches in einen Scheidetrichter wird die untere Schicht in einen mit 150 cm³ Wasser beschickten 1/2-l-Meßkolben abgelassen, dessen Hals eine 10 cm³ umfassende Teilung in 1/10 cm³ aufweist. Hierbei tritt beträchtliche Erwärmung, und je nach Menge der gelösten Benzinbestandteile

¹⁾ Chem.-Ztg. 23, 686 (1899).

²⁾ Erbringung des umgekehrten Nachweises von Terpentinöl in Mineralöl s. S. 133; charakteristisch ist insbesondere die Bildung von Pinennitroschlorid beim Behandeln des Öles mit Amylnitrit und konz. Salzsäure:

Man tröpfelt 1,5 cm³ rohe Salzsäure von 33% in ein stark abgekühltes Gemisch aus 5 g des zu prüfenden Öles, 5 g Eisessig und 5 g Amylnitrit. Die abgeschiedenen Krystalle werden durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Methylalkohol gereinigt. Schm. 102—103°. Läßt man diese Krystalle in Gegenwart von Alkohol auf Benzylamin einwirken, so erhält man das charakteristische, bei 122—123° schmelzende Pinennitrolbenzylamin.

³⁾ Gildemeister-Hoffmann II. Aufl., 2, S. 35 (1913).

⁴⁾ J. Amer. Chem. Soc. 30, 420 (1908).

⁵⁾ Ber. von Schimmel & Co., Okt. 1908, S. 126.

⁶⁾ a. a. O. Lieferant des Apparates: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N.

mehr oder weniger Ölausscheidung ein. Die im Scheidetrichter verbleibende unangegriffene Ölschicht wird mit Wasser gewaschen und auf Brechungsexponent, spez. Gew. und evtl. Siedeverhalten geprüft. Die wäßrige Schicht der von der Salpetersäure gelösten Anteile wird dann noch $\frac{1}{4}$ h auf siedendem Wasserbade unter dem Abzug erwärmt, um die aus Terpentinöl entstandenen Harze tunlichst vollkommen zu lösen. Schwimmen Öltröpfen in oder auf der Flüssigkeit, so liegt Verdacht auf Zusatz von Benzolkohlenwasserstoffen vor; man prüft dann nach e weiter.

Die erkaltete Flüssigkeit wird im Scheidetrichter mit 100 cm^3 Äther durchgeschüttelt, die wäßrige Schicht abgelassen und die ätherische noch einige Male zur Entfernung anhaftender Säure mit Wasser, dann mit Kalilauge (50 g Ätzkali in 500 cm^3 Wasser und 50 cm^3 Alkohol) und schließlich wieder mit Wasser gewaschen.

Die mit Chlorcalcium getrocknete Ätherlösung wird filtriert, abdestilliert und der Rückstand nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad gewogen. Der Rückstand stellt ein rotbraunes Öl dar (aromatische Nitroverbindungen) und ist auf cm^3 umzurechnen (mittleres spez. Gew. 1,15), da die Benzinbestimmung von Anfang an volumetrisch ausgeführt wurde. Die Fehlergrenzen der so erhaltenen Resultate sind $\pm 2\frac{1}{2}\%$.

Nach Tabelle 105 kann man aus dem spez. Gewicht der in Salpetersäure unlöslichen Anteile auf die Herkunft des Benzins schließen.

Tabelle 105.

Prüfung von Terpentinölersatzmitteln (Benzinen) auf Herkunft.

Herkunft des Benzins (Kp. $100-180^\circ$)	Spez. Gew.	In Salpetersäurelösl. Anteile Vol.-%	Spez. Gew. der in Salpetersäure unlösl. Anteile
Sumatra . . .	0,782	22	} 0,76—0,77
„ . . .	0,803	40	
Amerika . . .	0,734	10	} 0,72—0,73
Rußland . . .	0,789	10	
„ . . .	0,790	8	} 0,78
Galizien . . .	0,760	17	

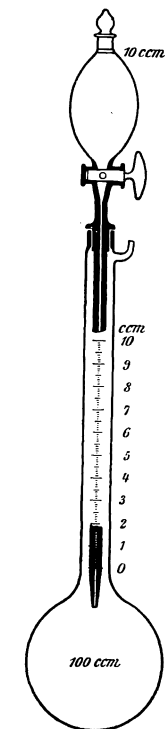


Abb. 155.
Apparat zur Bestimmung von Benzin in Terpentinöl.

Bei untergeordneten Benzinmengen ist die Bestimmung der Art desselben nach vorstehendem Verfahren unsicher, da das Benzin dann stärker als bei überwiegendem Benzingehalte angegriffen wird. Das spez. Gewicht der salpetersäureunlöslichen Teile wird in diesem Falle geringer.

e) Benzolkohlenwasserstoffe werden nach Marcusson¹⁾ ebenfalls mit Hilfe der Salpetersäureprobe nachgewiesen. Die nach d erhaltene wäßrige Lösung der in rauchender Salpetersäure löslichen Bestandteile wird nach $\frac{1}{4}$ h langem Kochen auf dem Wasserbad einige h erkalten gelassen. Geringe harzige Massen an der Oberfläche der Flüssigkeit deuten nicht auf Benzolkohlenwasserstoffe. Haben sich am Boden oder an der Oberfläche der Flüssigkeit rotbraune Öltröpfchen (Nitroverbindungen) ausgeschieden, so werden sie durch Zusatz von Schwefelsäure (1,6) in den graduierten Teil des Meßkolbens gedrängt und gemessen. Betragen die Abscheidungen über 50% , so unterbleibt das Kochen der wäßrigen Lösung, und der Gehalt wird gefunden, indem man die abgelesenen Raumteile durch 1,15 dividiert.

¹⁾ Chem.-Ztg. 36, 413 (1912).

f) Gechlorte Kohlenwasserstoffe haben gemäß Tabelle 104 wesentlich niedrigere Siedepunkte und höheres spez. Gewicht als Terpentinöl.

Nachweis von gechlorten Produkten nach Beilstein: Ein ausgeglühter, mit dem Öl benetzter Kupferstab erteilt beim Einführen in die Bunsenflamme dieser eine intensiv grüne Färbung; beim Kochen des Produktes mit alkoholischem Kali tritt bei Gegenwart von „Tetra“ Bildung und Ausfällung von Chlorkalium ein.

g) Kienölnachweis (s. S. 248). Beim Behandeln mit Acetanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure gibt Kienöl, besonders in der bei 175° siedenden Sylvestrenfraktion, Braunrot- bis Blauviolett-färbung, reine Terpentinöle nur schwache Gelb- bis Rötlichfärbung. In Mischungen mit Terpentinöl wird Kienöl durch seinen unangenehmen Geruch, durch die Sylvestrenreaktion und das Verhalten bei der Destillation erkannt.

a) Probe nach Herzfeld: Ein Stückchen Kalihydrat überzieht sich bei nicht zu kleinem Kienölgehalt sehr schnell mit einer gelbbraunen Schicht, während bei reinem Terpentinöl bis zum Eintreten dieser Färbung ziemlich lange Zeit vergeht. Das Öl ist vor Ansetzen der Probe zu destillieren und das Destillat zu prüfen, da alte, stark verharzte Terpentinöle die gelblichbraune Schicht auch ziemlich bald bilden¹⁾.

Nach Herzfeld gibt Kienöl, im Gegensatz zu reinem Terpentinöl, mit wäßriger schwefeliger Säure geschüttelt, Gelblichgrünfärbung.

Die Reaktion beruht auf Gehalt des Kienöls an Terpinen und Terpinolen²⁾, ist aber nicht genügend zuverlässig.

Gut gereinigte, z. B. nach dem Kaasschen Verfahren raffinierte Kienöle geben diese Reaktion nicht mehr scharf.

β) Proben nach Wolff³⁾: Noch 5% rohes oder gereinigtes Kienöl lassen sich in Terpentinölen nachweisen (alte Terpentinöle sind zu destillieren und das Destillat zu prüfen):

5 cm³ des Öles werden mit 5 Tropfen Nitrobenzol einmal aufgeköcht; dann werden 2 cm³ etwa 25%ige Salzsäure zugefügt und 10 sec lang zum Sieden erhitzt (Vorsicht! da Kienöle sehr häufig heftig reagieren). Die verschiedenen Kienöle, handelsübliche rohe und nach den verschiedenen Verfahren gereinigte, ergeben starke Braunfärbung in der Ölschicht und Braun- bis Schwarzfärbung der Säure. Terpentinöle geben gar keine oder hellgelbe, grünstichige Färbung; die Säure färbt sich in diesem Falle nur schmutzig hellbraun.

Gut brauchbar soll auch folgende Reaktion sein: Zu einer Mischung von je 4 cm³ einer Lösung von 0,5 g Ferricyankalium in 250 g Wasser und 0,1 g Eisenchlorid in 250 g Wasser werden 3—5 Tropfen des zu prüfenden Öles hinzugefügt und stark geschüttelt. Bei größeren Kienölgehalten zeigt sich nach wenigen sec, bei geringerem Kienölgehalt nach 2—3 min intensive Blaufärbung oder Niederschlag von Berlinerblau, bei reinen Terpentinölen nur geringe Grünfärbung oder Blaufärbung an der Grenzfläche von Öl und Reagens.

γ) Nach Utz⁴⁾ geben alle Kienöle auch in Mischungen mit Terpentinöl mit offizineller Zinnchlorürlösung (Bettendorfs Reagens) himbeerrote Färbung der Zinnchlorürlösung oder des Öles, während reine Terpentinöle nur Orange- oder Gelbfärbung geben. Die Reaktion ist noch bei Zusatz von 10% rektifiziertem Kienöl im Terpentinöl deutlich.

δ) Prüfung nach Piest⁵⁾: Man schüttelt 5 cm³ des Öles mit 5 cm³ Essigsäureanhydrid, gibt unter Köhlen mit fließendem Wasser 10 Tropfen konz. Salzsäure und nach dem Abkühlen noch 5 Tropfen hinzu. Nach Durchschütteln bei Zimmerwärme beobachtet man die Probe nach einiger Zeit: Terpentinöl bleibt wasserhell, Kienöl wird schwarz. Selbst 5% Kienöl geben noch eine dunkle Färbung. Alte Terpentinöle werden vor der Prüfung destilliert und das Destillat untersucht.

Bei Nachprüfungen im Materialprüfungsamt haben sich die Proben von Wolff Utz und Piest bewährt.

e) Nach Salvaterra⁶⁾ tritt die Nitrobenzolreaktion von Wolff und die Reaktion von Piest nur bei ungereinigten Kienölen ein, und auch dann nur bei

¹⁾ Z. öff. Chem. 9, 456 (1903). ²⁾ K. Stephan, Private Mitteilung.

³⁾ Farbentz. 17, 21 (1910/11); Z. angew. Chem. 36, 233 (1923).

⁴⁾ Chem. Umsch. 12, 100 (1905). ⁵⁾ Chem.-Ztg. 36, 198 (1912).

⁶⁾ Chem.-Ztg. 45, 133, 151, 158 (1921).

Zusätzen von über 30 % zum Terpentinöl. Recht brauchbar soll dagegen die Halphensche Reaktion sein, bestehend in der Einwirkung von Bromdämpfen auf eine Tetrachlorkohlenstofflösung des Öles bei Gegenwart von Phenol, wobei eine weinrote bis violette Farbe auftritt, während Terpentinöl nur bräunliche Färbung gibt.

h) Prüfung auf Harzessenzen. Häufig werden die leichten, unter 150° siedenden und sich schon dadurch verratenden Harzölessenzen (deren Bildung s. S. 466) als Zusatz zu Terpentinöl benutzt. In manchen Fällen dürfte die Erniedrigung der Bromzahl sowie das Verhalten bei der Destillation eine Verfälschung anzeigen. Indessen sind die Angaben in der Literatur über die Destillationsgrenzen etwas schwankend. Nach Grimaldi z. B. sei zu unterscheiden zwischen „Terpentiessenz“ und „Harzessenz“ oder „Pinolin“. Letzteres sei das bei etwa 230° übergehende Produkt der Kolophoniumdestillation, während Terpentiessenz dessen flüchtigste, bei 160–170° siedende Anteile bilde.

Nach Zune destilliert man $\frac{3}{4}$ des zu prüfenden Öles ab und bestimmt den Brechungsindex sowohl des ersten Viertels des Destillats als auch denjenigen des Rückstandes. Bei reinen Terpentinölen soll die Differenz der beiden Indices nur 0,0035–0,004 betragen, bei 1% Harzöl bereits 0,006.

Nach Grimaldi¹⁾ geben Harzessenzen beim Erwärmen mit der gleichen Menge konz. Salzsäure sowie einem Körnchen Zinn und nachfolgendem Abkühlen eine smaragdgrüne Färbung, durch die sich in Mischungen mit Terpentinöl bis zu 5%, in Mischungen mit Kienöl bis zu 10% Harzessenz nachweisen lassen sollen.

i) Wertbestimmung von rohen Terpentinölen aus Holz und Sulfatterpentinölen.

Zur Wertbestimmung (nicht handelsüblich) roher Terpentin- und Teeröle destilliert J. Klinga²⁾ 150 cm³ Öl aus kurzhalsigem Kolben mit aufgesetztem Dephlegmator bei einer Geschwindigkeit von 3–4 cm³ in 1 min. Die Fraktion von 150–180° wird getrennt aufgefangen und mit 10%iger Natronlauge geschüttelt; der unlösliche Rest dieser Fraktion wird als „Wertzahl“ für den Terpentinölgehalt angesehen. (Besser dürfte man entweder von 100 cm³ Rohöl ausgehen oder die Wertzahl mindestens auf 100 cm³ berechnen, d. h. den Prozentgehalt an entsäuerten, zwischen 150 und 180° siedenden Kohlenwasserstoffen angeben.) Klinga untersuchte besonders die bei der Holzverkohlung und dem Sulfatcelluloseprozeß erhaltenen Rohöle und fand die in nachstehender Tabelle angeführten Werte.

Tabelle 106.
Wertzahlen von Terpentinölen usw.

Rohöl von	Spez. Gew.	Fraktion I bis 150° cm ³	Fraktion II 150–180° cm ³	Über 180° cm ³	Wertzahl
Trockene Kiefer im Röhrenofen	0,924	40	82	28	69
„ „ „ „	0,930	48	69	33	58
Trockenverkohlungslöl . . .	0,913	14	91	45	86
„ „ „ „	0,903	6	110	34	105
Schaumöl vom Carbo-Ofen .	0,895	9	109	32	109
Öl vom Carbo-Ofen	0,925	18	85	47	81
Rohes Sulfatterpentinöl . .	0,873	1	134	15	134
„ „ „ „	0,873	3	134	13	134

¹⁾ Chem.-Ztg. 31, 1145 (1907).

²⁾ D. Parf.-Ztg. 3, 107 (1917); Ref. Chem. Umsch. 24, 91 (1917).

IV. Lieferungsbedingungen für Terpentinöl und Kienöl.

1. Bedingungen der Pulverfabrik Spandau (1911).

Terpentinöl zur Lackbereitung. Das Terpentinöl zur Bereitung von Kopal- und Asphaltlack usw. muß technisch rein, farblos bis leicht gelblich und klar sein, einen reinen eigentümlichen Geruch besitzen und frei von Harzölen, Fetten, Mineralölen und Benzin sein.

Abdampfrückstand bis 0,5%; die Bestimmung desselben geschieht durch möglichst schnelles Abdampfen. Bromzahl $> 2,0$. Siedegrenzen 155—165°; zwischen 155 und 165° müssen mindestens 90% übergehen. Spez. Gewicht bei 15° 0,860—0,870.

Terpentinöl zur Farbenbereitung. Das Terpentinöl zur Farbenbereitung soll eine farblose bis leicht gelbliche, klare, leicht bewegliche, flüchtige Flüssigkeit darstellen, einen stark harzigen, nicht brenzlichen oder ranzigen Geruch besitzen, in Wasser unlöslich, in verdünntem Alkohol kaum löslich sein und sich mit absolutem Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, fetten und flüchtigen Ölen in jedem Verhältnis mischen lassen. Abdampfrückstand bis 0,5%; die Bestimmung desselben geschieht durch möglichst schnelles Abdampfen. Siedegrenzen 150—180°. Spez. Gewicht bei 15° 0,855—0,890.

Der Anstrich der mit dem Terpentinöl vermischten Ölfarbe soll gut und hart trocknen und darf nicht nachkleben.

Kienöl (deutsches). Das Kienöl muß gut gereinigt, klar und möglichst farblos sein, höchstens schwach gelblich. Es darf keinen Bodensatz bilden und soll frei von Mineralsäure und Verunreinigungen, wie Kohlenwasserstoffen (Petroleum, Benzol) sein und keinen starken, brenzlichen Geruch besitzen. Organische Säure bis 2,12% (als Ölsäure berechnet) zulässig. Abdampfrückstand für Kienöl zur Farben- und Lackbereitung bis 0,5%, für andere Zwecke bis zu 3%. Die Bestimmung desselben geschieht durch möglichst schnelles Abdampfen.

Tabelle 107.

2. Bedingungen von Eisenbahnverwaltungen für Terpentinöl¹⁾.

Staat	Äußere Erscheinungen	Spez. Gewicht	Destillation	Sonstige Eigenschaften
Preußen 1901	klar und farblos	0,860 bis 0,880 bei 20°	—	Frei von fremdartigen Beimengungen und vollkommen gereinigt. Bei der Verflüchtigung darf französisches bzw. amerikanisches höchstens 0,3, deutsches bzw. polnisches (Kienöl) höchstens 0,6% harzigen Rückstand hinterlassen.
Bayern 1900	wasserhell, mild und aromatisch riechend	0,860 bis 0,890 bei 15°	undestillierbarer Rückstand unter 1%	Bestens rektifiziert, keine Beimengungen durch Harze, fremde Kohlenwasserstoffe usw.

¹⁾ Die obigen Bedingungen waren nach Angabe der Chem. Versuchsanstalt der Reichseisenbahnen Brandenburg-West Ende 1923 noch gültig.

Tabelle 107 (Fortsetzung).

Staat	Äußere Erscheinungen	Spez. Gewicht	Destillation	Sonstige Eigenschaften
Sachsen ¹⁾ 1913	klar, wasserhell bis schwach gelblich	0,860 bis 0,880 bei 20°	zwischen 150 und 165° mindestens 75%, zwischen 165 und 185° höchstens 25%	Rein, vollständig frei von fettigen Bestandteilen und sonstigen Verunreinigungen ²⁾ , bei Verdunstung bei Zimmerwärme höchstens 2,5% Rückstände.
Württemberg 1904	wasserhell und milder, nicht belästigender Geruch	0,860 bis 0,890 bei 15°	vollkommen flüchtig, Siedepunkt von 150—170° kein merklicher harziger Destillationsrückstand	Dient zum Lackieren, darf weder Harze noch fremde Kohlenwasserstoffe enthalten. 1 Tropfen auf weißem Papier darf nach dem Verdunsten keine Ränder hinterlassen. Mit gleichem Volumen Salmiakgeist geschüttelt, müssen sich beide Schichten klar und farblos ab scheiden.
Baden 1910				

3. Anforderungen des Deutschen Arzneibuches. D.A.B. V.

a) An Terpentinöl (Oleum Terebinthinae).

Das ätherische Öl der Terpentine verschiedener Pinusarten ist eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit. Es riecht eigenartig und schmeckt scharf kratzend. Je nach der Herkunft ist es rechts- oder linksdrehend ($\alpha_D^{20} + 15$ bis -40°) — $d_{15}^{15} = 0,860—0,877$. Die Hauptmenge des Öles siedet zwischen 155 und 165°. 1 cm³ Terpentinöl muß sich in 7 cm³ Weingeist (90,09—91,29% Tr.) lösen.

b) An Oleum Terebinthinae rectificatum.

(Gereinigtes Terpentinöl.)

Ein Gemisch von 1 T. Terpentinöl und 6 T. Kalkwasser wird der Destillation unterworfen, bis ungefähr $\frac{3}{4}$ des Öles übergegangen sind. Dieses wird von der wäßrigen Flüssigkeit abgehoben und muß folgende Eigenschaften zeigen: $d_{15}^{15} = 0,860/870$, Kp. 155—162°, in Weingeist farblos gelöst, darf es Lackmuspapier nicht röten (verharztes Öl rötet Lackmuspapier).

B. Kolophonium.

I. Gewinnung und Eigenschaften.

Bei der Destillation der Balsame auf Terpentinöl hinterbleibt als Rückstand das sog. Kolophonium. Es hat $d_{15}^{15} = 1,07—1,09$, Farbe je

¹⁾ Terpentinölersatz: klar und farblos, milder Geruch, neutral, spez. Gewicht bei 15° > 0,78. Zwischen 120 und 180° mindestens 99% Destillat; $f_p > 21^\circ$. Bei Zimmerwärme Spuren nichtflüchtiger Stoffe; Verdunstungsgeschwindigkeit nicht wesentlich schneller als bei reinem Terpentinöl.

²⁾ Frei von Destillaten aus Erdöl, Stein- und Braunkohlenteer, Harz und Kien.

nach Herstellung und Ursprung von blaßgelblich bis tiefbraun, erweicht bei etwa 70° und schmilzt bei 130° und darüber.

Die Farbe wird im Handel durch Buchstaben gekennzeichnet: so bedeutet bei mexikanischem Harz A die dunkelste, schwarzbraune Färbung. B, C usw. werden heller, G und H sind noch ziemlich dunkelbraun, L, M, N schon sehr hellgelb. Die hellsten, blaßgelben Sorten führen die Bezeichnung W.G. (window glass), W.W. (water white), heller als W.G., und Excelsior als hellste Sorte. Die hellsten französischen Sorten führen etwas andere Bezeichnung.

II. Chemische Zusammensetzung.

Kolophonium besteht, von unverseifbaren Stoffen abgesehen, in der Hauptsache aus Abietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ (amerikanisches Harz) oder nach früherer, jetzt nicht mehr aufrecht erhaltener Annahme aus der isomeren Pimarsäure bei französischem Harz. (Qualitativen und quantitativen Nachweis s. S. 239 und 334.)

Nach Tschirch¹⁾ ist die Abietinsäure nicht einheitlich, sondern besteht aus α -, β - und γ -Abietinsäure, von denen einige auch im französischen Kolophonium vorkommen. Im Gegensatz zu Fahrion²⁾, der das teilweise Unlöslichwerden des Kolophoniums auf Bildung unlöslicher Superoxyde $C_{20}H_{30}O_4$ und $C_{20}H_{30}O_6$ zurückführt (unter Sprengung der Doppelbindungen) und die Entstehung unlöslicher Oxy Säuren unter Wasserabspaltung aus diesen Superoxyden annimmt, schreibt Tschirch die teilweise Unlöslichkeit in Petroläther der von ihm gefundenen γ -Abietinsäure zu, wobei er freilich auch eine teilweise Oxydation für möglich hält.

Die den Hauptbestandteil des Kolophoniums bildende Abietinsäure kann durch Behandeln desselben mit verdünntem Alkohol oder durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Kolophoniumlösung in prächtigen Nadeln erhalten werden.

Die Pimarsäure gilt im Gegensatz zur Abietinsäure als sehr beständig im Aussehen und Schmelzpunkt.

Nach Bruhn³⁾, Grün⁴⁾ und K. G. Jonas⁵⁾ wird die Annahme der meisten Forscher, daß sich die Abietinsäure vom Reten ableitet, bestritten. Die genannten Forscher erblicken in den Abietinsäuren vielmehr Kondensations- und Oxydationsprodukte des Pinens und Nopinens, die dem Harzbalsam der Weißkiefer stets beigesellt sind. Es gelang dementsprechend, diese Kohlenwasserstoffe sowie Diterpene $C_{20}H_{30}$ und $C_{20}H_{32}$ und einen Harzalkohol und -aldehyd ($C_{20}H_{32}O$ bzw. $C_{20}H_{30}O$) als Zwischenprodukte bei der Reduktion der Harzsäuren zu erhalten. Die α -Abietinsäure von Tschirch⁶⁾ ließ sich durch verschiedene Veresterung, mit Dimethylsulfat, über das Silbersalz mit Methyljodid oder mit Methylalkohol-Salzsäure in 3 verschiedene Säuren, α -, β - und γ -Abietinsäure zerlegen. Die Aufstellung der bisherigen Konstitutionsformeln der Abietinsäure hielt Jonas für verfrüht. Während bei der Behandlung der Harzsäuren mit methylalkoholischer Salzsäure eine einfach ungesättigte tetrazyklische α -Abietinsäure entstand, sollen nach Wienhaus⁷⁾ alle Coniferenharzsäuren durch Behandlung mit Mineralsäuren in

¹⁾ s. Seeligmann - Ziecke, 3. Aufl., S. 17.

²⁾ Z. angew. Chem. **14**, 1198 (1901); **19**, 356 (1906).

³⁾ Chem.-Ztg. **24**, 1105 (1900). ⁴⁾ Z. Öl- u. Fettind. **41**, 49 (1921).

⁵⁾ Vortr. „Zur Kenntnis der Abietinsäuren“, geh. auf der Hauptvers. d. Ver. D. Chem. Sept. 1922; Z. angew. Chem. **35**, 322 (1922); s. a. Gustav Locker, Dissertation Breslau „Über die Bestandteile des Balsamharzes der Weißkiefer“. Z. angew. Chem. **36**, 592 (1923).

⁶⁾ Arch. d. Pharm. **241**, 495 (1903).

⁷⁾ Zur Isomerie der Coniferenharzsäuren. Vortr., geh. auf der Hauptvers. d. Ver. D. Chem. Mai 1921. Z. angew. Chem. **34**, 256 (1921).

eine doppelt ungesättigte Säure übergehen, für die er die gemeinsame Bezeichnung „Sylvinsäure“ vorschlägt. Gegen diese Auffassung spricht nach Jonas der Umstand, daß bei derartig mehrkernigen Körpern die Doppelbindungen schwierig und unsicher nachzuweisen sind, daß z. B. die hydrierten Retene gegen Permanganat beständig und von Wasserstoff und Platin nur unvollständig hydrierbar sind, obwohl sie zweifellos ungesättigte Bindungen enthalten, ferner daß die Pinabietinsäure Aschans nur eine doppelte Bindung enthielt, obwohl sie aus einem bei der alkalischen Holzaufschließung gewonnenen technischen Produkt, sog. Tallowöl mit Mineralsäure, erhalten wurde. Dagegen würde freilich die Feststellung von Wienhaus sprechen, nach welcher die verschiedenen Sylvinsäuren 4 Atome H aufnehmen und Tetrahydro-sylvinsäuren $C_{20}H_{34}O_2$ bilden.

Levy, der die bisherige Formel der Abietinsäuren aufstellte und bei der Oxydation mit Permanganat Tetrahydrooxyabietinsäure erhielt, müßte eine mit Mineralsäure vorbehandelte, also in Sylvinsäure verwandelte Säure in den Händen gehabt haben und die Tetrahydrooxyabietinsäure müßte Tetrahydrooxysylvinsäure heißen. Da eine Säure $C_{20}H_{40}O_2$ aliphatisch und danach eine Säure $C_{20}H_{32}O_2$ aromatisch wäre, so kann die Tetrahydro-sylvinsäure $C_{20}H_{34}O_2$ nur eine dreiringige hydroaromatische Säure sein, wie alle Coniferensäuren hydroaromatisch sein müssen.

III. Gehärtetes Kolophonium.

Durch Überführung der Abietinsäure in ein Salz, z. B. Ca-Salz, oder Veresterung wird der Schm. bedeutend erhöht (s. S. 726), wodurch das Harz kopalähnlicher wird.

Die Prüfung erstreckt sich auf Säurezahl, die möglichst niedrig sein muß, und anorganische Bestandteile, um zu entscheiden, ob ein durch Salz- oder Esterbildung gehärtetes Harz vorliegt.

C. Harzessenz, Harzsprit, Pinolin, schwere Harzöle¹⁾.

Bei der Destillation des Kolophoniums über freiem Feuer entstehen neben essigsäurehaltigem Sauerwasser, das auf Essigsäure und essigsaures Eisen verarbeitet wird, die als Lösungsmittel, z. B. als Terpentinölverschnitt, benutzten leichten Essenzen (Harzsprit, Pinolin, deren Prüfung s. S. 248 und 462) und im weiteren Verlauf über 300° siedendes schweres Harzöl, das als Farbträger für Druckfarben, zur Füllung von Transformatoren, als Zusatz zu Schmierölen, Wagenfetten usw. benutzt wird und gemäß S. 248 nachgewiesen wird. Es enthält viel tetrahydroaromatische Kohlenwasserstoffe mit ungesättigten Bindungen, welche seine merkwürdige Jodzahl bedingen (s. S. 249).

D. Brauerpech.

Der Rückstand der Destillation des Kolophoniums ist das S. 447 bereits erwähnte Brauerpech, das sich durch seine dem Kolophonium nahestehenden Reaktionen und Löslichkeitseigenschaften von anderen Pechen aus Erdöl, Braunkohlenteer usw. unterscheiden läßt.

¹⁾ s. Seeligmann - Zieke.

Siebentes Kapitel.

Pflanzliche und tierische Fette und Öle.

I. Allgemeiner chemischer Aufbau.

„Fette“ nennt man die öl- oder fettartigen, d. h. flüssigen oder festen, in Pflanzensamen, Fruchtfleisch und im Tierkörper vorkommenden Glycerinester der höheren gesättigten und ungesättigten Fettsäuren, also Verbindungen des 3wertigen Alkohols Glycerin $C_3H_5(OH)_3$ mit Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$, Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$, Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$, Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$, Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ usw. Die Ester haben die gemeinschaftliche Bezeichnung „Glyceride“. In der physiologischen Chemie fallen die Fette mit ähnlichen Stoffen oder solchen, welche sie begleiten, wie Lecithin, Cholesterinverbindungen usw. unter die gemeinschaftliche Bezeichnung „Lipoide“.

Das Glycerin ist in den Fetten entweder an die gleiche Säure gebunden, wie im Tristearin $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$, Triolein $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$ (sog. gleichsäurige Glyceride), oder wie in den sog. „gemischtsäurigen Glyceriden“ an mehrere Säuren, z. B. als Oleodistearin $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)_2$ im Mkanifett, als Oleopalmitostearin $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)(C_{16}H_{31}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)$ im Schweineschmalz usw. Es scheint, daß der gemischtsäurige Aufbau der Glyceride in den Fetten sehr häufig ist (s. S. 478).

In den nicht trocknenden Ölen (Olivenöl, Mandelöl, Erdnußöl, Knochenöl, Klauenöl usw.) sind, an Glycerin gebunden, die einfach ungesättigte Ölsäure, in den halbtrocknenden Ölen (Baumwollsaat-, Sesam-, Kapok-, Maisöl usw.) die zweifach ungesättigte Linolsäure neben Ölsäure, in den trocknenden Ölen (Leinöl, Hanföl, Holzöl usw.) stärker ungesättigte Säuren mit 2 und 3 doppelten Bindungen, wie Linolsäure, Linolensäure, Eläostearinsäure neben Ölsäure vorherrschend, bzw. den chemischen und physikalischen Charakter des Öles bestimmend (s. Tab. 142 ff. S. 598).

In allen diesen Ölen sind neben den Glyceriden flüssiger Säuren auch in wechselnden Mengen, z. B. reichlich im Baumwollsaat- und Erdnußöl, Klauenöl, Knochenöl, Glyceride fester Säuren (Palmitin- und Stearinsäure, Arachinsäure) neben wechselnden Mengen freier Fettsäuren anwesend. Für besondere Zwecke, wo freie Fettsäuren und feste Ausscheidungen beim Abkühlen stören, werden daher die fraglichen Öle, z. B. Klauenöl bei Verwendung als Torpedoschmieröl oder Uhrenöl, durch Laugen von freien Säuren und durch Abpressen von festen Glyceriden befreit.

In den festen Fetten sind die Glyceride der festen Fettsäuren Palmitinsäure und Stearinsäure neben Glyceriden flüssiger Fettsäuren vorherrschend.

Im Gegensatz zu den Fetten sind die pflanzlichen und tierischen Wachse (s. 9. Kapitel S. 742 ff.) in der Hauptsache Ester höherer Fettsäuren, z. B. Palmitinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure usw. mit einwertigen, wasserunlöslichen höheren Alkoholen wie Cetylalkohol $C_{16}H_{34}O$, Melissylalkohol $C_{30}H_{62}O$ usw. Walrat ist z. B. Cetylpalmitat $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{16}H_{33}$. Manche Wachse, z. B. Bienenwachs, enthalten noch charakteristische Mengen freier Fettsäuren und feste Kohlenwasserstoffe. Die Wachse geben daher im Gegensatz zu den Fetten beim Verseifen Lösungen, aus denen sich Alkohole und Kohlenwasserstoffe ausscheiden. Eine Ausnahme machen die sog. flüssigen Wachse, wie Spermacetiöl (s. S. 743), deren flüssige oder halb feste höhere Alkohole, abgesehen von dem gleichfalls in kleineren Mengen in solchen Wachsen vorkommenden Glycerin, zwar in Wasser unlöslich sind, sich aber im Gegensatz zu Mineralölen in Seifenlösungen auflösen. Deshalb kann man auch in derartigen flüssigen Wachsen Mineralöl an seiner Unlöslichkeit in der Lösung des verseiften Wachses erkennen (s. S. 79).

II. Entstehung der Fette!

Über die Entstehung der Fette im Organismus liegen noch bis heute keine genauen Kenntnisse vor, doch eröffnen gerade die einschlägigen Arbeiten der letzten Jahre neue Wege in dieser Frage.

Man war ursprünglich der Ansicht, daß Fette nur im Pflanzenkörper entstehen, während der Tierkörper sein Fett ausschließlich fertig der Nahrung entnehme¹⁾. Liebig und Voit²⁾ wandten sich gegen diese Ansicht, indem ersterer die Kohlenhydrate, letzterer die Eiweißkörper als Stammsubstanz der Fettbildung sowohl im Pflanzen- als auch im Tierkörper betrachtete. Eine Vereinigung beider Hypothesen³⁾ führt dahin, daß das Protoplasmamolekül durch Umbau Fett liefert, wobei durch Zufuhr von Kohlenhydraten bzw. Eiweiß die Regeneration des Protoplasmamoleküls erfolgt. Nach Fahrion⁴⁾ ist die Entstehung von tierischem Fett aus Eiweiß schon aus dem Grunde wahrscheinlich, weil beim Abbau der Eiweißkörper auch Kohlenhydrate entstehen können. Man ist nämlich heute einerseits durch systematische Fütterungsversuche, andererseits durch Untersuchungen an reifenden Fettsamen, wie namentlich durch Pfeffer⁵⁾ festgestellt wurde, übereinstimmend der Ansicht, daß die hauptsächlichste Quelle der Fettbildung im Tier- und Pflanzenkörper die Kohlenhydrate sind. Auch die Schweinemast mittels Kartoffeln sowie die Gewinnung von Fett durch die Kultivierung beliebiger Bakterien und besonders deutlich des Pilzes *Endomyces vernalis* unter Zufuhr von Zucker, Melasse und anderen kohlenhydrathaltigen Nährlösungen

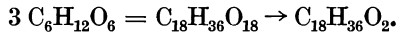
¹⁾ Muspratt, Ergänzungsbd. I, 113 (1917).

²⁾ Muspratt, 3, 474 (1891). ³⁾ Muspratt, 3, 475 (1891).

⁴⁾ Muspratt, Ergänzungsbd. I, 114 (1917).

⁵⁾ Jahrb. wiss. Botan. 8.

spricht für letztere Fettquelle. Nach E. Fischer¹⁾ kann man sich die Überführung der Kohlenhydrate in Fettsäuren in der Weise vorstellen, daß durch Spaltung von Traubenzucker Glycerin oder durch Zusammen-treten von 3 Mol. Glucose eine Säure mit 18 C entsteht. Geheimnisvoll bleibt aber die starke Reduktion des sauerstoffreichen Zuckers zu der sauerstoffarmen Fettsäure

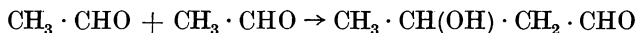


Nach E. Fischer stehen dem Organismus wahrscheinlich Fermente zur Verfügung, die in rasch nacheinander ablaufenden Reaktionen die ganze Synthese vollbringen.

Die genannten Reaktionen der Kohlenhydrate sind jedoch, worauf schon vor Jahren Curtius und Franzen²⁾ nachdrücklich aufmerksam gemacht haben, nicht bekannt, und man findet auch physiologisch weder bei Pflanzen noch bei Tieren Vorgänge, die solche Synthesen wahrscheinlich machen könnten.

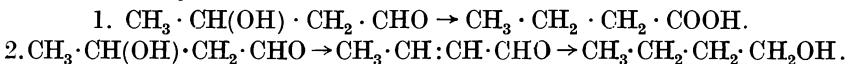
Die gärungstechnischen Arbeiten des letzten Jahrzehntes, die vor allem C. Neuberg und seine Mitarbeiter in neue Bahnen lenkten, haben klargestellt, daß nicht das intakte Zuckermolekül als solches, sondern seine weitaus reaktionsfähigeren Spaltprodukte, d. i. Acetaldehyd bzw. Brenztraubensäure, für die Fettbildung in Frage kommen.

Nach den Befunden zahlreicher Autoren, darunter Buchner und Meisenheimer³⁾, entstehen bei der Buttersäuregärung sowohl des Glycerins als auch der Glucose qualitativ dieselben Produkte, und zwar als wichtigste n-Butylalkohol und n-Buttersäure. Sie nahmen an, daß zunächst Milchsäure und aus dieser Acetaldehyd und Ameisensäure gebildet werde. Während bei der alkoholischen Gärung der Acetaldehyd von der Ameisensäure zu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ reduziert werden soll, unterläge er bei der Buttersäuregärung einer Aldolkondensation:



Das so gebildete Aldol könnte auf 2 Arten verändert werden:

1. Bildung von Buttersäure unter O-Wanderung,
2. „ „ Crotonaldehyd unter H_2O -Abspaltung; letzterer wird weiter zu Butylalkohol reduziert.



Nach Lieben⁴⁾ besteht jedoch bei der Aldolkondensation von Aldehyden die Neigung, daß das Carbonyl des Aldehydmoleküls in der α -Stellung des zweiten Moleküls einsetzt; man müßte also auch verzweigte Ketten erwarten, wodurch die Buchner-Meisenheimer-Theorie nicht aufrecht erhalten werden kann, dies auch schon deshalb nicht, weil bei der Gärung gar keine Ameisensäure gebildet wird. H. Stanley-Raper⁵⁾ hat freilich beobachtet, daß bei fortgesetzter

1) Org. Synth. u. Biologie. Votr. Berlin; Julius Springer 1908.

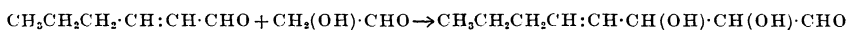
2) Curtius und Franzen, Ann. **390**, 114 (1912).

3) Ber. **41**, 1410 (1908). 4) Monatshefte f. Chem. **22**, 289 (1901).

5) Proc. Chem. Soc. **23**, 235 (1907); J. Chem. Soc. **91**, 831 (1907).

Aldolkondensation des Acetaldehyds auch unverzweigte Ketten entstehen, so daß die Liebensche Regel nicht streng gilt. Buchner und Meisenheimer glauben die Fettentstehung damit zu erklären, daß auch die höheren gesättigten Fettsäuren, z. B. Palmitin- und Stearinsäure wie die Buttersäure aus dem Acetaldehyd durch fortgesetzte Aldolkondensation und darauffolgende O-Verschiebung und Reduktion entstehen. Diese Hypothese soll ferner eine Erklärung dafür bieten, daß in der Natur nur Fettsäuren mit paarer C-Anzahl vorkommen.

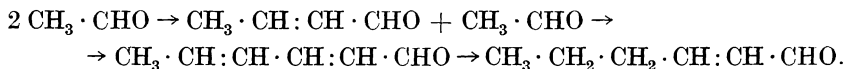
Curtius und Franzen¹⁾ fanden in den grünen Blättern vieler Pflanzen den α - β -Hexylenaldehyd $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$; sie sprechen diesen Stoff direkt als Muttersubstanz des Pflanzenfettes an, indem er mit dem Glykolaldehyd, dem Zwischengliede bei der Zuckersynthese, eine Aldolkondensation eingeht unter Bildung einer achtgliedrigen Kette



Dieser Körper addiert H_2O unter Bildung einer Tetrose



welche durch Sauerstoffwanderung und Reduktion schließlich in Caprylsäure übergeht: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$. Diese Sauerstoffverschiebung kann aber z. B. beim α -Oxycaprylaldehyd schon stehen bleiben, und dieser kann sich mit einem weiteren Molekül Glycolaldehyd unter Bildung einer 10gliedrigen Kette kondensieren und liefert durch die beschriebene Umwandlung Caprinsäure; auf diesem Wege kann man sich sämtliche höheren Fettsäuren entstanden denken. Die Bildung des α - β -Hexylenaldehyds als Zwischenprodukt bei der Entstehung des Pflanzenfettes wird im Anschluß an M. Nencki (1878) sowie an andere Autoren folgendermaßen erklärt: Der Zucker zerfällt zunächst in 2 Mol. Milchsäure und diese in Acetaldehyd und Ameisensäure; aus 2 Mol. Acetaldehyd entsteht Crotonaldehyd; durch Kondensation des letzteren mit einem weiteren Mol. Acetaldehyd entsteht ein Aldehyd mit 2 Doppelbindungen und aus diesem durch Reduktion der α - β -Hexylenaldehyd:



Der so entstandene α - β -Hexylenaldehyd liefert durch weitere Kondensation mit Acetaldehyd eine achtgliedrige Kette, welche in Caprylsäure übergeht. Neuerdings fand H. Franzen²⁾ in verschiedenen grünen Pflanzen eine Reihe homologer ungesättigter Aldehyde, von denen das höchste Glied mindestens der C_{18} -Reihe angehört.

J. Smedley und E. Lubrzinska³⁾ entwickeln eine Hypothese, laut der Brenztraubensäure als Ausgangsmaterial der Fettsynthese aufzufassen ist, weil sie sowohl beim Abbau der Eiweißkörper als auch der Kohlenhydrate entsteht. Nach ihnen kondensiert sich Acetaldehyd

¹⁾ Ann. Chem. **390**, 89 (1912). ²⁾ Z. physiol. Chem. **112**, 133 (1919).

³⁾ Bioch. Journ. **7**, 372 (1913).

nicht mit sich selbst, sondern mit Brenztraubensäure etwa zu $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, die dann entweder durch carboxylatische Spaltung Crotonaldehyd oder durch Oxydation Crotonsäure liefert; allein diese Annahme bietet keinen Gewinn, sondern nur Komplikationen.

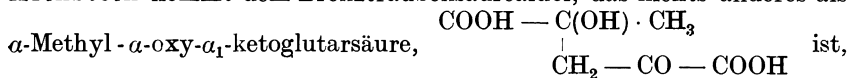
Auch H. v. Euler hat neuerdings in seiner „Pflanzenchemie“ ebenfalls auf die Wichtigkeit hingewiesen, die dem Acetaldehyd bei der Fettsäuresynthese zukommen könnte.

Die genannten Hypothesen suchen alle auf dem Wege der Acetaldehyd- oder Crotonaldehydkondensation die natürliche Bildung höherer Fettsäuren zu erklären, ohne daß aber jemals auf physiologischem Wege aus Acetaldehyd usw. Buttersäure usw. erhalten worden wäre. Erst C. Neuberg und F. F. Nord¹⁾ haben experimentell bewiesen, daß ebenso wie bei den Pilzgärungen auch bei den bakteriellen Abbauprozessen in der Zuckerreihe Acetaldehyd gebildet wird. In neueren Untersuchungen haben Neuberg und Arinstein²⁾ den eindeutigen Beweis geliefert, daß die Buttersäurebakterien aus Brenztraubensäure, der unmittelbaren Vorstufe des Acetaldehyds, nicht allein Butylalkohol und Buttersäure, sondern auch die höheren Fettsäuren Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure bilden. Sie haben andererseits gezeigt, daß mit Hilfe des Neubergschen Abfangverfahrens die Buttersäuregärung tatsächlich so modifiziert werden kann, daß statt der Butylkörper Acetaldehyd massenhaft auftritt.

Für diese Annahme, daß Acetaldehyd ein elementarer Baustein der Fettbildung in der lebenden Zelle sei, sprechen auch neuerdings im Anschluß an P. Lindner³⁾ die Arbeiten von Haehn und Kintoff⁴⁾.

Der fettfreie, ausgewachsene Hefepilz *Endomyces vernalis* gab reichliche Mengen Fett, nachdem die ursprüngliche Nährlösung durch eine Acetaldehydlösung ersetzt worden war. Die Erklärung für die Fettbildung wird durch folgendes Formelschema ausgedrückt: Glucose — Brenztraubensäure — Acetaldehyd — Aldol — Glycerinester.

Nach dem heutigen Stand der Wissenschaft ist wohl der Beweis erbracht, daß Brenztraubensäure bzw. Acetaldehyd als intermediäre Produkte des Abbaus von Kohlenhydraten in enger Beziehung stehen zur Fettbildung im Tier- und Pflanzenkörper. Nach Neuberg und Arinstein kommt dem Brenztraubensäurealdol, das nichts anderes als



eine bedeutsame Rolle dabei zu.

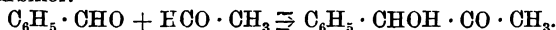
Von grundsätzlicher Bedeutung sind in diesem Zusammenhange die Arbeiten Neubergs über die enzymatische Synthese längerer Kohlenstoffketten, an deren Verwirklichung gleichfalls der Acetaldehyd einen entscheidenden Anteil nimmt. In der Hefe und anderen Organismen fand Neuberg ein Ferment, die Carboligase, das imstande ist, zugefügte fremde Aldehyde mit dem bei der Zuckerspaltung intermediär auftretenden Acetaldehyd zu vereinigen⁵⁾. So gelingt

¹⁾ Bioch. Z. **96**, 133 (1919). ²⁾ Bioch. Z. **117**, 269 (1921).

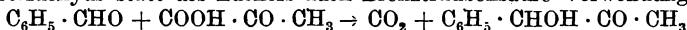
³⁾ Z. techn. Biol. **9**, 100 (1921). ⁴⁾ Ber. **56**, 439 (1923).

⁵⁾ C. Neuberg und J. Hirsch, Bioch. Z. **115**, 282 (1921). — C. Neuberg und L. Liebermann, Bioch. Z. **121**, 311 (1921). — C. Neuberg, Z. angew. Chem. **35**, 90 (1922). — C. Neuberg und A. v. May, Bioch. Z. **140**, 299 (1923).

es z. B., aus Benzaldehyd, den man einer gärenden Zuckerlösung zusetzt, das Phenylacetylcarbinol:

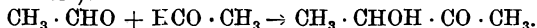


in erheblicher Menge zu gewinnen. Bemerkenswerterweise kann dabei als Lieferant des Acetaldehyds statt des Zuckers auch Brenztraubensäure Verwendung finden:



Das bezeugt von neuem die Wichtigkeit sowohl der Brenztraubensäure als des Acetaldehyds für die synthetischen Vorgänge.

Gibt man an Stelle des Benzaldehyds Acetaldehyd zu einer in Gärung befindlichen Zuckerlösung, so reagiert nach neueren Feststellungen Neubergs dieser zugefügte Acetaldehyd mit dem beim Zuckerzerfall entstehenden Acetaldehyd in analoger Weise und liefert in 100%iger Ausbeute das einfachste Acyloin, das Acetylmethylcarbinol¹⁾:



Auch diese Reaktion läßt sich, losgelöst von der lebenden Zelle, herbeiführen.

Mit der Carboligase ist das erste kohlenstoffkettenerzeugende Enzym aufgefunden worden. Wie man sieht, handelt es sich hier um einen paarigen Aufbau, bei dem die ursprüngliche Kohlenstoffreihe um zwei Kohlenstoffglieder verlängert wird, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß in der Natur fast ausschließlich Fettsäuren mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen vorkommen. Die von der Carboligase hervorgebrachten Acyloine sind den Aldolen isomer; sie können nach chemischen Analogien in diese übergehen und somit Zwischenprodukte der Fettsäuresynthese sein.

III. Physiologie der Fette.

Daß im Tierkörper Fette aus den Komponenten Fettsäure und Glycerin aufgebaut werden können, gilt als erwiesen²⁾. So wurde Tributyrin aus Buttersäure, Glycerin und Wasser bei 37° unter dem Einfluß des auch fettspaltend wirkenden Enzyms Serolipase dargestellt³⁾. Zu den gleichen Ergebnissen kamen Kastle und Loevenhart⁴⁾, während andere die Existenz der Serolipase überhaupt bezweifelten⁵⁾. Der deutlichste Beweis für die Fettsynthese im Körper ist der Tierversuch von Minkowski⁶⁾, der nach Verfütterung von Eruca-säure Erucin, das sich sonst im Tierkörper nicht findet, nachwies⁷⁾. Ebenso wurde bei der Verfütterung von Monoglyceriden an Hunde im Darm die Anwesenheit von Triglyceriden festgestellt⁸⁾.

Synthetische Fettsäureäthylester und Glykolester wurden auch auf Ausnützung geprüft⁹⁾; Talgfettsäureäthylester wurden bei Hunden zu

¹⁾ Neuberg und Reinfurth, *Bioch. Z.* **143**, 553 (1923).

²⁾ Rosenfeldt, *Allgem. med. Zentralbl.* 1901, Nr. 73. — Munck, *Du Bois-Reymonds Arch.* 1883, 273; *Virchows Arch.* **95**, 407. — Lebedeff, *Med. Zentralbl.* 1882, Nr. 8.

³⁾ Henriot, *Lit. s. Inaug.-Diss. „Beiträge zur Synthese der Fette. Symmetr. Glyceride“* von Paul Schacht, Zürich.

⁴⁾ *Amer. Chem. J.* **24**, 491 (1900).

⁵⁾ Doyen und Morel, *Compt. rend.* **134**, 1254 (1902).

⁶⁾ *Jahrb. f. Tierchem.* **16**, 42. ⁷⁾ Vgl. Paul Schacht, *a. a. O.* S. 14.

⁸⁾ Argyris und Frank, *Z. f. Biol.* **59**, 143 (1912).

⁹⁾ Müller und Murschauer, H. H. Franck, *Bioch. Z.* **78**, 63 (1916); *Münc. med. Wochenschr.* **64**, 9 (1917); **65**, 1216 (1918). S. a. E. Rost (Berichte über die gesamte Physiologie 1920, 2, Heft 2), der die gute Ausnützung von 20—30% Zusatz an Äthylestern zum Schweineschmalz zeigte.

96%, bei Zusätzen von 40% Rindertalg zu 98—99% ausgenutzt. 30%ige Mischungen mit Rindertalg wurden beim Menschen zu 93—95%, ohne Störungen zu verursachen, ausgenutzt. Zur Zeit der Fettknappheit wurden in Deutschland beträchtliche Mengen Margarine mit einer aus gehärtetem Tran und Zusätzen von Fettsäureäthylestern bestehenden Fettgrundlage benutzt.

Die Ansichten über die Vorgänge bei der Verdauung der Fette im Tierkörper gehen auseinander.

Nach J. Munck ¹⁾ werden die Fette als solche oder als Seifen resorbiert. Die meisten Autoren sind der Meinung, daß die Fette erst nach voraufgehender Aufspaltung resorbiert werden, da sich nie Fettemulsionen im Darm zeigen ²⁾. Ihre Bestätigung fand diese Ansicht in der Beobachtung ³⁾, daß bei Verfütterung eines Gemisches von Paraffin und Fett das Paraffin vollständig in den Exkrementen wieder ausgeschieden wurde, während das Fett vollkommen resorbiert wurde.

Nach König sind die leichter verdaulichen Fette auch die leichter resorbierbaren. Lührig untersuchte die Beziehung der Geschwindigkeit der Verseifung der Fette zur leichten Verdaulichkeit bzw. Resorbierbarkeit; es zeigten sich keine nennenswerten Unterschiede in den Verseifungsgeschwindigkeiten von Butter, Margarine, Schmalz, Cottonöl, Sesamöl usw. Hiernach müßte kein Unterschied in der Verdaulichkeit zwischen den genannten Fetten bestehen ⁴⁾. Es ist indessen bekannt, daß die höher schmelzenden Fette weniger verdaulich sind als die niedriger schmelzenden ⁵⁾.

Auch von den freien Fettsäuren werden nur die höher schmelzenden Palmitin- und Stearinsäure wenig resorbiert und gehen unverdaut mit dem Kot ab, während freie Ölsäure wie Schweineschmalz ausgenutzt wurde und, der Palmitin- und Stearinsäure zugesetzt, deren Verdaulichkeit sehr steigerte ⁶⁾.

Dementsprechend werden Fette, deren Schm. unter Körpertemperatur liegt, im Darm bis auf 2—3%, Hammelfett (Schm. 49°) bis auf 7—11% ausgenutzt; von Tristearin (Schm. 71,5 bzw. 55°) dagegen werden nur 9—14% ausgenutzt ⁷⁾.

Die Assimilierbarkeit der freien Fettsäuren ist im allgemeinen eine Funktion des Mol.-Gewichts, doch werden ungesättigte Säuren, z. B. Ölsäure und Erucasäure, schneller zerstört als Stearinsäure ⁸⁾. Dieser Vorgang entspricht dem bekannten leichteren Abbau der Ölsäure bei Gegenwart von Luft.

Die Veränderungen, welche die Fette im menschlichen Körper erleiden, gestalten sich folgendermaßen ⁹⁾: Das im Pankreassaft, dem Bauch-

¹⁾ Zentralbl. f. Physiol. 14, 121 durch Chem. Zentralbl. 1900, II, 390.

²⁾ Pflügers Arch. 82, 303, 23/10.

³⁾ v. Henriques und C. Hansen, Zentralbl. f. Physiol. 14, 313.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 24, 647 (1900). ⁵⁾ Zuntz, Nahrung und Ernährung, 1918.

⁶⁾ E. Rost, a. a. O. ⁷⁾ Arnschink, Z. f. Biol. 26, 434 (1890).

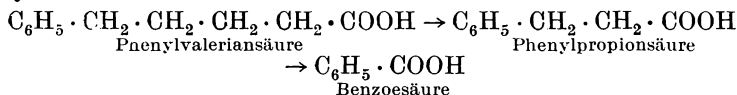
⁸⁾ Spieckermann, Z. Nahr.- u. Genußm. 27, 83 (1914). — Rudolf, Z. physiol. Chem. 101, 99 (1918).

⁹⁾ Braun, Seifenfabrikant 35, Nr. 24 (1915).

speichel, sich findende Ferment Steapsin hydrolysiert die aufgenommenen Fette, nachdem das im Pankreassaft ebenfalls (in Mengen von 0,2—0,4%) vorkommende Natriumcarbonat die freien Fettsäuren neutralisiert und mit Hilfe der gebildeten Seife und der freiwerdenden Kohlensäure das Fett fein emulgiert hat; auch die Lecithine werden durch das Steapsin zu Glycerinphosphorsäure, freier Fettsäure und Cholin abgebaut. Die Resorption der gespaltenen Fette erfolgt zum Teil durch die Darmepithelzellen. Die in der Galle enthaltenen Cholate haben wahrscheinlich ebenfalls die Aufgabe, die Fette zu emulgieren, die Zellwände für Fett benetzbar zu machen und die Resorption zu fördern. Im Darmsaft werden die Fette durch das Ferment Lipase weiter abgebaut.

Das fettspaltend wirkende Enzym Lipase wurde von Willstätter¹⁾ näher untersucht. Er nimmt in dem Enzymmolekül einen kolloidalen Träger und eine aktive Gruppe an, welche rein chemisch durch Affinitätsreste und Partialvalenzen ihre spezifische Wirksamkeit ausübt, wobei das sehr empfindliche Molekül unverändert bleibt. Zur Isolierung der Enzyme werden außerordentlich verfeinerte Adsorptionsmethoden verwendet. So gelang es, aus der Pankreaslipase ein Produkt von 300facher Wirksamkeit gegenüber dem trockenen entfetteten Organ zu erhalten.

Der Aufbau von Neutralfett aus Glycerin und Fettsäuren, welches ersteres die Darmwand selbst liefert, findet in letzterer statt, auch bei Verfütterung von Fettsäuren und Seifen. Ebenso werden die im Haut- und Haarfett sowie im Blut vorkommenden Cholesterinester der höheren Fettsäuren und die Lecithine (Glycerinphosphorsäurecholinester) im Körper aufgebaut²⁾. Das Fett bildet im Körper einen Reservestoff, der bei angestrengter Muskelarbeit oder beim Hungern bis zu Kohlendioxyd und Wasser abgebaut wird. Über den dabei erfolgenden stufenweisen Abbau weiß man jetzt, daß gesättigte, aliphatische und aromatische Fettsäuren am β -Kohlenstoffatom aufoxydiert werden³⁾. So führte bei einem Hunde die Verfütterung von Phenylpropionsäure zur Ausscheidung von Benzoesäure bzw. Hippursäure (Benzoylglykokoll). Phenylvaleriansäure ergab bei der Verfütterung durch zweimalige β -Oxydation ebenfalls Benzoesäure.



Werden größere Mengen Fett dem Körper zugeführt, so geht ein Teil unverändert mit den Faeces wieder fort, weshalb die Verwertung des Faecalfettes bis zu einem gewissen Grad zur Gewinnung technischer Fette aus den Abwässern versucht worden ist (s. S. 517.)

Die spezifische Wirkung des Fettes bei der Verdauung soll darauf beruhen, daß die beim Abbau der Eiweißstoffe entstehenden Aminosäuren

¹⁾ Willstätter, Ber. 55, 3601 (1922). — Willstätter, Waldschmidt-Leitz und Memmen, Z. physiol. Chem. 125, 93 (1923). — Willstätter und Waldschmidt-Leitz, ibid. S. 132.

²⁾ M. Schenk, Z. angew. Chem. 35, 393 (1922). — G. Trier, Über einfache Pflanzenbasen und ihre Beziehungen zum Aufbau der Eiweißstoffe und Lecithine. Gebr. Bornträger, Berlin (1912).

³⁾ Thomas und Schotte, Z. physiol. Chem. 104, 141 (1919).

sich mit den aus den Fetten abgespaltenen Fettsäuren zu Lipoproteiden verbinden, während das abgespaltene Glycerin die Entstehung dieser Verbindung beschleunigt. Die Lipoproteide werden direkt assimiliert ¹⁾.

Das butterartige und gelb gefärbte Menschenfett hat $d = 0,918$, Schm. $17,5^{\circ}$, enthält $4,9$ — $6,9\%$ Stearinsäure, $16,9$ — $21,1\%$ Palmitinsäure und $65,8$ — $86,7\%$ Ölsäure und soll diese Säuren als Tripalmitin und Oleodistearin enthalten, daneben $0,33\%$ Unverseifbares und $0,084\%$ Lecithin. Das Leichenwachs ist durch Zersetzung aus dem Fett entstanden, enthält freie Fettsäuren (S.-Z. 203) und $16,7\%$ Unverseifbares.

Der Fettgehalt der menschlichen Haare schwankt in weiten Grenzen, wobei die künstliche Fettung der Haare wohl mitspricht. Bibra fand 4% , Stiepel 6% , Linser ²⁾ bei ungesalbten Köpfen nur $2,6\%$. Beetz 11 — 14% . Das Haarfett hat nach Stiepel V.-Z. = $113,9$ und 43% Unverseifbares, nach Linser V.-Z. = $139,4$ und 45% Unverseifbares; das Fett hat nach Röhmann eine ähnliche Zusammensetzung wie das Wollfett, es besteht aus Estern des Cholesterins und anderer höherer Alkohole.

Biologisch und therapeutisch interessant ist der hohe Fett- bzw. Wachsgehalt vieler Mikroorganismen, z. B. der Fettheife (s. S. 516) und mancher Bakterien, wie des Diphtherie-, Syphilis- und Tuberkelbacillus. Insbesondere der letztere ist sehr reich an Wachs, das der Träger der Farbenreaktion der Bacillen gegenüber Anilinfarbstoffen ist ³⁾ und chemisch einem echten Wachs entspricht ⁴⁾. Auf den hohen Fettgehalt der Tuberkelbacillen ist wiederholt hingewiesen und dieser als Träger der Säurefestigkeit der Bacillen erkannt werden. Die Lymphocyten, d. h. die einkernigen basophilen weißen Blutkörperchen enthalten im Gegensatz zu den gelapptkernigen Leukocyten ein fettspaltendes Ferment ⁵⁾, das auch auf das Wachs der Tuberkelbacillen spaltend und abbauend wirkt; man erblickt daher in jenen Körperchen, die in Lymphdrüsen, in der Milz usw. angereichert sind, eine spezifische Waffe gegen den Tuberkelbacillus. Ein lebender Körper bildet um so mehr fett- und wachsspaltende, also Tuberkelbacillen zerstörende Fermente, je mehr Fett z. B. in Form von Lebertran, Butter, Milch usw. ihm zugeführt wird ⁶⁾.

Das durch Extraktion der Pankreasdrüse nach dem Patent Röhmann gewonnene tryptische Ferment, das als Waschmittel „Burnus“ oder Triton in den Handel kommt ⁷⁾, soll nicht nur eiweißhaltigen Schmutz entfernen, sondern auch Fette spalten.

¹⁾ Chem. Umsch. **26**, 140 (1919). ²⁾ Habilitationsschrift, Tübingen 1904.

³⁾ Th. Weyl, Dtsch. med. Wochenschr. 1891, Nr. 7.

⁴⁾ H. Aronson, ebenda 1898, Nr. 22 u. Berl. klin. Wochenschr. 1899, S. 484; 1900, Nr. 35.

⁵⁾ S. Bergel, Münch. med. Wochenschr. 1909, Nr. 2; Arb. a. d. Kaiser-Wilhelms-Inst. f. exp. Therap., durch Z. f. Tuberkul. **22**, 343 (1914); **23**, 345 (1915); Klinische Beitr. **38**, 95 (1917).

⁶⁾ Wassermann, Vortr. in d. Ärzteversamml. d. Waffenbrüderlichen Vereinigung, durch Chem. Umsch. **25**, 29 (1918).

⁷⁾ Kind, Seifenfabrikant **36**, 257 (1916).

Die Ursache der festen Beschaffenheit vieler fettreicher pflanzlicher und tierischer Gewebe liegt darin, daß das Fett emulsionsartig in dem Gewebe verteilt ist ¹⁾. Eine Emulsion zweier Flüssigkeiten hat eine viel größere Viscosität als jede der beiden Konstituenten. Die dem Wasser die fettemulgierenden Eigenschaften verleihenden Stoffe sind hydratisierte Proteine, Seifen und Kohlenhydrate, d. h. die Bestandteile des Protoplasmas. Bei der Aufhebung der Emulsionen, die bei Geweben eine pathologische Erweichung darstellt, werden die Viscositäten der Konstituenten wieder erreicht.

Anlässlich der im Jahre 1910 in Deutschland aufgetretenen Margarinevergiftungen ist die Giftigkeit des der Margarine zugesetzt gewesenen indischen sog. Marattifettes (S. 600, Tab. 143), das mit Chaulmugrafett identisch erschien ²⁾, festgestellt worden. Auch das aus den Ukuhubanüssen ³⁾ gewonnene Ukuhubafett erwies sich bei der Einspritzung in die Bauchhöhle von Meerschweinchen und Kaninchen als giftig. Reine Fette sind sonst, von der purgierenden Wirkung des Ricinusöls abgesehen, nicht giftig. Dagegen schädigen ⁴⁾ die Seifen, z. B. ölsaures Natron, die Herzwirkung. Intravenös injiziert, vermindern sie den Blutdruck und wirken durch Lähmung der Gehirntätigkeit narkotisierend (Munck). Freie Fettsäuren sind, soweit sie wasserlöslich sind, von der Buttersäure aufwärts giftig, ebenso Aldehyde. Daher können zersetzte ranzige Fette gesundheitsschädigend wirken.

IV. Vitamine ⁵⁾

(Nutramine, Komplettime).

Unter Vitaminen versteht man erst neuerdings in ihrer Wirkung und Bedeutung bekanntgewordene Stoffe organischer Natur, die sich mehr oder weniger in den meisten natürlichen Nahrungsmitteln, auch in den Fetten finden, aber weder zu den Eiweißkörpern noch zu den Fetten noch zu den Kohlenhydraten zugerechnet werden können. Man kennt nicht ihre chemische Zusammensetzung, weiß aber, daß sie für Wachstum und ordnungsgemäße Lebenserhaltung unentbehrlich sind. Als Ursache einer Reihe von Krankheiten, wie Skorbut, Beriberi u. a. wurde neuerdings mangelnder Vitamingehalt der betreffenden Nahrung, z. B. bei geschältem Reis festgestellt. Die Frage nach dem Gehalt der Fette an Vitaminstoffen beansprucht daher ebenfalls starkes Interesse.

¹⁾ Fischer und Hooker, Kolloid-Ztschr. 18, 242 (1916).

²⁾ H. Thoms und F. Müller, Z. Nahr.- u. Genußm. 22, 226 (1911).

³⁾ Holde und Bleyman, Z. D. Öl- u. Fettind. 41, 401, 419 (1921).

⁴⁾ Bokorny, Chem.-Ztg. 35, 630 (1911).

⁵⁾ E. Abderhalden und H. Schaumann, Pflügers Arch. 172, 1 (1918). — E. Abderhalden, Die Grundlage unserer Ernährung 1919, S. 35ff. Verlag von Julius Springer, Berlin. — Ragnar Berg, Die Vitamine 1922. S. Hirzel, Leipzig. — Steenbock, Sell u. Mitarb., Chem. Zentralbl. 1922, III, 281, 1232; ebenda 1923, III, 1527/28. — Casimir Funk, Die Vitamine. — W. Fahrion, Chem. Umsch. 28, 30 (1921); J. C. Drummond, J. Soc. Chem. Ind. 40, 81.

Tabelle 108¹⁾.

Vitamingehalt von Fetten und Ölen im Vergleich zu anderen Nährstoffen.

	Bezeichnung	Fettlöslicher antirachitischer Faktor A-Vitamin	Wasserlöslicher Antiberiberi- Faktor B-Vitamin	Antiskorbu- tischer Faktor C-Vitamin
Fette	Butter	+++	0	—
	Lebertran	+++	0	—
	Hammelfett	++	0	—
	Erdnußöl	+	—	—
	Rinderfett	++	—	—
	Schweinefett	0	—	—
	Olivenöl	0	—	—
	Cocosöl	0	—	—
	Leinöl	0	—	—
	Fischöl, Walfisch- trane, Heringsöl	++	—	—
	Gehärtete Fette	0	—	—
	Margarine	0	—	—
	Nußbutter	+	—	—
	Fleisch	Magerfleisch	+	+
Leber		++	++	+
Eier	Frisch	++	+++	0?
	Getrocknet	++	+++	0?
Kuhvoll- milch	Roh	++	+	+
	Abgerahmt	0	+	+

Wie aus Tabelle 108 hervorgeht, unterscheidet man drei Arten von Vitaminen mit verschiedenen physiologischen Wirksamkeiten. Die tierischen Fette zeigen einen teilweise erheblichen Gehalt an A-Vitamin, während die pflanzlichen Fette nur sehr wenig oder gar kein A-Vitamin enthalten²⁾. B- und C-Vitamin scheinen, soweit bisher bekannt, in allen Fetten gleichmäßig zu fehlen. Zusammenfassend kann man daher sagen, daß die Klasse der Fettkörper als Vitaminträger, besonders was wasserlösliche antineuritische und antiskorbutische Faktoren anbetrifft, gegenüber den Hauptvitaminträgern, Eier, Fleisch, Obst und Gemüse, stark zurücktritt.

Bemerkenswert ist aber der hohe Vitamingehalt an Faktor A (von Ragnar Berg Kompletin A genannt) in der Butter, dem Vollmilch-

¹⁾ C. Brahm, Z. angew. Chem. 36, 273 (1923).

²⁾ Über den Vitamingehalt der Milch vgl. K. Thomas, Z. angew. Chem. 34, 605 (1921); Über den Vitamingehalt von Fischölen vgl. S. S. Zilva und J. C. Drummond, Ber. ges. Physiol. 10, 389. Vitamin A ist viel weniger gegen Temperaturerhöhung empfindlich als Vitamin C, so daß es in vorsichtig ausgelassener Butter erhalten bleibt, dagegen verschwindet es beim Ranzigwerden der Butter, wenn man diese z. B. in dünner Schicht ausbreitet.

rahm und dem Tran, während in den pflanzlichen Fetten der Margarine dieser Faktor fehlt oder nur in geringen Mengen (Nußbutter) vorhanden ist. Oleomargarin oder tierische Margarine stehen gemäß obiger Tabelle in bezug auf Gehalt an Kompletin A etwa in der Mitte zwischen Kuhbutter und Pflanzenmargarine.

Die Margarineindustrie wird also dahin streben, ihre Produkte auch in bezug auf Gehalt an Kompletin A der modernen Ernährungslehre anzupassen ¹⁾.

Die spezifische antirachitische Wirkung des Lebertrans soll aber nach anderer Ansicht, nicht auf den hohen Vitamingehalt, sondern auf seinen Gehalt an bestimmten Oxysäuren zurückzuführen sein ²⁾.

Bemerkenswert ist z. B. auch, daß in abgerahmter, also butterfettärmerer Vollmilch der Gehalt an Kompletin A verschwunden ist, und daß Butter, Rahm und Lebertran in bezug auf Gehalt an dem antirachitischen Faktor A trotz Fehlens der wasserlöslichen Faktoren B und C (antineuritisch, antiberiberitisch, antiskorbutisch) an erster Stelle stehen.

Der Name Vitamine ist von Casimir Funk eingeführt worden; Schaumann und Boruttau nennen sie „Ergänzungstoffe“, Ragnar Berg analog „Kompletin“, Abderhalden den antineuritischen Stoff „Etonin“, den Wachstum fördernden Stoff „Nutramin“. Der Nachweis der Vitamine erfolgt so, daß man Tauben durch vitaminfreie Kost krank macht und durch Zulage des vitaminhaltigen Materials beobachtet, ob die Ausfallserscheinungen verschwinden ³⁾.

V. Spezielle chemische Zusammensetzung.

1. Bindung des Glycerins in den Fetten.

Die Grundlagen der Erkenntnis des chemischen Aufbaues der Fette hat Chevreul in seinem klassischen Werk: „Les corps gras d'origine animale“ ⁴⁾ geliefert.

Die frühere Annahme, daß das Glycerin in den Glyceridmolekülen nur an eine Fettsäure, z. B. an Ölsäure im Triolein, an Palmitinsäure im Tripalmitin usw. gebunden sei und die Fette nur Gemische solcher einheitlicher bzw. einsäuriger oder gleichsauriger Glyceride seien, wurde durch die schon oben erwähnte Auffindung sog. gemischtsauriger oder mehrsauriger Glyceride, bei denen das Glycerin in demselben Fettmolekül an verschiedene Fettsäuren gebunden ist, vor etwa 30 Jahren hinfällig. So wurden z. B. folgende gemischtsaurige Glyceride in Fetten ermittelt:

¹⁾ Stadlinger, Chem. Umsch. **30**, 84 (1923).

²⁾ Stoeltzner, Münch. med. Wochenschr. **68**, 272 (1921).

³⁾ E. Abderhalden, loc. cit. S. 37.

⁴⁾ Paris 1815—1823, Neuauflage 1889.

Tabelle 109.

In Fetten aufgefundene gemischtsäurige Glyceride.

	Name	Formel	Schmp. ° C	Autor
Kuhbutter	Oleopalmito- butyrin	$C_3H_5 \cdot (C_4H_7O_2 \cdot C_{15}H_{33}O_2 \cdot C_{16}H_{31}O_2)$	15,5	J. Bell ¹⁾ , Blyth u. Robertson ²⁾
Mkanifett	Oleodistearin	$C_3H_5 \cdot C_{18}H_{35}O_2(C_{18}H_{35}O_2)_2$	44	R. Heise ³⁾
Schweine- fett	α -Palmito- distearin	$C_3H_5 \cdot C_{16}H_{31}O_2(C_{18}H_{35}O_2)_2$	68,5	A. Bömer ⁴⁾
	Stearodipalmitin	$C_3H_5 \cdot C_{18}H_{35}O_2(C_{16}H_{31}O_2)_2$	58,2	
Rinderfett	β -Palmito- distearin	$C_3H_5 \cdot C_{16}H_{31}O_2(C_{18}H_{35}O_2)_2$	63,3	Derselbe ⁵⁾
	Stearodipalmitin	$C_3H_5 \cdot C_{18}H_{35}O_2(C_{16}H_{31}O_2)_2$	55 u. 60	
Gänsefett	Dioleopalmitin 30% d. Fettes	$C_3H_5 \cdot C_{16}H_{31}O_2(C_{18}H_{35}O_2)_2$	—	Bömer und Merten ⁶⁾ Amberger und Bromig ⁷⁾
	Stearodipalmitin	$C_3H_5 \cdot C_{18}H_{35}O_2(C_{16}H_{31}O_2)_2$	47 u. 57,6	
	β -Palmito- distearin Dioleostearin	$C_3H_5 \cdot C_{16}H_{31}O_2(C_{18}H_{35}O_2)_2$ $C_3H_5 \cdot C_{18}H_{35}O_2(C_{18}H_{35}O_2)_2$	51,6 bis 63,6 —	Bömer und Merten ⁶⁾
Cocosfett	Caprylolauro- myristin	$C_3H_5 \cdot C_8H_{15}O_2 \cdot C_{12}H_{23}O_2 \cdot C_{14}H_{27}O_2$	13—15	Bömer und Baumann ⁸⁾
	75% des Fettes Myristodilaurin	$C_3H_5 \cdot C_{14}H_{27}O_2(C_{12}H_{23}O_2)_2$	33	
	Laurodimyristin	$C_3H_5 \cdot C_{12}H_{23}O_2(C_{14}H_{27}O_2)_2$	37/38	
	Palmito- dimyristin	$C_3H_5 \cdot C_{16}H_{31}O_2(C_{14}H_{27}O_2)_2$	45	
	Myristo- dipalmitin	$C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_2 \cdot C_{14}H_{27}O_2$	51	
Rüböl	Oleodierucin	$C_3H_5(C_{22}H_{41}O_2)_2C_{18}H_{33}O_2$	—	C. Amberger ⁹⁾

1) Chemistry of Foods 3, 44. 2) Abstr. Proc. Chem. Soc. 61, 5 (1891).

3) Arb. kaiserl. Gesundheitsamt 1896, 540; 1897, 306 u. Chem. Umsch. 6, 91 (1899); s. a. Henriques und Künne, ebenda 6, 45 (1899). In der Kakao-
butter fand Fritzweiler ebenfalls Oleodistearin (6%). (Arb. kaiserl. Gesundheits-
amt 1901, 371.)4) Z. Nahr.- u. Genußm. 25, 322 (1913). Im Gegensatz zu Rinds- und Hammel-
talg enthält Schweinefett nach Bömer kein Tristearin.

5) Chem.-Ztg. 37, 890 (1913); s. a. Hansen, Arch. f. Hyg. 42, 1 (1902).

6) Z. Nahr.- u. Genußm. 43, 136 (1922).

7) Ebenda 42, 193 (1921); Klimont und Mayer [M. f. Chem. 36, 281 (1915)]
fanden ebenfalls im Gänsefett Stearodipalmitin; das von ihnen im Gänsefett
gefundene Dimargaropalmitin bzw. Dipalmitomargarin haben Bömer und Merten
als ein eutektisches Gemenge der entsprechenden Glyceride von Palmitin- und
Stearinsäure erkannt.8) Chem.-Ztg. 38, 844 (1914); Z. Nahr.- u. Genußm. 41, 151 (1920); Die Abschei-
dung der gemischtsäurigen Glyceride aus dem Fette erfolgt durch Destillation
im Kathodenvakuum und fraktioniertes Lösen der Destillate in Aceton.9) Z. Nahr.- u. Genußm. 41, 201 (1920); das Vorkommen des von Reimer
und Will im Rüböl gefundenen Dierucins [Ber. 19, 3320 (1886)] wird in der ge-
nannten Arbeit von Amberger bestritten.

Tabelle 109 (Fortsetzung).

	Name	Formel	Schmp. ° C	Autor
Leinöl	Dioleostearin	$C_3H_5 \cdot C_{18}H_{35}O_2(C_{18}H_{33}O_2)_2$	—	Gg. Schicht A.G., Aussig a. d. Elbe ¹⁾
	Linoleodistearin	$C_3H_5 \cdot C_{18}H_{31}O_2(C_{18}H_{35}O_2)_2$	32	
Hammeltalg	Palmitodistearin	$C_3H_5 \cdot C_{16}H_{31}O_2(C_{18}H_{35}O_2)_2$	63,3	Kreis und Hafner A. Bömer ²⁾
	Dipalmitostearin	$C_3H_5 \cdot C_{18}H_{35}O_2(C_{16}H_{31}O_2)_2$	57,5	
Gehärtetes Ricinusöl	Stearodioxy- stearin	$C_3H_5 \cdot C_{18}H_{35}O_2(C_{18}H_{35}O_3)_2$	75	A. Bömer ³⁾
	Distearooxy- stearin	$C_3H_5 \cdot C_{18}H_{35}O_3(C_{18}H_{35}O_2)_2$	69,5	
Kakaobutter	Stearopalmito- olein	$C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)$ $(C_{16}H_{31}O_2)(C_{18}H_{33}O_2)$	42 bzw. 31—32	Hansen ⁴⁾ J. Klimont ⁵⁾

Gemischtsäurige Glyceride, die durch Abkühlen der ätherischen Lösung des Öles auf -50° abgeschieden werden, enthält z. B. Olivenöl⁶⁾. Das feste gemischtsäurige Glycerid des Olivenöles schmilzt bei $+30^{\circ}$. Es beträgt nur 1,5% des Öles und enthält $\frac{1}{3}$ Ölsäure und $\frac{2}{3}$ feste Säuren, in denen neben Stearinsäure und wenig Arachinsäure vorwiegend Palmitinsäure enthalten ist; es stellt eine feste Lösung verschiedener gemischtsäuriger Glyceride dar. Neben diesen festen Glyceriden enthält Olivenöl beträchtliche Mengen bei Zimmerwärme flüssiger gemichtsäuriger Glyceride mit 2 Mol. Ölsäure und 1 Mol. fester Säuren. Der niedrige Schmelzpunkt der gemichtsäurigen Glyceride bedingt also die flüssige Konsistenz der fetten Öle⁷⁾. Gemichtsäurige Glyceride schmelzen tiefer als die entsprechenden Gemische einfacher Triglyceride: Palmitodistearine bei 63,3 und 68 $^{\circ}$; ein Gemisch entsprechender Mengen von Tripalmitin und Tristearin bei 71 $^{\circ}$. Mischungen gemichtsäuriger Glyceride schmelzen noch tiefer als rechnerisch dem Mischungsverhältnis entspricht. So erstarrt Leinöl erst bei -27° , trotzdem es 8—9% fester Säuren enthält; die freien Gesamtsäuren des Leinöls, bei denen die gegenseitige molekulare Bindung aufgelöst ist, werden bei 17 bis 23 $^{\circ}$ fest⁸⁾. Im Einklang damit bestehen die aus Leinöl in starker Winterkälte sich abscheidenden festen Glyceride aus gemichtsäurigen Glyceriden (gesättigter und ungesättigter Säuren); so wurden Oleodipalmitin, Dioleostearin, Linoleodistearin und Oleolinoleopalmitin gefunden⁹⁾. Bereits 4,8% Stearin geben im Triolein Schmelzpunkt $+28^{\circ}$, 6,1%

¹⁾ Seifenfabrikant 34, 673 u. 717 (1914).

²⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. 7, 641 (1904); ib. 17, 353 (1909).

³⁾ Chem. Umsch. 30, 202 (1923).

⁴⁾ Hansen, loc. cit., fand das Glycerid im Talg.

⁵⁾ Klimont, Ber. 34, 2636 (1901), fand das Glycerid in der Kakaobutter.

⁶⁾ Holde und Stange, Ber. 34, 2402 (1901).

⁷⁾ Holde, Ber. 35, 4307 (1902) u. 45, 3701 (1912).

⁸⁾ A. Eisenstein, Die Öl- u. Fettindustrie, Wien, 1, Nr. 19—22 (1919); Chem. Umsch. 27, 3 (1920).

⁹⁾ G. Schicht A. G., Z. Öl- u. Fettind. (früher Seifenfabrikant) 34, 701 (1914).

Palmitin im Triolein Schmelzpunkt $+25^{\circ}$, je 4,5% Tristearin und Tripalmitin, im Triolein gelöst, Schmelzpunkt $31,7^{\circ}$ ¹⁾. Da Olivenöl vorwiegend Ölsäure, 15–20% Palmitin- und Stearinsäure und kleine Mengen Arachinsäure enthält, in den gemischtsäurigen festen Glyceriden des Olivenöls vom Schm. 30° aber $\frac{1}{3}$ – $\frac{2}{3}$ an festen Säuren neben Ölsäure enthalten ist, so ist seine flüssige Konsistenz durch die gemischtsäurige Konstitution der Glyceride begründet. Auch der tiefe Erstarrungspunkt des Leinöles wird auf ähnliche Weise erklärt²⁾.

Nach Eibner³⁾ dürfte auch nur der gemischtsäurige Aufbau der Glyceride der neben der Linol- und Linolensäure im Leinöl vorkommenden Ölsäure und Stearinsäure das Trocknungsvermögen des Leinöles bedingen, da Ölsäure und Stearinsäure nicht trocknen. In alten Fetten sind gelegentlich auch Diglyceride, z. B. im alten Rapsöl Dierucin, $C_3H_5(C_{22}H_{41}O_2)_2OH$, gefunden worden⁴⁾. Dagegen sprechen andere Befunde⁵⁾ (s. a. S. 479, Fußnote 9).

2. Ursachen des doppelten Schmelzpunktes fester Glyceride.

Feste Glyceride zeigen, wie zuerst Heintz bei Stearin erkannte, öfter doppelten Schmelzpunkt, indem die geschmolzenen und dann wieder erstarrten Fette bei erneutem Schmelzen erst bei höherer Temperatur als beim ersten Schmelzen flüssig werden (s. Tabelle 109).

Die aus Lösungsmitteln krystallisierenden Glyceride haben nur einen Schmelzpunkt, bilden also die stabile Modifikation, während die aus den Schmelzflüssen beim schnellen Abkühlen erhaltene Modifikation der Glyceride labil ist, welche bei dem sog. ersten Schmelzpunkt in die stabile übergeht. Die gleiche Umwandlung findet allmählich auch bei Zimmertemperatur statt.

Die Ursache des doppelten Schmelzpunktes erblickte man⁶⁾ in verschiedenen inneren Modifikationen, in Unterkühlungen wie bei Wasser bzw. bei übersättigten Glaubersalzlösungen⁷⁾, in einer Dimorphie oder Isomorphie ähnlich wie bei Schwefel und Kieselsäure⁸⁾. E. Fischer⁹⁾ nimmt bei Diglyceriden und gemischtsäurigen Triglyceriden eine schon bei gewöhnlicher bzw. Schmelzpunkttemperatur verlaufende Umesterung (s. S. 511) an. Für den doppelten Schmelzpunkt einsäuriger Triglyceride gibt diese Hypothese allerdings keine Erklärung. A. Grün¹⁰⁾, der in dem Di- und Trilaurin ein gutes Beispiel dieses Falles bearbeitete, sprach sich ursprünglich für eine Polymorphie, Polymerie oder eine subtile

¹⁾ Kremann und Schoulz, Monatshefte **33**, 1063 (1912); s. a. Kremann und Klein, ebenda **34**, 1291 (1913).

²⁾ G. Schicht A.G., Aussig loc. cit.

³⁾ Die Ölfarbe in Kunst- und Handwerk, München 1920. Verlag d. techn. Mittel. f. Malerei.

⁴⁾ Reimer und Will, Ber. **19**, 3320 (1886); **40**, 256 (1907).

⁵⁾ Marcusson, Ber. **39**, 3466 (1906).

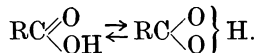
⁶⁾ Duffy, J. prakt. Chem. **57**, 335 (1852).

⁷⁾ Guth, Z. Biol. **44**, N. F. **26**, 109 (1903).

⁸⁾ Bömer, Z. Nahr.- u. Genußm. **14**, 96 (1907).

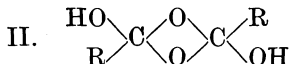
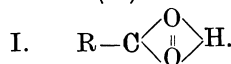
⁹⁾ Ber. **53**, 1634 (1920). ¹⁰⁾ Ber. **45**, 3691 (1912).

strukturchemische Isomerie (Moto-Isomerie)¹⁾ aus, machte aber später²⁾ darauf aufmerksam, daß man mit Hilfe der Hantzschschen Theorie³⁾ auch bei einsäurigen Glyceriden die genannten Schmelzpunktsanomalien erklären könnte: nach dieser Theorie können alle Carbonsäureester in koordinationsisomeren Formen auftreten, wobei die freien Säuren Gleichgewichte zwischen Pseudosäuren $\left(\text{RC} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \right)$ und echten Säuren $\left(\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right) \text{H}$ vorstellen:



Die Ester sind nach den Pseudosäuren, die Salze nach den echten Säuren konstituiert. Es sei nun naheliegend anzunehmen, daß ebenso wie fett-saure Salze durch Solvatbildung in die Carboxylform übergehen können, auch die Umformung des Pseudosäureesters in die Ester der echten Säuren erfolgen könne; hierauf ließe sich die Erscheinung des doppelten Schmelzpunktes fester Glyceride zurückführen.

Im Gegensatz zu Hantzsch ist Oddo⁴⁾ mit Rücksicht auf das kryoskopische Verhalten der Säuren in Schwefelsäure der Ansicht, daß den elektrisch dissoziierbaren Formen der Säuren die alte Carboxylformel zukommt, während die nicht dissoziierbaren Modifikationen seiner mesohydrischen Formel (I) entsprechen sollen; in Lösung bestehen außerdem dimere Formen (II).



3. Art der Fettsäuren in den Fetten.

Im allgemeinen finden sich in den natürlichen Fetten nur Säuren mit paarer Kohlenstoffatomzahl, die, abgesehen von der cyclischen Chaulmugrasäure, sämtlich aliphatische sind (s. Tab. 110). Die von Chevreul zuerst im Menschenfett und in anderen Fetten gefundene sog. Margarinsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$ erwies sich später⁵⁾ beim Fraktionieren mit Magnesiumacetat als ein beim bloßen Umkrystallisieren aus Alkohol nicht trennbares Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure. Die Säure wurde aber 1890 wieder im fetten Öl von *Datura stramonium*⁶⁾ beim fraktionierten Fällen der festen Säuren nach Heintz, ferner im Palmfett⁷⁾ mittels der gleichen Methode und Vakuumdestillation, wie auch im Schweinefett⁸⁾ gefunden. Eine eingehende Nachprüfung⁹⁾ dieser

¹⁾ Knoevenagel, Ber. 40, 515 (1907).

²⁾ Z. Öl- u. Fettind. 39, 225, 252 (1919); Ber. 54, 291 (1921); Chem. Umsch. 26, 91 (1919).

³⁾ Ber. 50, 1422 (1917).

⁴⁾ Gazz. chimica ital. 47, II 200, 232 (1917); 48, I 17 (1918).

⁵⁾ W. Heintz, J. prakt. Chem. 66, 1 (1855).

⁶⁾ Gérard, Compt. rend. 3, 305 (1890); Ann. d. chim. et de phys. 6. sér. 27, 549 (1892).

⁷⁾ Nördlinger, Z. angew. Chem. 5, 110 (1892).

⁸⁾ Kreis und Hafner, Ber. 36, 2770 (1903).

⁹⁾ Holde, Marcusson und Ubbelohde, Ber. 38, 1247 (1905).

Säuren mittels der Heintzschenschen Fraktioniermethode, sowie mittels Vakuumdestillation ließ diese vermeintlichen Säuren $C_{17}H_{34}O_2$ sämtlich als Gemische von Palmitin- und Stearinsäure erkennen, die als feste, bei 55 bzw. 55,5/56,5^o schmelzende Lösungen etwa molekularer Mengen beider Säuren ineinander die einheitliche Säure $C_{17}H_{34}O_2$ vortäuschten.

Als mit der einheitlichen Daturinsäure $C_{17}H_{34}O_2$ identisch wurde der Hauptteil der festen gesättigten Fettsäuren im Reinfarnblütenextrakt¹⁾ sowie im Kaffeebohnenöl²⁾ angesprochen. In letzterem sowie abermals im Daturaöl³⁾ wurde durch fraktioniertes Fällen der festen gesättigten Säuren mit Lithiumsalzen (s. S. 533) eine einheitliche Säure $C_{17}H_{34}O_2$ aufgefunden und nach diesem Verfahren auch im Pferdefett⁴⁾ und Gänsefett⁵⁾ diese Säure mit dem Schmelzpunkt 57/57,5^o isoliert. Es wurde nämlich schon früher festgestellt⁶⁾, daß die zur Fraktionierung der Fettsäuren benutzten zweiwertigen Metalle wie Magnesium, Barium und Blei gemischte Salze zu bilden pflegen. Das einwertige Lithium bildet keine solchen gemischten Salze und hat außerdem die Eigenschaft, ähnlich den Erdalkalimetallen, nicht gelatinierende Seifen zu bilden. Mittels des Flüchtigkeitsfaktors⁷⁾ (die beim Überdestillieren mit 100 cm³ Wasser übergehende Säuremenge) wurde für das Pferdefett⁸⁾ und mittels weitgehender Fraktionierung für das Gänsefett⁹⁾ das Vorkommen einer Säure $C_{17}H_{34}O_2$ in den letztgenannten Fetten widerlegt. Auch die im Nachtkerzensamenfett¹⁰⁾ sowie im Erdnußöl¹¹⁾ gefundene Heptadecyl- oder Daturinsäure konnte mittels des Flüchtigkeitsfaktors als ein Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure erkannt werden. Im ostindischen Wachs sollen als Hauptbestandteile Margarinsäure und Oxymargarinsäure enthalten sein¹²⁾.

Neuerdings sind sowohl in den sauren Oxydationsprodukten von Paraffin¹³⁾ als auch im Montanwachs¹⁴⁾, hier allerdings auch im Gegensatz zu anderen Autoren¹⁵⁾, höhere Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffatomzahl festgestellt worden. Die benutzte Methodik des Nachweises dieser Säuren in den Oxydationsprodukten von Paraffin läßt freilich obige methodische Erfahrung außer acht. Von den Säuren

¹⁾ Matthes und Serger, Arch. d. Pharm. **247**, 418 (1909).

²⁾ H. Meyer und A. Eckert, Mon. f. Chem. **31**, 1227 (1910).

³⁾ H. Meyer und R. Beer, ebenda **33**, 311, 326 (1912).

⁴⁾ J. Klimont, E. Meisl und K. Mayer, ebenda **35**, 1115 (1914).

⁵⁾ J. Klimont und K. Mayer, ebenda **36**, 281 (1915).

⁶⁾ Partheil und Ferié, Arch. d. Pharm. **241**, 545 (1903).

⁷⁾ Dons, Z. Nahr.- u. Genußm. **16**, 705 (1908); für höhere Fettsäuren modifiziert nach Heiduschka und Lüft [Arch. d. Pharm. **257**, 33 (1919)]; s. S. 534.

⁸⁾ Heiduschka und Steinruck, J. prakt. Chem. **102**, 241 (1921).

⁹⁾ Bömer und Merten, Z. Nahr.- u. Genußm. **43**, 136 (1922).

¹⁰⁾ Heiduschka und Lüft, loc. cit.

¹¹⁾ Heiduschka und Felser, Z. Nahr.- u. Genußm. **38**, 241 (1919).

¹²⁾ A. Lipp und E. Kovacz, J. prakt. Chem. **99**, 243 (1919).

¹³⁾ F. Fischer und W. Schneider, Ber. **53**, 924 (1920); Bergmann, Z. angew. Chem. **31**, 69 (1918); Kelber, Ber. **53**, 1567 (1920).

¹⁴⁾ H. Tropsch und A. Kreutzer, Brennstoffchemie **3**, 177, 193, 212 (1922).

¹⁵⁾ H. Meyer und Brod, Monatshefte **34**, 114 (1913); Pschorr und Pfaff, Ber. **53**, 214 (1920).

mit unpaarer Kohlenstoffatomzahl, die der Ölsäurereihe angehören, ist die Tiglinsäure $C_5H_8O_2$ nach Bochum¹⁾ kein Bestandteil des Crotonöles, sondern des Crotonharzes. Dagegen wurde das Vorkommen der Asellinsäure $C_{17}H_{32}O_2$ von Fahrion²⁾ in verschiedenen Fischölen und Tranen bestätigt.

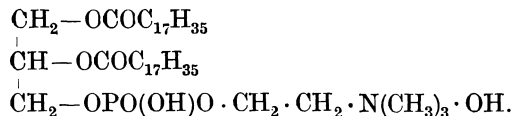
Das Gesetz der paaren C-Atomzahl ist damit für die Fettsäuren der natürlichen Fette und Wachse noch nicht ausnahmslos als gültig erwiesen. Das Gesetz, demzufolge diese Fettsäuren unverzweigte Ketten besitzen, ist ebenfalls nicht durchweg aufrecht zu erhalten. So wurde für Lignocerinsäure $C_{24}H_{48}O_2$ ³⁾ sowie für Arachinsäure $C_{22}H_{44}O_2$ ⁴⁾ eine verzweigte Kette festgestellt.

Über die flüssigen und festen ungesättigten, in den Fetten vorkommenden Säuren s. Tab. 110 sowie S. 496ff. u. 522ff.

4. Nebenbestandteile der Fette. (Lecithin, Phytosterin, Cholesterin.)

a) Lecithin.

Vereinzel, z. B. im Fett des Eigelbs, im Erbsenfett, findet sich Lecithin, eine fettesterartige Verbindung von Cholin (Oxäthyltrimethylammoniumhydroxyd) mit dem Distearin-Phosphorsäureester des Glycerins; es findet sich noch im Gehirn, in den Nerven, in den Blutkörperchen und wird aus Eigelb (*λεμιθοσ* Eidotter), Gehirnschubstanz usw. gewonnen. Seine Konstitutionsformel ist:



Es ist in Alkohol und Äther leicht löslich, wachsartig und krystallinisch. Mit Wasser quillt es zu einer opalisierenden Lösung auf, aus der es durch Salze gefällt wird. Mit Basen und Säuren bildet es Salze, mit Platinchlorid entsprechend seinem Gehalt an Cholinbase ein schwerlösliches Doppelsalz $(C_{44}H_{88}NPO_8HCl)_2PtCl_4$. Durch Kochen mit Säuren oder Barytwasser zerfällt es in Cholin, Glycerinphosphorsäure und Stearinsäure. Aus diesem Zerfall wird seine Konstitution abgeleitet, die auch durch synthetische Versuche gesichert erscheint⁵⁾. Die völlige Synthese des Lecithins aus Distearin und P_2O_5 , welche einen Phosphorsäuredistearinester ergeben,

¹⁾ Chem. Umsch. 23, 36 (1916). ²⁾ Chem. Umsch. 24, 6 (1917).

³⁾ Meyer, Brod und Soyka, Monatshefte 34, 118 (1913).

⁴⁾ Ehrenstein und Stuewer, J. prakt. Chem. 105, 199 (1923). Nach diesen Autoren ist die Auffassung der im Erdnußöl vorkommenden Arachinsäure als n-Eikosansäure $C_{20}H_{40}O_2$ hinfällig geworden. Sie fanden, daß die aus dem Erdnußöl gewonnene Säure die Bruttoformel $C_{22}H_{44}O_2$ hat und mit Isobehensäure identisch ist. Die Isobehensäure wäre daher aus der Literatur zu streichen und an ihre Stelle die Arachinsäure zu setzen. Die n-Eikosansäure wurde von Baczewsky [M. f. Chem. 17, 530 (1896)] in dem Öl von Nephelium Lappa-ceum I. gefunden (Tab. 110, S. 485).

⁵⁾ Hundeshagen, J. prakt. Chem. (2) 28, 219 (1883); A. Grün und F. Kade, Ber. 45, 3367 (1912).

Tabelle 110.

In Fetten und Wachsen vorkommende Fettsäuren. (Die künstlich gewonnenen isomeren Säuren sind eingeklammert.)

Formel	N a m e	Mol.- Gew.-	Schm.- ° C	Kp. ° C	Hauptvorkommen	Schm. ° C		Spez. Gew. × 10 000
						Äthylester	Methylester	
$C_2H_4O_2$	Essigsäure	60	16,7	118,5 ⁶⁰	Macassaröl	—	82,4	—
$C_4H_8O_2$	Buttersäure	88	—2 bis +2	163 ^{7,60}	Kuhbutter	—	93,3	—
$C_6H_{12}O_2$	Isobutylessigsäure	116	—1,5	205 ^{7,60}	Kuhbutter, Cocosnußöl	—	—	—
$C_8H_{16}O_2$	Capronsäure	144	+ 16,5	237 ^{7,60}	dgl.	—	(40—41)	—
$C_{10}H_{20}O_2$	Caprylsäure	172	+ 31,4	270 ^{7,60}	dgl.	—	—	—
$C_{12}H_{24}O_2$	Caprinsäure	200	44 ¹⁾	102 ₀	Lorbeeröl, Cocosfett, Walratöl	—	10 ⁰	8830 (20 ⁰)
$C_{14}H_{28}O_2$	Laurinsäure	228	53,8 ²⁾	121—122 ⁰	Muskatbutter, Cocosfett	10,5—11,5	+ 18	8622 (53,8 ⁰)
$C_{16}H_{32}O_2$	Myristinsäure	256	62,5 ³⁾	139 ₀	Palmfett, Bienenwachs, Walrat, Japantran	24	29,5	8527 (62 ⁰)
$C_{17}H_{34}O_2$	Palmitinsäure	270	57 u. 59,5	—	Daturaöl, Kaffeewachs	27,5	29 ⁴⁾ , 26 ⁵⁾	8532 (60 ⁰)
$C_{18}H_{36}O_2$	Heptadecylsäure	284	70,5	232 ^{1,5} 155 ₀	Talg	33,7	38	8454 (69,2 ⁰)
$C_{20}H_{40}O_2$	Stearinsäure	312	76/77	—	Nepheleum Lappaceum ⁷⁾	—	46/47	—
$C_{22}H_{44}O_2$	n.-Eikosansäure ⁶⁾	340	82	306 ⁶⁰	Behenöl	49	—	—
	Behensäure		74,5	—	Erdnußöl	—	54	—
	Arachinsäure ⁶⁾		75	—	dgl.	—	—	—
	Isobehensäure		80,5	—	dgl.	55	56,5/54	—
$C_{24}H_{48}O_2$	Lignocerinsäure	368	72,5 ⁸⁾	—	Carnaubawachs	60	—	—
$C_{26}H_{52}O_2$	Carnaubasäure	396	77,8	—	Bienenwachs	73	—	—
$C_{30}H_{60}O_2$	Cerotinsäure	452	89	—	dgl.	—	—	—
	Melissinsäure							

¹⁾ Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Aceton nach P. A. Levene und C. J. West (J. Biol. Chem. 18, 463 [1914]; Chem. Zentrabl. 1914, II, 1161) Schm. 47,5—48⁰, ²⁾ Desgl. Schm. 57,5—58⁰, ³⁾ Desgl. Schm. 63,5—64⁰.

⁴⁾ Schm. des Methylesters der nach Grignard synth. $C_{17}H_{34}O_2$ (R. F. Ruttan, Chem. Zentrabl. 1913/I, 2108).

⁵⁾ Schm. des Methylesters der aus dem ostindischen Wachs gewonnenen $C_{17}H_{34}O_2$ (Lipp und Kovacz, J. prakt. Chem. 99, 243 [1919]). ⁶⁾ Siehe Fußnote 4, S. 484. ⁷⁾ Braczevsky, Monatshefte 17, 530 (1896).

⁸⁾ Die Carnaubasäure aus Rinder- und Pferdieren [Rosenheim und Maclean, Bioch. J. 9, 103 (1915)] ist identisch mit Lignocerinsäure und die aus dem Wollfett ist ein Gemisch von Cerotinsäure mit C-ärmeren Säuren (Röhmann, Bioch. Z. 77, 298 [1916]).

Tabelle 110 (Fortsetzung).

Formel	N a m e	Mol.-Gew.	Schm. ° C	Kp. ° C	Hauptvorkommen
Säuren der Ölsäurereihe $C_nH_{2n-2}O_2$.					
$C_5H_8O_2$	Tiglylsäure	100	+ 64,5	198,5 ₇₆₀	Crotonöl ¹⁾
$C_{10}H_{18}O_2$ ²⁾	<i>g</i> - <i>l</i> -Decylensäure	170,2	< 0	142 ₄	Butter
$C_{12}H_{22}O_2$ ³⁾	Dodecylensäure	198	—	—	Samen von <i>Lindera</i> obstiroba
$C_{14}H_{26}O_2$ ⁴⁾	Tetradecylensäure	226	flüssig	199/200 ₁₅	Spermacetiöl
$C_{16}H_{30}O_2$	Physetölsäure	254	+ 30	—	Walrat, Robbentran
$C_{18}H_{34}O_2$	{ Ölsäure ⁵⁾ (Elaidinsäure) (Isoölsäure) }	282	+ 14	153 ₀	Alle pflanzlichen Öle
			+ 44,4 ⁶⁾	154 ₀	
			45	285-300 ₁₀₀₋₁₅₀	
$C_{22}H_{42}O_2$	{ Erucasäure (Brassidinsäure) }	338	34	281 ₃₀	Rüböl, Senföl
			338	61,5	
Säuren der Linolsäurereihe $C_nH_{2n-4}O_2$.					
$C_{18}H_{32}O_2$	{ Linolsäure Taririnsäure Eläo- Stearinsäure }	280	-20(-24)	—	Trocknende Öle Pierammiafett Holzöl
			+ 50,5	—	
			43-44 ⁷⁾	—	
			—	—	
Säuren der Linolensäurereihe $C_nH_{2n-6}O_2$.					
$C_{18}H_{30}O_2$	{ α -Linolensäure (β -Linolensäure) }	278	—	—	Leinöl synthetisch
Säuren der Reihe $C_nH_{2n-10}O_2$.					
$C_{22}H_{34}O_2$	Clupanodonsäure	330	—	222 ₅	In allen Tranen ⁸⁾
Hydroxylierte gesättigte Säure $C_nH_{2n}O_3$.					
$C_{16}H_{32}O_3$	Lanopalminsäure	272	88	—	Wollwachs
$C_{31}H_{62}O_3$	Coccerinsäure	480	93	—	Cochenillewachs
Hydroxylierte Säuren der Ricinolsäurereihe $C_nH_{2n-2}O_3$.					
$C_{18}H_{34}O_3$	{ Ricinolsäure Ricinelaidsäure }	298	+ 5 53	— —	Ricinusöl —

¹⁾ Geuther und Fröhlich, Z. f. Chem. 1870, 549; Schmidt und Berendes, Ann. Chem. 191, 94 (1878).

²⁾ A. Grün und Th. Wirth, Ber. 55, 2197 u. 2206 (1922), fanden die Säure zu 0,01 % in der Naturbutter.

³⁾ Y. Iwanato, J. Soc. Chem. Ind. 40, 856 d. Chem. Umsch. 29, 11 (1922).

⁴⁾ Tsujimoto, Chem. Umsch. 30, 33. (1923).

⁵⁾ Die im Rüböl vorkommende sogenannte Rapinsäure wurde als mit der gewöhnlichen 9,10-Ölsäure identisch erkannt. Vgl. Grabner, Monatshefte 42, 28 (1922).

⁶⁾ Der von Albitzky, J. prakt. Chem. [2] 61, 101 (1900), angegebene Schm. 51° für die mit N_2O_3 und Natriumbisulfid (bzw. SO_2) erhaltene Elaidinsäure ist unzutreffend. Von anderer Seite wurde bei der Umlagerung mit N_2O_3 Schm. 44,5-45° erhalten; Holde und Rietz fanden Schm. 44,4° (korr.), auch bei der Umlagerung mit Bisulfid.

⁷⁾ Kametaka, J. Chem. Soc. 83, 1042 (1903).

⁸⁾ M. Tsujimoto, J. of the Coll. of Engineering, Tokyo Imperial University 1906, 1. J. Chem. Ind., Tokyo 23, 272 (1920); Z. Öl- u. Fettind. 40, 796 (1920). Chem. Umsch. 29, 261 (1922).

Tabelle 110 (Fortsetzung).

Formel	N a m e	Mol.-Gew.	Schm. ° C	Kp. ° C	Hauptvorkommen
Hydroxylierte gesättigte Säure $C_nH_{2n}O_4$.					
$C_{18}H_{36}O_4$	Dioxystearinsäure	316	142	—	Ricinusöl
Zweibasische Säuren $C_nH_{2n}(COOH)_2$.					
$C_{22}H_{42}O_4$	Japansäure	370	118	—	Japanwachs
Cyclische Säure.					
$C_{18}H_{32}O_2$	Chaulmugrasäure	280	68	248 bei 20 mm	Chaulmugraöl (Taractogenus Kurzii) s. S. 600 dgl.
$C_{16}H_{28}O_2$	Hydnocarpussäure	252	59	—	

auf den man das Bicarbonatsalz des Cholins einwirken läßt, gelang neuerdings A. Grün und R. Limpächer¹⁾.

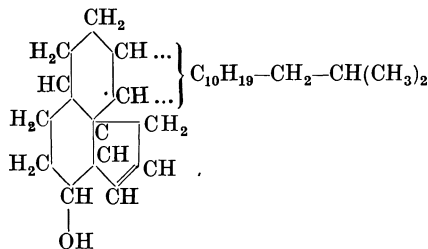
Sehr groß ist die Zahl der pharmazeutischen, zur Belebung der Nerven, der Blutzirkulation usw. gegebenen Lecithinpräparate.

b) Natürliche unverseifbare Stoffe der Fette.

Sterine²⁾.

Alle fetten Öle und festen Fette enthalten geringe, in der Regel höchstens wenige Zehntel % betragende Mengen (Tabelle 111) unverseifbarer Stoffe, Alkohole und Kohlenwasserstoffe, deren charakteristischer Bestandteil, die Sterine (Cholesterin, Phytosterin und ähnliche hochmolekulare Alkohole), zur Unterscheidung pflanzlicher und tierischer Fette dienen (Wachsbestandteile s. S. 742). Trane enthalten bis 1%, Erbsenöl etwa 1%, Eieröl 4–5% Sterin. Die wichtigsten Sterine sind:

a) Cholesterin, in allen tierischen Fetten, in den Gallensteinen, im Gehirn vorkommend, ein ungesättigter, sekundärer, hydroaromatischer Alkohol von der Formel $C_{27}H_{46}O$, dem man auf Grund seiner Beziehungen zu den Gallensäuren nebenstehende Konstitution zuspricht. Schm. 148,5°, aus Alkohol oder Äther in wasserhaltigen Blättchen oder monoklinen Tafeln von rhombischem Umriß krystallisierend, optisches Drehungsvermögen in Chloroformlösung $[\alpha]_D = -31,1^\circ$. Die für Cholesterin charakteristische Liebermannsche und Hager-Salkowskische Reaktion s. S. 755; es bildet mit Brom ein in Äther schwerlösliches Dibromid, mit Digitonin eine in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Doppelverbindung $C_{27}H_{46}O + C_{55}H_{94}O_{28} = C_{82}H_{140}O_{29}$ (s. S. 488). Mit Hilfe dieser Probe läßt sich noch $\frac{1}{10}$ mg Sterin in 1 cm³ 90%igem Alkohol nachweisen.



¹⁾ Vortr., gehalten auf der Hauptvers. d. Ver. D. Chem. Jena, Sept. 1923, s. Chem. Umsch. 30, 246 (1923).

²⁾ Salkowski, Analyt. Chem. 26, 557 (1887). — A. Bömer, Z. Nahr.-u. Genußm. 21, 81, 532 (1898). — Windaus, Ber. 39, 2261 (1906); 48, 1065 (1915); 50, 133

β) Isocholesterin, im Wollfett vorkommend (s. S. 754), Schm. 136—138°, $[\alpha]_D = +60^\circ$, ist wahrscheinlich Dihydrocholesterin¹⁾. Trennung vom Cholesterin nach Schulze mit Hilfe der Benzoate, nach Marcusson und Meyerheim mittels der Digitoninprobe, da Isocholesterin mit Digitonin nicht fällbar ist.

γ) Coprosterin, in den Faeces der Fleischfresser vorkommend, Schm. 95 bis 104°, ein isomeres Dihydrocholesterin²⁾, durch Digitonin nicht fällbar.

δ) Oxycholesterin³⁾ als fast ständiger Begleiter des Cholesterins aufgefunden. Schm. unscharf, bei 100° Weichwerden, bei 100—105° Durchsichtigkeit, bei 107 bis 113° Verflüssigung. Reaktionen s. S. 753. Mit Digitonin schwerer fällbar, bildet mit Benzoesäure Dibenzoat. Die bestrittene Einheitlichkeit⁴⁾ des Oxycholesterins wird durch die Unmöglichkeit einer Trennung durch fraktionierte Benzoylierung bewiesen⁵⁾.

ε) Phytosterin, in allen Pflanzenfetten vorkommend, dem Cholesterin isomer, aber nicht einheitlich wie dieses. Schm. zwischen 132 und 144°. Krystallisiert in Nadeln mit rhombischer Zuspitzung, in Gemischen mit Cholesterin bilden sich isomorphe Mischkrystalle von den Formen des Phytosterins; $[\alpha]_D = -34,2^\circ$ (s. S. 547). Im Fett der Reiskleie findet sich kein Glycerin, dafür 5,3% Phytosterin⁶⁾.

Löslichkeitsverhältnisse, Farbenreaktion und Fällbarkeit mit Digitonin entsprechen denen des Cholesterins.

ζ) Sitosterin, im Fett von Weizen, Mais, Roggen vorkommend, Schm. 137,5°. Entspricht wahrscheinlich dem reinen Phytosterin. Sitosterin ist nach Windaus und Rahlen⁷⁾ dem Cholesterin wahrscheinlich stereoisomer. Es enthält eine sekundäre Hydroxylgruppe und eine Doppelbindung bei gleicher molekularer Zusammensetzung, Reduktions- und Hydrierungsprodukte sind verschieden.

η) Stigmasterin, aus dem Fett der Kalabarbohnen und dem Rüböl gewonnen, $C_{30}H_{48}O$ oder $C_{30}H_{50}O$, Schm. 170°, $[\alpha]_D = -45,01^\circ$, krystallisiert in den Formen des Phytosterins, gibt die gleiche Farbreaktion. Es besitzt 2 Doppelbindungen, bildet deshalb ein Tetrabromacetat, das schwer löslich ist und zur Trennung vom Phytosterin dient.

θ) Ergosterin, im Mutterkorn und in *Lobaria pulmonacea*, Schm. 154°, $[\alpha]_D = -114^\circ$ in Chloroformlösung, krystallisiert aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen.

Die Mengen der in Fetten vorkommenden Sterine sind erst seit kurzer Zeit genau bekannt. Früher wurde nach Bömer das sog. Gesamtverseifbare durch Extraktion der wässrig-alkoholischen Seifenlösung mit Äther und Krystallisieren des Ätherextraktes aus Alkohol ermittelt; genaue Bestimmung der Sterinmenge wurde erst durch die Windaussche Digitoninmethode möglich. In alkoholischer Lösung mit alkoholischer Digitoninlösung versetzt, fällt das Sterin quantitativ als Digitoninsterid aus; der Steringehalt berechnet sich aus der Niederschlagsmenge durch Multiplikation mit 0,2431 (s. S. 487). Hiernach ermittelte man⁸⁾ die

(1917). — Windaus und Dalmer, Ber. 52, 162 (1919). — Windaus und Kirchner, Ber. 53, 614 (1920). — Windaus und v. Staden, Ber. 54, 1059 (1921). — Windaus, Z. angew. Chem. 36, 309 (1923). — Wieland und Boersch, Z. physiol. Chem. 106, 190 (1919); 110, 143 (1920). — Wieland und Kulenkampff, Z. physiol. Chem. 108, 295 (1920). — Wieland, Z. physiol. Chem. 108, 306 (1920). — Wieland und Weyland, Z. physiol. Chem. 110, 123 (1920). — Wieland und Adickes, Z. physiol. Chem. 120, 232 (1922). — Windaus, Rosenbach und Riemann, Z. physiol. Chem. 130, 113 (1923). — Marcusson, Chem.-Ztg. 41, 577, 590 (1917).

¹⁾ Windaus, Ber. 47, 2487 (1914). ²⁾ Windaus, Ber. 49, 1724 (1916).

³⁾ J. Lifschütz, Ber. 41, 253 (1908); 47, 1453 (1914).

⁴⁾ Marcusson, a. a. O. ⁵⁾ J. Lifschütz, Chem.-Ztg. 42, 6 (1918).

⁶⁾ A. R. Weinhausen, Z. angew. Chem. 31, II, 198 (1918).

⁷⁾ Z. physiol. Chem. 101, 223 (1918); Chem. Umsch. 25, 138 (1918).

⁸⁾ Marcusson und Meyerheim, Z. angew. Chem. 27, 201 (1914).

wahren Steringehalte natürlicher und gehärteter Fette durch Fällung des Gesamtunverseifbaren mit Digitonin. Dieser Umweg wird vermieden¹⁾ durch direkte Fällung des Fettes bzw. der nach dem Verseifen abgeschiedenen Fettsäuren mit Digitonin. Im ersten Falle wird das freie, im zweiten Falle das Gesamtsterin bestimmt, da nur freie Sterine, nicht aber ihre Fettsäureester mit Digitonin reagieren. Tabelle 111 zeigt die so ermittelten Werte:

Tabelle 111.
Gehalt pflanzlicher und tierischer Fette an Sterin.

Material		Gesamtsterin %	Freies Sterin %	Gebundenes Sterin %
pflanzliche Fette	Palmin	0,08	0,06	0,02
	Leinöl	0,42	0,20	0,22
	Olivenöl	0,13	0,09	0,04
	Rüböl	0,35	0,05	0,30
	Mohnöl	0,25	0,23	0,02
	Sesamöl	0,55	0,33	0,22
	Erdnußöl	0,25	0,19	0,06
	Baumwollsaatöl	0,31	0,20	0,11
tierische Fette	Schweineschmalz	0,07—0,12	0,07—0,12	—
	Butter	0,07	0,07	—
	Rindstalg	0,07	0,07	—
	Hammeltalg	0,03	0,03	—
	Gänsefett	0,04	0,04	—
	Oleomargarin	0,11	0,10	0,01
	Lebertran	0,52	0,27	0,25
	Menschenfett	0,18	0,16	0,02

Danach kommen Sterinester in erheblicher Menge nur in pflanzlichen Fetten und im Lebertran vor, tierische Fette enthalten in der Regel nur freies Sterin.

Bei der Heiss-Polymerisation von Glyceriden (S. 710ff.) werden auch die Sterine weitgehend verändert²⁾. Aus geblasenem Knochenöl wird als Unverseifbares ein dickes Öl erhalten, aus dem Cholesterin nicht mehr abscheidbar ist; auch aus eingedicktem Leinöl (Lithographenfirnis) sind Sterinkristalle nicht zu erhalten, in dem Unverseifbaren gibt Digitonin nur eine ganz schwache Fällung. Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Cholesterin in Chloroformlösung erhält man ein in Äther und Benzol leicht lösliches, in Eisessig und Alkohol schwer lösliches Harz.

Sterinfreie unverseifbare Anteile.

Das sterinfreie Unverseifbare beträgt bei pflanzlichen Ölen etwa 45—67%, bei tierischen Fetten 86—92% des Gesamtunverseifbaren³⁾.

¹⁾ Klostermann und Opitz, Z. Nahr.- u. Genußm. 27, 713 (1914); 28, 138 (1914).

²⁾ Marcusson, Z. angew. Chem. 33, 235 (1920).

³⁾ Marcusson und Meyerheim, a. a. O.

Neben den linksdrehenden Sterinen finden sich noch rechtsdrehende, zumeist unbekannte Alkohole und geringfügige Mengen von Kohlenwasserstoffen. Das sterinfreie Unverseifbare, dickölig bis salbenartig, hat $J.-Z. = 56-78$ (Hübl-Waller), ebenso wie das Gesamtunverseifbare. Hiernach ist der Nachweis geringer Mengen Mineralöl in Leinöl durch Bestimmung der Jodzahl des Unverseifbaren, die durch Mineralöl stark herabgesetzt wird¹⁾, in gleicher Weise auch auf sonstige fette Öle anwendbar. Im Unverseifbaren von Spermöl findet sich ein einfach ungesättigter Alkohol $C_{18}H_{35}OH$ ²⁾, der etwa einem gesättigten, in gehärteten Tranen vorkommenden Octodecylalkohol entspricht³⁾.

Zu 90% aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen besteht das Leberöl zweier marokkanischer Fische⁴⁾ und japanisches Haifischleberöl von *Squalus Mitsukurie*⁵⁾, das Öl von *Cetochinus maximus* zu 42%, darunter 10% gesättigte flüssige Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{38}$ (wahrscheinlich ein Isooctodekan). Hauptbestandteil des marokkanischen Haifischleberöls ist „Squalen“ $C_{30}H_{50}$ mit 6 Doppelbindungen, ein farbloses Öl von $d_{15} = 0,8587$ als „Spinacen“ ($K_{p_{11\text{ mm}}} = 268-269^{\circ}$; $d_{15} = 0,8641$; $n_D^{20} = 1,4987$), von Chapman beschrieben⁶⁾. Das Haifischleberöl hat dementsprechend die in Tabelle 148 S. 610 aufgeführten anormalen Konstanten. Squalen wurde auch aus dem Eierfett der Haifischart *Lepidochinus Kinbei*, durch das in ätherischer Lösung unlösliche kristallisierte Hexahydrochlorid isoliert und mittels dieser Reaktion noch in allen Haifischleberölen mit niedrigem spezifischen Gewicht ($< 0,9$) festgestellt⁷⁾, während die Öle mit höherem Gewicht bis auf wenige Ausnahmen kein Squalen enthielten. Neben den Kohlenwasserstoffen wurden in den Ölen auch Glyceride festgestellt.

In den Leberölen von Haifischen und Rochen wurden als wesentliche Bestandteile Batylalkohol $C_{20}H_{42}O_3$ und die entsprechende ungesättigte Verbindung Selachylalkohol $C_{20}H_{40}O_3$, der sich durch Hydrieren in Batylalkohol überführen läßt, aufgefunden⁸⁾.

Unverseifbares von Sesamöl, Mowrah- und Sheafett.

Das Unverseifbare des Sesamöls zeigt infolge Gegenwart von Sesamin starke Rechtsdrehung, $[\alpha]_D = +52^{\circ}$, die nach Abtrennung der Sterine auf $[\alpha]_D = +102^{\circ}$ steigt⁹⁾.

Ebenfalls stark rechtsdrehend ist das Unverseifbare des Mowrah- und Sheafettes¹⁰⁾. Beim Mowrahfett beträgt das Unverseifbare (nach

1) Thoms und Fendler, Chem.-Ztg. 28, 841 (1904).

2) Tsujimoto, J. Chem. Ind. Japan 24, Nr. 275.

3) Marcusson und Meyerheim, loc. cit.

4) Mastbaum, Chem.-Ztg. 39, 889 (1915).

5) Tsujimoto, J. Ind. Eng. Chem. 8, 889 (1916).

6) Chem. Soc. Trans. 111, 56 (1917); Analyst. 42, 161 (1917); Chem. Umsch. 24, 118 (1917).

7) Tsujimoto, loc. cit.

8) Tsujimoto und Tojama, Chem. Umsch. 29, 27, 35, 43 (1922). — Tojama, Chem. Umsch. 29, 245 (1922).

9) Marcusson und Meyerheim, loc. cit.

10) Berg und Angerhausen, Z. Nahr.- u. Genußm. 27, 723 (1914); 28, 73 (1914).

Bömer gewonnen) 1,8–2,2%, $[\alpha]_D = +27^\circ$; davon sind 0,26–0,44% in Alkohol unlöslich, optisch inaktiv; nach deren Abtrennung betrug $[\alpha]_D = +34^\circ$, J.-Z. = 68,3. Der Gehalt an Phytosterin betrug 0,04%. Beim Sheafett wurden gefunden: 6,3–6,9% Gesamtunverseifbares, 0,9 bis 2,5% des in Alkohol unlöslichen inaktiven Körpers, 0,09–0,12% Phytosterin (Schm. 152–153°). Das vom Alkoholunlöslichen und den Sterinen befreite Unverseifbare hat $[\alpha]_D = +38,5–39,5^\circ$, J.-Z. 66,6. Die hohe Rechtsdrehung des Unverseifbaren soll zum Nachweis dieser Fette dienen; bei gleichzeitiger Gegenwart von Sesamöl ist der in Alkohol-äther unlösliche Anteil des Unverseifbaren ersterer Fette, der beim Eingießen der alkoholischen Lösung des Gesamtunverseifbaren in Äther ausfällt, charakteristisch.

VI. Synthese der Glyceridfette und Fettsäuren.

1. Herstellung aus den Komponenten oder deren Derivaten.

Künstlich wurden Fette, z. B. Mono-, Di-, Tri-Stearin, -Palmitin usw. zuerst durch Erhitzen von freien Fettsäuren mit entsprechenden Mengen Glycerin auf höhere Temperaturen, z. B. 200–260° im zugeschmolzenen Rohr¹⁾ dargestellt.

Das einfachste Fett, Glycerintriformiat (Triformin) wurde durch wiederholtes Erhitzen von Glycerin mit überschüssiger 100% iger Ameisensäure, fraktioniertes Destillieren und Krystallisieren aus flüssigem Ammoniak in farblosen Krystallen von Schm. 18° und Kp. 266° (760 mm) als in kaltem Wasser unlöslicher, durch warmes Wasser verseifbarer Körper erhalten²⁾.

Mono- und Diglyceride $C_3H_5(OH)_2(OR)$ oder $C_3H_5OH(OR)_2$ erhält man durch Erhitzen von Salzen der Fettsäuren mit Chlorhydrin³⁾. Die bei letzterer Synthese entstehenden Mono- und Diglyceride können durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in die gemischtsäurigen Triglyceride $C_3H_5OR \cdot (OC_2H_3O)_2$ und $C_3H_5(OR)_2 \cdot OC_2H_3O$ übergeführt werden. Reine Triglyceride werden außer nach Berthelot durch Erhitzen von Mono- und Diglyceriden mit den entsprechenden Säuren auch durch Erhitzen von Tribromhydrin mit den Silber- oder Natriumsalzen der Fettsäuren dargestellt⁴⁾. Diglyceride wurden durch Erhitzen von Glycerin-dischwefelsäure $C_3H_5(OH)(OSO_3H)_2$ mit Fettsäuren in schwefelsaurer Lösung gewonnen⁵⁾. Dreifach gemischte Glyceride⁶⁾ erhält man, indem man auf α -Monochlorhydrin zunächst ein Säurechlorid, z. B. Laurinsäurechlorid, einwirken läßt, wodurch ein α -Lauro- α' -Chlorhydrin entsteht. Dieses Produkt liefert mit myristinsäurem Kali α -Lauro- α' -Myristin, das

¹⁾ Berthelot, Ann. d. chim. et d. phys. (3) 41, 420 (1854); chimie organique, fondée sur la synthèse, Paris 1900, Tom. II.

²⁾ P. van Romburgh, Z. phys. Chem. 70, II Arrhenius-Festband 459 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1337.

³⁾ Krafft, Ber. 36, 4339 (1903) und Guth, Z. Biol. 44, N. 26, I, 78 (1904).

⁴⁾ Guth, Partheil und v. Velsen, Arch. d. Pharm. 233, 267 (1900).

⁵⁾ Grün, Ber. 38, 2284 (1905).

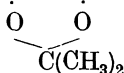
⁶⁾ A. v. Skopnik, Diss. Zürich 1909.

bei Einwirkung von Stearinsäurechlorid in α -Lauro- β -Stearo- α' -Myristin übergeht.

Gemischtsäurige Glyceride sind auch durch Erhitzen von Mono- und Diglyceriden mit Fettsäuren, z. B. Oleodistearin durch Erhitzen von α -Distearin mit Ölsäure, erhalten worden¹⁾.

Ebenso führt Erhitzen von Säureanhydriden oder Chloriden mit Diglyceriden oder Erhitzen von Fettsäureestern des α -Monochlorhydrins mit Kalium- oder Silbersalzen zu gemischtsäurigen Glyceriden²⁾, wie z. B. aus Kaliumlinolat und Dichlorhydrin das α , α' -Dilinolein³⁾ entsteht. Gemischtsäurige linolsäurehaltige Glyceride werden durch Behandlung von Distearin und Dipalmitin mit Linolsäureanhydrid gewonnen.

Mit Hilfe des von E. Fischer⁴⁾ gefundenen Acetylgllycerins lassen sich ebenfalls Glyceride herstellen. 100 Gew.-Teile Glycerin mit 600 Teilen Aceton, die 1% HCl enthalten, und 40 Teilen Na_2SO_4 geschüttelt, liefern Acetylgllycerin $\text{CH}_2 - \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, in welchem eine Hydroxylgruppe



für die Veresterung zur Verfügung steht. Da die Acetylgllyceride durch Erwärmen mit Salzsäure sich leicht in die Glyceride spalten lassen, ist die Möglichkeit gegeben, Säureester mit den Hydroxylgruppen des Glycerins zu verestern. Auf diese Weise wurde die α -Glycerinphosphorsäure u. a. erhalten⁵⁾.

Auch durch Erhitzen von Stearinsäureäthyl- und -amylester mit der $1\frac{1}{2}$ –3fachen Menge wasserfreien Glycerins, ohne Druck, aber unter Rühren auf 270–280° lassen sich erstere in Mono-, Di- und Tristearin umwandeln⁶⁾. Fettähnliche Körper wurden erhalten durch Veresterung von Fettsäurechloriden mit Zuckerarten bei Gegenwart von Pyridin⁷⁾ (s. S. 522).

Optisch aktive Butyrine wurden dargestellt⁸⁾; Lauro-, Stearo- und Oleodibutyryn erwiesen sich als schwach linksdrehend. Daß bis jetzt keine optisch aktiven gemischtsäurigen Glyceride gefunden wurden, soll darauf zurückzuführen sein, daß sie sehr stark zur optischen Umkehrung und zur Inaktivierung neigen.

Eine wirtschaftlich brauchbare Fettsynthese ist noch nicht gefunden worden; als beachtenswert sind aber die biologische Umwandlung von Kohlenhydraten mittels Fetthefe nach Lindner (s. S. 471 u. 516) und die im folgenden beschriebene Fettsäuregewinnung aus Paraffinen und Äthylenen zu erwähnen.

¹⁾ Kreis und Hafner, Ber. **36**, 2766 (1903).

²⁾ Ad. Grün und P. Schacht, Ber. **40**, 1778ff. (1907). — Ad. Grün und E. Theimer, Ber. **40**, 1792ff. (1907).

³⁾ Grün und Schönfeld, Z. angew. Chem. **29**, 37, 46 (1916).

⁴⁾ Ber. **53**, 1589 (1920).

⁵⁾ Fischer, Bergmann, Bärwind, Ber. **53**, 1167 (1920); Fischer und Pfähler, Ber. **53**, 1606, 1621, 1634 (1920).

⁶⁾ A. Grün, Die Öl- u. Fettind., Wien, **1**, 225, 252 (1919); Ber. **54**, 291, 297 (1921).

⁷⁾ K. Heß und E. Meßmer, Ber. **54**, 503 (1921); A. Grün und F. Wittka, Z. angew. Chem. **34**, 645 (1921).

⁸⁾ Eichwald, Ber. **48**, 1847 (1915).

2. Gewinnung von Fettsäuren durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen.

Die bekannten Methoden der organischen Chemie zur Synthese von Fettsäuren waren für die technische Gewinnung der höheren Fettsäuren, wie sie in Fetten vorkommen, nicht verwendbar. Hingegen gelang es, Paraffine bei höherer Temperatur unter Spaltung zu Äthylenen durch Luftsauerstoff technisch zu Fettsäuren zu oxydieren. Damit wurde das alte Vorurteil der chemischen Beständigkeit des Paraffins beseitigt. Versuche, flüssige Paraffinkohlenwasserstoffe in Fettsäuren umzuwandeln, reichen bis zum Jahre 1870 zurück¹⁾.

Im wesentlichen dienten zwei Wege zur Oxydation der Kohlenwasserstoffe: 1. Verwendung chemischer Reagenzien, mit Ausnahme von Sauerstoff in elementarer Form. So wurde z. B. Benzin amerikanischer Herkunft mittels Chromylchlorid in Aldehyde umgewandelt²⁾, und mittels der Grignardschen Reaktion wurden aus den zwischen 115–120° siedenden russischen Erdölfraktionen Fettsäuren synthetisch dargestellt³⁾. Die Ausbeute nach letzterem Verfahren wurde zu 60% angegeben. 2. Anwendung von Sauerstoff bzw. Ozon als oxydierendes Mittel: Dieser Weg könnte technisch unter Umständen von größerer Bedeutung werden. Erdölkohlenwasserstoffe (Kp. 150–400°) wurden mittels gepreßter Luft oder Sauerstoff unter Anwendung von Alkalien praktisch zum ersten Male von Schaal⁴⁾ in Fettsäuren übergeführt. Als oxydierendes Mittel wurden auch Chlorkalk und starke Salpetersäure verwendet. Die Säuren, die so auf verschiedene Weise erhalten wurden, sind Gemische, welche Seifen bilden, und lassen sich durch Destillation, fraktionierte Fällung oder Extraktion trennen. Die flüchtigsten Säuren gaben mit Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol für Parfümeriezwecke brauchbare, wohlriechende Ester; die nächstfolgenden bildeten mit Äthylalkohol und Glycerin den natürlichen Ölen ähnliche Verbindungen und konnten z. B. Rüböl ersetzen. Die höchstsiedenden, ölsäureähnlichen Säuren lieferten vorzügliche Seifen. Auch die Sulfverbindungen dieser Säuren konnten wie Türkischrotöl in der Färberei Verwendung finden⁵⁾.

Feste Paraffin-Kohlenwasserstoffe mittels Sauerstoff und Katalysatoren in höhere Fettsäuren umzuwandeln, gelang technisch zum ersten Male der Pardubitzer Mineralölfabrik David Fanto & Co.⁶⁾. Das Verfahren beruht darauf, daß ein Sauerstoff enthaltender Gasstrom so lange durch geschmolzenes Paraffin geleitet wird, bis das Paraffin oxydiert ist. Das erhaltene Gemisch hochmolekularer Säuren kann als

¹⁾ C. Kelber, Ber. 53, 66 (1920); F. Schulz, Chem. Umsch. 19, 300 (1912), 20, 3 (1913).

²⁾ Klimont, Die neueren synthetischen Verfahren der Fettindustrie, S. 141 (1922); s. a. Engler-Höfer, Das Erdöl.

³⁾ Zelinsky, D.R.P. 15 188 (21. 11. 1920); Fahrion, Chem. Umsch. 26, 61 (1919).

⁴⁾ D.R.P. 32 705. ⁵⁾ Klimont, loc. cit. S. 143 (1922).

⁶⁾ Schweiz. Pat. d. Pardubitzer Fantowerke 82 057 (2. Sept. 1916, 17. Nov. 1917, 29. Jan. 1918); s. a. Max Bergmann, W. Freund, Z. angew. Chem. 31, 69, 115 u. 148 (1918).

Ausgangsmaterial für technische Zwecke verwendet werden, z. B. zur Herstellung von Seifen usw. Durch Anwendung von reinem Sauerstoff oder Ozon kann die Reaktion ebenso beschleunigt werden wie durch Katalysatoren (Metalle, Metalloxyde, Metallsalze, insbesondere Säuren wie z. B. Ölsäure, Naphthensäuren oder Harzsäuren, ferner das Oxydationsprodukt des Paraffins selbst).

Eine Reihe von Forschern beschäftigten sich seitdem mit diesem Problem unter Verwendung verschiedenster Katalysatoren und Ermittlung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der erhaltenen Reaktionsprodukte ¹⁾.

Ozonverfahren: Harries, Koetschau und Fonrobert ²⁾ haben durch Ozonisierung von Braunkohlenteergasöl dessen ungesättigte Paraffinkohlenwasserstoffe in nicht explosive Ozonide übergeführt und aus diesen durch Behandlung mit Laugen (und wiederholte Ozonisierung der noch nicht abgesättigten Doppelbindungen) neben Formaldehyd andere Aldehyde und Ketone und neben niederen Fettsäuren auch hochmolekulare Fettsäuren erhalten, die gut schäumende Seifen ergaben (s. S. 367). Neben den etwa 20% in Seife überführbaren Fettsäuren (Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure) wurden bei der Ozonisierung des Gasöls 40% verharzte, also weniger wertvolle Abfallprodukte erhalten. Die restlichen 40% bestanden vorwiegend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, die ein für Transformatorenfüllung geeignetes, unter 0° erstarrendes, dünnflüssiges Öl lieferten. Die Bildung von 40% Verharzungsprodukten machte das Verfahren unrentabel. Deshalb wurde das ursprüngliche Gasöl (nach Edeleanu) zunächst einer Behandlung mit flüssiger schwefeliger Säure unterzogen. In diese gingen nun gerade diejenigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe, welche mehrere ungesättigte Bindungen enthielten und deshalb den Anlaß zur Verharzung gaben. Dieser Extrakt ist nach Entfernung der schwefeligen Säure durch Abdunsten als Gasöl verwendbar. Das von der schwefeligen Säure nicht-gelöste Öl enthielt neben den gesättigten Kohlenwasserstoffen, die ein sehr gutes Transformatorenöl darstellten, nur diejenigen einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe, welche bei der Behandlung mit Ozon im wesentlichen noch höhermolekulare Fettsäuren gaben, während die unerwünschten niedermolekularen Fettsäuren fortblieben. Das Ozonisierungsverfahren wurde auch in größerem Versuchsmaßstabe durchgeführt (Schierstein a. Rh.), konnte jedoch wegen der hohen Betriebskosten technisch nicht eingeführt werden.

Oxydation durch Luft und Sauerstoff: Bei den Versuchen der Firma David Fanto & Co. (s. S. 493) wurde Paraffin bei 130 bis 150° mittels Luftdurchblasen (15 bis 18 Tage) zu 60% oxydiert. Im Reaktionsprodukt wurden Fettsäuren $C_{11}H_{22}O_2$ vom Schm. 53,7, Isopalmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ vom Schm. 38,4° und Lignocerinsäure vom

¹⁾ Ubbelohde und Eisenstein, Mitt. d. Deutsch. Forsch.-Inst. f. Textilstoffe, Karlsruhe 1918, S. 109; Lauterbach, ebenda 1919, S. 150; C. Kelber, loc. cit.; F. Fischer und Schneider, Ber. 53, 922 (1920); A. Grün und Wirth, Ber. 53, 987 (1920).

²⁾ Chem.-Ztg. 44, 117 (1917).

Schm. 80° nachgewiesen. Die Chem. Fabrik Troisdorf, Dr. Hülsberg & Seiler hatte durch Blasen von geschmolzenem Paraffin mit Luft oder Sauerstoff mit und ohne Katalysator Fettsäuren und höhere Alkohole erhalten¹⁾. Es zeigte sich ferner, daß Manganseifen²⁾, besonders Manganstearat als Katalysatoren die Oxydation des Paraffins zu Fettsäuren mit Luftsauerstoff sehr beschleunigen, daß aber auch elementarer Sauerstoff für sich bei 140–150° schon unter spontaner Temperatursteigerung das Paraffin zu Fettsäuren oxydiert. Mit Manganstearat als Katalysator und 2 bis 3 Vol.-% Wasserdampf im Sauerstoff konnten bei 120–130° bis 83% alkalilösliche Oxydationsprodukte erhalten werden³⁾. F. Fischer und W. Schneider⁴⁾ oxydierten Paraffin bei Gegenwart schwacher Sodalösungen in druckfesten Stahlapparaten bei 170° unter gleichzeitiger Anwendung von Preßluft und gelangten ebenfalls zu höheren Fettsäuren (Ausbeuten 50–90%), und zwar mit ungerader C-Atomzahl (C₁₃, C₁₅, C₁₇, C₁₉). Unter besonderen Bedingungen glaubten sie Fettsäureanhydride zu erhalten und schlugen diese Stoffe ihres neutralen Charakters wegen als Nahrungsmittel vor. Diese Möglichkeit wurde schon früher⁵⁾ erwogen, konnte aber aus den S. 521 angeführten Gründen bisher noch nicht verwirklicht werden.

Die Oxydation von Paraffin mit Luft und sogar mit sauerstoffhaltigen Abgasen erfolgt bei genügender Gasgeschwindigkeit und einem gewissen Wassergehalt des oxydierenden Gases unter Bildung von Oxysäuren, höheren Alkoholen, inneren Estern (Estoliden) dieser Säuren und Wachsestern ebenso schnell wie mit reinem Sauerstoff⁶⁾. Paraffin konnte durch Erhitzen auf 160° in einem 1,3 Gew.-% Sauerstoff enthaltenden Gasstrom in 20 Stunden zu 50% in hochmolekulare Fettsäuren umgewandelt werden. Alkalische Zusätze (Metalloxyde, Kalk, Baryt, alkalisch reagierende Salze), selbst Kohle und Bleicherden wirkten nachteilig, saure Zusätze hingegen (Stearinsäure) begünstigten den Oxydationsprozeß. Das Vorherrschen hochmolekularer Fettsäuren (C₁₀ bis C₂₂) konnte durch wenig Sauerstoff enthaltende Gasströme erreicht werden. Zu erwähnen ist als besonders wichtig die Bildung von Wachsen, die aus Estern hochmolekularer Säuren mit hochmolekularen Alkoholen bestehen. Auf diese Beobachtung gründete sich ein späteres Patent der Firma Georg Schicht A.G. und A. Grün, Aussig, D.R.P. 385 375 vom 23. 4. 1919 zur Herstellung hochschmelzender Wachse.

H. H. Franck⁷⁾ oxydierte Paraffin im zirkulierenden Sauerstoffstrom, wobei sich u. a. Vanadinsalz als besonders guter Katalysator erwies. Die nach ½stündigem Prozeß erzielte Ausbeute betrug 85 bis 90% Carbonsäuren, von denen 70–75% technisch verwertbar waren. Er veresterte diese Fettsäuren mit Äthylalkohol oder Glykol und erhielt

¹⁾ D.R.P. Anm. 49 488 Kl. 12o v. 15. I. 1916.

²⁾ Ubbelohde und Eisenstein, Kelber, loc. cit.

³⁾ Ubbelohde und Eisenstein, Lauterbach, loc. cit. ⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ Holde, Chem.-Ztg. 44, 477 (1920).

⁶⁾ A. Grün und Wirth, loc. cit. Grün und Ulbrich, Z. angew. Chem. 36, 125 (1923).

⁷⁾ Chem.-Ztg. 44, S. 49 (1920).

nach entsprechender Raffination genußfähige Produkte (Tego-Glykol). Es wurden auch Veresterungsversuche mit Isopropylalkohol unternommen¹⁾, der durch Hydrierung von Aceton erhalten worden war. Der Isopropylstearinsäureester, Schm. 24°, mit mildem Geschmack wurde als Speisefett zuerst in Betracht gezogen (?).

Flüssige Kohlenwasserstoffe (galizisches und amerikanisches Petroleum $d = 0,87$) wurden mit Sauerstoff oder Luft und Zinkstearat als Katalysator bei 110 und 140° oxydiert, nachdem zuvor mit rauchender Schwefelsäure die ungesättigten Kohlenwasserstoffe möglichst entfernt worden waren. Die verseiften Fraktionen bildeten im allgemeinen halbfeste, gut schäumende Seifen von hoher Reinigungskraft²⁾. — Oxydation von Kohlenwasserstoffen (Hexan, Paraffin, Vaselineöl, Erdöl, Naphthene) wurde unter Durchleiten von Luft bei Gegenwart von Leichtmetallen erreicht. Die Kohlenwasserstoffe wurden mit 2% Na, K, Mg, Al unter Durchleiten von Luft 24–36 h auf 150° erhitzt; man erhielt über 20% der höhermolekularen Säuren in Form ihrer Alkalisalze, die gute Seifen bildeten³⁾. Die DEA⁴⁾ behandelte Kohlenwasserstoffe in flüssigem Zustand in möglichst feiner Verteilung mit sauerstoffhaltigen Gasen bei 100°. Explosionen konnten durch Zusatz von inerten Gasen, z. B. N, CO, vermieden werden. Als Katalysator dienten die gebildeten Fettsäuren, ihre Salze oder Metalloxyde (Ni, Cu, Mn); es wurden hauptsächlich höhermolekulare Fettsäuren erhalten, die zur Herstellung von Seifen benutzt werden können. — Nach einem anderen Verfahren zur Herstellung eines kohlenwasserstofffreien Fettsäuregemisches⁵⁾ werden Paraffinkohlenwasserstoffe, deren Siedepunkte über 200° liegen, bei 100 bis 130° unter Turbinieren mit einem NO₂ enthaltenden Gasstrom geblasen. Das Reaktionsprodukt war in Alkali völlig löslich. — Auch Montanwachs (Zusammensetzung s. S. 760), also ein nicht den Kohlenwasserstoffen angehörendes Produkt, konnte in rohem oder gereinigtem Zustand, mit Ozon behandelt, mit oder ohne Verdünnungsmittel in Fettsäuren (Schm. 60–70°) übergeführt werden⁶⁾; sie lieferten mit Soda eine klare Lösung, welche die Eigenschaften einer Seifenlösung zeigte.

Trotz der zahlreichen hier beschriebenen Verfahren und Patente ist es wegen des hohen Paraffinpreises und sonstiger Unkosten noch nicht gelungen, dieselben wirtschaftlich brauchbar zu gestalten, so daß die bisher gewonnenen synthetischen Fettsäuren bzw. Fette zur Zeit mit den natürlichen Produkten nicht konkurrieren können.

VII. Konstitutionserforschung von Fettsäuren.

Durch Einwirkung salpetriger oder schwefliger Säure wird die flüssige Ölsäure in die isomere Elaidinsäure vom Schm. 44,4°, die Ricinolsäure in

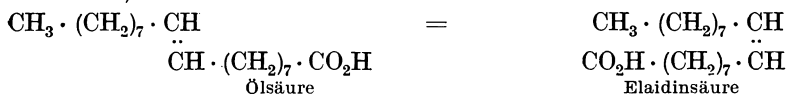
¹⁾ R. Escales und F. Schlesinger, Chem.-Ztg. 46, 157 (1922).

²⁾ G. Teichner, F. P. 521228 (27. 7. 1920); s. a. Chem. Zentralbl. 1922, II, 1233. ³⁾ D.R.P. 346 520 (21. 7. 1917). ⁴⁾ D.R.P. 390 237 (13. 7. 1919).

⁵⁾ Ch. Grünacher, Schweizer P. 87 205 (1920).

⁶⁾ F. Fischer und H. Tropsch, D.R.P. 346 362 (16. 8. 1917); Chem.-Ztg. 46, 406 (1922).

Ricinelaidsäure vom Schm. 53° übergeführt. Auch Triolein und Ricinolein erleiden entsprechende Umwandlungen, die auf sterischen Umlagerungen beruhen. Nach Baruch¹⁾ ist Ölsäure die trans-, Elaidinsäure die cis-Modifikation, jedoch ist diese Ansicht noch nicht sicher bewiesen²⁾.

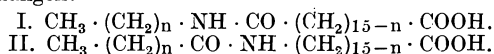


Das Festwerden der Ölsäure bei Behandeln mit salpetriger Säure benutzt Finkener zur Prüfung von Olivenölen. Trocknende Öle bleiben bei dieser Probe flüssig, nichttrocknende, wie Olivenöl, welche vorwiegend Triolein als flüssiges Glycerid enthalten, werden fest (s. S. 549).

In demselben stereoisomeren Verhältnis wie Elaidinsäure zu Ölsäure steht nach Baruch³⁾ zu Erucasäure die Brassidinsäure C₂₂H₄₂O₂.

Die isomeren Brassidin- und Isoerucasäure, sowie Behensäure geben, wahrscheinlich infolge von Isopolymorphismus, Mischkrystalle⁴⁾, dagegen bildet Erucasäure mit den genannten Säuren keine Mischkrystalle, weil sie von diesen Säuren in ihrer Konstitution abweicht. Brassidin- und Isoerucasäure müssen hiernach in ihrer Konstitution der Behensäure ähnlich sein.

Die Feststellung des Ortes der Doppelbindung in der Ölsäure erfolgt durch Spaltung an dieser Stelle; eine allen möglichen Ölsäuren entsprechende Formel wäre CH₃·(CH₂)_n·CH : CH·(CH₂)_{14-n}·COOH. Bei der Liebermann-Baruch'schen Methode wird die Ölsäure bromiert und aus der entstehenden Dibromstearinsäure, CH₃·(CH₂)_n·CHBr·CHBr·(CH₂)_{14-n}·COOH, durch Behandeln mit alkoholischem Kali unter Druck 2 Mol. Bromwasserstoff abgespalten unter Bildung einer Stearolsäure CH₃·(CH₂)_n·C≡C·(CH₂)_{14-n}·COOH. Diese geht durch konz. Schwefelsäure in Ketostearinsäure CH₃·(CH₂)_n·CO·(CH₂)_{15-n}·COOH über und liefert mit Hydroxylamin zwei isomere Ketoximstearinsäuren, CH₃·(CH₂)_n·C(NO₂H)·(CH₂)_{15-n}·COOH, welche unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure die Beckmann'sche Umlagerung erfahren, und es entstehen zwei isomere Verbindungen:



Bei Behandlung dieses Gemisches mit HCl bei 180–200° tritt an der Stelle der früheren Doppelbindung eine Spaltung des Moleküls ein, und man erhält aus I. ein normales Amin CH₃·(CH₂)_n·NH₂ und eine zweibasische Säure COOH·(CH₂)_{15-n}·COOH, aus II. eine einbasische Säure CH₃·(CH₂)_n·COOH und eine Aminosäure NH₂·(CH₂)_{15-n}·COOH.

Die möglichen isomeren Ölsäuren und die wirklich dargestellten beschreibt Fahrion⁵⁾. Es finden sich in der Natur die 6,7-Ölsäure,

¹⁾ Baruch, Ber. **27**, 173 (1894).

²⁾ K. v. Auwers, Privatmitteilung, Okt. 1923; vgl. auch Becker und Jancke, Z. angew. Chem. **34**, 385 (1921); Z. physik. Chem. **99**, 242, 267 (1921); Adam, Nature **107**, 522 (1921); Auwers und Wissebach, Ber. **56**, 715 (1923).

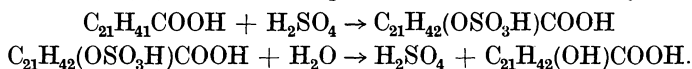
³⁾ Ber. **26**, 1867 (1893). Nach K. v. Auwers (Privatmitteilung) bedarf aber die Frage der Cis- und Transisomerie auch hier noch genauerer Aufklärung, vgl. Fußnote 2.

⁴⁾ Mascarelli und Sanna, Gazz. chim. ital. **45**, II. 201, 235 (1915), Chem. Zentralbl. 1916, I, 55.

⁵⁾ Chem. Umsch. **23**, 2 (1916).

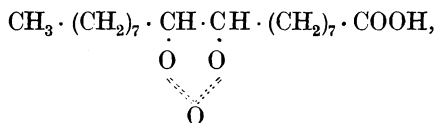
$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$ (Petroselinssäure) im fetten Öl der Petersiliensamen¹⁾ und die 9,10-Ölsäure, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, in fast allen tierischen und pflanzlichen Fetten; die 10,11-Ölsäure, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$, ist die bei der Destillation der Kerzenfettsäuren entstehende Isoölsäure²⁾.

Wie man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Ölsäure, Elaidinsäure und Isoölsäure Schwefelsäureester von Oxystearinsäuren erhält, welche bei der Hydrolyse freie Oxystearinsäuren liefern, so erhält man aus Erucasäure³⁾ (Reindarstellung aus Rüböl s. S. 531) Oxybehensäure:



Außerordentlich wichtige Dienste bei der Aufklärung der Konstitution der ungesättigten Fettsäuren, insbesondere bezüglich der Feststellung des Ortes der Doppelbindungen hat das Ozonisierungsverfahren von Harries geleistet, nachdem dieser festgestellt hatte, daß die aus ungesättigten Verbindungen durch Oxydation mit Ozon erhaltenen Ozonide beim Behandeln mit Wasser ausnahmslos an der Stelle der früheren Doppelbindung gespalten werden.

Z. B. wurde beim Behandeln von Ölsäure mit ozonisiertem Sauerstoff ein Ozonid



unter Umständen auch ein Ölsäureperozonid $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_6$ und ein Ölsäureüberperozonid $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_7$ erhalten, die sich durch Natriumbicarbonat in das normale Ozonid überführen ließen⁴⁾. Dieses wird beim Erhitzen mit Wasser oder Eisessig gespalten in Nonylaldehyd $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHO}$ bzw. in dessen spontan sich bildendes Oxydationsprodukt Pelargonsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ und den ebenfalls sehr unbeständigen Halbaldehyd der Azelainsäure $\text{COOH}(\text{CH}_2)_7\text{CHO}$ bzw. in dessen sich spontan bildendes Oxydationsprodukt, Azelainsäure $\text{COOH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$. Später⁵⁾ konnten noch die Peroxyde der beiden Aldehyde als die primären Spaltungsprodukte des Ozonids isoliert werden.

Elaidinsäure, auf gleiche Weise ozonisiert, lieferte ein ganz ähnliches Ozonid mit genau denselben Zersetzungsprodukten. Die Stereoisomerie der Ölsäure und Elaidinsäure und der Sitz der Doppelbindung in der Mitte der Kohlenstoffkette war damit bewiesen.

¹⁾ Vongerichten und Köhler, Ber. **42**, 1638 (1909).

²⁾ Shukoff und Schestakoff, Ann. Chem. **343**, 318 (1906) ermittelten die Konstitution dieser Säure, s. a. Harries und Franck, ebenda **374**, 288 (1910).

³⁾ A. Grün und Janko, Chem. Umsch. **23**, 15, 33 (1916).

⁴⁾ Harries und Thieme, Ann. **343**, 318 (1906), cf. Molinari und Soncini, Soc. chim. d. Milano; durch Chem. Ztg. **29**, 715 (1905).

⁵⁾ Harries und Türk, Ber. **39**, 3732 (1906).

In gleicher Weise lieferten die Ozonide der Erucasäure und Brassidinsäure identische Spaltungsprodukte¹⁾, nämlich Nonylaldehyd bzw. Pelargonsäure und den Halbaldehyd der Brassylsäure $\text{COOH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CHO}$ bzw. Brassylsäure $\text{COOH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$, wodurch auch hier die Stereoisomerie der beiden Säuren bewiesen wurde.

Auch die Konstitution der Ricinolsäure, welche von Goldsobel²⁾ nach dem von Baruch für Ölsäure benutzten Abbauverfahren bewiesen worden war, wurde durch Ozonisierung endgültig festgestellt³⁾. Das Ozonid des Ricinolsäuremethylesters lieferte als Spaltungsprodukte aktive β -Oxypelargonsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, Schm. 47 bis 48°, Azelainsäure und deren Halbaldehyd, Azelainsäuremonomethylester und dessen Aldehyd, sowie einen Aldehydalkohol $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, der durch Permanganat zu Heptansäure, Kp. 220 bis 225°, oxydiert wurde. Daraus ergab sich für Ricinolsäure die Formel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, welche neuerdings an einer 12-Oxystearinsäure vom Schm. 83° aus gehärtetem Ricinusöl bestätigt wurde⁴⁾.

Für die Eläostearinsäure⁵⁾ aus Holzöl wurde durch Ozonisierung die Formel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ gefunden.

Nach der gleichen Methode ergab sich für Linolensäure die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$. Die Linolensäure besteht aber aus 2 Isomeren, α - und β -Linolensäure⁶⁾, welche wie Elaidin- und Ölsäure stereoisomer sind (s. a. S. 530). Eine abweichende Formel leitete Salway aus der Bildung von Acrolein beim Trocknen von Linolensäure ab (s. S. 504).

Je nach dem Lösungsmittel, in welchem ozonisiert wurde (Hexahydrotholuol oder Chloroform), entstand ein normales Ozonid mit 9 Atomen O oder ein Linolensäureperoxyd mit 10 Atomen O. Beide Ozonide geben wie Ölsäure und Elaidinsäureozonide beim Behandeln mit Wasser den Halbaldehyd der Azelainsäure.

Von Bedeutung für die Konstitution der ungesättigten Fettsäuren sind ferner die Oxydationsmethoden mit Permanganat in alkalischer Lösung⁷⁾ sowie mit Persulfat in saurer Lösung⁸⁾. Ölsäure und Erucasäure lieferten bei der sauren Oxydation niedrig (bei 99,5° bzw. 100°) schmelzende Dioxysäuren, während aus Elaidinsäure und Brassidinsäure hochschmelzende Dioxysäuren (Schm. 136,5 bzw. 131–133°) entstanden. Umgekehrt wurden bei der alkalischen Oxydation mit Permanganat

¹⁾ C. Thieme, Dissert. Kiel 1906. Holde und Zadek, Ber. **56**, 2052 (1923).

²⁾ Ber. **27**, 3121 (1894).

³⁾ Haller und Brochet, Compt. rend. **150**, 496 (1910).

⁴⁾ H. Thoms und Deckert, Ber. Pharm. Ges. **31**, 20 (1921).

⁵⁾ Majima, Ber. **42**, 674 (1909), cf. v. Schapringer, Diss. Karlsruhe (1912). Bestätigt wurde die Formel durch Ozonisierung später von A. C. Noorduynd, Rec. trav. chim. Pays-Bas **38**, 317 (1919); Zentralbl. **91**, I, 731 (1920).

⁶⁾ E. Erdmann und Bedford, Ber. **42**, 1324 (1909); dieselben und Raspe, ebenda 1334 und Raspe, Diss. Halle (1909). Neuerdings ist auch die Existenz einer γ -Linolensäure wahrscheinlich gemacht worden; Heiduschka und Lüft, Arch. d. Pharm. **257**, 33 (1919).

⁷⁾ Saytzeff, J. prakt. Chem. **34**, 304, 315 (1886).

⁸⁾ Albitzky, J. prakt. Chem. **61**, 65 (1900); Ber. **33**, 2909 (1900).

aus Ölsäure und Erucasäure die hochschmelzenden, aus Elaidinsäure und Brassidinsäure die niedrig schmelzenden Dioxysäuren erhalten.

Oxydiert man Ölsäure in ganz schwach alkalischer Lösung¹⁾ mit KMnO_4 , so entsteht eine Ketoxyystearinsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, die durch Oxydation mit Chromsäure-Eisessig in die Stearoxylsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ übergeht. Durch entsprechende Oxydation von Erucasäure entsteht eine Ketoxybehen-säure.

Von minderer Wichtigkeit für die Aufklärung der Konstitution der ungesättigten Fettsäuren hat sich das Verfahren der Kalischmelze erwiesen, nachdem sich gezeigt hat, daß die Aufspaltung unabhängig von der ursprünglichen Lage der Doppelbindung immer zwischen dem α - und β -Kohlenstoffatom stattfindet. So erhält man z. B. aus Ölsäure in guter Ausbeute Palmitinsäure und Essigsäure²⁾. Dioxysäuren dagegen werden bei der Kalischmelze zwischen den beiden OH-Gruppen aufgespalten³⁾, z. B. Dioxystearinsäure in Pelargonsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ und Azelainsäure $\text{COOH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, oder Dioxybehen-säure in Pelargonsäure und Brassylsäure $\text{COOH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$. Aus Sativinsäure wurde Essigsäure, Capronsäure und Azelainsäure erhalten, woraus man für Sativinsäure die Formel $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot (\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ und für Linolsäure die Formel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ gefolgert hat⁴⁾.

Die normale Struktur der gesättigten Fettsäuren wurde von Krafft⁵⁾ durch allmählichen Abbau zu Säuren von kleinerer Kohlenstoffzahl bewiesen. Bei der Destillation von stearinsäurem Barium mit essig-säurem Barium erhielt er ein Keton $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COCH}_3$ und aus diesem durch Oxydation mit Chromsäure Margarinsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$.

Durch Wiederholung des Prozesses gelangte er bis zur Pelargonsäure, deren normale Struktur durch Synthese bewiesen werden konnte.

Die Lignocerinsäure $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$ enthält keine normale, sondern eine verzweigte Kohlenstoffkette und stellt eine Isomere der normalen Tetra-kosansäure $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$ dar⁶⁾.

Die normale Struktur der Leinölsäuren und Ölsäure (unverzweigte normale Kette) ergibt sich aus ihrer Reduktion und derjenigen ihrer Ester zu Stearinsäure bzw. Stearinsäureester⁷⁾. Clupanodonsäure, die in den meisten Tranen vorkommende Säure, welcher man früher 4 Doppelbindungen und die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$ zuschrieb, ist neuerdings als eine fünffach ungesättigte Säure $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2$ erkannt worden⁸⁾.

¹⁾ Holde und Marcusson, Ber. **36**, 2657 (1903).

²⁾ Marane, Ber. **2**, 359 (1869). ³⁾ Eckert, Monatshefte **38**, 1 (1917).

⁴⁾ S. a. Thoms und Reiniger, welche die gleiche Konstitution aus dem Abbau der Sativinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_6$ ableiteten, Ber. Pharm. Ges. **32**, 124 (1922).

⁵⁾ Krafft, Ber. **15**, 1678, 1711 (1882).

⁶⁾ H. Meyer, L. Brod und W. Soyka, Monatshefte **34**, 1113 (1913); s. a. P. A. Levene und J. C. West, J. Biol. Chem. **18**, 477 (1914); Chem. Zentralbl. **1914**, II, 1161.

⁷⁾ Erdmann und Bedford, loc. cit.

⁸⁾ Tsujimoto, J. Chem. Ind. Tokyo **23**, 272 (1920); Chem. Umsch. **29**, 261 (1922); cf. dagegen Schmidt-Nielsen, Chem. Umsch. **29**, 54 (1922).

Nach dieser Feststellung ist der bisherige analytische Nachweis von Tranen mittels der sog. Octobromidprobe zu revidieren, weil es sich nunmehr wohl um eine Dekabromidprobe handeln dürfte¹⁾.

VIII. Spontane Veränderungen von Fetten und Ölen.

(Ranzigwerden, Eintrocknen.)

1. Ranzidität.

Das „Ranzigwerden“ der Glyceridfette und -öle ist mit Zersetzung des Fettes in freie Fettsäure und Spaltungsprodukte des Glycerins verknüpft. Eigentlicher ranziger Geruch und Geschmack, das sinnlich wahrnehmbare Kennzeichen der Ranzidität, lassen sich aber vornehmlich nur bei sauer gewordenen Speisefetten, wie Butter und ähnlichen, flüchtige Säuren enthaltenden Fetten, weniger scharf bei technischen, flüchtige Säuren nicht enthaltenden Fetten bemerken. Freies Glycerin scheint sich bei dieser Zersetzung in der Regel nicht zu bilden, bzw. es wird in der Regel sofort weiterzersetzt; stark fettsäurehaltige Öle, z. B. ranzige, aber noch klarflüssige Olivenöle und Trane zeigen daher niemals Abscheidung von Glycerin, das in Ölen nicht löslich ist. Die Neigung zur Zersetzung in freie Fettsäuren ist besonders groß bei Palmfett, welches öfter nur noch aus freien Fettsäuren besteht. Als Ursache dieser leichten Aufspaltung nimmt man enzymatische Einflüsse an, wie ja jedes fette Öl durch das Enzym des Ricinussamens fast völlig aufgespalten wird²⁾ (s. S. 637).

Auftreten von Aldehyden und Ketonen (nachweisbar im Dampfdestillat mittels salzsauren meta-Phenylendiamins) ist beim Ranzigwerden festgestellt³⁾. Butter, Olivenöl und Lebertran bilden auch, dem Lichte ausgesetzt, Wasserstoffsperoxyd⁴⁾. Das Auftreten von Superoxyden in ranzigen Fetten wurde an der Violett- oder Blaufärbung beim Behandeln mit Jodkalium und Stärkelösung festgestellt⁵⁾. Tran verliert, dem Lichte ausgesetzt, seine charakteristische Reaktion mit Salpetersäure $d = 1,50$. Amthor⁶⁾ und Reinmann⁷⁾ sehen Mikroorganismen und Fermente als Erreger der Ranzidität an; der ranzige Geruch der Butter wird nach ihren Befunden hauptsächlich durch Ester niedrig-molekularer Fettsäuren und geringe Mengen freier flüchtiger Säuren hervorgerufen. Nach Amthor sollen Mikroorganismen aus dem Milchzucker der Butter Alkohol bilden, der sich mit den aus den Glyceriden gebildeten Säuren verestert.

Ranzige Fette geben in der Regel höhere Acetylzahlen als frische Fette, was zum Teil mit der Bildung von Oxysäuren, z. B. bei Leinöl, Tran, zum Teil auch mit dem freilich bisher noch vielfach angezweifelten

¹⁾ s. S. 557.

²⁾ Connstein, Hoyer und Wartenberg, Ber. **35**, 3988 (1902).

³⁾ Schmidt, Z. analyt. Chem. **37**, 301 (1898).

⁴⁾ Jorissen, Chem.-Ztg. **22**, 162 (1898).

⁵⁾ Dietz, Chem.-Ztg. **29**, 705 (1905). ⁶⁾ Z. analyt. Chem. **38**, 10 (1899).

⁷⁾ Zentralbl. Bakteriol. **6**, Nr. 5—7 (1900).

Vorkommen von Mono- und Diglyceriden in ranzigen Fetten zusammenhängen kann.

Während nach einzelnen früheren Autoren durch bloße Einwirkung des Lichtes unter Luftabschluß Fette ausbleichen und typisch ranzigen Geruch und Geschmack annehmen ¹⁾, halten andere ²⁾ den Sauerstoff beim Ranzigwerden für unbedingt erforderlich, da ranzige Fette regelmäßig mit Hilfe der Hämoglobin-Guajacreaktion nachweisbare Peroxyde enthalten.

10 g Öl oder Fett werden mit 4—5 Tropfen einer Lösung von 5 cm³ Blut in 100 cm³ Wasser oder mit 10 Tropfen einer Lösung von 3 g käuflichem Hämoglobin in 100 cm³ Wasser, 10 Tropfen frisch bereiteter Guajactinktur (5 g Guajacharz in 100 cm³ heißem 70%igem Alkohol) und 10 cm³ Wasser im verschlossenen Glas 1 min kräftig geschüttelt. Ranzidität zeigt sich durch Blaufärbung an, die durch Zugabe des gleichen Vol. 95%igen Alkohols verschärft wird. Über 200° erhitzte ranzige Fette geben die Reaktion nicht mehr.

Zur Bestimmung der Ranzidität dient die Reaktion von Kreis ³⁾. Trotzdem auch ganz reines und frisches Baumwollsamöl die Reaktion geben kann, ist sie bei positivem Ausfall in der Regel doch dort brauchbar, wo ein spezifisch ranziger Geruch und Geschmack nicht mehr wahrnehmbar sind.

10 cm³ Öl oder geschmolzenes Fett werden mit 10 cm³ Salzsäure (1,19) in einem durch Gummistopfen verschlossenen Reagensglas $\frac{1}{2}$ min geschüttelt. Nach Zusatz von 10 cm³ einer 0,1%igen ätherischen Phloroglucinlösung wird abermals geschüttelt. Rotfärbung der Säureschicht deutet auf Ranzidität.

Nach W. C. Powick ⁴⁾ beruht die Kreissche Reaktion auf der Gegenwart von Acroleinperoxyd.

Wurden nämlich 5 cm³ ätherischer Phloroglucinlösung zu einer Mischung von 1—2 Tropfen Acrolein, 1 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd (3%ig) und 5 cm³ Salzsäure (38%ig) gegeben, so färbte sich die Säureschicht tiefrot und zeigte im Spektroskop einen Absorptionsstreifen im Gelbgrün.

Neuerdings ist nachgewiesen worden, daß bei Luftabschluß, auch in Gegenwart von Metallen und bei Zutritt von Licht, Schweinefett nicht ranzig wird, während bei Gegenwart von Sauerstoff oder Luft sowohl Metalle als auch Licht die Entwicklung der Ranzidität katalytisch beschleunigen ⁵⁾.

Die Ölsäure, der Hauptbestandteil der flüssigen nicht trocknenden Fette, verändert sich an der Luft nicht unerheblich. In jahrelang aufbewahrter reiner Ölsäure fand sich eine kristallinische, bei 48° schmelzende Säure ⁶⁾, in welcher auf Grund der konstanten Esterzahl, Acetylzahl, Jodzahl usw. die Gegenwart beträchtlicher Mengen Stearo-

¹⁾ Wagner, Walker und Ostermann, Z. Nahr.- u. Genußm. 25, 704 (1913).

²⁾ Vintilescu und Popescu, J. Pharm. Ch. 12, 318 (1915); Apothekerztg. 31, 115 (1916) s. a. J. Prescher, Z. Nahr.- u. Genußm. 36, 162 (1918).

³⁾ R. H. Kerr, J. Ind. Eng. Chem. 10, 471 (1918); Chem. Zentralbl. 1918, II, 991.

⁴⁾ J. Ind. Eng. Chem. 15, 66 (1923); durch Chem. Zentralbl. 1923, II, 638.

⁵⁾ J. A. Emery und R. R. Henley, J. Ind. Eng. Chem. 14, 937 (1922); Seifensiederztg. 50, 51, 81 (1923).

⁶⁾ Salkowski, Festschrift zum Virchow-Jubiläum, 19 (1890).

lacton, Oxystearinsäure und von nur 32,1% Ölsäure angenommen wurde¹⁾. Das Sinken der J.-Z. alter Ölsäure wird hauptsächlich auf Polymerisationen zurückgeführt²⁾.

2. Eintrocknen der Fette.

Sowohl dem Trockenprozeß wie dem Ranzigwerden gemeinschaftlich ist bei flüssigen Fetten die Zunahme an Oxysäuren und das Eintreten von Polymerisationen, welche ebenso wie die Oxydation ungesättigter Anteile stark erhöhte spezifische Gewichte und Zähigkeiten verursachen. Bei den trocknenden Ölen erstrecken sich aber die für den Trockenprozeß charakteristischen Veränderungen nicht nur auf die Glyceride bzw. Säuren mit einer ungesättigten Bindung, welche die Hauptbestandteile der nicht trocknenden Öle bilden (Olein, Trierucin usw.), sondern in erster Linie auf die Glyceride bzw. Säuren mit zwei und mehr doppelten Bindungen (Linolsäure, Linolensäure und Eläostearinsäure), deren durch den Trockenprozeß gebildete oxydierte, polymerisierte und anhydrierte Derivate mehr oder weniger harte, in Benzin, Äther usw. unlösliche, nur durch Verseifen mit alkoholischen Laugen auflösbare Verbindungen (Linoxyn usw.) darstellen.

Ein natürlich vorkommendes Linoxyn wurde in dem Öl von *Myristica surinamensis* gefunden³⁾.

Linoxyn läßt sich mit Benzol in Lösung bringen, wenn man es längere Zeit mit dem Lösungsmittel durcharbeitet⁴⁾. Es handelt sich hierbei nach Slansky⁵⁾ wahrscheinlich nicht um eine echte, sondern um eine kolloidale Lösung. Derselbe Autor stellte folgende kolloidchemische Betrachtung des Trockenprozesses des Leinöls auf (s. a. S. 793):

1. Der Trockenprozeß besteht aus der Oxydation und einem kolloidalen Prozeß (Gelatinierung). 2. Letztere wird durch Temperaturerhöhung beschleunigt. 3. Die Leinölfettsäuren werden schneller oxydiert als deren Glycerid. 4. Die Oxydation des Glycerids wird durch Zusatz von Linol- oder Linolensäure beschleunigt. 5. Ölsäure beschleunigt das Gelatinierungsvermögen des Leinöls. 6. In Übereinstimmung mit Treumanns Angaben nahm Linoxyn bis zu 15% Wasser auf.

Anhydride der Leinölfettsäuren⁶⁾ trockneten in sehr dünner Schicht auf Glasplatten in 2 1/2 Wochen nicht ein, während das Leinöl selbst ziemlich stark eingetrocknet war; nach 3 1/2 Wochen aber war das Anhydrid getrocknet, das Leinöl noch klebrig. Die Gewichtszunahme der auf dem Boden von Glasschalen in mäßig dünner Schicht ausgebreiteten Anhydride war bis zum 8. Tag wesentlich größer als bei den entsprechend ausgebreiteten Glyceriden. Erstere nahmen in 10 Tagen 14,5%, letztere 2,9% an Gewicht zu. Vom 11.—23. Tage nahmen die Anhydride nur noch wenig, die Glyceride so viel an Gewicht zu, daß schließlich in der Gesamtgewichtszunahme das Verhältnis 4 : 3 zwischen Anhydriden und Glyceriden bestehen blieb. Dasselbe Verhältnis zeigte sich auch bei Proben von Anhydriden und Glyceriden von Leinöl, die in dickerer Schicht, in Glaskölbchen gegen Staub geschützt, 2 Monate der Luft ausgesetzt wurden. Während die Glyceride hier eine trockene elastische Haut an der Oberfläche bildeten und nur zum geringen Teil

¹⁾ v. Senkowski, Z. physiol. Chem. 25, 434 (1898).

²⁾ Fahrion, Chem.-Ztg. 17, 434 (1893); 23, 770 (1899).

³⁾ Reimer und Will, Ber. 18, 88, 2011 (1885); s. a. P. Pastrovich, Die Ölu. Fettind. Wien, 2, 39 (1920).

⁴⁾ Fritz, Chem. Umsch. 23, 29 (1916).

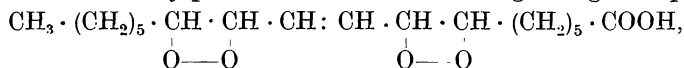
⁵⁾ Z. angew. Chem. 34, 533 (1921); 35, 389 (1922).

⁶⁾ Holde und Tacke, Chem.-Ztg. 45, 954 (1921).

(0,4%) in sodalösliche Säuren übergegangen waren, blieben die Anhydride salbenartig ohne Hautansatz, waren nur etwas klebriger, aber nach 2 Monaten fast völlig (95,7%) in sodalösliche Säuren übergegangen, die 41,3% petrolätherunlösliche Oxyssäuren und 48,8% petrolätherlösliche Säuren, bezogen auf die Ausgangssubstanz, enthielten (5,6% Verlust und wasserlösliche Säuren). Die stärkere Gewichtszunahme der Anhydride bei Einwirkung der Luft im Vergleich zu den Glyceriden dürfte auf die der Oxydation vorausgehende Spaltung in freie Fettsäuren durch Wasseraufnahme zurückzuführen sein.

Bei der Oxydation von Leinöl oder Leinölsäuren bei 100° bildet sich Acrolein¹⁾, das beim Schütteln mit ammoniakalischem Silberoxyd acrylsaures Silber liefert; Ölsäure ergibt bei gleicher Behandlung kein Acrolein. Linolsäure bildet mit 4 Atomen O ein gesättigtes Diperoxyd.

Aus Linolensäure $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{COOH}$ entsteht nach Salway primär ein zum Teil noch ungesättigtes Diperoxyd



das bei der Spaltung Fumaraldehyd $\text{CHO} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$ liefert; dieser zerfällt dann in Acrolein und Kohlenoxyd oder Kohlensäure.

Da beim Trocknen der Öle Oxydation und Polymerisation nachgewiesenermaßen nebeneinander stattfinden (s. S. 503), so dürfte die von C. Engler für die Bildung der Asphalte vertretene Theorie²⁾, nach welcher der auch nur vorübergehend eintretende Sauerstoff bereits die Neigung zur Polymerisationsbildung bei ungesättigten Körpern hervorruft, sich auf den Trocknungsprozeß bei fetten Ölen übertragen lassen, weil hier — mutatis mutandis — ähnliche Verhältnisse vorliegen. Das Trocknen der Öle wird durch Zugabe von Sikkativen (harzsaures oder leinölsaures Mangan, sog. kalt bereitete Firnisse) oder durch Kochen mit Manganborat, Bleiglätte usw. (sog. gekochte Firnisse) beschleunigt (s. S. 710). Hier bilden sich Schwermetallseifen ungesättigter Säuren, die vermutlich Sauerstoff labil binden und an das Leinöl übertragen und dieses im Sinne einer Polymerisation aktivieren. Im Einklang hiermit wurde das Trocknen der Öle bei Gegenwart von Cersalzen auf Bildung von Peroxyden der Fettsäuren und Polymerisation derselben zurückgeführt³⁾. Man hält also die Sikkative jetzt für echte Katalysatoren⁴⁾.

Leinöl gibt beim Trocknen Kohlensäure und Wasser ab und nimmt Sauerstoff auf; z. B. hatte ein Leinöl in 74 Tagen 1,87% C und 14,73% H verloren und dafür 37,80% O aufgenommen⁵⁾. 0,1—0,15 g Leinöl, auf eine Glasplatte von etwa

¹⁾ Salway, J. Chem. Soc. London **109**, 138 (1916); Chem. Zentralbl. **87**, II, 123 (1916); s. a. Samuel Coffey, ebenda **119**, 1152, 1306 (1921); **121**, 17 (1922); durch Chem. Zentralbl. **92**, III, 1472, 1473 (1921); **93**, III, 166 (1922).

²⁾ Vortrag, gehalten auf dem VIII. Internat. Kongreß f. angew. Chem. in New York Sept. 1912. Ob die Englersche Oxydationstheorie, welcher eine Aktivierung des Sauerstoffs zugrunde liegt, durch die neueren Dehydrierungstheorien, welche biologisch von großer Wichtigkeit geworden sind, (Wieland, Schweizer med. Wochenschr. 1913, Nr. 27) einzuschränken ist, wäre noch zu verfolgen.

³⁾ R. S. Morell, J. Chem. Soc. **113**, 11 (1918); durch Chem. Zentralbl. 1919, I, 513.

⁴⁾ Taverne, Holl. Dissert.; Z. angew. Chem. **28**, 249 (1915).

⁵⁾ Olsen und Ratner, Chem.-Ztg. **36**, 1188 (1912).

100 cm² aufgetragen, nahm bei Zimmerwärme 15—16% O auf; das Festwerden der Schicht (Abkleben) fand bereits bei 12% O-Aufnahme statt, nämlich dann, wenn die aufgenommene O-Menge der J.-Z. des Öles entsprach¹⁾.

Die Beobachtung, daß Luftfeuchtigkeit den Oxydationsprozeß hemmt²⁾, wurde durch neuere Untersuchungen bestätigt³⁾.

Die Annahme J. Hertkorns, daß der Trockenprozeß des Leinöls durch Gegenwart freier Säuren beschleunigt, durch Gegenwart von Alkali oder Alkaliseifen aber fast völlig oder ganz aufgehoben würde, ist durch Versuche an künstlich mit freien Leinölsäuren bzw. alkalischen Seifen oder Kalkhydrat versetzten Leinölen widerlegt worden⁴⁾. Eine aus Marmorkalkhydrat und gekochtem Leinöl bereitete Farbe trocknete sogar bedeutend schneller als der reine Firnisanstrich. Sogar rohes Leinöl ließ sich bei 50° unter Rühren mit Kalkhydrat in festes Linoxyn überführen, das 38,7% petrolätherunlösliche Oxysäuren enthielt.

Beim Trocknen von Leinöl wurde außer der Gewichtsänderung eine Volumenänderung festgestellt⁵⁾; nach anfänglicher Ausdehnung zog sich das Öl wieder zusammen. Maximale Volumenzunahme (3,3%) trat jedoch nicht gleichzeitig mit der maximalen Gewichtszunahme, sondern früher, nämlich beim Festwerden, ein. Auf die nachträgliche Kontraktion soll das Rissigwerden alter Ölfarbenanstriche zurückzuführen sein, nicht, wie Täuber⁶⁾ annahm, auf elektrische Wirkungen der im Linoxyn suspendierten Pigmentfarben.

Das ebenfalls durch starke Oxydationsfähigkeit ausgezeichnete Holzöl gehört neben Perillaöl und Plukenetiaöl zu den am besten trocknenden Ölen (s. a. S. 793). Neben der Oxydation tritt bei Holzöl, auch bei Luftabschluß, durch molekulare Umlagerung und Polymerisation Festwerden ein⁷⁾. Diese Umlagerung tritt bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Einwirkung des Lichtes ein und führt auch bei Abwesenheit von Sauerstoff zu einem krystallinischen, in Fettlösungsmitteln löslichen Körper vom Schm. etwa 32°⁸⁾. Die Polymerisation erfolgt oberhalb 150° und ergibt einen amorphen, in Fettlösungsmitteln nicht löslichen, unschmelzbaren Körper.

Das Holzöl trocknet bei gewöhnlicher Temperatur rascher an als Leinöl, aber langsamer durch. Bei höherer Temperatur trocknet es wesentlich rascher. Der Chemismus des Trockenprozesses ist beim Holzöl, wie unten gezeigt wird, prinzipiell derselbe wie beim Leinöl; die Annahme, daß Holzöl „von innen heraus“ trocknet, wie manche Forscher erklärten, ist unrichtig. Die Polymerisation trocknender Öle geht durch die Verseifung nicht zurück; diese bildet daher ein Mittel zur Unterscheidung oxydierter und polymerisierter Öle; die Säuren polymerisierter Öle sind in Petroläther löslich, diejenigen oxydierter Öle unlöslich. Die Polymerisation der Holzölsäure verläuft ganz anders als die des Holzöls selbst, sie liefert keine festen, sondern flüssige Produkte⁹⁾.

¹⁾ Orlow, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**, 1509 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 861.

²⁾ Fritz, Chem. Umsch. **22**, 19, 60 (1915).

³⁾ James A. Emery und R. R. Henley, J. Ind. Eng. Chem. **14**, 937 (1922); Seifensiederztg. **50**, 82 (1923).

⁴⁾ F. Fritz, loc. cit. ⁵⁾ J. A. N. Friend, J. Chem. Soc. **111**, 162 (1917); Z. angew. Chem. **31**, 159, 207, 400 (1918).

⁶⁾ Chem.-Ztg. **33**, 85, 94 (1909). ⁷⁾ Cloez, Compt. rend. **81**, 469 (1875).

⁸⁾ Fahrion, Farbenztg. **17**, 2530, 2583, 2635, 2689 (1910/11).

⁹⁾ v. Schapring, Dissert. Karlsruhe 1912.

Die typische Polymerisation des chinesischen Holzöls, seine Umlagerung durch Belichtung und die erhöhte Refraktion beruhen auf der Struktur der Eläostearinsäure¹⁾. Diese ist der Linolsäure isomer²⁾, wie die katalytische Reduktion zu Stearinsäure zeigte, hat aber andere Lage der Doppelbindungen.

Bei einjährigem Stehen von chinesischem Holzöl in einem luftdicht verschlossenen Gefäße verwandelten sich 6% in die kristallisierte Modifikation β -Eläostearin, Schm. 61–62°³⁾.

Außer durch Einwirkung von Hitze, Luft, AlCl_3 , FeCl_3 lassen sich wie Holzöl auch andere trocknende Öle durch Einwirkung von Licht, und zwar besonders durch kurzwellige (ultraviolette) Strahlen polymerisieren, wie z. B. die Uviolöle (s. S. 515) zeigen. Der aus Holzöl durch Lichteinwirkung auch bei Abwesenheit von Sauerstoff entstehende, etwa bei 32° schmelzende weiße Körper⁴⁾ konnte durch Behandeln mit Aceton in zwei Hauptbestandteile zerlegt werden⁵⁾. Das in der Kälte Lösliche besteht im wesentlichen aus unverändertem Öl; der in der Kälte unlösliche Körper schmolz nach Umkristallisieren aus heißem Aceton bei 61° und erwies sich als β -Eläostearin. Daneben wurden, auch in heißem Aceton unlöslich, geringe Mengen eines unschmelzbaren in keinem Fettlösungsmittel löslichen Körpers erhalten.

Die β -Eläostearinsäure vom Schm. 71° ist der im unbelichteten Holzöl enthaltenen α -Eläostearinsäure Schm. 48° isomer. Ihre Bildung erfolgt unter der Einwirkung des Lichtes analog der Bildung von Zimtsäure aus Alloximsäure unter sterischer Umlagerung. Da erfahrungsgemäß den durch Lichteinwirkung entstehenden isomeren Säuren die Transmodifikation zukommt, wird auch die β -Eläostearinsäure als Transform angesprochen. Wie die Zimtsäure zur Truxillsäure, so polymerisiert sich auch die β -Eläostearinsäure, nach den bisherigen Versuchen allerdings nur als Glycerid, z. B. beim Liegen an der Luft oder im zugeschmolzenen belichteten Glasrohr, zu dem oben erwähnten unschmelzbaren und unlöslichen Körper. Daß sich dieser meist nur in geringer Menge bildet, liegt an dem Festwerden des Holzöls, d. h. der Bildung des β -Eläostearins, das den Durchgang der Lichtstrahlen hindert. Bei höherer Temperatur belichtet (über 32°), gibt das Holzöl aber größere Mengen des unlöslichen Polymerisationsproduktes. Dieses gibt beim Verseifen eine dickölige, bis weichharzige Fettsäure, deren Mol.-G. das Doppelte, deren J.-Z. etwa $\frac{1}{4}$ derjenigen der Eläostearinsäure beträgt und deren spez. Gew. > 1 ist. Es dürfte hier eine polymere Fettsäure vorliegen⁶⁾. Beim Eintrocknen in dünner Schicht zeigt Holzöl infolge seiner Isomerisierung unter Einfluß des Lichts zuerst eine Trübung durch eisblumenartige (s. jedoch S. 793) Kryställchen von β -Eläostearin, welche ein scharfes Durchtrocknen des Anstrichs verhindern, der infolgedessen leicht abreibbar ist. Für Zwecke der Lackindustrie wird das Öl daher zunächst auf höhere Temperaturen erhitzt, das dadurch entstehende Polymere vermag nicht mehr in β -Eläostearin überzugehen und bildet einen gleichmäßigen elastischen Film. Neben dieser intramolekular verlaufenden Polymerisation findet unter Sauerstoffaufnahme Bildung von Oxysäuren und flüchtigen Zersetzungsprodukten statt, so daß der Film unverändertes Öl, freie Fett- und Oxysäuren und neutrale Polymerisations- bzw. Oxydationsprodukte, teils in Sol-, teils in Gelform enthält.

Die Polymerisation, d. h. Eindickung und Gelatinierung, des Leinöls wird durch Oxydation beschleunigt, ebenso in noch höherem Maße diejenige des Holzöls, aber sie tritt auch beim Erhitzen im Vakuum oder in indifferenten Gasatmosphäre ein.

¹⁾ Fokin, J. russ. phys.-chem. Ges. **45**, 283 (1913).

²⁾ Riko Majima, Ber. **45**, 1561 (1912).

³⁾ R. S. Morell, J. Chem. Soc. **101**, 2082 (1912).

⁴⁾ Genthe, Farbenztg. **13**, 212 (1907).

⁵⁾ Marcusson, Z. angew. Chem. **35**, 543 (1922); Z. Öl- u. Fettind. **43**, 162 (1923).

⁶⁾ Marcusson, loc. cit.

Nach Kronstein¹⁾ und dessen Schülern soll der Verdickungsvorgang beim Holzöl prinzipiell verschieden von demjenigen des Leinöls sein, indem bei ersterem, wie beim Styrol, eine mesomorphe Polymerisation eintreten soll. Diese besteht in der allmählichen Verdickung der Substanz, dadurch herbeigeführt, daß ein Teil durch Polymerisation fest wird und sich in dem monomolekularen Ursprungskörper löst, bis schließlich in raschem Reaktionsverlauf das ganze Produkt als einheitliche Substanz fest wird. v. Schapringer²⁾ erhielt aber bei der Polymerisation von Holzöl kein einheitliches Endprodukt, wie es der Kronsteinschen Theorie entsprochen hätte.

Ein weiterer Einwand gegen die Kronsteinsche Theorie lag darin³⁾, daß ein lösliches Zwischenprodukt, entsprechend dem Polystyrol, beim Erhitzen von Holzöl nicht auftritt und auch das monomolekulare Holzöl aus dem polymeren Produkt, wie etwa Styrol aus Metastyrol, nicht zurückgewonnen werden konnte. Bei Versuchen von H. Wolff⁴⁾ zeigte es sich indessen, daß geronnenes Holzöl durchaus nicht in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Durch erschöpfende Ätherextraktion der mit Sand verriebenen Holzölgallerte konnte bis zu 80% flüssiges Öl gewonnen werden; er sieht daher geronnenes Holzöl für eine feste Lösung von wenig tatsächlich geronnenem Öl in viel unverändertem Öle an.

Marcusson⁵⁾ fand im geronnenen Holzöl neben Oxydationsprodukten und Anhydriden drei Bestandteile: unverändertes Öl, öliges und festes Polymerisationsprodukt; die beiden letzteren sind chemisch nicht verschieden und stehen im Verhältnis von Sol zu Gel. Das Festwerden, die Gelbildung, wird begünstigt durch Einblasen von Luft, durch Temperatursteigerung sowie durch Zusatz von gelatiniertem Öl; das Festwerden wird vermieden durch Zusatz von Kolophonium, Naphthensäuren oder Leinöl, indem diese Zusätze nicht etwa die Polymerisation, sondern nur den Übergang des löslichen Sol in das feste Gel verhindern. Beim Leinöl bilden sich nach Marcusson wie beim Holzöl bimolekulare Polymerisationsprodukte, indessen bleibt infolge der stärkeren Spaltung des Leinöls in freie Fettsäuren hier der Polymerisationsprozeß unter normalen Bedingungen bei der Solbildung stehen. Auch die Beobachtungen Kronsteins über den Übergang des Styrols in Polystyrol deutet Marcusson dahin, daß Metastyrol und Polystyrol gleichfalls im Verhältnis von Sol zu Gel stehen.

Fahrion hält die Prozesse der Leinöl- und Holzöltrocknung für prinzipiell gleichartig im Sinne der Feststellungen von Wolff, wobei das Festwerden eines Teiles des Öls auf der Aneinanderlagerung zweier Moleküle an den doppelten Bindungen beruht (s. jedoch S. 793). Solche Aneinanderlagerungen, und zwar zu dickflüssigen Verbindungen, finden auch bei nicht trocknenden Ölen, auch bei Ölsäure und Leinölsäure statt. Durch Kochen von Leinölen und Holzölen in größeren Kesseln bei Luftabschluß (Durchleiten von Kohlensäure) wurde die Fahrionsche Ansicht bestätigt⁶⁾. Leinöl wurde nach 20 stündigem Erhitzen auf 300° nur stark fadenziehend, Holzöl gelatinierte bei 200 und 260°. Bei 300° erstarrte

¹⁾ Kronstein und Seeligmann, Diss. Seeligmann, Karlsruhe 1906; Kronstein, Ber. 49, 722 (1916).

²⁾ Dissert. Karlsruhe 1912.

³⁾ Fahrion, Farbenztg. 17, 2418, 2530 (1910/11); 18, 45 (1911/12).

⁴⁾ Farbenztg. 18, 1171 (1911/12). ⁵⁾ Z. angew. Chem. 33, 232 (1920).

⁶⁾ Krumbhaar, Chem.-Ztg. 40, 937 (1916).

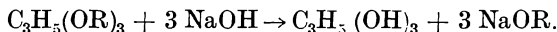
es so rasch, daß Proben nicht mehr zu ziehen waren, und die Temperatur stieg infolge der Erstarrung sofort auf über 320° , so daß mit einer exothermen Reaktion zu rechnen ist. Je größer das Ölquantum, um so intensiver die exotherme Erscheinung, die zu den gefürchteten Holzölbränden führen kann. Holzöl dickt bei gleicher Erhitzungsdauer weit rascher als Leinöl ein, weshalb auch die Säurezahl in dieser kurzen Erhitzungszeit kaum merkbar steigt. Leinöl dickt bei 200° sehr langsam ein, stärker bei 260° , ganz bedeutend bei 300° , ohne zu gelatinieren. Holzöl gelatinisiert bei 200° in 4 h, bei 260° in 20 min, bei 300° in wenigen min.

Während der Brechungskoeffizient des Leinöls (bestimmt bei $25^{\circ} = 1,479$) mit fortschreitender Erhitzung steigt (bei 300° auf 1,496), fällt derjenige des Holzöls (1,515; z. B. nach 4stündigem Erhitzen auf 200° auf 1,446), was dem normalen Verhalten entspricht: denn je stärker ungesättigt ein Öl, um so höher der Brechungsexponent. Das entgegengesetzte Verhalten des Leinöls beruht auf der Bildung beträchtlicher Mengen freier Säure, die mit wachsender Erhitzung zunimmt (s. S. 565). Hierauf führt auch Krumbhaar das Nichtgerinnen des Leinöls beim Erhitzen zurück. Wird die gebildete Säure aber entfernt, z. B. durch Erhitzen im Vakuum oder durch kräftiges Durchblasen eines indifferenten Gasstroms, so gelatinisiert Leinöl ebenso wie Holzöl, allerdings nach etwas längerer Zeit (bei 280° in 3—4 h). Ebenso gerinnen viele andere fette Öle bei längerem Erhitzen auf $200\text{—}300^{\circ}$ zu einer steifen Masse, wenn für Beseitigung der sauren Zersetzungsprodukte gesorgt wird. Die Ansicht, daß das Gelatinieren nur für Holzöl charakteristisch ist, ist also falsch. Diese Schlußfolgerung Krumbhaars erscheint zu weitgehend. Seine eigenen Versuche bestätigen, daß unter normalen Verhältnissen Holzöl nach ganz kurzer Zeit beim Erhitzen gerinnt, Leinöl dagegen nicht und ebensowenig die sonstigen fetten Öle.

Fahrion führt die beim Erhitzen des Leinöls beobachtete Abnahme des Gehalts an freier Fettsäure, außer auf Anhydrid- und Lactonbildung, auf die Entstehung von Fettsäurephytosterinestern zurück.

IX. Theorie der Verseifung.

Die Fette und Wachse werden beim Kochen mit wäßrigen Laugen verseift, d. h. in fettsaure Salze (Seifen) unter Abspaltung von Glycerin oder höheren Alkoholen (bei Wachsen) gemäß folgender Endformel verwandelt:



R stellt einen Säurerest, z. B. $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}$ (Palmitinsäurerest) dar. Nach physikalisch-chemischen, indirekt geführten Untersuchungen verläuft der Verseifungsprozeß stufenweise¹⁾, d. h. unter intermediärer Bildung von Di- und Monoglyceriden, wobei z. B. aus Tripalmitin $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)_3$ erst Dipalmitin $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)_2\text{OH}$ und dann Monopalmitin $(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)(\text{OH})_2$ entstehen.

¹⁾ Geitel, J. prakt. Chem. 55, 417, 429 (1897); 56, 113 (1898); Kremann, Monatshefte 27, 607 (1906); Alder Wright, Animal and vegetable fats and oils, London 1894.

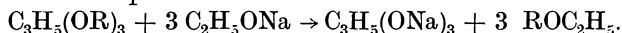
Auch in ranzigen Fetten nimmt man als Folge einer durch Wasser eingetretenen partiellen Verseifung die Gegenwart von Mono- und Diglyceriden an, womit die Auffindung von Dierucin im Rüböl¹⁾ im Einklang zu stehen scheint (s. jedoch S. 479, Fußnote 9). Die Annahme, daß das Dierucin sich nur in dem mit Schwefelsäure raffinierten Öl²⁾, nicht aber im Rohöl findet, wurde widerlegt³⁾.

Bei Fetten und auch bei reinen Glyceriden verläuft die Verseifung durch wäßrige Laugen tetramolekular, d. h. unter Umsetzung von 3 Mol KOH mit 1 Mol Triglycerid⁴⁾. J. Kellner⁵⁾ glaubt, bei der Verseifung mit wäßrigem Alkali im offenen Gefäß, tetramolekularen Verlauf der Verseifung, im Autoklaven dagegen Bildung von Mono- und Diglyceriden nachgewiesen zu haben. Für die stufenweise Verseifung sprechen zwar die oben erwähnten physikalisch-chemischen Messungen von Kremann⁶⁾, indessen sind nach dessen Versuchen die Verseifungsgeschwindigkeiten der Glyceride so groß, daß die Isolierung der Mono- und Diglyceride kaum möglich ist.

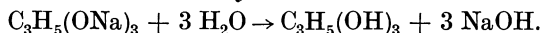
So erklärt sich, daß bei der Verseifung von Tribenzoïn (Glycerintribenzoat)⁷⁾ und Fetten⁸⁾ mit wäßriger Lauge Mono- und Diglyceride nicht gefunden wurden. Bei der Autoklavenverseifung wurde neuerdings die Bildung von niederen Glyceriden direkt nachgewiesen⁹⁾, weil diese nicht, wie bei der alkalischen Verseifung, sofort weiter aufgespalten werden, sondern teilweise im unangegriffenen Fett gelöst zurückbleiben.

Auch die Verseifung der Fette mit konz. Schwefelsäure erfolgt stufenweise¹⁰⁾. Es konnten aber bei partieller Verseifung nur Diglyceride neben unveränderten Triglyceriden abgeschieden werden, da die weitere Umwandlung in Monoglyceride zu schnell vonstatten geht, um diese isolieren zu können.

Die Fette verseifen sich¹¹⁾ in der Kälte in kürzester Zeit durch Natriumalkoholat in ätherischer Lösung unter Bildung von Fettsäureäthylestern als Zwischenprodukten:



Bei weiterer Einwirkung von Wasser, welches bei der Reaktion nicht ganz ausgeschlossen ist, bildet sich aus $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONa})_3$ Glycerin und NaOH, welches letztere die Äthylester verseift.



Natriumalkoholat kann allein, ohne Gegenwart von Wasser, Glyceridfette nicht verseifen¹²⁾. Nicht nur die Verseifung, sondern auch die Ätherlöslichkeit der Salze wird durch den Wasserzusatz gefördert.

¹⁾ Reimer und Will, Ber. **19**, 3320 (1886); **40**, 256 (1907).

²⁾ Strohmänn und Kerl, Muspratt **3**, 650 (1891).

³⁾ Reimer, Ber. **40**, 256 (1907).

⁴⁾ R. Fanto, Monatshefte f. Chem. **25**, 919—928 (1904); Balbiano, Ber. **36**, 1571 (1903).

⁵⁾ Chem.-Ztg. **33**, 453 (1909). ⁶⁾ loc. cit. ⁷⁾ Balbiano, a. a. O.

⁸⁾ Marcusson, Ber. **39**, 3466 (1906); **40**, 2905 (1907).

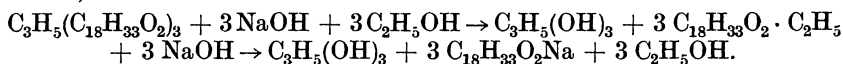
⁹⁾ Derselbe, Z. angew. Chem. **26**, 173 (1913).

¹⁰⁾ A. Grün und O. Corelli, Z. angew. Chem. **25**, 665, 947 (1912).

¹¹⁾ Bouis, Compt. rend. **45**, 35 (1857); Kossel und Obermüller, Z. physiol. Chem. **15**, 321, 330 (1891).

¹²⁾ Bull, Chem.-Ztg. **24**, 814, 845 (1900).

Die Fette wie die meisten Wachse sind schon in der Kälte durch 10—12stündiges Stehen¹⁾ mit $n/1$ alkoholischer Lauge in petrolätherischer Lösung völlig verseifbar, wobei sich Äthylester als Zwischenprodukte bilden, z. B.:



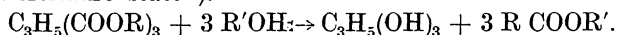
Die Äthylester bilden sich bereits auf Zusatz von $1/7$ des theoretisch erforderlichen alkoholischen Kalis und sind dann leicht nach S. 246 zu isolieren.

Von der Spaltung der Fette durch Verseifung mit Alkalien ist diejenige durch bloße Hydrolyse, z. B. durch Behandeln mit Mineralsäuren, gespanntem Wasserdampf oder Enzymen (S. 637), zu unterscheiden.

X. Alkohololyse und Umesterung von Fetten.

Nach Purdie²⁾ findet zwischen jeder Ester- und Alkoholgruppe bei verhältnismäßig niedriger Temperatur ein Austausch des Säure- bzw. Alkylradikals bei Gegenwart geeigneter Katalysatoren, z. B. sehr kleiner Mengen Natriumäthylat, statt.

Alkoholytische Spaltung von Glycerinestern findet beim Erhitzen der letzteren mit absolut methylalkoholischer 1—2%iger Salzsäure oder Schwefelsäure statt³⁾.



In dieser Formel ist R' das Alkoholradikal. Es bilden sich also Methylester der Fettsäuren; die Alkohololyse wird erleichtert, wenn man die Fette in neutralen Lösungsmitteln wie Benzin, Tetrachlorkohlenstoff usw. löst. Bei der Alkohololyse des Cocosfettes wurden die Methylester der Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristinsäure usw. erhalten⁴⁾, die durch fraktionierte Destillation zu trennen sind. Trilaurin und Trimyristin überwogen im Cocosfett. Das Verfahren dient also zur genauen Analyse der Fette.

Durch Behandeln von Tristearin mit alkoholischer Schwefelsäure erhielt Grün⁵⁾ Stearinsäureäthylester neben Mono- und Distearin; danach geht also auch im sauren Medium die Alkohololyse stufenweise vor sich.

Nach E. Fischer⁶⁾ erleiden Benzoesäureester des Glycerins und Glykols, Monacetin usw. bei Gegenwart von Kaliumcarbonat Umwandlungen durch innere Umesterungen zweier Moleküle in Dibenzoin, Dibenzoylglykol, Diacetyl-glycerin; ebenso setzen sich die Ester auch bei Gegenwart eines freien Alkohols um, z. B. Methylbenzoat mit Glykol. Bei Gegenwart von Pyridin konnten auch Umesterungen zwischen Glycerin und Estern einwertiger Alkohole, die sich mit Glycerin nicht mischen, leicht herbeigeführt werden, weil durch den Pyridinzusatz homogene Reaktionsmischungen entstanden. Über die von dem genannten Autor bei Estern

¹⁾ Henriques, Z. angew. Chem. **11**, 697 (1898).

²⁾ L. Claisen und Purdie, Ber. **20**, 1555 (1887); Purdie und Marshall, Soc. **53**, 391 (1887).

³⁾ Haller, Compt. rend. **143**, 657 (1906).

⁴⁾ Haller und Youssoufian, Compt. rend. **143**, 803 (1906).

⁵⁾ Chem. Umsch. **24**, 15 (1917). ⁶⁾ Ber. **53**, 1634 (1920).

mehrwertiger Alkohole, z. B. Glyceriden bei Zimmerwärme bzw. Schmelztemperatur, angenommene Umesterung ohne Katalysator s. S. 481.

Nach Grün ¹⁾ findet Alkohololyse und Umesterung von Fetten auch bei Abwesenheit besonderer Katalysatoren allein durch erhöhte Temperatur statt, wobei auch stufenweiser Abbau festgestellt wurde.

Normann ²⁾ zeigte, daß beim Erhitzen von freier Buttersäure mit natürlichen Glyceriden erstere bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes in das Glyceridmolekül eintritt und dafür eine andere Fettsäure in Freiheit setzt. Bei Bereitstellung genügender Mengen Buttersäure (Gärungsbuttersäure) soll dies Verfahren für technische Zwecke in Betracht gezogen werden, um künstlichen Speisefetten den charakteristischen Buttergeschmack zu verleihen.

Nach einem Patent der Ölwerke Germania G. m. b. H., Emmerich ³⁾, entstehen beim Verestern eines Gemisches von Fettsäuren, wie sie in der Naturbutter vorkommen, mit Glycerin und 1 Teil Twitchellreaktiv oder Naphtholsulfosäure ⁴⁾ oder gasförmiger Salzsäure nicht Gemische einsäuriger Glyceride, sondern gemischtsäurige Glyceride von einer der Naturbutter sehr ähnlichen Beschaffenheit.

XI. Gewinnung und Reinigung von Fetten.

1. Gewinnung.

Die pflanzlichen Öle und Fette werden aus den mechanisch gereinigten und zerkleinerten Samen oder Früchten durch Pressung oder Extraktion mittels Lösungsmittel, die tierischen Öle und Fette (Trane, Klauen-, Knochenöl, Talg, Schmalz usw.) durch Ausschmelzen der fetthaltigen Körperteile mit oder ohne Dampf, zum Teil auch durch Extraktion (z. B. Benzin-Knochenfett) gewonnen.

Als Extraktionsmittel ⁵⁾ dienen Tetrachlorkohlenstoff (Tetra), Trichloräthylen (Tri), das Metalle weniger angreift als Tetra, und insbesondere Schwefelkohlenstoff, Benzin, Benzol. Der Vorzug der gechlorten Kohlenwasserstoffe besteht gegenüber den letztgenannten Lösungsmitteln in ihrer Feuersicherheit sowie in der geringeren spezifischen und Verdampfungswärme, ihr Mangel in dem hohen spezifischen Gewicht, das bei der Verwendung nach Volumen größere Mengen Lösungsmittel als bei Benzin, Benzol usw. beansprucht, ferner in der größeren Giftigkeit der Dämpfe im Vergleich zu den anderen Lösungsmitteln.

Tabelle 112.

Physikalische Eigenschaften der Fettlösungsmittel.

Lösungsmittel	Siedepunkt ° C	Spez. Wärme bei ca. 18°	Latente Ver- dampfungs- Wärme	d_4^{20}
Schwefelkohlenstoff . .	46,2	0,24	85	1,26
Benzin	60—100	0,50	92,3	0,68—0,82
Benzol	80,2	0,41	94	0,87
Tetrachlorkohlenstoff .	76,75	0,207	46,6	1,60 (15°)
Trichloräthylen	86	0,233	58	1,47 (d_{15}^{15})

Die extrahierten Öle sind in vielen Fällen unreiner und von festerer Konsistenz als die ausgepressten und ausgeschmolzenen, weil die Extraktionsmittel auch färbende feste und harzige Stoffe leicht lösen; z. B. ist das sog. Benzinknochenfett infolge höheren Gehaltes an festen

¹⁾ Ber. 54, 290 (1921). ²⁾ Chem. Umsch. 30, 250 (1923).

³⁾ D.R.P. 357877 v. 27. 4. 1920. ⁴⁾ Seifensiederztg. 35, 6 u. 21 (1908).

⁵⁾ S. H. Wolff, Die Lösungsmittel der Fette, Öle usw. Stuttgart 1922.

Glyceriden, Kalkseifen und Verunreinigungen gewöhnlich dunkler gefärbt und fester als durch Dämpfen der Knochen und Klauen gewonnenes Knochenfett, s. u. Seit längerer Zeit hat man auch pflanzliche Öle für Speisezwecke mit gutem Erfolg durch Extraktion gewonnen.

Über die Gewinnung der Knochenfette und Klauenöle ist folgendes zu sagen¹⁾:

Sud- oder Naturknochenfette sind gelb bis gelbbraun, fast geruchlos. Die frischen in den Schlächtereien abfallenden, bis zu 16% Fett enthaltenden Knochen, sowie die in Volksküchen, sonstigen größeren Betrieben vorgekochten, aber im übrigen noch nicht dem Tisch zugeführten Knochen, welche bis zu 8% Fett enthalten, werden zerkleinert, im Autoklaven mit Dampf bei 4—6 Atm. ausgekocht, wobei neben gutem Speisefett ein vorzüglicher Suppenextrakt (Bouillonwürfel) gewonnen wird. Der Rückstand dient zur Düngemittelfabrikation.

Extraktionsknochenfette. Aus den nicht mehr im frischen Zustand befindlichen, die Hauptmenge darstellenden Sammelknochen der Lumpenhändler usw., wird das technische dunkle, oft übelriechende Knochenfett durch Extraktion mit Lösungsmitteln gewonnen und auf Stearin, Olein, Glycerin und Pech verarbeitet (s. S. 636 ff.). Bei der Extraktion erzielt man höhere Ausbeute (15—17%) mit nur 0,5—1% Fettrückstand in den Knochen gegenüber 12—14% Ausbeute mit 1,5—3% Fettrückstand beim Dampfverfahren. Ein Vorzug der Extraktionsmethode besteht auch in der völligen Erhaltung der Leimsubstanz der Knochen.

Die Arbeitsknochen der Beinwarenindustrie werden in offenen Kesseln durch Kochen mit Wasser von Fett befreit, damit die Knochensubstanz nicht leidet.

Klauenöl. Die Rinderfüße werden durch Ausdämpfen auf Klauenöl für feinere Schmierzwecke, z. B. Chronometer, Torpedos usw. verarbeitet.

2. Klärung und Raffination.

Die rohen Öle werden durch Ablagern (Selbstklärung) oder Filtrieren (Filterpressen, Filtersäcke) von mechanischen Verunreinigungen, wie Schleimteilen, festen Körpern usw., befreit. Die in den Ölen gelösten färbenden und sonstigen nicht fettartigen Bestandteile (Harz, Kleber, riechende Stoffe u. a.) werden durch chemische Raffination (Säure- oder Laugenbehandlung) beseitigt; auch durch Behandeln mit Tierkohle, Bleicherden (Fullererde, Kieselgur) oder Torfmull werden mehr oder weniger starke Aufhellungs- und Entschleimungseffekte erzielt.

Manche Öle werden unmittelbar im rohen Zustande, nur durch Ablagern geklärt, oder auch raffiniert benutzt (z. B. Leinöl und Rüböl). Rüböl sind jedoch vor der Verwendung als Brennöl durch Säurebehandlung und nachfolgendes Auswaschen der Schwefelsäure oder durch Fullern zu raffinieren.

a) Beseitigung der freien Fettsäuren:

Die in den rohen Ölen vorkommenden freien Fettsäuren werden, wenn die Öle zur Schmierung feinerer Maschinenteile oder zu Speisezwecken dienen, mit alkalischen Mitteln (Laugen, Sodälösung, in Wasser aufgeschwemmter Magnesia usta usw.) entfernt. Der Überschuß an alkalischen Agenzien wird durch Waschen mit Wasser, bzw. bei Magnesia durch Absitzenlassen und Filtration über Moos usw. beseitigt. Bei rohem, durch Behandlung mit Laugen aufgehelltem Cottonöl reißt die entstandene Alkaliseife (Soapstock) gleichzeitig die stark färbenden Stoffe mit. Die weitergehende Aufhellung des Öles geschieht für die Margarinebereitung durch Filtration über Fullererde.

Der Soapstock, d. h. die bei der Einwirkung der Lauge auf die freien Säuren, auch bei Erdnußöl u. a. gebildete, auf dem Öl schwimmende Seife nimmt in der Regel erhebliche Mengen Neutralöl mit, so daß die hierdurch und durch Emulsionen bedingten Verluste in der Technik häufig etwa so hoch wie die Menge der zu beseitigenden freien Fettsäuren beziffert werden. Durch Benutzung von 20%iger Natronlauge, Vermeidung von Überschuß der letzteren sowie allmähliche Zugabe

¹⁾ s. a. H. Eckart, Z. Nahr.- u. Genußm. 44, Heft 1, S. 1 (1922); Chem. Umsch. 30, 53 (1923).

der Lauge unter starkem Rühren scheint es möglich zu sein, die Verluste erheblich zu reduzieren¹⁾. Reste freier Fettsäuren lassen sich auch durch geeignete selektiv wirkende Adsorptionspulver aus den vorgelaugten Fetten entfernen²⁾.

Ferner gelingt es auch, durch Extraktion des getrockneten Soapstocks mit Lösungsmitteln, welche nur das in diesem enthaltene Öl lösen, Neutralölverluste zu vermeiden³⁾.

Sorgfältig raffinierte Öle zeigen keinen oder bedeutend geringeren Säuregehalt als die rohen Öle, welche stets freie Fettsäure enthalten, z. B. rohe Rüböle 0,7—1,5% (ber. als Ölsäure). Nicht sorgfältig raffinierte fette Öle enthalten bis zu 6% an freier Fettsäure, rohe Baumöle, rohe Klauenfette usw. bis zu 28% und darüber; rohe Palmkernfette sind noch weitergehend, oft völlig in freie Fettsäure gespalten.

b) Aufhellung mit konzentrierter Schwefelsäure:

Bei der Raffination der fetten Öle mit konz. Schwefelsäure kann ein Überschuß an Säure bei zu langer Einwirkungsdauer oder zu hoher Temperatur leicht erhebliche Mengen Öl in freie Fettsäure, Fettschwefelsäure und Glycerin spalten. Durch die nachfolgende Auswaschung mit Wasser werden die Fettschwefelsäuren in freie Schwefelsäure und Fettsäuren zersetzt (s. S. 636) und die freie Mineralsäure entfernt; daher bleibt bei unvorsichtiger Behandlung, z. B. bei zu großem Überschuß von Schwefelsäure, ein erheblicher Teil freier Fettsäure zurück, wie die häufig höheren Säuregehalte raffinierter fetter Öle im Vergleich zu den rohen Ölen zeigen.

c) Sonstige Aufhellungs- und Desodorierungsmethoden:

Als Raffinationsflüssigkeiten, welche keine Neubildung freier Säuren veranlassen, kommen neben Laugen und Ammoniak noch Chlorzinklösung, sowie Gemische von caustischen Alkalien mit organischer fester Substanz (Cellulose) in Frage⁴⁾, mit denen die Öle bis zum „Brechen“ erhitzt werden, worauf sie mit calcinierter Soda oder Sulfat entwässert und filtriert werden. Hierbei sollen gute Ausbeuten erhalten werden.

Riechende Stoffe werden, soweit sie flüchtige Fettsäuren aus ranzigen Ölen sind, durch Behandeln mit Sodalösung, gespanntem oder überhitztem Wasserdampf oder auch mit erwärmten indifferenten Gasen (Kohlensäure, Wasserstoff) entfernt.

Beim Tran wird Desodorierung durch Polymerisieren oder Hydrieren, auch durch Kombination beider Verfahren erreicht⁵⁾. Die Hauptträger des schlechten Geruches der Trane sind Clupanodonsäure und ihre Homologen der Reihe $C_nH_{2n-10}O_2$, Amine (von Fischeiweiß herrührend) und niedere Fettsäuren⁶⁾. Die Amine können durch Behandlung mit Mineralsäuren unschädlich gemacht werden. Durch längeres Erhitzen der Trane, z. B. auf 250—300° bzw. 150—200°, unter Luftabschluß oder in indifferenten Gasen wird die Clupanodonsäure polymerisiert, und die überriechenden flüchtigen Verbindungen werden dabei durch Destillation entfernt⁷⁾.

Die in der Literatur vorkommende Bezeichnung „Neutraline“ für gebleichte Trane wurde schon 1911 für nach E. Böhm hergestellte Seifenöle benutzt⁸⁾.

Beim Hydrieren, wobei der Tran aber in eine feste gesättigte Verbindung übergeführt wird, also seinen chemischen und physikalischen Charakter gänzlich verändert, findet natürlich auch eine weitgehende Desodorierung neben Aufhellung bis zur gänzlich weißen Farbe statt.

Ebenso bezieht sich das sog. Persapolverfahren von Stiepel und die Ausläufer dieses Verfahrens auf Desodorierung von Tran und anderen Ölen in der

¹⁾ Holde und Kind, Chem. Umsch. **30**, 199 (1923).

²⁾ Bechhold, Gutlohn und Karplus, Chem. Umsch. **30**, 274 (1923), s. a. Z. angew. Chem. **37**, 70 (1924).

³⁾ Holde und Kind, loc. cit. ⁴⁾ Ch. Baskerville, Chem.-Ztg. **42**, 222 (1918).

⁵⁾ E. Myhrvang, Chem. Umsch. **30**, 56 (1923).

⁶⁾ Tsujimoto, Chem. Umsch. **20**, 8 (1913).

⁷⁾ Patente von F. Bergius, D.R.P. 294778 Kl. 23a, und von Sudfeld & Co., D.R.P. 271060.

⁸⁾ Seifensiederztg. **46**, 577 (1919).

Tabelle 113.
Gewinnung pflanzlicher fetter Öle.

Art des Öles	Olivendöl (das technische Öl wird gewöhnlich Baumöl, das Speiseöl Provence- oder Nizzaöl usw. genannt)	Rüböl	Senfsaatöl (Schwarz- und Weißsenföl)	Ricinusöl	Erdnußöl (Arachisöl)	Baumwollsaatöl (Cottonöl)	Sesamol	
Ausgangsmaterial	Fleisch oder Kerne der Ölbaumfrüchte; das aus letzteren gewonnene Öl heißt Olivenkernöl	Samen von Kohlsaar oder Colza, Raps und Reys und Rüben	Samen vom schwarzen und weißen Senf	Samen von Ricinus communis	Samen der Baumwollstaude, Gossypium herbaceum	Samen des Sesamsamens orientale und indicum		
% Öl	Fleisch 40—60 Kerne 12—15	33—43	schwarzer Senf 15—25, weißer Senf 25—35	45—60	18—25, entschälte Saat bis 40	47—56		
Gewinnung des rohen Öles, Raffination und Verwendungszwecke	Früchte mit Kernen oder ohne diese zerquetscht. Der Brei wird in hydraulischen heizbaren Pressen erst kalt, dann warm unter allmählicher Drucksteigerung gepreßt. Speseöle (Provenceöl od. Jungferndöl) sind feinste Sorten und werden kalt, die Baumölprodukte sind die aus den Preßrückständen gewonnenen nachmühleöle. Sulfuröle (durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff). Lavölle (durch Behandeln der gepreßten Masse mit warmem Wasser). Brennöle werden durch heißes Pressen und Klären erhalten. — Ölsäure enthaltende Olivenöle, die aus vorgepreßten, vergorenen Massen gewonnen werden, mit kohlensauren Alkalien Emulsionen (sog. Ölbeizen) geben und in der Türkischrotfärberei verwendet werden.	In der Regel durch Pressung. Die Preßrückstände (Kapskuchen) enthalten noch zwei- bis dreimaliger Menge Senföle. Zur Raffination 1% engl. Schwefelsäure eingebracht, mit 70% Wasser von 50° verrührt, nach längerem Stehen destilliert werden. Schwarzsenf gibt aber nur mit Allylsenföl Wasser gewaschen. Weißsenf mit Kalkmilch wird auch nur mit Wasser gewaschen. Auch Filtration. Entfärbung mit Kohle usw. In chinesis. Rüböl findet sich ein Glucosid, das bei der Hydrolyse 0,4—0,6% nicht giftiges Crotonylsenföl liefert. Durch Extraktion wird Glucosid nicht zerstört, wohl aber durch Wasserdampf von 70°; beim Trocknen der Saat verflüchtigt sich Senföl.	Durch Pressung oder Extraktion. Die Preßrückstände werden auf äther. Senfölen verarbeitet, indem sie, mit warmem Wasser verrührt, nach längerem Stehen destilliert werden. Schwarzsenf gibt aber nur mit Allylsenföl Wasser gewaschen. Weißsenf mit Kalkmilch wird auch nur mit Wasser gewaschen. Auch Filtration. Entfärbung mit Kohle usw. In chinesis. Rüböl findet sich ein Glucosid, das bei der Hydrolyse 0,4—0,6% nicht giftiges Crotonylsenföl liefert. Durch Extraktion wird Glucosid nicht zerstört, wohl aber durch Wasserdampf von 70°; beim Trocknen der Saat verflüchtigt sich Senföl.	Meistens durch Pressung, selten durch Extraktion. Zur Pressung werden die Samen auf 80° C erhitzt. Die zweiten und dritten Pressungen liefern dunklere Öle. Zum zweiten Extrahieren sind Schwefelkohlenstoff geblich. Alkohol, nicht rüch und Geschmack wie beim besten Provencöl. Wird auch als Zusatz bei der Margarinefabrikation verwendet.	Wie beim Sesamöl; die feinsten kalt gepreßten Öle werden als feines Speiseöl benutzt. Das tieferbräunliche Öl wird in der Regel durch 10- bis 15-proz. Natronlauge gereinigt, wobei die färbenden und schleimigen Stoffe mit der durch Extraktion gebildeten Seife als niedergefallen. Die weitere Bleichung erfolgt durch Fullererde. Das Öl wird zur Margarine- und Margarine als Zusatz (Kunstschmalz usw.) gebraucht.	Die von der Baumwolle und den menschlichen Kernen werden einmal kalt nach Zerkleinerung und Erwärmung gepreßt. Das tieferbräunliche Öl wird in der Regel durch 10- bis 15-proz. Natronlauge gereinigt, wobei die färbenden und schleimigen Stoffe mit der durch Extraktion gebildeten Seife als niedergefallen. Die weitere Bleichung erfolgt durch Fullererde. Das Öl wird zur Margarine- und Margarine als Zusatz (Kunstschmalz usw.) gebraucht.	Gewöhnlich durch dreimalige Pressung, menschenleichen Kernen werden einmal kalt nach Zerkleinerung und Erwärmung gepreßt. Das tieferbräunliche Öl wird in der Regel durch 10- bis 15-proz. Natronlauge gereinigt, wobei die färbenden und schleimigen Stoffe mit der durch Extraktion gebildeten Seife als niedergefallen. Die weitere Bleichung erfolgt durch Fullererde. Das Öl wird zur Margarine- und Margarine als Zusatz (Kunstschmalz usw.) gebraucht.	

Form ihrer Seifen, welche bei höheren Temperaturen von 200° und darüber unter Druck bei strömendem Dampf desodoriert werden (D.R.P. 305702 Kl. 23e Gr. 1 usw.).

Gebleicht und desodoriert werden Öle auch durch oxydierende Agenzien (Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Bichromat und Salzsäure, unterchlorigsaure Alkalien¹), Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanganat und Schwefelsäure, Ozon, Perborate, Percarbonate, organische Superoxyde, z. B. Lucidol, d. i. Benzoyl-superoxyd, usw.) oder auch, z. B. Knochenöle, nur durch Einwirkenlassen von Luft und Sonnenlicht oder von Uviollicht.

Vereinzelt werden auch Zinkstaub und Schwefelsäure, schweflige Säure oder saures schwefligsaures Natron, welche den Farbstoff durch Reduktion zerstören, zum Bleichen benutzt; doch dunkeln durch Reduktion gebleichte Öle infolge Oxydation häufig wieder nach. Mit gutem Erfolg sollen Salze der hyposchwefligen Säure, z. B. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Blankonit D.R.P. 171 991, ferner Decrolin, Zinkhyposulfit und CH_2O benutzt werden²). Schwierig zu entfernende färbende Eisensalze sollen durch Behandeln mit niederen organischen Säuren und Auswaschen der entstandenen wasserlöslichen Komplexsalze beseitigt werden können³).

Tab. 113 gibt einige technologische Daten über Gewinnung und Verarbeitung der bekannteren nicht trocknenden und halbtrocknenden pflanzlichen Öle.

XII. Verwendung von Fetten und Ölen und Fettersatzstoffen.

Abgesehen von der umfangreichen Benutzung reiner Fette und Öle zu Genußzwecken, werden sie in hohem Maße in der Technik, z. B. zur Seifenfabrikation, zur Firnisbereitung usw., zum kleineren Teil auch in der Medizin benutzt.

Die Benutzung zu Schmierzwecken, z. B. von Rüböl, Knochenöl, Olivenöl, Ricinusöl usw. ist in Deutschland wegen der sehr hohen Preise dieser Öle bedeutend zurückgegangen. Es gelang, durch Bearbeitung von Mineralschmierölen, neuerdings insbesondere auch durch Voltolisierung (s. S. 271) in Gemisch mit wenig fettem Öl, so hohe Viscositäts- und Schmierfähigkeitseffekte zu erzielen, daß selbst die mit Luft geblasenen sog. potenzierten Rüböle, wie sie in Gemisch mit Mineralschmierölen zur Schiffsmaschinenschmierung früher benutzt wurden, ebenso das für Umlaufmotorzylinder bei Flugzeugen (Gnome-Motor) benutzte Ricinusöl durch Mineralöle bzw. Voltole ersetzt werden konnten.

Auch in der Verwendung zu Textilzwecken, z. B. zum Einfetten der Garne zum Verspinnen, ist der Verbrauch an fetten Ölen zurückgegangen, und man ist vielfach zur Benutzung von Mineralölmischungen übergegangen, die sich durch geeignete, höhere Alkohole enthaltende Seifenlösungen (s. S. 297) gut auswaschen lassen.

In der Firnis- und Anstrichfarbenindustrie haben sich die vielfach fettfreien Leinölersatzstoffe, welche in den Jahren 1914—1918 aufgetaucht sind, im allgemeinen nicht bewährt. Nur in der Druckfarbenindustrie haben sich Cumaronharzlösungen (s. S. 439) als Farbträger bewährt, besonders im Zeitungsdruck, neuerdings auch im Buchdruck.

¹) B. Lach, Die Öl- u. Fettind. Wien 1, 363, 389, 414 (1919); Chem. Umsch. 26, 164 (1919).

²) Steinau, Chem.-Ztg. 45, 559 (1921); nach E. Myhrvang, loc. cit. sollen sich Blankonit und Decrolin besser zur Bleichung von freien Fettsäuren und Seifen als von neutralen Fetten eignen.

³) D.R.P. 309 157.

Das Fichtensamenöl, auf dessen gute maltechnische Eigenschaften besonders von A. Eibner wiederholt hingewiesen worden ist ¹⁾, konnte wegen ungenügender Produktion kein belangreicher Handelsartikel werden.

In der Pharmazie ²⁾ sind Olivenöl als Mittel für Einreibungen, innerlich gegen Gallenkolik, als Klyisma, Ricinusöl als purgierendes Mittel, Schweineschmalz, Talg für Salben wichtige Medikamente. Die Fette werden als erweichende und deckende Mittel bei Exkorationen, oberflächlichen Ulcerationen, Verbrennungen usw. angewandt, entweder allein oder als Salben und Linimente, die gleichzeitig antiseptische oder adstringierende Substanz enthalten. An Stelle von Glyceridfetten z. B. Schweinefett (*Adeps suillus*) werden auch Lanolin (*Adeps lanae cum aqua*), Eucerin (s. S. 753), Vaseline oder Mischungen mit Wachs (*Cera flava* oder *alba*), Walrat, Paraffinum solidum usw. je nach den Anforderungen des einzelnen Falles benutzt. Zu Decken-Salben z. B., die längere Zeit auf der Applikationsstelle bleiben sollen, benutzt man Salbengrundlagen, die hoch über der Hauttemperatur schmelzen.

In chemischer Verbindung mit Jod sind Fette in hohem Maße in der Heilkunde benutzt worden (s. S. 737, Jodfette).

XIII. Sonstige Fettquellen.

Abgesehen von den S. 491 ff. behandelten synthetischen Möglichkeiten der Fettgewinnung aus Paraffin durch Oxydation und auf biologischem Wege aus dem Hefepilz *Endomyces vernalis* ³⁾, die aber wirtschaftlich bisher noch nicht ins Gewicht fallen, ist noch in den Zeiten starker Fettknappheit auf folgende natürliche, heute nicht mehr oder nur teilweise aktuelle Fettreservoirs zurückgegriffen worden:

1. Fette aus Getreidekeimen: Die Keime von Weizen, Roggen, Gerste und Hafer betragen 2—4%, diejenigen von Mais 10—14% des Gesamtkorns und werden zwecks Fettgewinnung durch mechanische Verfahren von der übrigen Samenmasse getrennt. Der Maiskeim enthält 12% Fett und 35% Eiweiß. Ersteres kann durch Extraktion gewonnen werden und ist ein gutes Speiseöl (z. B. für Margarine), während der Rückstand einen hochwertigen Nährstoff darstellt. Nach Lindner ⁴⁾ enthält die Kleberschicht der Getreidesamen neunmal mehr Fett als der Keim.

2. Fette aus Obstkernen und Bucheckern: Kirschkerne geben $3\frac{1}{4}$ %, Pflaumenkerne 4,3—6,8% ⁵⁾, Traubenkerne, von denen in Deutschland und Österreich-Ungarn früher jährlich 4850 t gewonnen wurden,

¹⁾ v. Tubeuf und A. Eibner, Naturwissensch. Zeitschr. f. Forst- u. Landwirtschaft 1917, Heft 7/9.

²⁾ E. Poulson, Lehrbuch d. Pharmakol. 5. Aufl. 1920, Verl. S. Hirzel.

³⁾ P. Lindner, Wochenschr. f. Brauerei 1916, Nr. 35; Marcusson, Z. angew. Chem. 33, 235 (1920). Die Kultur dieses Pilzes liefert durchschnittlich 33% olivenölartiges Fett, das erst nach Erwärmen der Pilzmasse mit Salzsäure zur Pressung oder Extraktion genügend bloßgelegt wird.

⁴⁾ Chem. Umsch. 22, 102 (1915). Mitteil. d. Reichsausschusses f. Öle u. Fette.

⁵⁾ Z. angew. Chem. 32, 56 (1919).

8—20% Öl¹⁾. Ein besonders in Süddeutschland geschätztes Öl wird aus Bucheckern, den Samen der Buchen, gewonnen.

3. Wiedergewinnung von Fettresten aus Spülabgängen der Schlächtereien, Wurstfabriken, Krankenhäuser, Hotels, Textilfabriken, Kanalisationswässern (sog. Fäkal Fett).

Nach Rubner enthielt das Berliner Kanalisationswasser früher 7 kg Fett pro Kopf der Bevölkerung und Jahr.

Die sog. Fettfänger, z. B. von R. Schilling und von Bovermann, sind in die Ableitungen für die Spülwässer der einzelnen Betriebe eingebaut, wobei ein Schwimmschlamm mit durchschnittlich früher 40% Fett aufgefangen wurde, das nach Ansäuern des Schlammes mit verdünnter Schwefelsäure durch Extraktion gewonnen wurde²⁾.

Die Fettgewinnung aus städtischen Kanalisationswässern³⁾, z. B. aus dem Klärbeckenschlamm der Kanalisationsleitung (E. Heimmann) oder aus den durch mechanische Vorrichtungen (Riehnsche rotierende Siebscheiben) aufgefangenen festen Abgängen der Abwässer (Wurl) ist in Deutschland wegen der geringen Fettausbeute, besonders bei dem System Wurl, wieder verlassen worden. Die feinen, in den Abwässern suspendierten Fetteilchen sollen sich in dem nur sehr langsam strömenden Wasser der Klärbecken eher mit dem übrigen Schlamm absetzen als bei den rotierenden Scheiben. Verbesserungen der Fettgewinnung aus Klärschlamm, welche z. B. auf einer Herabminderung des bis zu etwa 95% betragenden Wassergehaltes der ursprünglichen Klärschlammmasse auf 40% durch maschinelle Hilfsmittel beruhen, sind zwar inzwischen durchgeführt worden, indessen steht dem angestrebten Ziel die Knappheit der Fettabgänge der Haushaltungen entgegen. Hierzu kommt, daß das Kanalisationsfett unverseifbare Öle technischen Ursprungs, z. B. Schmieröle in nicht unmerklichen Quantitäten (bis etwa 15%) enthält, welche das Fett naturgemäß für manche Verwendungszwecke, z. B. Seifenfabrikation, geringerwertig machen.

In England sind Extraktionsanlagen zur Fettgewinnung aus Abwässerschlamm seit langem mit gutem Erfolg im Betrieb, z. B. in Bradford, wo ein an Fetten reicher Schlamm zunächst durch Pressen von einem Teil des Fettes befreit wird. Auch unmittelbar können Fette aus dem Schlamm durch Destillation mit überhitztem Dampf bei genügendem Fettgehalt abgeschieden werden (englisches Patent von Großmann).

XIV. Fettsäureanhydride.

1. Darstellung und Eigenschaften.

Die Säureanhydride sind den Glyceriden sehr ähnlich, daher sind sie für technische und Genußzwecke in Betracht gezogen worden⁴⁾.

¹⁾ Über Ölpflanzen s. Cl. Grimme, Seifensiederztg. 44, 897, 921, 938, 956, 991 (1917); 45, 3, 20, 55, 56, 173, 253, 272, 353, 388, 441, 461 (1918).

²⁾ P. M. Grempe, Seifensiederztg. 42, 846, 867, 889 (1915); Paulmann, ebenda 792 (1915); Z. angew. Chem. 28, 685 (1915).

³⁾ H. Bechhold, Z. angew. Chem. 12, 849 (1899); 21, 1315 (1908); Grempe, loc. cit.

⁴⁾ Ernährungsphysiologisch sind Fettsäuren, ebenso Anhydride, vollwertig, wie auch Fütterungsversuche an Hunden von Seuffert (Holde, Bioch. Z. 1920, S. 321) zeigten. Die Rohausnützung der Anhydride betrug 95%; die wahre Ausnützung ist besser, da bei dem gleichen aber anhydridfreien Futter ebenfalls Fett im Kote vorhanden war. Offenbar kann der Körper auch aus Zucker Glycerin für die Synthese der neutralen Fette schaffen. Da der Glyceringehalt der gewöhnlichen Fette etwa 9% beträgt, der calorische Wert der Fettsäuren aber höher ist,

Tabelle
Eigenschaften von Säuren,

Säuren	Bezeichnung	Essig- säure	Propion- säure	Butter- säure	Iso- butter- säure	n- Valerian- säure	Iso- Valerian- säure	Capron- säure	Önanth- säure
	Formel	$C_2H_4O_2$	$C_3H_6O_2$	$C_4H_8O_2$	$C_4H_8O_2$	$C_5H_{10}O_2$	$C_5H_{10}O_2$	$C_6H_{12}O_2$	$C_7H_{14}O_2$
	Schmp.	+16,7°	—22°	—2° bis +2°	—79°	—18°	—51°	—1,5°	—6°
	Kp_{760}	118,5°	141°	163°	155,5°	185,4°	175°	205°	223,5°
	d_4^{15}	1,055	0,999	0,966 ¹⁾	0,949	0,942	0,931	0,929	0,918
	n_D^{20}	1,370 (n_D^{20})	1,386	1,399	—	—	—	—	1,425
Glyceride	Bezeichnung	Triacetin	—	Tri- butyrin	Triiso- butyrin	—	Triiso- valerin	Tri- caproin	—
	Formel	$C_9H_{14}O_6$	—	$C_{15}H_{26}O_6$	$C_{18}H_{26}O_6$	—	$C_{18}H_{32}O_6$	$C_{21}H_{38}O_6$	—
	Schmp.	fl.	—	fl.	fl.	—	fl.	—60°	—
	Kp_{760}	258—59°	—	288°	284°	—	—	—	—
	d_4^{15}	1,162	—	1,038 ¹⁾	—	—	—	0,991 ¹⁾	—
	n_D^{20}	—	—	1,436	—	—	—	1,443	—
Anhydride	Bezeichnung	Essig- säure- anhydrid	Propion- säure- anhydrid	Butter- säure- anhydrid	Iso- butter- säure- anhydrid	n- Valerian- säure- anhydrid	Iso- Valerian- säure- anhydrid	Capron- säure- anhydrid	Önanth- säure- anhydrid
	Formel	$C_4H_6O_3$	$C_6H_{10}O_3$	$C_8H_{14}O_3$	$C_8H_{14}O_3$	$C_{10}H_{18}O_3$	$C_{10}H_{18}O_3$	$C_{12}H_{22}O_3$	$C_{14}H_{26}O_3$
	Schmp.	fl.	fl.	fl.	fl.	fl.	fl.	fl.	+17°
	Kp_{760}	136,4°	167°	198° 765 mm	181,5° 734 mm	110° 15 mm	102° 15 mm	241—43°	164,5° 15 mm
	d_4^{15}	1,080	1,017	0,978	0,958 ¹⁾	—	0,937 ¹⁾	0,929 ¹⁾	0,922
	n_D^{20}	1,388 (n_D^{20})	—	—	—	—	—	—	1,433
	Autor	—	—	—	—	Fournier	Chiozza	Chiozza	Krafft & Rosiny
Literatur	—	—	—	—	Bl. 5, 923	A. 84, 107	A. 86, 259	B. 33, 3576	

¹⁾ Diese Werte wurden nach der Formel $d^{15} = d' + (t - 15^\circ)K$ aus den bei anderen Temperaturen ermittelten Angaben berechnet, und zwar die Werte der Säuren $C_2H_4O_2$ bis $C_{18}H_{32}O_2$ einschl. sowie diejenigen der zugehörigen Glyceride und Anhydride aus den Angaben in Beilstein, 4. Aufl., soweit dort nicht bereits bei +15° angegeben sind. Die Werte der ungesättigten Säuren $C_{18}H_{34}O_2$ bis $C_{22}H_{42}O_2$ sind nicht in dieser Tabelle enthalten.

114.

Glyceriden und Anhydriden (s. a. S. 797).

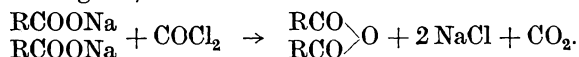
Caprylsäure	Laurinsäure	Myristinsäure	Palmitinsäure	Stearinsäure	Un-decylen-säure	Ölsäure	Elaidinsäure	Erucasäure	Brassidinsäure	Linol-säure
$C_8H_{16}O_2$	$C_{12}H_{24}O_2$	$C_{14}H_{28}O_2$	$C_{16}H_{32}O_2$	$C_{18}H_{36}O_2$	$C_{11}H_{20}O_2$	$C_{18}H_{34}O_2$	$C_{18}H_{34}O_2$	$C_{22}H_{42}O_2$	$C_{22}H_{42}O_2$	$C_{18}H_{32}O_2$
+16°	$44 \begin{smallmatrix} 44 \\ 44,2^{\circ 2)} \end{smallmatrix}$	53,8°	62,5°	70,5°	24,5°	+14°	45°	33,5°	61,5°	—8 bis —7°
237°	$176 \begin{smallmatrix} 176 \\ 15 \text{ mm} \end{smallmatrix}$	$196,5 \begin{smallmatrix} 196,5 \\ 15 \text{ mm} \end{smallmatrix}$	$215 \begin{smallmatrix} 215 \\ 15 \text{ mm} \end{smallmatrix}$	$238 \begin{smallmatrix} 238 \\ 15 \text{ mm} \end{smallmatrix}$	275°	$232,5 \begin{smallmatrix} 232,5 \\ 15 \text{ mm} \end{smallmatrix}$	$234 \begin{smallmatrix} 234 \\ 15 \text{ mm} \end{smallmatrix}$	$264 \begin{smallmatrix} 264 \\ 15 \text{ mm} \end{smallmatrix}$	$265 \begin{smallmatrix} 265 \\ 15 \text{ mm} \end{smallmatrix}$	$229 \begin{smallmatrix} 229 \\ 15 \text{ mm} \end{smallmatrix}$
0,871 (70°)	0,8584(70°)	0,853 (70°)	0,849 (70°)	0,845 (70°)	0,907	0,898 ¹⁾	0,895 ¹⁾	0,888 ¹⁾	0,886 ¹⁾	0,906 ¹⁾
$1,409(n_D^{70})$	$1,423(n_D^{70})$	$1,427(n_D^{70})$	$1,431(n_D^{70})$	$1,434(n_D^{70})$	$1,448(n_D^{20})$	1,463	1,463	1,461	1,460	1,470
Tri-caprylin	Trilaurin	Tri-myristin	Tri-palmitin	Tri-stearin	—	Triolein	Tri-elaidin	Trierucin	Tri-brassidin	—
$C_{27}H_{50}O_6$	$C_{33}H_{74}O_6$	$C_{45}H_{86}O_6$	$C_{51}H_{98}O_6$	$C_{57}H_{110}O_6$	—	$C_{57}H_{104}O_6$	$C_{57}H_{104}O_6$	$C_{69}H_{126}O_6$	$C_{69}H_{126}O_6$	—
+8°	46,4°	56,6°	65,5°	72°	—	—4°	+32°	31°	57°	—
—	—	—	—	—	—	$235/40 \begin{smallmatrix} 235/40 \\ 18 \text{ mm} \end{smallmatrix}$	—	—	—	—
$0,916(d_4^{70})$	$0,887(d_4^{70})$	0,878	0,873	0,869	—	0,915	—	—	—	—
$1,429(n_D^{70})$	$1,437(n_D^{70})$	1,441	1,444	1,446	—	—	—	—	—	—
Caprylsäure-anhydrid	Laurinsäure-anhydrid	Myristinsäure-anhydrid	Palmitinsäure-anhydrid	Stearinsäure-anhydrid	Un-decylen-säure-anhydrid	Ölsäure-anhydrid	Elaidinsäure-anhydrid	Erucasäure-anhydrid	Brassidinsäure-anhydrid	Linol-säure-anhydrid
$C_{16}H_{30}O_3$	$C_{24}H_{46}O_3$	$C_{32}H_{54}O_3$	$C_{32}H_{52}O_3$	$C_{38}H_{70}O_3$	$C_{22}H_{38}O_3$	$C_{38}H_{66}O_3$	$C_{38}H_{66}O_3$	$C_{44}H_{82}O_3$	$C_{44}H_{82}O_3$	$C_{34}H_{52}O_3$
—1°	$41 \begin{smallmatrix} 41 \\ 41,7^{\circ 2)} \end{smallmatrix}$	$51 \begin{smallmatrix} 51 \\ 53,4^{\circ 2)} \end{smallmatrix}$	64°	72°	13 bis 13,5°	22,2°	46,4°	$47,5 \text{ bis } 48^{\circ}$	64°	—4,5 bis —3,5°
$186 \begin{smallmatrix} 186 \\ 15 \text{ mm} \end{smallmatrix}$	$166 \begin{smallmatrix} 166 \\ 0 \text{ mm} \end{smallmatrix}$	$198 \begin{smallmatrix} 198 \\ 0 \text{ mm} \end{smallmatrix}$	—	—	$170 \begin{smallmatrix} 170 \\ 0 \text{ mm} \end{smallmatrix}$	—	—	—	—	—
0,909 (b. 15°)	$0,855(d_4^{70}) \begin{smallmatrix} 0,855 \\ 2 \end{smallmatrix}$	$0,850(d_4^{70}) \begin{smallmatrix} 0,850 \\ 2 \end{smallmatrix}$	$0,847(d_4^{70}) \begin{smallmatrix} 0,847 \\ 1 \end{smallmatrix}$	$0,843(d_4^{70}) \begin{smallmatrix} 0,843 \\ 2 \end{smallmatrix}$	—	0,900 ¹⁾	0,894 ¹⁾	0,882 ¹⁾	0,886 ¹⁾	0,906 ¹⁾
$0,865(d_4^{70}) \begin{smallmatrix} 0,865 \\ 2 \end{smallmatrix}$	$1,429(n_D^{70}) \begin{smallmatrix} 1,429 \\ 2 \end{smallmatrix}$	$1,433(n_D^{70}) \begin{smallmatrix} 1,433 \\ 2 \end{smallmatrix}$	$1,436(n_D^{70}) \begin{smallmatrix} 1,436 \\ 2 \end{smallmatrix}$	$1,439(n_D^{70}) \begin{smallmatrix} 1,439 \\ 2 \end{smallmatrix}$	—	1,464	1,465	1,467	1,467	1,476
Krafft u. Rosiny	Krafft u. Rosiny	Krafft u. Rosiny	Villiers, Albitzky	Beckmann, Albitzky	Krafft, Tritschler	Holde u. Tacke	Holde u. Rietz	Holde u. Wilke	Holde u. Schmidt	Grün, Schönfeld, Holde u. Gentner
B. 33, 3576	B. 33, 3577	B. 33, 3577	B.9, 1932 C. 1899, 1070	J. pr. 55, 17 C. 1899, 1070	B. 33, 3580	Ch. Z. 1921, 949 u. 954	Ber. 57, 99 (1924)	Z. Ang. 35, 289 (1922)	Z. Ang. 35, 502 (1922)	Z. Ang. 29, 47

und $C_{18}H_{32}O_2$ sowie der Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ und der entsprechenden Anhydride sind aus den von Holde und dessen Mitarbeitern bestimmten Werten berechnet, soweit nicht andere Literaturangaben vorlagen. Die Konstante K in obiger Formel wurde aus Lund, Beziehungen zwischen den Fettkonstanten, Z. Nahr.-u. Genüßm. 44, Heft 3, 1922, entnommen.

²⁾ Holde und Gentner, unveröffentlichte Versuche.

Man kann sie direkt aus den Säuren durch Einwirkung von P_2O_5 ¹⁾ erhalten, vorteilhafter jedoch durch Umsetzung zwischen Säurechlorid und Alkalisalz der Säure, wobei man entweder von reinem Säurechlorid ausgehen oder dieses im Reaktionsprozeß selbst gewinnen und umsetzen kann²⁾. Für hochmolekulare Fettsäureanhydride kommt als geeignete Darstellung noch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Fettsäuren hinzu³⁾.

Technisch wichtig ist ferner die Herstellung der Anhydride aus den Salzen und Phosgen⁴⁾:



Zur Darstellung von Elaidinsäureanhydrid bzw. Brassidinsäureanhydrid wurde außer der Methode von Albitzky die Umlagerung des isomeren Ölsäureanhydrids bzw. Erucasäureanhydrids benutzt⁵⁾.

Vorstehende Tabelle 114 enthält die wichtigsten Fettsäureanhydride mit ihren Haupteigenschaften und zum Vergleich die entsprechenden Säuren und ihre Triglyceride.

Über die trocknenden Eigenschaften von Leinölsäureanhydriden s. S. 503.

Wie aus Tabelle 114 hervorgeht, schmelzen die Anhydride von Säuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl 8—14 niedriger, dagegen die höher molekularen Anhydride, von Palmitinsäureanhydrid an aufwärts, auch die Anhydride ungesättigter Säuren, regelmäßig höher als die entsprechenden Säuren. Bei den Glyceriden dagegen liegen nur die Schmelzpunkte der ungesättigten Glieder regelmäßig merklich tiefer als diejenigen der zugehörigen Säuren und Anhydride. Dichten und Brechungskoeffizienten der ungesättigten Anhydride stimmen mit denen der entsprechenden Säuren nahezu überein, während diese beiden Konstanten bei den Glyceriden meistens mehr oder weniger höhere Werte zeigen als bei den entsprechenden Säuren und Anhydriden.

Das in der Tabelle fehlende n-Nonylsäureanhydrid schmilzt bei $+16^\circ$ (Krafft und Rosiny), die zugehörige Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$ bei $+12^\circ$, Caprinsäureanhydrid bei $23,9^\circ$ (s. S. 797).

so resultiert aus dem Mangel an Glycerin an sich kein Nachteil. Über die Notwendigkeit der Glycerinzufuhr sind wir noch völlig im unklaren. Möglicherweise wird es zum Aufbau von Substanzen mit Lecithincharakter benötigt. (Privatmitteilung von C. Neuberg vom 12. 9. 1922.)

¹⁾ Etard, Ber. **9**, 444 (1876); Walden, Ber. **27**, 2948 (1894).

²⁾ Gebhardt, Ann. **87**, 57 u. 149 (1853); Krafft und Rosiny, Ber. **33**, 3576 (1900). Vgl. auch die Zusammenstellung von J. Tacke, Über Anhydride höherer Fettsäuren. Chem. Umsch. **29**, 175 (1922).

³⁾ Albitzky, J. prakt. Chem. **61**, 98 (1890); Holde und Smelkus, Ber. **53**, 1889 (1920); Holde und Tacke, ebenda S. 1898 und Chem.-Ztg. **45**, 949 (1921); Holde und Wilke, Z. angew. Chem. **35**, 105 u. 186 (1922).

⁴⁾ Hentschel, Ber. **17**, 1285 (1884); ebenda Hofmann und Shoetensack, S. 623 u. D.R.P. 28 669; F. Hofmann, Z. angew. Chem. **21**, 1986 (1908).

⁵⁾ Holde und Schmidt, Z. angew. Chem. **35**, 502 (1922); mit Zadek, Ber. **56**, 2052 (1923); mit Rietz, Ber. **57**, 99 (1924).

2. Reaktionen und Prüfungen von Anhydriden höherer Fettsäuren.

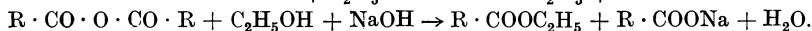
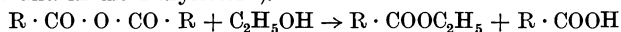
a) Zersetzlichkeit beim Destillieren: Die Anhydride hochmolekularer Fettsäuren, z. B. schon diejenigen der Palmitin- und Ölsäure, sind selbst im Kathodenvakuum nur unter Zersetzung destillierbar; sie werden von freien Säuren am zweckmäßigsten durch Ausschüttlung mit 5%iger Sodalösung, in der die Anhydride unlöslich sind, gereinigt.

b) Zersetzlichkeit durch Wasser: Die Anhydride sind an der Luft durch Wasserdampf unter Rückbildung der freien Säuren leicht zersetzlich¹⁾.



Bei Feuchtigkeitsabschluß sind die Anhydride lange haltbar.

c) Mit $n/_{10}$ alkoholischer Alkalilauge bei Zimmertemperatur oder mit absolutem Alkohol beim Erhitzen spalten sich die Anhydride in freie Säuren bzw. deren Salze und in die Äthylester²⁾.



Dieses Verhalten entspricht demjenigen des Essigsäureanhydrids gegenüber Alkohol³⁾ und anderweitigen, nicht genügend geklärten Beobachtungen beim Titrieren von Säureanhydriden⁴⁾.

d) Prüfung des Zersetzungsgrades: Das Verhalten gegen Sodalösung sowie gegen $n/_{10}$ alkoholische Lauge kann zur Prüfung des Zersetzungsgrades bzw. der Reinheit der Säureanhydride dienen. Z. B. darf bei der Titration mit $n/_{10}$ alkoholischer Lauge nur die der obigen Umrechnungsformel entsprechende Menge Alkali verbraucht werden, und in Sodalösung muß das reine Anhydrid, das beim $1/4$ stündigen Kochen mit $n/2$ alkoholischer Lauge ganz zersetzt wird (Verseifungszahl), ganz unlöslich sein.

e) Löslichkeit in Alkohol: Die Anhydride sind im Gegensatz zu den freien Säuren, die noch in 65%igem Alkohol löslich sind, in diesem fast unlöslich, in stärkerem, z. B. 94%igem Alkohol schwer löslich. In absolutem Alkohol sind die Anhydride der ungesättigten Säuren bei Zimmertemperatur je nach der Zahl der ungesättigten Bindungen mehr oder weniger leicht löslich, beim entsprechend tiefen Abkühlen unter 0° fallen sie als weiße krystallinische Körper aus⁵⁾.

f) Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgt entweder kryoskopisch in Benzol oder am einfachsten in Campher nach Rast (s. S. 537) oder durch Ermittlung der Verseifungszahl (1 Mol. Anhydrid verbraucht 2 Mol. KOH). Eisessig ist zur Molekulargewichtsbestimmung nicht geeignet, weil er sich selbst mit höheren Fettsäureanhydriden anhydriert (s. S. 537).

g) Die spezifische elektrische Leitfähigkeit κ in reinem Aceton von der spezifischen Leitfähigkeit $\kappa_{20} = 1 \cdot 10^{-7}$ beträgt nach Abzug letzteren Wertes für Ölsäure und deren Anhydrid bei +20° 2,2 bzw. $2,0 \cdot 10^{-7}$, für Elaidinsäure und ihr Anhydrid 3,0 bzw. $2,8 \cdot 10^{-7}$, für Erucasäure und ihr Anhydrid bei +18,2° 1,3 bzw. $1,5 \cdot 10^{-7}$, für Brassidinsäure $2,2 \cdot 10^{-7}$. Die Anhydride haben hiernach mit Ausnahme von Brassidinsäureanhydrid, das bei +32° $\kappa = 6,25 \cdot 10^{-7}$ hat, nahezu die gleiche Leitfähigkeit wie die entsprechenden Fettsäuren. Die Stereoisomeren Elaidinsäure, Brassidinsäure und ihre Anhydride haben etwas größere Leitfähigkeiten als Ölsäure, Erucasäure und ihre Anhydride.

¹⁾ Holde und Tacke, Chem.-Ztg. **43**, 954 (1921); s. a. Krafft und Rosiny's Beobachtungen am Heptansäureanhydrid; Ber. **33**, 3576 (1900).

²⁾ Holde, Chem.-Ztg. **44**, 477 (1920); Holde und Smelkus, Ber. **53**, 1889 (1920).

³⁾ Menschutkin, Z. Phys. Chem. **1**, S. 611 (1887).

⁴⁾ Lumière et Barbier, Bull. **3**, 35, 627 (1906).

⁵⁾ Grün und Schönfeld, Z. angew. Chem. **29**, 47 (1916); Holde und Tacke, loc. cit.; Holde und Weill, Chem. Umsch. **30**, 205 (1923).

Die molekulare Leitfähigkeit λ_v berechnet sich, wenn v die Anzahl cm^3 Lösung, z. B. 100 cm^3 ist, in der 1 Millimol Substanz gelöst ist, wie folgt:

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot v \cdot \frac{M}{1000}}{\text{Einwage}}$$

Die Bestimmung der Leitfähigkeit κ geschieht nach S. 69¹⁾.

XV. Verbindungen von Fettsäuren mit Kohlenhydraten.

Pentaacetylverbindungen der Glucose, die aus Glucose, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt wurden, sind schon seit langem bekannt²⁾. Verbindungen der höheren Fettsäuren mit Kohlenhydraten dagegen gelang es erst rein herzustellen³⁾, nachdem man in der Einwirkung von Fettsäurechlorid auf Cellulose in Pyridinlösung ein sehr brauchbares und allgemeines synthetisches Verfahren gefunden hatte⁴⁾.

Auf diese Weise wurden die Penta-isovaleryl-, Lauryl-, Palmityl- und Stearylverbindungen der Glucose als kristallinische, leicht in reinem Zustande zu erhaltende Substanzen dargestellt, deren Schmelzpunkte unter 100° liegen⁵⁾. Fettsäureverbindungen der Saccharose und Raffinose, welche ähnliche Eigenschaften zeigten, wurden ebenfalls nach diesem Verfahren erhalten⁶⁾.

Auch die Celluloseester von Fettsäuren werden vorteilhaft durch Erhitzen von Fettsäurechlorid mit Cellulose und Pyridin dargestellt. Distearat und Dilaurat der Cellulose wurden nach dieser Methode in reinem Zustand erhalten⁷⁾. Die Ester sind äußerlich der Cellulose sehr ähnlich und bilden weiße Fasermassen von der Struktur des Ausgangsmaterials. Sie lösen sich in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel und sind im Gegensatz zu Cellulose auch in Kupferoxydammoniaklösung selbst bei 48stündiger Einwirkung unlöslich. Löslich sind die Ester in Fettsäuren und deren Glyceriden, und zwar nimmt die Löslichkeit mit steigendem Molekulargewicht zu. Bemerkenswert ist ihre Anfärbbarkeit durch den typischen Fettfarbstoff Sudan III; die intensiv scharlachrote Färbung läßt sich durch 50%igen Alkohol nicht auswaschen, während Cellulose oder mit Fettsäuren getränkte Cellulose unter gleichen Bedingungen nur schwach gefärbt und die Färbung durch 50%igen Alkohol wieder entfernt wird. Schmelzpunkte: Distearat 220° unter Zersetzung, Dilaurat etwa 250° .

H. Gault und P. Ehrmann⁸⁾ stellten nach demselben Verfahren unter Verwendung von schwach abgebauter Cellulose (Hydrocellulose) die Mono-, Di- und Triester der Stearin-, Palmitin- und Laurinsäure her, von denen die näher beschriebenen Diester in ihren Eigenschaften

¹⁾ S. a. Holde und Zadek, Ber. **56**, 2052 (1923).

²⁾ Franchimont, Ber. **12**, 1940 (1879).

³⁾ cf. Berthelot, Ann. chim. (3) **60**, 103 (1860).

⁴⁾ Stephenson, Biochem. J. **7**, 429 (1913).

⁵⁾ Zemplen und Laszlo, Ber. **48**, 915 (1915).

⁶⁾ Heß und Meßmer, Ber. **54**, 499 (1921).

⁷⁾ A. Grün und F. Wittka, Z. angew. Chem. **34**, 645 (1921).

⁸⁾ Compt. rend. **177**, 124–27 (1923); d. Centr. 1923, III, 1214.

von den durch Grün (s. o.) dargestellten Diestern abweichen. Sie lösen sich in Benzol, Chloroform, Pyridin, Tetrachloräthan und zeigen niedrige Schmelzpunkte (Distearat 85—90°, Dipalmitat gegen 100°, Dilaurat 100—110°).

XVI. Abscheidung der Glyceride aus den Fetten.

1. Gemischtsäurige Glyceride gesättigter und ungesättigter flüssiger Fettsäuren (s. S. 478).

Diese werden aus festen Fetten, z. B. Mkanifett, Kakaobutter usw. durch Umkrystallisieren der Fette aus Lösungsmitteln wie Äther, Aceton usw. bei Zimmertemperatur, aus flüssigen Fetten, z. B. Olivenöl, durch Abkühlen der ätherischen Lösung des Öles mittels Kohlensäure und Alkohol auf —50 bis —60°, evtl. auch durch fraktioniertes Fällen aus geeigneten Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen, z. B. —10, —20, —50 bis —60° gewonnen (s. S. 480). Die Filtrationen der Fraktionen erfolgen auf entsprechend stark gekühlten Trichtern.

2. Gemischtsäurige feste Glyceride gesättigter Fettsäuren.

Herstellungsbeispiel von A. Bömer¹⁾. 1—2 kg Fett werden in der zwei- bis dreifachen Menge Äther, Chloroform oder Benzol gelöst, und aus dieser Lösung werden durch fraktionierte Krystallisation bei langsam erniedrigter Temperatur etwa 4 Fraktionen gewonnen. Jede der erhaltenen Fraktionen wird durch das gleiche Verfahren wieder in 3—4 Unterfraktionen geteilt. Anstatt die Temperatur zu erniedrigen, kann man auch die Löslichkeit der Glyceride durch allmählichen Alkoholzusatz vermindern. Innerhalb 5° schmelzende Unterfraktionen sind miteinander zu vereinigen. Zur Abtrennung ölsäurehaltiger Glyceride behandelt man die erhaltenen Produkte mit Wijscher Jodmonochlorideisessiglösung²⁾, wodurch die ersteren in ihre Chlorjodverbindungen übergeführt werden. Die nunmehr gereinigten Glyceride werden hierauf der fraktionierten Lösung unterworfen, wodurch als am schwersten lösliches Glycerid aus Hammeltalg Tristearin gewonnen wurde.

Zur Gewinnung weiterer Glyceride werden die bei der fraktionierten Lösung erhaltenen Mutterlaugen, soweit sie gleich schmelzende Glyceride enthalten, vereinigt und die daraus gewonnenen Substanzen erneut der fraktionierten Lösung unterworfen. Die Unterschiede im Schmelzpunkt der bei dieser Fraktionierung erhaltenen Glyceride betragen bei der ersten Fraktionierung 2° und werden bei der zweiten Fraktionierung auf 1°, bei der dritten bzw. vierten auf 0,5° vermindert. Zur Schmelzpunkts-Bestimmung sind immer die aus den Lösungen krystallisierenden Glyceride zu verwenden. Die so erhaltenen Glyceride können als rein angesehen werden, wenn sie mit Kupferoxyd keine Halogenreaktion mehr geben, und wenn die Schmelzpunkte der aus der Benzollösung krystallisierten und der aus dem Schmelzfluß erstarrten Substanz sehr nahe zusammenfallen.

XVII. Methoden zur Abtrennung einzelner Fettsäuregruppen und -individuen.

1. Trennung gesättigter fester von ungesättigten Säuren.

Die vorgeschlagenen zahlreichen Trennungsvorgänge sind wegen ungenügender Trennung meistens noch verbesserungsbedürftig. Die besten Resultate lieferte bei Abwesenheit von festen ungesättigten Säuren (Erucasäure) Verfahren f (S. 527).

¹⁾ Z. Nahr.- u. Genüßm. 17, 353—396 (1909).

²⁾ Kreis und Hafner, ebenda 7, 641 (1904).

a) Ältestes Verfahren von Varrentrapp¹⁾, das bisher am meisten benutzt wurde, beruhend auf der Schwerlöslichkeit der Bleisalze gesättigter Säuren in Äther.

5 g Fett werden mit 16 cm³ alkoholischer 2n-NaOH verseift; die Lösung wird mit Essigsäure eben angesäuert, mit n/10-NaOH genau neutralisiert. Durch ganz allmähliches Zulaufenlassen eines kochenden Gemisches von 50 cm³ 10%iger Bleizuckerlösung und 200 cm³ Wasser fällt man die Fettsäuren als Bleiseifen, gießt nach dem Erkalten die klare Flüssigkeit, erforderlichenfalls durch ein Filter, von den an den Wandungen sitzenden Bleiseifen ab, wäscht diese heiß mit Wasser aus und entfernt die letzten Wasserreste mittels Filtrierpapiers. Längeres Trocknen der Bleiseifen ist zur Verhütung von Oxydation zu vermeiden. Die Seifen werden mit 150 cm³ Äther zunächst kalt, hierauf unter Erwärmen am Rückflußkühler geschüttelt. Die am Gefäßboden sich absetzenden unlöslichen Bleisalze der festen Säuren werden nach dem Erkalten abfiltriert und mit je 30 cm³ Äther so oft ausgewaschen, bis eine Probe Filtrat nach Zersetzen des Abdampfrückstandes mit verdünnter HCl nur noch feste, nicht ölige Fettsäuren gibt. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit verdünnter HCl zersetzt, blei- und mineralsäurefrei gewaschen, getrocknet und vom Äther, bei Gegenwart stark ungesättigter Säuren im H-Strome, durch Abdestillieren befreit.

Die ätherunlöslichen Bleiseifen werden mit HCl und Benzin unter häufigem Umschütteln bis zur völligen Klärung der Benzinlösung erwärmt. Die Zersetzung wird noch zweimal mit heißer HCl wiederholt, die Benzinlösung wird mineralsäurefrei gewaschen; nach Abdestillieren des Benzins wird der die festen Säuren darstellende Rückstand gewogen.

Die festen Säuren werden von den flüssigen nach vorstehendem Verfahren nicht vollkommen getrennt, ein geringer Teil der letzteren bleibt bei den festen und umgekehrt; die quantitative Trennung wird durch Bildung gemischter, feste und flüssige Säuren enthaltender Bleiseifen verhindert²⁾. Zur Kennzeichnung des Gehalts an flüssigen Säuren ist daher neben der Menge der festen Säuren stets auch die Jodzahl der letzteren anzugeben.

Bei Fetten mit hohem Gehalt an wasserlöslichen gesättigten festen Säuren (Butter, Cocosfett usw.) ist zu berücksichtigen, daß die Bleiseifen dieser Säuren in Äther löslich sind, weshalb bei obiger Arbeitsweise die ungesättigten Säuren stets niedrig molekulare gesättigte Säuren enthalten. Zur Reindarstellung der ungesättigten Säuren aus solchen Fetten muß man entweder die erhaltenen flüssigen Säuren noch erschöpfend mit heißem Wasser ausziehen oder von vornherein von den in Wasser unlöslichen Säuren ausgehen.

Nicht bzw. nur bedingt anwendbar ist das Varrentrappsche Verfahren bei Gegenwart von ungesättigten festen Säuren, wie Erucasäure [im Rübol]³⁾ und Isoölsäure (in Kerzenmassen), deren Bleisalze in kaltem Äther nur wenig löslich sind (s. a. S. 525 unten).

b) Nach Farnsteiner⁴⁾; in Deutschland zollamtlich vorgeschrieben bei Untersuchung der Ölsäuren:

Etwa 4 g der Probe werden mit 50 cm³ alkoholischem n/2-KOH im Erlenmeyerkolben (300 cm³) unter Einleiten von H (zwecks Vermeidung von Oxydation) verseift. In die heiß mit Essigsäure bei Gegenwart von Phenolphthalein neutralisierte Lösung wird eine kochende Mischung von 30 cm³ 10%iger Bleiacetatlösung und 150 cm³ Wasser in dünnem Strahl unter fortwährendem Schütteln eingegossen. Die gefällte Bleiseife wird sofort unter heftigem Schütteln und Kühlen des Kolbens zum Anhaften an den Kolbenwandungen gebracht, mehrmals mit heißem Wasser gewaschen und im H-Strom bei 105° getrocknet. Die Bleiseife wird dann im

¹⁾ Ann. 35, 197 (1840).

²⁾ Partheil und Ferie, Arch. d. Pharmacie 241, 552 (1903); W. Meigen und Neuberger, Chem. Umsch. 29, 337 (1922).

³⁾ Holde, und Wilke, Z. angew. Chem. 35, 105, 186, 289 (1922).

⁴⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. 1, 390 (1898).

H-Strom in 200 cm³ siedendem thiophenfreiem Benzol gelöst, die Lösung abgekühlt und 2 h im Eisschrank bei etwa 8° stehen gelassen, worauf die ausgeschiedenen Bleisalze auf einem Faltenfilter abfiltriert werden. Das Filter wird in H-Atmosphäre mit 15 cm³ und dann noch einmal mit 10 cm³ Benzol ausgekocht. Die vereinigten 25 cm³ Benzollösung werden gekühlt. Die auskristallisierten Bleisalze werden noch zweimal in der gleichen Weise behandelt.

Die filtrierten Benzollösungen werden vom Benzol durch Eindampfen im H-Strom befreit und von den nach Zersetzung mit HCl erhaltenen flüssigen Säuren die J.-Z. nach v. Hübl (S. 582) bestimmt (innere Jodzahl).

Die unlöslichen Bleisalze werden mit gleichen Teilen rauchender HCl und Alkohol zersetzt, zuerst mit Alkohol, dann mit Äther in einen Scheidetrichter übergespült; nach Versetzen mit Wasser wird ausgeäthert, getrocknet, abfiltriert und die nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltenen festen Fettsäuren bei 105° im H-Strom getrocknet. Der Gehalt der festen Säuren an flüssigen wird durch Bestimmung ihrer Jodzahl ermittelt.

Die Farnsteinersche Methode eignet sich dementsprechend nur bedingt zur quantitativen Trennung fester gesättigter und flüssiger Säuren, da immer 5—10% der festen Säuren als Bleisalze in Lösung gehen und umgekehrt immer ein Teil der flüssigen Säuren als Bleisalz ungelöst bleibt. Bei Gegenwart ungesättigter fester Säuren wie Eruca-säure ist diese Methode ebenfalls nicht anwendbar.

c) Verfahren von E. Twitchell¹⁾: Anstatt die gesamten Bleisalze aus wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung zu fällen und nachher mit Äther oder Benzol zu behandeln, wird die alkoholische Lösung (Alkohol 95%ig) der Fettsäuren (von Ölen 2, von festem Fett 5 g) mit einer unzureichenden Menge alkoholischem 1,5%igem Bleiacetat gefällt, so daß nur die gesättigten Fettsäuren als Bleisalze ausfallen, während die Salze der flüssigen ungesättigten Säuren in Lösung bleiben. Die über Nacht stehengebliebene Lösung wird filtriert und das Filtrat durch einige Tropfen Schwefelsäure auf Blei geprüft. Ist dieses nicht zugegen, so war zu wenig Bleiacetat angewandt, und die Fällung muß mit mehr Bleiacetat oder weniger Öl wiederholt werden. (Statt dieser Wiederholung könnte man wohl zum Filtrat die fehlende Menge Bleiacetat hinzufügen.) Der Bleisalz-niederschlag wird mit Alkohol gewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Wasser nicht mehr getrübt wird, dann mit Alkohol in das Fällungsgefäß zurückgespült und mit 0,5 g Essigsäure gekocht.

Der abgekühlte Niederschlag wird nach Stehen über Nacht filtriert, mit Alkohol gewaschen, in Äther gelöst, mit verdünnter Salpetersäure zersetzt. Aus der ätherischen, säurefrei gewaschenen Lösung wird der Äther verdampft. Der getrocknete Rückstand — die festen gesättigten Fettsäuren darstellend — wird gewogen.

Der bei Fettsäuregemischen, auch bei vorliegendem Verfahren, primär entstehende Niederschlag ergibt zwar Fettsäuren mit Jodzahl 3—10, die auch bei längerem Waschen mit Alkohol und Äther nicht sinkt und auf Bildung von Bleidoppelsalzen mit gesättigten und ungesättigten Säuren hinweist, indessen werden diese Doppelsalze durch die Auflösung in eisessighaltigem Alkohol beseitigt.

Die so erhaltenen festen Fettsäuren aus verschiedenen Ölen hatten Jodzahlen 0,56—1,75; nur diejenigen aus Talg zeigen J.-Z. = 4,38, diejenigen aus gehärtetem Cottonöl 42,2. In letzterem Fall wird die Gegenwart größerer, im ersteren Fall kleinerer Mengen Isoölsäure angenommen, die sich beim Härten von Ölen bildet und in Alkohol unlösliche Bleisalze bildet. Das sehr beachtliche Verfahren bedarf daher noch der weiteren Ausarbeitung, besonders auch im Hinblick auf das Verhalten von Rüböl (erucasäures Blei!).

¹⁾ J. Ind. Eng. Chem. 13, 806 (1921); Seifensiederztg. 48, 1005, 1026 (1921).

d) Trennung mittels der Ammoniumsalze ¹⁾.

α) Verfahren von Bull und Fjellanger ²⁾, beruhend auf der Löslichkeit der Ammoniumsalze flüssiger Säuren in Aceton.

10 g Fettsäuren werden in 25 cm³ trockenem Aceton gelöst, auf 40° erwärmt und unter Umschwenken 0,6–0,8 cm³ konzentriertes Ammoniak zugegeben. Nach mindestens dreistündigem Stehen bei 17° werden nochmals 10 cm³ Aceton zugegeben, umgeschüttelt, die ausgefallenen Salze abgesaugt und fünfmal mit je 5 cm³ Aceton nachgewaschen, bei 100° getrocknet und, nachdem die Hauptmenge des Acetons verdampft ist, mit 5 cm³ 80%igem Alkohol versetzt, um die Verjagung des Ammoniaks zu befördern.

Meigen und Neuberger ³⁾ erhielten nach dieser Methode, auch in etwas abgeänderter Form (unter Vermeidung von Ammoniaküberschuß), ungenügende Trennung. Je niedriger der Schmelzpunkt der festen Säuren liegt, um so unvollständiger ist die Trennung. Das Verfahren versagt aber ebenfalls gänzlich bei Gegenwart von festen ungesättigten Säuren.

β) Verfahren von David ⁴⁾, beruhend auf Löslichkeit der Ammoniumsalze flüssiger Säuren in überschüssigem, wäßrigem Ammoniak, gibt nur annähernd gute Resultate.

2 g Fettsäuren werden in 5 cm³ 95%igem Alkohol gelöst, 50 cm³ wäßriges Ammoniak ($d = 0,924$) zugegeben und die Lösung bis zum Auftreten der ersten Gasblasen erhitzt. Nach Stehen über Nacht bei 14° wird der Niederschlag filtriert und mit wäßrigem Ammoniak ausgewaschen, bis Barytwasser das Waschwasser nicht mehr trübt.

e) Trennungen mittels der Kalisalze.

α) Verfahren von Fachini und Dorta ⁵⁾, beruhend auf der Behandlung der Kalisalze mit 90%igem Aceton, worin die Salze der flüssigen ungesättigten Fettsäuren gelöst bleiben, hat sich nach Heiduschka und Burger, sowie de Waele ⁶⁾, bewährt. Die Oxydation ist eine geringere und die Trennung eine schärfere als nach Varrentrapp, so daß die abgeschiedenen festen Fettsäuren eine niedrigere, die flüssigen Säuren eine höhere Jodzahl haben.

Die Methode ist aber nach anderen Autoren nur brauchbar, um einen Teil der flüssigen Säuren fast rein abzuscheiden ⁷⁾. Ein großer Teil der letzteren bleibt mit den Salzen der festen Säuren ungelöst zurück. Ein Überschuß von Alkali ist bei dem Verfahren zu vermeiden.

β) Verfahren von Niegemann ⁸⁾ beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Kalisalze in alkohol. KOH, ist aber nach Meigen und Neuberger (loc. cit.) unbrauchbar.

Die Fettsäuren werden in so viel alkoholischer $n/1$ -KOH gelöst, daß die überschüssige Lauge noch $1/2$ -Normalität besitzt. Nach $1/2$ std. Abkühlen auf 12° werden die ausgeschiedenen Salze der festen Säuren abfiltriert und mehrmals mit alkoholischem $n/2$ -KOH von 12° ausgewaschen. Aus den Seifen werden dann wie üblich die Säuren freigemacht.

¹⁾ Falciola, Chem. Zentralbl. 1911, I, 382.

²⁾ Apothekerztg. 31, 55 (1916). ³⁾ loc. cit. ⁴⁾ Compt. rend. 151, 756 (1910).

⁵⁾ Chem.-Ztg. 38, 18 (1914) u. 34, 994 (1910).

⁶⁾ Z. angew. Chem. 28, II, 297 (1915).

⁷⁾ Meigen und Neuberger, loc. cit. ⁸⁾ Z. angew. Chem. 30, 205 (1917).

f) Trennung mittels der Thalliumsalze ¹⁾.

1 g Fettsäuren werden in 50 cm³ 96%igem Alkohol gelöst, mit n/2 alkohol. KOH (*a* cm³) genau neutralisiert, mit 75—*a* cm³ Alkohol und 65 cm³ Wasser verdünnt und bei Zimmertemperatur mit 35 cm³ wäßriger 4%iger Thallosulfatlösung versetzt. Die niederfallenden Thalliumsalze der festen Säuren werden nach genügendem Absitzen bei +15° in einem mit Wasserbadmantel versehenen größeren Trichter bei dieser Temperatur durch ein tief in den Trichterhals eingedrücktes Faltenfilter filtriert und mit wenig 50%igem Alkohol, der einige Tropfen 4%ige Thallosulfatlösung enthält, gewaschen. Aus dem Niederschlag und dem Filtrat werden die Fettsäuren mit verdünnter H₂SO₄ abgeschieden und mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird, nachdem aus ihr durch Waschen mit Wasser die Mineralsäure entfernt ist, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet (über Nacht), dann von letzterem, das wiederholt mit Äther erschöpfend ausgezogen wird, abgossen und von Äther durch vorsichtiges Abdestillieren befreit. Aus den gewogenen, im Gerberexsiccator (s. S. 542) bei etwa 50° getrockneten Abdampfrückständen ergeben sich die Gewichte der festen und flüssigen Säuren.

Das Verfahren eignet sich nicht zur Abtrennung fester ungesättigter Säuren wie Erucasäure und ist noch bei niederen gesättigten Säuren von Myristinsäure abwärts zu prüfen.

g) Trennung durch Veresterung und Bromierung ²⁾.

Eine abgewogene Menge Fettsäuren wird durch Kochen mit einem Überschuß von etwa 1—2%iger alkoholischer H₂SO₄ verestert. Statt dessen kann man auch das neutrale Öl oder Fett durch Erhitzen mit 1—2%iger alkoholischer HCl, nötigenfalls bei Gegenwart eines Lösungsmittels, direkt in die Äthyl- (bzw. Methyl-) Ester überführen. Das Estergemisch wird durch Abdestillieren des überschüssigen Alkohols, Auswaschen der Mineralsäure und Trocknen unter Luftabschluß gereinigt. Mindestens 15—20 g des Gemisches werden in der etwa fünffachen Menge CHCl₃ oder CCl₄ gelöst, auf 0° abgekühlt und tropfenweise mit der zur Absättigung der Doppelbindungen erforderlichen, aus der Jodzahl berechneten Menge Brom (J.-Z. × 0,63) versetzt. Der Endpunkt der Reaktion ist durch Prüfen mit Jodkalium-Stärkepapier zu bestimmen. Nach weiterem halbstündigem Stehen in der Kälte wird das Lösungsmittel abdestilliert, das Bromierungsgemisch mit Bicarbonatlösung und mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Das auf diese Weise erhaltene, aus Estern gesättigter und bromierter Fettsäuren bestehende Gemisch wird einer Destillation im Hochvakuum (2 bis höchstens 4 mm) aus Fraktionierkölbchen mit möglichst tief angesetztem Kondensationsrohr unterworfen. Bis 175° bei 2 mm gehen die Ester der gesättigten Säuren (bis einschl. Stearinsäure) über, während die bromierten Ester zurückbleiben und sich erst bei höherer Temperatur — z. B. Dibromstearinsäureester bei 190° in der Flüssigkeit — zersetzen. Die letzteren lassen sich durch Kochen mit Sn oder Zn und HCl in alkoholischer Lösung in die Ester der ungesättigten Säuren zurückverwandeln.

Die Bromide der mehrfach ungesättigten Ester zersetzen sich bereits unterhalb 175°. Man trennt daher bei Gegenwart größerer Mengen von Linol-, Linolensäure usw. zweckmäßig die Säuren nach Verfahren (e *α*) in feste und flüssige Säuren und behandelt nur die festen Säuren wie oben weiter.

Das Verfahren soll sich auch zur Trennung fester ungesättigter Säuren, z. B. Erucasäure, von den gesättigten eignen.

h) Trennung mittels der Magnesiumseifen ³⁾.

Bei 25° lösen sich in 100 g 90%igem Alkohol nur 0,007 g Mg-Stearat und 0,006 g Lignocerat, dagegen 8,6 g Oleat. Ähnlich verhalten sich die Salze der Arachin- und Erucasäure einerseits, der Linol- und Linolensäure andererseits.

¹⁾ Holde, Selim und Bleyberg, Z. Öl- und Fettind. **44**, 277, 298 (1924), haben die von Meigen-Neuberger (l. c.) gegebene, aber undurchführbar befindene Vorschrift durch die obenstehende ersetzt.

²⁾ Grün und Janko, Z. Öl- u. Fettind. **41**, 553 (1921).

³⁾ A. W. Thomas und Cai-Lan Yu, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 113, 129 (1923); d. Chem. Zentralbl. **94**, II, 638 u. 639 (1923).

10 g Öl werden mit alkoholischem Kali verseift, mit alkoholischer Essigsäure (20 g Eisessig in 80 cm³ Alkohol) neutralisiert, dann mit alkoholischem Kali bis eben zur Rotfärbung versetzt, mit 25 g Mg-Acetat (50 g Acetat in 100 cm³ Wasser + 3 Vol. Alkohol) aufgekocht, über Nacht bei + 10° stehen gelassen und filtriert. Der Rückstand wird mit 30 cm³ 90 vol.-%igem Alkohol gewaschen und mit HCl zersetzt. Die abgeschiedenen, filtrierten festen Säuren werden in 60 cm³ 90%igem Alkohol gelöst, bei 20—25° über Nacht auskrystallisieren gelassen, sodann mit je 10 cm³ desselben Alkohols, dann mit 70%igem Alkohol gewaschen und schließlich in absolutem Alkohol gelöst, bei + 80° getrocknet und unter Berücksichtigung der Korrektur für die Löslichkeit der festen Säuren in der Mutterlauge und in der Waschflüssigkeit gewogen. Die in 90%igem Alkohol unlöslichen Mg-Salze des Rüböls bestehen hauptsächlich aus erucasäurem Mg und geben beim Zersetzen mit HCl nur Spuren in 90% igem Alkohol unlöslicher Säuren (Lignocerin-Arachinsäure). Die so gereinigten ungesättigten Säuren des Rüböls haben Schmp. 35°, Mol.-Gew. 328 und J.-Z. = 70—72 (Theorie für Erucasäure 33,5°, 338,5 und 75,0).

Mg-Seifen aller Öle mit Ausnahme des Holzöls, das unlösliche elastische weiße Mg-Seife gibt, sind in siedendem 90%igem Alkohol löslich.

2. Kennzeichnung und Reindarstellung der ungesättigten Säuren.

a) Jodzahl:

Aus der Jodzahl der nach S. 524ff. abgeschiedenen ungesättigten flüssigen Säuren läßt sich nach folgender Tabelle bis zu einem gewissen Grade auf die Natur der ungesättigten Säuren schließen. Diese sog. innere Jodzahl¹⁾ der flüssigen Fettsäuren, welche oft charakteristischer als diejenige des Fettes selbst ist, wird nach der Formel $A = J \cdot 100/L^2$ berechnet, in der A (besser vielleicht J_i) die innere Jodzahl, J die Jodzahl des Neutralfettes und L die % flüssige Säuren im Neutralfett, d. h. Gesamtfettsäuren minus feste Säuren bedeuten. (In die flüssigen Säuren müßte auch die feste ungesättigte Erucasäure, deren Bleisalz in der Wärme in Äther löslich ist, hineinbezogen werden.)

Tabelle 115.

Jodzahlen ungesättigter Fettsäuren.

Fettsäure	Formel	100 g der Säure addieren g Jod (Jodzahl)
Hypogäasäure	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	99,88
Ölsäure und Isoölsäure	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	89,96
Erucasäure	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	75,05
Ricinolsäure	C ₁₈ H ₃₄ O ₃	85,14
Linolsäure	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	181,22
Linolensäure	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	273,80
Clupanodonsäure	C ₂₂ H ₃₄ O ₂	384,61

b) Kennzeichnung der Säuren nach Hazura³⁾. Die ungesättigten Säuren nehmen bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung unter Bildung von charakteristischen Oxyfettsäuren an Stelle jeder Doppelbindung 2 Hydroxylgruppen auf:

Ölsäure	C ₁₈ H ₃₄ O ₂ . Dioxystearinsäure	C ₁₈ H ₃₄ (OH) ₂ O ₂	Schm. 136,5°.
Linolsäure	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ . Sativinsäure	C ₁₈ H ₃₂ (OH) ₂ O ₂	Schm. 174°.
Linolensäure	C ₁₈ H ₃₀ O ₂ . Linusinsäure	C ₁₈ H ₃₀ (OH) ₂ O ₂	Schm. 203—205°.
Isolinolensäure	C ₁₈ H ₃₀ O ₂ . Isolinusinsäure	C ₁₈ H ₃₀ (OH) ₂ O ₂	Schm. 173—175°.

Diese Oxyssäuren unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Lösungsmittel (Wasser und Äther).

¹⁾ Wallenstein und Fink, Chem.-Ztg. 18, 1190 (1894).

²⁾ L. M. Tolman und L. S. Munson, Chem. Zentralbl. 1903, II, 1288.

³⁾ Monatshefte 8, 147, 156, 260 (1887); 9, 180, 198, 469, 941, 947 (1888); 10, 190 (1889).

Oxydation: 30 g flüssige Säuren werden mit 36 cm³ Kalilauge ($d = 1,27$) verseift, worauf mit Wasser auf 2 l verdünnt wird; man läßt 2 l 1½%ige Kaliumpermanganatlösung in dünnem Strahl unter Rühren mit der Turbine hinzuzießen (bei Untersuchung von Transsäuren ist Abkühlung auf 0° und ½%ige Permanganatlösung nötig), läßt 10 min stehen und versetzt bis zur völligen Auflösung des Mangandioxyds mit wäßriger schwefliger Säure.

Wasserunlösliche Oxydationsprodukte: Der durch die Mineralsäure aus den Seifen gebildete Niederschlag kann unangegriffene Fettsäure, Dioxystearinsäure und Sativinsäure enthalten.

Die im Niederschlag noch enthaltenen nicht oxydierten Säuren werden von den oxydierten durch leicht (bis 50°) siedendes Benzin, das die Oxyssäuren nicht löst, abgetrennt. Die ungelösten Säuren werden mit Äther bei Zimmertemperatur behandelt (auf 20 g Säure 2 l Äther; direktes Extrahieren im Soxhletapparat¹⁾ ist vorzuziehen). In Lösung geht Dioxystearinsäure — durch mehrfaches Umkrystallisieren aus 96%igem Alkohol zu reinigen —, ungelöst bleibt Sativinsäure, die aus heißem Wasser krystallisiert. Von Wasser ungelöst bleiben bisweilen noch geringe Mengen Dioxystearinsäure.

Wasserlösliche Oxydationsprodukte: Das Filtrat des Niederschlages, welches Linusin- und Isolinusinsäure enthalten kann, wird mit Kalilauge neutralisiert, bis auf $\frac{1}{12}$ — $\frac{1}{14}$ des ursprünglichen Volumens eingedampft und angesäuert. Der bei Gegenwart der letztgenannten Säuren entstehende flockige, braune Niederschlag wird zur Entfernung von Azelainsäure und anderen sekundären Oxydationsprodukten lufttrocken mit Äther extrahiert. Die unlöslichen Säuren krystallisiert man aus Alkohol um. Mikroskopische Untersuchung der Krystalle gibt Aufschluß, ob nur Linusin- oder auch Isolinusinsäure zugegen ist. Erstere bildet abgestumpfte rhombische Tafeln, letztere Nadeln. Die Trennung beider Säuren erfolgt durch Krystallisation aus wenig Wasser. Isolinusinsäure bleibt vornehmlich in der Mutterlauge.

Dieses Verfahren läßt nur annähernde Schlüsse auf die quantitative Zusammensetzung eines Gemisches flüssiger Säuren zu, da ein Teil der verwendeten Säuren tiefer greifenden Spaltungen zur Azelainsäure usw. unterliegt.

c) Bestimmung flüssiger Säuren mit Hilfe der Bromadditionsprodukte. Die ungesättigten Säuren lassen sich in Mischungen auch durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Brom kennzeichnen²⁾.

Es geben bei Einwirkung überschüssigen Broms:

α -Linolensäure ³⁾ :	Hexabromstearinsäure,	Schm. 180—181°,
Linolsäure:	Tetrabromstearinsäure,	Schm. 114—115°,
Ölsäure:	flüssige Dibromstearinsäure.	
Clupanodonsäure:	Dekabrombehensäure,	Schm. > 200°.

Die bromierten Säuren zeigen erhebliche Löslichkeitsunterschiede (s. auch S. 557 Hexa- und Dekabromidprobe und S. 583 Hexabromidzahl).

α) Bromierung nach Hehner und Mitchell.

0,3 g Fettsäuren werden in 10 cm³ Eisessig gelöst; die Lösung wird auf + 5° abgekühlt und tropfenweise mit Brom bis zur bleibenden Braunfärbung versetzt. Nach dreistündigem Stehen bei + 5° wird durch Asbest oder ein Faltenfilter

¹⁾ Matthes und Rath, Arch. d. Pharm. **252**, 699 (1914); Chem. Umsch. **22**, 15 (1915).

²⁾ Hazura, Monatshefte **8**, 162, 463, 472 (1887); Hehner und Mitchell, Analyst **23**, 313 (1898); Farnsteiner, Z. Nahr.- u. Genußm. **2**, 1 (1899); E. Erdmann und Bedford, Ber. **42**, 1324 (1909).

³⁾ Die sog. Isolinolensäure ist nach Fahrion, Chem. Umsch. **26**, 62 (1919) zu streichen; dafür wäre β -Linolensäure zu setzen (Erdmann und Bedford, loc. cit.)

filtriert und nacheinander mit je 5 cm³ gekühltem Eisessig, Alkohol und Äther nachgewaschen. In Lösung bleibt Dibromstearinsäure, ungelöst ein Gemisch von Hexa- und Tetrabromstearinsäure. Dies wird getrocknet, gewogen und auf Bromgehalt geprüft. Da ein Hexabromid der Theorie zufolge 63,32% und ein Tetrabromid 53,33% Brom enthält, so können die Mengen der einzelnen Säuren aus den folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$\begin{aligned}x + y &= 100 \\63,3 x/100 + 53,3 y/100 &= B; \\x &= 10 \cdot (B - 53,3),\end{aligned}$$

worin x und y die Prozentgehalte an Hexabromid bzw. Tetrabromid und B die Prozente Brom in dem rohen Bromidgemisch bedeuten.

Der Schmelzpunkt des Gemisches soll etwa 175—180° betragen.

Je 1 g Hexabromstearinsäure entspricht 0,3667 g Linolensäure, je 1 g Tetrabromstearinsäure entspricht 0,4666 g Linolensäure.

Liegen Fettsäuren aus Ölen der Seetiere vor, so enthält der durch Brom erzeugte Niederschlag neben Hexa- und Tetrabromiden auch Octo- oder Dekabromide; letztere beiden schmelzen erheblich oberhalb 180°, bei 200° erfolgt Schwärzung. Bei Gegenwart von Octo- bzw. Dekabromiden läßt sich natürlich der Gehalt an Tetrabromiden durch Brombestimmung nicht ermitteln. Octo- bzw. Dekabromide kann man aber von Hexabromiden durch Kochen mit Benzol, worin nur letztere löslich sind, trennen.

β) Bromierung nach Farnsteiner.

Zur Kennzeichnung von Linolensäure neben Ölsäure in linolensäurefreien Mischungen wird 1 g Säure in 10 cm³ Chloroform gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von etwa 1 g Brom in 10 cm³ Chloroform versetzt. Oder man benutzt das Filtrat von α , das Ölsäuredibromid und Linoläuretetra-bromid enthält. Nach einigem Stehen wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand wird mit leicht siedendem Benzin (35—68°) heiß behandelt, in dem das Dibromid sich leicht, das Tetrabromid nur sehr wenig löst; beim Abkühlen der Benzinlösung fällt das Tetrabromid größtenteils aus. Letzteres kann durch den Schm. 114—115° und das Molekulargewicht 600 identifiziert werden.

Über die Bestimmung der sog. Hexabromidzahl zur Kennzeichnung der Reinheit von Leinölen s. S. 583. Bei diesem Verfahren sind die Mängel der Bromierung nach α , d. h. die wechselnden Bedingungen für die Ausfällung des Hexabromids beseitigt bzw. verringert.

Die Linolensäure ist nach Eibner auch direkt als Hexabromid zu bestimmen¹⁾.

Diejenige Leinölsäure, welche ein Hexabromid (Schm. 180/81°) gibt, ist die α -Linolensäure²⁾; aus der Menge des Bromids und des Linolensäureäthylesters (22,3%/o) berechnen sich 15,3%/o Linolensäure in der Leinölsäure.

Sowohl dem Hexabromid als auch dem Hexabromstearinsäureäthylester läßt sich das Brom durch Kochen mit geraspelttem Zink und Alkohol leicht entziehen. Im ersteren Fall bildet sich zum Teil Linolensäureäthylester, zum Teil Zinksalz.

Aus dem mit Wasser ausgefällten Gemisch wird das Zink durch Schwefelsäure entfernt, das abgeschiedene Öl verseift. Die durch verdünnte Schwefelsäure abgetrennten Säuren werden in ätherischer Lösung getrocknet und im hohen Vakuum destilliert. Die Linolensäure geht bei 0,001—0,002 mm Druck und 75 mm Steighöhe der Dämpfe zwischen 157 und 158° als farbloses, nicht unangenehm riechendes Öl über.

Die durch Reduktion des Hexabromids der α -Linolensäure mit Zink erhaltliche Linolensäure C₁₈H₃₀O₂ ist ein Gemisch der beiden stereo-

¹⁾ Eibner, Farbenztg. 26, 1314 (1921).

²⁾ Erdmann und Bedford, loc. cit.

isomeren α - und β -Linolensäuren, von denen letztere nur 4 Atome Brom addiert und ein flüssiges Tetrabromid liefert.

d) Reinigung ungesättigter Säuren durch fraktionierte Fällung der Lithiumsalze.

a) Bei Transäuren: Das Verfahren beruht hier auf der Löslichkeit der Lithiumsalze dieser Säuren in 95 vol.-%igem Aceton, in welchem die Salze der gesättigten und schwach ungesättigten Säuren unlöslich sind ¹⁾.

(Von den bisher zur Reinigung benutzten Methoden, nämlich 1. Debromierung der ätherunlöslichen Polybromide der Transäuren und 2. Behandlung der Natriumsalze der Transäuren mit Äther unter geringem Alkoholzusatz, gibt die erste Methode zwar verhältnismäßig reine Säuren mit 4 und 5 doppelten Bindungen, sie ist aber umständlich und zur Abscheidung größerer Mengen der genannten Säuren ungeeignet; die zweite Methode gibt unsichere Resultate.)

5 g der Fettsäuren werden in 20 cm³ wasserfreiem Aceton mit gemessenen Mengen 4n-wäßrigem Lithiumhydroxyd (a cm³) bei Gegenwart von Phenolphthalein neutralisiert, mit 6— a cm³ Wasser und 75 cm³ Aceton versetzt und verschlossen 2 h in Eis gekühlt. (Erfahrungsgemäß nimmt eine Mischung aus 95 cm³ Aceton und 6 cm³ Wasser bei Zimmertemperatur 100 cm³ ein.) Der Niederschlag wird durch ein trockenes Filter im Eiltrichter filtriert, vom Filtrat werden bei Zimmertemperatur 50 cm³ abpipettiert und von Aceton durch Abdestillieren befreit. Der Rückstand wird mit HCl bei Gegenwart von Äther zersetzt, die Ätherlösung getrocknet und verdampft. Das mit 2 multiplizierte Gewicht des Abdampfungsrückstandes ergibt den Gehalt an stark ungesättigten Säuren in der Ausgangssubstanz.

Verschiedene Fischöle ergaben, so behandelt, einen Gehalt an stark ungesättigten Säuren von 15,0—40,7% von einer J.-Z. 303—369 und einer S.-Z. 168—180; n_{20} 1,4887—1,4965.

Die frühere Formel der Clupanodonsäure C₁₈H₂₈O₂ erwies sich als wahrscheinlich unrichtig und muß durch die Formel C₂₂H₃₄O₂ ersetzt werden ²⁾. Auch im Sardinenträn wurde diese Säure ($d^{15} = 0,9398$; J.-Z. = 390; $n_{15} = 1,5040$) durch Reduktion zu Behensäure C₂₂H₄₄O₂ nachgewiesen.

β) Bei Erucasäure. Es hatte sich gezeigt, daß die bei der Reinigung von Erucasäure aus Rüböl durch Destillation der Methyl ester im Vakuum ³⁾ und bei der Trennung über die Bleisalze bei Siedetemperatur des Äthers (bei Zimmertemperatur ist erucasäures Blei in Äther auch wenig löslich) erhaltene Erucasäure immer noch gesättigte höher schmelzende Säuren in merklicher Menge enthält ⁴⁾. Daher wurde die rohe Erucasäure erst in 96 vol.-%igem Alkohol bei —17° und dann bei —5° durch Abnutschen von flüssigen beigemengten Fettsäuren und durch darauffolgendes fraktioniertes Umkrystallisieren bei Temperaturen oberhalb 0° (z. B. +12°) von größeren Mengen höherschmelzender gesättigter Säuren vorgereinigt und alsdann, in Alkohol zu einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung aufgelöst, portionsweise mit so viel gesättigtem alkoholischem Lithiumacetat versetzt, daß theoretisch jedesmal etwa 0,25 g Säure als Lithiumsalz ausfielen. Nach Absaugen

¹⁾ M. Tsujimoto, J. Chem. Ind. Tokyo **23**, 272 (1920); Chem. Umsch. **29**, 261 (1922).

²⁾ M. Tsujimoto, loc. cit.

³⁾ Grün und Janko, Chem. Umsch. **23**, 15 (1916).

⁴⁾ Holde und Wilke, Z. angew. Chem. **35**, 289 (1922).

jeder Fällung wurden die Filtrate mit 1—2 Tropfen Ammoniak neutralisiert, die Fällungen mit kaltem Alkohol gewaschen und die durch HCl in Freiheit gesetzten Fettsäuren auf Schmelzpunkt und Jodzahl geprüft. So gelang es, fast reine Erucasäure von der Jodzahl 74,3 bzw. 74,1 (Theorie 75,0) zu erhalten (s. a. unter e).

e) Trennung ungesättigter Säuren mittels der Zinksalze¹⁾. Durch fraktionierte Krystallisation der Zinksalze soll sich das am leichtesten lösliche linolensaure Salz von dem leicht löslichen linolsauren und dem am schwersten löslichen ölsauren Salz trennen lassen.

Zinkacetat wurde auch wiederholt zur Reinigung der Erucasäure von höher schmelzenden gesättigten Säuren benutzt²⁾.

f) Reduktionsverfahren zur Kennzeichnung ungesättigter Säuren. Nach einer Modifikation des Sabatier- und Senderensschen katalytischen Reduktionsverfahrens³⁾ läßt sich direkt Wasserstoff an ungesättigte Säuren addieren (Ermittlung der „Wasserstoffzahl“; s. jedoch „Hydrierzahl“ S. 585).

Die zu reduzierenden Substanzen werden in gewogener Menge auf Bimssteinstücke, die mit metallischem Nickel präpariert sind, in einem vertikalen, auf 170 bis 200° erhitzten Glasrohr unter gleichzeitigem Überleiten von gemessenen Mengen Wasserstoff aufgetropft. Nach Passierung des katalytisch wirkenden Nickels wird der überschüssige Wasserstoff durch Überführung in Wasser wie bei der Elementaranalyse bestimmt. Unter „Wasserstoffzahl“ verstehen die Verf. die von 100 g Substanz aufgenommene Wasserstoffmenge.

Ölsäure wird bei dieser Reduktion quantitativ zu Stearinsäure, Crotonsäureäthylester zu Buttersäureäthylester, Äthylester der Leinölsäuren zu Stearinsäureäthylester reduziert.

g) Reindarstellung von Ölsäure.

a) Älteres Verfahren von Gottlieb⁴⁾. Die Ölsäure wird in überschüssigem Ammoniak mit Bariumchlorid gefällt; das im indifferenten Gasstrom getrocknete Bariumsalz wird mit gewöhnlichem Alkohol gekocht und aus diesem durch vielfaches Auskochen und Abkühlen wiederholt umkrystallisiert und ist rein weiß vom Schm. > 100°. Die Verunreinigungen (linolsaures, linolensaures Barium) bleiben gelöst. Das Bariumoleat wird mit Essigsäure zur Herstellung der reinen Säure (Schm. + 14°) zersetzt. Diese rötet nicht Lackmus, wenn sie nicht mit Alkohol befeuchtet wird. Unter + 4° wird sie krystallinisch fest und nimmt in diesem Zustand keinen Sauerstoff auf.

β) Nach Farnsteiner⁵⁾. Ölsaures Barium löst sich in wasserhaltigem Benzol-Alkohol (Benzol mit 5% 95%igem Alkohol) sehr schwer und wird daraus umkrystallisiert, während sich die Salze der stärker ungesättigten Linolsäure C₁₈H₃₂O₂ und Linolensäure C₁₈H₃₀O₂ leicht lösen. Mittels dieses Verfahrens wurde auch Ölsäure im Leinöl, die schon Mulder darin annahm, nachgewiesen.

h) Reindarstellung von Ricinolsäure aus Ricinusöl⁶⁾.

Die aus dem verseiften Ricinusöl hergestellten Säuren werden zunächst mehrfach mit Petroläther geschüttelt, wobei sich unten unlösliche Ricinolsäure und darüber eine Zwischenschicht, bestehend aus Ricinolsäure und unlöslicher Dioxy-

¹⁾ E. Erdmann, Z. physiol. Chem. 74, 179 (1911).

²⁾ Reimer und Will, Ber. 20, 2385 (1887); Ponzio, J. prakt. Chem. 48, 487 (1893).

³⁾ Erdmann und Bedford, loc. cit.

⁴⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 57, 40 (1846).

⁵⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. 2, 1 (1899); 6, 161 (1903).

⁶⁾ S. a. Fahrion, Chem. Umsch. 23, 60, 71 (1916). Die Angaben dieses Autors über die Ätherunlöslichkeit des ricinolsauren Bleies dürften irrtümlich sein.

stearinsäure unter der petrolätherischen Lösung bildet, in welcher die löslichen Säuren (gesättigte, Ölsäure, Linolsäure und etwas Ricinolsäure) sich befinden. Die unlösliche Ricinolsäure wird im Scheidetrichter bzw. in der Zwischenschicht auf dem Tonteller von der Dioxysäure und der Petrolätherlösung getrennt; die Rohsäure wird in die Bleisalze übergeführt, diese werden mit Äther extrahiert. Der Extrakt enthält nahezu reine Ricinolsäure, die aus dem Bleisalz in bekannter Weise abgeschieden wird.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren des Bariumsalzes der so vorgereinigten Säure aus Alkohol¹⁾ erhält man die reine Säure.

i) Reindarstellung von Linolsäure aus Mohnöl²⁾.

Mohnöl wird in üblicher Weise verseift, das aus der Seife in Freiheit gesetzte Säuregemisch in petrolätherischer Lösung unter starker Kühlung mit Brom abgesättigt (s. unter c) und das anfallende Linolsäuretetra-bromid durch Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigt (Schm. 114—115°). Das gereinigte Tetrabromid wird durch Behandeln mit Zink und methylalkoholischer Salzsäure zum Linolsäuremethylester reduziert, und aus diesem die freie Linolsäure gewonnen. Bei allen Operationen ist Luftzutritt zu den ungesättigten Verbindungen zu vermeiden (Stickstoff-, Leuchtgas- oder Wasserstoffatmosphäre).

3. Trennung fester gesättigter Säuren voneinander.

a) Fraktionierte Fällung nach Heintz³⁾ mittels Magnesiumacetat in alkoholischer Lösung:

1—2 g der Fettsäuren werden in so viel Alkohol aufgelöst, daß die Lösung bei Zimmertemperatur klar bleibt, und heiß mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurer Magnesia ($\frac{1}{30}$ — $\frac{1}{40}$ der angewandten Säure) gefällt. Nach Abtrennen des Niederschlags wird im Filtrat die gebildete freie Essigsäure durch etwas Ammoniak abgestumpft; dann wird sukzessive mit der gleichen Menge Magnesiumacetat weiter gefällt. Beim Krystallisieren darf die Temperatur nicht zu niedrig sein, da andernfalls Fettsäuren mit dem Magnesiumsalz ausfallen. Ist nur noch ungenügende Fällung zu erzielen, so wird die Lösung konzentriert. Aus den einzelnen Fällungen werden die Säuren abgeschieden und auf Schmelzpunkt und Molekulargewicht geprüft.

Quantitativ sind die Säuren nach diesem Verfahren schwer zu trennen, wenn man auch zu den reinen Komponenten gelangt. Aus deren Molekulargewicht und demjenigen des Gemenges kann man aber den Prozentgehalt der Komponenten ungefähr berechnen.

b) Fraktionierte Fällung nach Meyer und Beer [zur Abscheidung der Daturasäure⁴⁾].

100 g Öl werden mit 0,5 l 95%igem Alkohol und 10 g Lithiumoxyd in 30 cm³ Wasser 1 h am Rückflußkühler gekocht. Die nach dem Erkalten abgesaugten Lithiumsalze werden mit Alkohol gewaschen und nach Farnsteiner (s. S. 524) über die Bleisalze von ungesättigten Säuren getrennt. Die Bleisalze werden mit konz. Salzsäure verrieben, in kochendem Wasser erhitzt. Die nach dem Erstarrenlassen, Auskochen, Trocknen und Pulvern erhaltenen Säuren werden in 96%igem Alkohol gelöst, mit je 5 cm³ einer 10%igen alkoholischen Lithiumacetatlösung und einigen Tropfen Ammoniakwasser umgeschüttelt; die in der Kälte ausfallenden Salze werden mit kaltem Alkohol gewaschen, mit Salzsäure zersetzt, mineral-säurefrei gewaschen und aus 75%igem Alkohol umkrystallisiert. Wenn Lithium-

¹⁾ Juillard, Bull. Soc. chim. [3] **13**, S. 240 (1895).

²⁾ A. Rollet, Z. physiol. Chem. **62**, 416 (1909); cf. Grün und Schönfeld, Z. angew. Chem. **29**, 34, 46 (1916).

³⁾ J. prakt. Chem. **66**, 3 (1855).

⁴⁾ Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien **121**, 1 (1912); Monatsh. **33**, 311, 326 (1912).

acetat keine Fällungen mehr gibt, wird mit Magnesiumacetat und zum Schluß mit Bariumacetat in derselben Weise weiter fraktioniert gefällt. Alle bei 59—59,5⁰ schmelzenden Fraktionen mit einem Mol.-Gew. 269,2—271,4 werden vereinigt und nochmals mit Lithiumacetat fraktioniert gefällt, jede Fällung nach der Zersetzung fraktioniert aus Alkohol umkrystallisiert und dann noch jede einzelne Teilfraktion aus Petroläther und Benzol krystallisiert. Schmelzpunkt und Mol.-Gew. blieben im vorliegenden Fall bei 59/59,5⁰ bzw. 270 ungeändert, ebenfalls bei der Fraktionierung über die Magnesium- und Bariumsalze, so daß Daturensäure wirklich als einheitliche Heptadecylsäure anzusprechen war. [Synthetisch dargestellte normale Heptadecylsäure¹⁾ vom Mol.-Gew. 270,3 schmilzt bei 59,5 bis 60⁰].

c) Fraktionierte Destillation im Vakuum.

Weit schneller als durch fraktionierte Fällung läßt sich ein Fettsäuregemisch durch fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raum in seine Bestandteile zerlegen. Die Zersetzung läßt sich durch Hochvakuum vermeiden²⁾. Dies wird z. B. durch eine Gaedesche Ölpumpe oder eine Volmersche Hochvakuum-Quecksilberpumpe (aus Glas oder besser, aber teurer aus Quarz gearbeitet) erzielt.

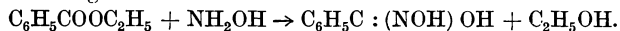
Die mehrfach empfohlene Destillation der Methyl ester im Vakuum gibt nicht immer genügend scharfe Trennung der Fettsäuren³⁾, wie auch bei der Destillation von Rübölfettsäureestern festgestellt wurde⁴⁾.

Siedepunkte höherer gesättigter Fettsäuren im Vakuum des Kathodenlichts.

Laurinsäure	102 ^{0 5)} , 89 ^{0 6)}
Myristinsäure	121—122 ^{0 5)} , 98 ^{0 6)}
Palmitinsäure	138—139 ^{0 5)} , 114,6 ^{0 6)}
Stearinsäure	154,5—155,5 ^{0 5)} , 128 ^{0 6)}

d) Trennung nach Holland⁷⁾. Man verestert 100 cm³ Fettsäure durch 1/2std. Kochen mit 100 cm³ Alkohol und 10 cm³ konz. Salzsäure und trennt dann die Ester durch Vakuumdestillation. Zum Zersetzen der Ester dient Glycerinlauge. Beim Auflösen und Krystallisieren der Fettsäuren ist Vorsicht notwendig, weil sehr leicht Veresterung eintritt.

e) Eugenio Morelli⁸⁾ hält die Trennung von Stearin-, Palmitin- und Ölsäure über die Hydroxamsäuren auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der letzteren für geeignet. [Stearinhydroxamsäure C₁₇H₃₅C : (NOH)OH.] Jeanrenaud⁹⁾ hat Hydroxamsäuren zuerst durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Ester einwertiger Alkohole gewonnen:



Analog verhalten sich die Fettsäureglyceride gegen Hydroxylamin.

f) Zerlegung von Fettsäuregemischen durch Destillation mit Wasserdampf.

Die Flüchtigkeit der Fettsäuren bei der Destillation mit Wasserdampf nimmt mit steigendem Molekulargewicht regelmäßig ab. Für

¹⁾ Krafft, Ber. **12**, 1672 (1879).

²⁾ Krafft, Ber. **15**, 1692 (1882); **22**, 816 (1889).

³⁾ Haller, Compt. rend. **146**, 259 (1908); Meyer und Eckert, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien **119**, Abt. II b, 1000 (1910).

⁴⁾ Holde und Wilke, loc. cit.

⁵⁾ Krafft und Weilandt, Ber. **29**, 1324 (1896).

⁶⁾ Caldwell und Hurlley, J. Chem. Soc. **95**, 855 (1909).

⁷⁾ Z. angew. Chem. **24**, 1054 (1911).

⁸⁾ R. Accad. dei Lincei, Rom (5) **17**, II, 76 (1908); s. Chem. Zentralbl. 1908, II, 1019.

⁹⁾ Ber. **22**, 1270 (1889).

eine bestimmte Säure ist die mit 100 cm³ Wasser übergehende Säuremenge annähernd konstant. Die Anzahl cm³ n/20-Kalilauge, die zur Neutralisation des mit 100 cm³ Wasser flüchtigen Anteils verbraucht werden, bezeichnet man als Flüchtigkeitsfaktor¹⁾.

Liegt ein Gemenge verschiedener Säuren vor, so ergibt sich der Flüchtigkeitsfaktor aus der Mischungsregel. Für ein Gemenge von x Teilen des Körpers A und $1-x$ Teilen des Körpers B ist der Flüchtigkeitsfaktor $= a \cdot x + (1-x)b$, wenn a und b die Flüchtigkeitsfaktoren von A und B sind. Bei wiederholten Destillationen nimmt der Anteil des leichter flüchtigen Körpers im Gemenge ab, und der Flüchtigkeitsfaktor sinkt, indem er sich dem Flüchtigkeitsgrad des schwerer flüchtigen Körpers nähert.

Durch wiederholte „fraktionierte“ Destillationen kann man also ein Gemenge in seine Komponenten zerlegen, wenn die einzelnen Komponenten verschiedenes Molekulargewicht (also einen verschiedenen Flüchtigkeitsfaktor) besitzen.

Diese Trennung gelang z. B. bei einer vermeintlichen Daturinsäure (s. S. 483) vom Schm. 55,2²⁾, welche aus Erdnußöl erhalten worden war und durch die Heintzsche Magnesiumacetatmethode (s. S. 533) nicht weiter zerlegbar schien.

Beispiel³⁾. 0,05 g des zu untersuchenden Säuregemisches werden mit alkoholischer Kalilauge neutralisiert, die Seife nach Verjagen des Alkohols in Wasser gelöst und in einen 300-cm³-Kolben der Polenskeschen Destillationsvorrichtung (s. S. 582) übergeführt. Der Kolbeninhalt wird mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert, mit Wasser auf 125 cm³ aufgefüllt und genau 100 cm³ davon abdestilliert. Das Destillat wird vom Kühler aus direkt in einen 100-cm³-Meßkolben filtriert. Nach beendeter Destillation wird das Kühlrohr zweimal mit je 15 cm³ Wasser auf das Filter nachgespült und das Waschwasser fortgegossen. Die auf dem Filter befindlichen Säuren werden durch zweimaliges Aufgießen von je 15 cm³ neutralem Alkohol in ein trockenes Kölbchen gelöst und mit n/20 alkoholischer Kalilauge titriert. Die verbrauchte Anzahl cm³ bezeichnet man als Flüchtigkeitsfaktor. Als Indicator eignet sich Rosolsäure, welche auch Dons⁴⁾ empfiehlt.

Das überdestillierte Wasser gibt man in den Destillationskolben zurück und destilliert von neuem. Dies wiederholt man, bis nur noch Spuren von Fettsäuren übergehen. Durch Vereinigen der Destillate mit annähernd gleichen Flüchtigkeitsfaktoren und erneutes Destillieren gelangt man zu den einzelnen Komponenten mit konstantem Flüchtigkeitsfaktor, woraus man sofort einen sicheren Rückschluß auf die Molekülgröße der betreffenden Substanz ziehen kann.

Bestimmungen der Flüchtigkeitsfaktoren für Palmitinsäure und Stearinsäure⁵⁾ ergaben für erstere 0,6, für letztere 0,2. Weitere Bestimmungen für die mittleren Glieder der gesättigten Fettsäuren sind von Dons ausgeführt worden.

g) Spezielle Bestimmung von Stearinsäure⁶⁾, beruhend auf der Unlöslichkeit von Stearinsäure und der Löslichkeit von Palmitin-, Myristin- und Ölsäure in einer bei 0° gesättigten alkoholischen Stearinsäurelösung:

0,5 g von festen, von flüssigen Säuren 5 g werden im 150-cm³-Kolben in etwa 100 cm³ einer bei 0° gesättigten 95%ig alkoholischen Stearinsäurelösung⁷⁾ am Rückflußkühler gelöst. Die Lösung wird über Nacht auf 0° in einer doppelwandigen Eiskiste abgekühlt, deren Doppelwand mit Wolle und Sägespänen,

¹⁾ Heiduschka und Lüft, Arch. d. Pharm. 257, 33 (1919); Dons, Z. Nahr.- u. Genußm. 16, 705 (1908).

²⁾ Heiduschka und Felser, Z. Nahr.- u. Genußm. 38, 255 (1919).

³⁾ Heiduschka und Lüft, loc. cit. ⁴⁾ loc. cit. ⁵⁾ Heiduschka und Lüft, loc. cit.

⁶⁾ O. Hehner und C. A. Mitchell, The Analyst 21, 316 (1896).

⁷⁾ Bereitet aus 3 g Stearinsäure und 1 l warmem Alkohol, Abkühlen über Nacht bei 0° und Absaugen in Apparaten gemäß Abb. 156 oder Eistrichter (s. S. 108).

deren Deckel mit Wolle und Flanell gefüllt ist. Zur Förderung der Krystallisation wird der Kolben am nächsten Tag in Eiswasser gelinde geschüttelt, worin er noch $\frac{1}{2}$ h verbleibt.

Die alkoholische Lösung wird gemäß Abb. 156 möglichst vollständig abgesaugt, während der Kolben *a* im Eiswasser verbleibt. Die Glocke des mit feinem Kattun bezogenen Saugtrichters *b* soll nicht mehr als 6 mm breit sein ¹⁾. Das Filtrat muß klar sein. Den Rückstand wäscht man dreimal mit je 10 cm³ der auf 0° abgekühlten gesättigten alkoholischen Stearinsäurelösung aus und löst ihn dann samt den am Trichterchen hängenden Anteilen in heißem Alkohol, dampft den Alkohol ab und wägt den Rückstand in tariierter Schale. Da die Gefäßwände und die auskrystallisierte Stearinsäure etwas Waschflüssigkeit zurückhalten, zieht man von der gewogenen Stearinsäure 0,005 g ab. Der Schmelzpunkt der abgeschiedenen Stearinsäure soll nicht unter 68° liegen. Fremde Fettsäuren irgendwelcher Art, flüchtige und nichtflüchtige, gesättigte und ungesättigte sollen das Resultat nicht beeinflussen ²⁾.

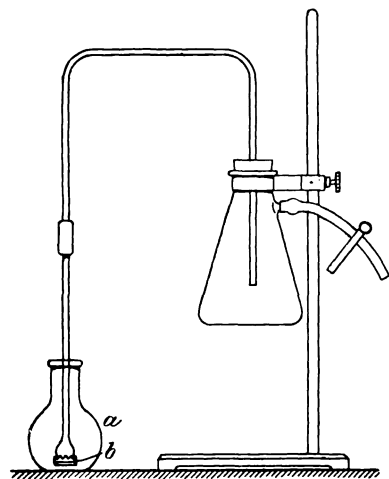


Abb. 156. Filtriervorrichtung nach Hehner und Mitchell.

Das beschriebene Verfahren liefert bei Gegenwart von wenigstens 0,1 g Stearinsäure annähernd quantitative Ergebnisse, es ist aber bei geringerem Stearinsäuregehalt infolge von Übersättigungserscheinungen ungenau ³⁾.

Bestehen die festen Fettsäuren nur aus Palmitin- und Stearinsäure, so ist deren ungefähre Menge bequem aus dem mittleren Mol.-Gew. der Mischung (S. 538) und dem bekannten Mol.-Gew. der Palmitin- und Stearinsäure zu berechnen. Sind z. B. $x\%$ der Säure von Mol. m_1 und $y\%$ der Säure von Mol. m_2 zugegen und beträgt das mittlere Mol.-Gew. des Gemisches m , so ergibt sich

$$x + y = 100$$

$$x/m_1 + y/m_2 = 100/m.$$

Hieraus folgt

$$x = 100 m_1 (m - m_2)/m (m_1 - m_2)$$

$$y = 100 m_2 (m_1 - m)/m (m_1 - m_2).$$

XVIII. Molekulargewichtsbestimmungen von Fettsäuren und Estern.

1. Beckmannsche ⁴⁾ Methode.

Zur Molekulargewichtsbestimmung benutzte man bisher in der Regel die Beckmannsche Methode, beruhend auf der genauen Ermittlung

¹⁾ Da die ausgeschiedene Stearinsäure den Kattunbezug verstopft, muß evtl. auf dem Eistrichter (S. 108), der durch Zusatz von wenig Salz zum Eis genügend kühl zu halten ist, filtriert werden.

²⁾ Dies dürfte natürlich für Arachinsäure, Lignocerinsäure und andere höher als Stearinsäure schmelzende gesättigte Säuren nicht zutreffen. (Abscheidung von Arachin- und Lignocerinsäure s. S. 549 u. P. Kreiling, Ber. 21, 880 (1888).

³⁾ H. Kreis und A. Hafner, Z. Nähr.- u. Genußm. 6, 22 (1903).

⁴⁾ Ber. 28, R. 412 (1895); Chem. Zentralbl. 1900, I, 241, II, 361; Z. physik. Chem. 40, 192 (1902), 44, 169 (1903).

der Erniedrigung des Gefrierpunktes oder der Erhöhung des Siedepunktes eines Lösungsmittels durch die darin aufgelöste Substanz. Nach dem Raoult'schen Gesetz ist

$$M = C \frac{p}{t},$$

worin M das Molekulargewicht, p die Anzahl Gramme der Substanz in 100 g des Lösungsmittels, t die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung bzw. Kochpunkterhöhung, C die Konstante des Lösungsmittels für Gefrierpunktserniedrigung bzw. Kochpunkterhöhung bedeutet.

Tabelle 116.
Konstanten C verschiedener Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Für Gefrierpunktserniedrigung		Für Siedepunkterhöhung	
	Gefrierpunkt	C	Kochpunkt	C
Wasser	0°	19	100°	5,2
Eisessig ¹⁾	16,5°	39	118°	25,3
Benzol	6°	53	80,5°	26
Phenol	39,6°	75	—	—
Naphthalin	80°	69	—	—
Campher	175°	400	—	—

2. Beckmann-Rastsche Methode.

Die Beckmannsche Gefrierpunktmethode ist vor kurzem von Rast ²⁾ durch Benutzung von Campher als Lösungsmittel, welcher eine außerordentlich hohe Konstante für Gefrierpunktserniedrigung besitzt, vereinfacht worden. Hierdurch ist für viele Fälle die Bestimmung im gewöhnlichen Schmelzpunktsapparat mit gewöhnlichem Thermometer unter Verzicht auf die kostspielige Beckmann-Apparatur ausführbar. Ein weiterer Vorteil dieser Methode liegt darin, daß wenige mg der Substanz zur Bestimmung genügen. An Genauigkeit steht die Methode der Beckmannschen nicht nach.

Beispiel:

Bestimmung des Molekulargewichts von Brassidinsäureanhydrid.

0,1312 g Campher vom Schm. 177,5° werden in einem Probierröhrchen mit 0,0394 g Brassidinsäureanhydrid im Schwefelsäurebade vorsichtig zu einer klaren Lösung zusammengeschmolzen. Die erstarrte Schmelze wird mit einem Spatel herausgelöst, auf einem Uhrglase gut zerkleinert und durchgemischt. Eine Probe davon wird in ein Schmelzpunktsröhrchen fest eingefüllt, das Röhrchen an einem gewöhnlichen Normalthermometer befestigt und der Schm. im Schwefel-

¹⁾ Es dürfen freilich nur solche Lösungsmittel benutzt werden, welche mit der auf Molekulargewicht zu prüfenden Substanz nicht chemisch reagieren; z. B. ist bei Fettsäureanhydriden Eisessig als Lösungsmittel zur Molekulargewichtsbestimmung unbrauchbar, weil schon bei Zimmertemperatur Fettsäureanhydrid und Eisessig sich zu Essigsäureanhydrid und Fettsäure umsetzen, s. Holde und Tacke, Chem.-Ztg. 45, 954 (1921).

²⁾ Ber. 55, 1051 (1922).

säurebad bestimmt. Das Gemisch sintert bereits beträchtlich unter dem Schmelzpunkt, zuletzt bleibt ein deutlich erkennbares Campherskelett in einer klaren Lösung. Die Temperatur, bei der das letzte Campherkryställchen verschwindet, gilt als Schmelzpunkt. Gef. Schm. 159° .

Dann ist nach der oben gegebenen Formel:

$$M = \frac{400 \cdot 394 \cdot 100}{1312 \cdot 18,5} = 649,3; \text{ ber. für Brassidinsäureanhydrid } C_{44}H_{82}O_3: M = 658.$$

Nicht anwendbar ist die Rastsche Methode natürlich, wenn die zu prüfende Substanz sich bei der Schmelztemperatur des Camphers bereits zersetzt.

Sowohl bei der Beckmannschen als auch bei der Rastschen Methode ist zu beachten, daß manche organische Substanzen, und zwar besonders hydroxylhaltige, aber auch Amide und Anilide, die Neigung haben, in manchen Lösungsmitteln Assoziationsprodukte¹⁾ von doppeltem oder noch höherem Molekulargewicht zu bilden. In zweifelhaften Fällen geben oft mehrere Bestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln, besonders in nicht assoziierend wirkenden, wie Eisessig, Phenol, Anilin, Stearinsäure, Aufklärung.

3. Bestimmung durch Titration oder Verseifung.

a) Durch Titration.

Bei Fettsäuren kann man das Molekulargewicht durch Titration aus dem Substanzgewicht (s g) und den zur Absättigung der Substanz in alkoholischer Lösung verbrauchten cm^3 $n/_{10}$ -Lauge (n) ermitteln. Es ist dann das Molekulargewicht

$$M = 10000 s/n$$

für einbasische Säuren (10000 cm^3 $n/_{10}$ -Lauge enthalten 1 Mol. NaOH, das 1 Mol. der einbasischen Säure entspricht); z. B. 0,3698 g Stearinsäure verbrauchten zu ihrer Neutralisation $13,0 \text{ cm}^3$ $n/_{10}$ -NaOH. Dann ist

$$M = \frac{0,3698 \cdot 10\,000}{13,0} = 284,4.$$

Für Oxysäuren, bei denen die Gefahr einer teilweisen Lactonisierung naheliegt, ist die Titration zur Ermittlung des Mol.-Gew. nicht immer ohne weiteres anwendbar. Über die Anhydridbildung beim Altern der Öle, welche ebenfalls den Wert der Titrationsmethode beeinträchtigt, s. S. 569.

b) Durch Verseifung.

Analog der Titrationsmethode ist die Ermittlung des Molekulargewichts durch Verseifung, z. B. bei Estern wie Glyceriden oder Fettsäureäthylestern mit $n/_{2}$ alkoholischer Kalilauge. Arbeitsweise und Formel s. S. 567 ff.

Bei Säuren von unbekannter Basizität bzw. deren Estern gibt die Titrationsmethode allein keinen sicheren Aufschluß über die Größe des Molekulargewichts, da man bei Anwesenheit einer zweibasischen Säure bzw. Ester nur die Hälfte des wirklichen Molekulargewichts finden würde²⁾. Man muß in diesem Fall noch die obigen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung heranziehen, insbesondere auch bei Säuren von zweifelhafter Basizität das Molekulargewicht der Äthyl- oder Methylester nach der Gefrierpunktmethode ermitteln. Zweibasische Säuren bilden in der Regel auch saure Salze (s. a. S. 796).

¹⁾ Heller, Z. angew. Chem. **36**, 350 (1923). — Holde und Esau, Chem. Umsch. **30**, 198, 226 (1923).

²⁾ Holde, Chem. Umsch. **30**, 225 (1923).

XIX. Bestimmung der Fettmenge in Samen, Preßkuchen, Bleicherden u. dgl. durch Extraktion mit Lösungsmitteln.

1. Probenahme. Bei Ölsaaten entnimmt man, wenn Gelegenheit zur Probenahme am Lager gegeben ist, jedem zweiten oder dritten Sack der Sendung bestimmte Mengen oder ermittelt das „Tausendkorngewicht“ und zugleich die Menge der „Beischlüsse“ (fremde Öl- oder Unkrautsamen), von denen ein geringer Prozentsatz (2–5% Unkraut oder das Doppelte fremder Ölsaat) schwer zu vermeiden und zulässig ist. Insbesondere ist auf schädliche Verunreinigungen (Samen von Ricinus, Croton, Bilsenkraut, Samen und Rückstände von Senf, indischem Raps, Mowrah u. dgl.) zu achten¹⁾.

Von Ölkuchen wird eine Anzahl (bei größeren Posten mindestens 12 aus verschiedenen Stellen) in außgroße Stücke zerschlagen und nach dem Mischen ein Muster von etwa 2 kg genommen.

Die Durchschnittsprobe wird, um Fettverluste zu vermeiden, grob und nur so weit zerkleinert, wie es zur Beschickung des Extraktionsapparates nötig ist. Unter Umständen ist die Reibschale mit Lösungsmittel nachzuspülen.

2. Extraktion. Eine gewogene Menge getrockneter Substanz (5–30 g) wird in einer bei 105° leer getrockneten und gewogenen Schleicher- und Schüllschen Extraktionshülse im Extraktionsapparat von Besson, Graefe oder Soxhlet erschöpfend mit getrocknetem fett- und alkoholfreien Äther extrahiert, bis eine Probe des Extrakts (etwa 5 cm³) nach dem Verdampfen des Lösungsmittels keinen öligen bzw. fettigen Rückstand mehr gibt. Hierauf verreibt man den extrahierten Rückstand mit der halben, gewogenen Menge geglühten Sandes²⁾ und extrahiert nochmals bis zur Erschöpfung. Die vereinigten Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trocknung nach S. 542; weiterbehandelt. Das Gewicht der Hülse + Rückstand nach Trocknen bei 105° und Abkühlen auf Zimmertemperatur ergibt nach Abzug des Hülsegewichts das Gewicht des getrockneten Rückstandes, das zuzüglich Extraktgewicht 100% ausmachen muß.

Die gleichzeitig zur Wasserbestimmung dienende Trocknung der Substanz vor der Extraktion ist auch schon deshalb nötig, weil feuchte Samen und Saatkuchen eher außer dem in ihnen enthaltenen Öl Fremdstoffe (Harze, Farbstoffe usw.) an den Äther abgeben. Saaten oder Bleicherde, die trocknende Öle, z. B. Leinöl, enthalten, also auch Leinkuchen, müssen bei möglichst niedriger Temperatur und möglichst im Kohlensäurestrom getrocknet werden, um Oxydation zu vermeiden. Vortrocknung ist auch bei Extraktion mit Chloroform und Schwefelkohlenstoff nötig.

Zu beachten ist, daß Äther, Chloroform, Benzol, Tetra, Tri und Schwefelkohlenstoff in höherem Maße als Petroläther Fett, aber auch Nichtfett (färbende Substanzen, Alkaloide, Harze, ätherische Öle u. dgl.) auflösen. Z. B. sind die mit Benzol aus fetthaltigen Bleicherden der Margarinefabrikation gelösten Fette dunkler und der Menge nach erheblicher als bei der Extraktion mit Benzin. Handelt es sich daher um Gewinnung möglichst reiner Extrakte, so ist Petroläther (Kp. 30 bis 70°) vorzuziehen. Der Extrakt (Rohfett, Ätherextrakt) kann nötigenfalls dem systematischen Gang der Fettanalyse (s. S. 540 ff.) unterworfen werden.

Über den Fettgehalt einiger Samen und Preßrückstände s. Tab. 113, S. 514 und folgende Tab. 117. Extraktionsrückstände enthalten im allgemeinen 1/2 bis 2% Fett.

¹⁾ Vgl. König, Untersuchung landwirtschaftlicher und gewerblicher Stoffe (1911).

²⁾ Diese Operation wird bei als fettarm bekannten Stoffen von vornherein vor Beginn des Extrahierens ausgeführt.

Tabelle 117.

Fettgehalt von Ölsaaten, Ölfrüchten und Preßkuchen¹⁾.

Material	% Fettgehalt	
	Saat bzw. Frucht	Preßkuchen
Baumwollsaat	18—25	6—13
„ entschält	30—40	dgl.
Bucheckern	27—29	9
„ entschält	bis 43	—
Cocosfrucht	40—45	11
„ Kern (Coprah)	60—70	—
Erdnuß, enthülst	30—50	8—9
Hanfsaat	30—35	9
Haselnuß, Kern	bis 62	—
Kakaofrucht	37—56	11—12
Leinsaat (Linum) europ.	24—26	} bis 11
„ „ ostind.	34—40	
Leindottersaat (Camelina)	31—34	10
Mais, Keim	40—50	9
Mandel	38—50	15
Mohn	41—50	11—12
Mowrah	50—55	7
Oliven, Fleisch	40—60	—
„ Kern	12—15	—
„ -Preßlinge (Sanza, Bagaça)	—	11—14
Ölpalme, Fleisch	65—72	—
„ Kern	45—55	9—10
Paranuß, Kern	bis 67	—
Raps (Rübsen)	33—43	9—10
Ricinussaat	45—60	9
Senfsamen	15—35	11—12
Sesamsaat	47—56	10—11
Sojabohnen	17—28	7—8
Sonnenblumenkörner	21—22	12—13
Traubenkerne, frische Trester	3—8	—
„ getrocknet	16—18	10—11
Walnuß, Kern	48—65	bis 12

XX. Systematischer Untersuchungsgang für Rohfette und raffinierte Fette²⁾.

1. Probenahme.

Ist dem Chemiker Gelegenheit gegeben, die Proben selbst aus den Lagern zu entnehmen, so empfiehlt sich folgendes Vorgehen:

Bei festen Fetten sticht man mit einem Fettstecher³⁾ aus jedem zweiten Faß oder jedem fünften Stück (Sack, Kiste, Scheibe u. dgl.) je etwa 50—200 g ent-

¹⁾ Vgl. auch S. 514.

²⁾ Vgl. A. Grün in Lunge-Berl, III, 529ff. (1923); ferner F. Goldschmidt, Seifenfabr. 38, 473 (1918); ibid. 40, 406 (1920); Stadlinger und Davidsohn, Seifen-Ind.-Kalender 1923, S. 63ff.; Stiepel, Z. Öl- u. Fettind. 41, 605, 636, 684 (1921).

³⁾ Über „Musterzieher“ vgl. Lunge-Berl, I, 8ff. (1921).

sprechend dem Größenverhältnis der Stücke. Die Einzelproben werden zusammengeknetet oder ausnahmsweise bei höchstens 60° im bedeckten Gefäß zusammengeschmolzen und bis zum Erkalten gerührt. Flüssige und breiige Fette, die sich leicht von Wasser, Schleimstoffen u. a. absetzen, sind durch Hin- und Herrollen der Fässer gründlich durchzumischen und dann evtl. mit Etagenstecher zu entnehmen. Große Mengen mechanisch ausgeschiedener Fremdstoffe werden als Tara abgezogen oder beide Teile nach der Trennung gesondert bemustert.

Die entnommenen, sorgfältig durchmischten Muster sind in dunklen, weithalsigen Schliffflaschen aufzubewahren.

2. Voruntersuchung und Feststellung des weiteren Prüfungsganges.

a) Äußere Erscheinungen. Farbe, Geruch, insbesondere beim Verreiben des Fettes auf der Handfläche, Geschmack geben in geübten Händen oft schon beachtenswerte Hinweise auf Reinheit oder bestimmte Zusätze (Tran, Holzöl, Leinöl usw.).

Zähe und fadenziehende Konsistenz läßt auf Gegenwart von Kalkseifen schließen, die z. B. in Extraktionsknochenfetten vorkommen, aber gelegentlich auch zur Erhöhung der Konsistenz zugesetzt sein könnten. Zum Unterschied gegenüber Kautschukzusätzen verschwindet die fadenziehende, zähe Konsistenz in diesem Fall durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure, welche die Seife zersetzt. Emulsionsbildungen beim Schütteln mit destilliertem Wasser deuten auf Gegenwart von Alkaliseifen hin, die auch durch Hydrolyse Phenolphthalein rötet. Im Zweifelsfall entscheidet die Aschenprobe (s. S. 76).

b) Erhitzungsprobe: Trübungen der Fette, welche nicht von Wasser herühren (Samentelle und sonstige mechanische, zufällige Verunreinigungen) verbleiben beim Erhitzen im Reagensglas oder in der Schale auch nach Vertreiben des Wassers auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden der Wasserdampfbläschen. Trübungen, welche von Ausscheidungen natürlicher Bestandteile des Fettes herühren, wie leichter erstarrende Fettsäuren und Glyceride (z. B. in Cottonöl, Arachisöl), verschwinden durch Schmelzen beim Erhitzen auf dem Wasserbad, kehren aber nach dem Erkalten bald wieder.

c) Qualitative Prüfung auf Verseifbarkeit ist eine der wichtigsten Vorproben (Ausführung s. S. 78).

d) Prüfung auf Extraktionslösungsmittel: In durch Extraktion gewonnenen Fetten (z. B. Sulfurolivenölen, Knochenfetten usw.) finden sich unter Umständen erhebliche Mengen von Lösungsmittelresten, zu deren Nachweis man eine kleine Probe Öl bzw. Fett im Destillierkölbchen erhitzt und unter Beobachtung der Temperatur feststellt, ob und welche Mengen Lösungsmittel destillieren.

e) Weiterer Prüfungsgang: Wird das zu prüfende Fett als solches benutzt, z. B. als Speiseöl (Olivenöl, Erdnußöl, Leinöl, Bucheckernöl usw.), Speisefett (Schmalz, Cocosfett, Butter usw.), als Schmieröl (Rüböl, Knochenöl, Spermacetiöl) oder auch zur Firnis-, Lack- oder Linoleumfabrikation (Leinöl, Holzöl), so genügt die Feststellung der Abwesenheit fremder Fette mittels der S. 545 ff. beschriebenen qualitativen Reaktionen und der S. 567 ff. geschilderten quantitativen Reaktionen, wobei in einzelnen Fällen, z. B. bei Leinöl zur Linoleumfabrikation, auch bei völliger Reinheit noch Qualitätsunterschiede nach der Höhe der Jodzahl in Betracht kommen. Anders liegt der Fall, wenn das Fett bzw. Öl durch Spaltung in der Kerzen-, Seifenindustrie u. dgl. weiter auf Kerzenfettsäuren, Seifen usw. verarbeitet werden soll. Alsdann genügt nicht die bloße Feststellung der Abwesenheit fremder Zusätze, sondern es muß noch die Menge des Verseifbaren und Unverseifbaren im Gesamtfett, die Menge der Gesamtfettsäuren (gegebenenfalls unter besonderer Bestimmung der kernseifensiederisch nicht verwertbaren, in den Unterlagern verbleibenden petrolätherunlöslichen Oxysäuren) ermittelt werden.

In jedem Fall aber, ob es sich um die Benutzung des zu prüfenden Öles als solches bzw. zur Firnis-, Lack- oder Linoleumfabrikation oder zur Fettspaltung (Kerzen-, Seifenfabrikation) handelt, ist das ätherlösliche Gesamtfett und der Gehalt an Wasser und suspendierten, mechanischen Verunreinigungen (Trübstoffe, gewöhnlich „Schmutz“ genannt) zu ermitteln, wenn das Fett nicht ein wasser-

und aschenfreies, bei Zimmertemperatur klares, von Lösungsmitteln freies, petrol-ätherlösliches Öl ist oder als festes Fett beim Erwärmen auf dem Wasserbad nicht klar schmilzt (Ricinusöl ist in Petroläther unlöslich, aber in Alkohol klar löslich). Die Bestimmung erübrigt sich unter Umständen, wenn sich bei den qualitativen Prüfungen (s. S. 545 ff) das Fett als verfälscht erwiesen hat.

Ist bei der qualitativen Verseifungsprobe (s. S. 78) keine klare Lösung auf Wasserzusatz erfolgt, so ist, wenn nicht nach Lage der Sache der qualitative Befund der Unreinheit des Fettes genügt, das Unverseifbare quantitativ gemäß S. 544 zu bestimmen.

Der Glycingehalt braucht bei Fetten in der Regel nicht bestimmt zu werden und kann nötigenfalls aus der Verseifungs- bzw. Esterzahl bei bekanntem Molekulargewicht der Fettsäuren berechnet werden (s. S. 639). Die quantitative genauere Bestimmung erfolgt nach dem Verseifen des Fetts und Zersetzen mit Mineralsäure gemäß S. 650 im Sauerwasser.

3. Quantitative Bestimmung des Ätherlöslichen (Gesamtfett und Unverseifbares), der mechanischen Verunreinigungen und des Wassers, einschließlich organischer flüchtiger Stoffe.

a) Der äthylätherlösliche Teil¹⁾ („Ätherlösliches“, Ätherextrakt) eines Rohfettes enthält das verseifbare Gesamtfett (Neutralfett, freie Fettsäuren), daneben Beimengungen anderer verseifbarer (Harz, Naphthensäuren) sowie natürlicher und zugesetzter, ätherlöslicher unverseifbarer Stoffe (Cholesterin, Phytosterin, Kohlenwasserstofföle, Farbstoffe, Alkaloide), Spuren von Seifen u. dgl.

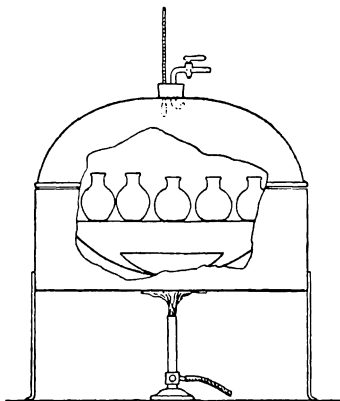


Abb. 157. Vakuumtrockenvorrichtung nach Gerber.

Bei seifenfreiem, nicht zu unreinem Material löst man etwa 5 g in Äthyläther, trocknet die ätherische Lösung 2 h mit 10 g entwässertem Natriumsulfat, filtriert und wäscht mit getrocknetem Äther nach. Nach dem Abtreiben der Hauptmenge Äther aus dem Filtrat wird der Rückstand in Rücksicht auf Gegenwart flüchtiger Säuren (Cocosfett, Palmkernfett usw.) bei 50–60° unter Aufblasen eines Luft- oder Kohlensäurestromes von den letzten Ätherresten befreit, getrocknet und gewogen. Am besten eignet sich zum Trocknen der Vakuumexsiccator nach Gerber²⁾; man erreicht in dieser Vorrichtung (Abb. 157), deren untere halbkugelförmige Exsiccatorschale in einem Wasserbade hängt, bei 50–60° meist schon in 1½–2 h Gewichtskonstanz. Leichtoxydierbare Fette (Leinöl, Tran usw.) müssen im Kohlensäurestrom getrocknet werden. Bei Talgfetten u. dgl., welche keine flüchtigen Säuren enthalten, auch Knochenfetten usw. kann der ätherlösliche Rückstand, ohne daß Vortrocknung der Ätherlösung mit Natriumsulfat stattfindet, bei 80–100° auf dem Wasserbade oder im Trockenschrank getrocknet werden.

Bei sehr unreinen, vor allem seifenhaltigen Fetten (Extraktionsknochenfette, Soapstockabfallfette) verreibt man das abgewogene Fett mit der doppelten Menge

¹⁾ Bisher schon als solcher in der Technik und im Handel, s. a. Einheitsmethoden 1910, in nicht ganz zutreffender Weise als „Gesamtfett“ bezeichnet.

²⁾ Bezugsquelle Dr. Robert Muencke, Berlin N 4. S. Seifenfabr. 38, 474 (1918).

ausgeglühtem Sand, Asbest oder extrahiertem Sulfitzellstoff zum Brei, trocknet diesen vorsichtig (s. o.) und zieht ihn im Extraktionsapparat erschöpfend mit Äthyläther aus (vgl. a. S. 539). Der Extrakt wird, wie oben beschrieben, weiter behandelt.

b) Mechanische Verunreinigungen (Trübstoffe, gewöhnlich als „Schmutz“ bezeichnet), beim Auflösen einer gewogenen Menge Substanz in gut getrocknetem Äther als ätherunlöslicher Rückstand gewonnen, können bei gepreßten Ölen Gewebeteilchen, Zelltrümmer, Pflanzenschleim, bei festen Fetten gelegentlich auch Beschwerungs- und wasserbindende Mittel, wie Ton, Kreide, Stärke, Holzmehl u. dgl. enthalten. Die Menge des getrockneten und gewogenen ätherunlöslichen Rückstandes gibt den Gesamtgehalt an Verunreinigungen („Gesamt-schmutz“), die Differenz dieses Betrages gegenüber der Aschenmenge des Rückstandes (anorganische Verunreinigungen) ergibt die Menge der vorhandenen mechanischen organischen Verunreinigungen. Evtl. ist ein Aschengehalt des Ätherextraktes (von ätherlöslichen Seifen, u. a. Schwermetallseifen, herrührend) zu berücksichtigen [s. a. d)].

Zerkleinerte Teile von Pflanzensamen, Schleim- und Eiweißstoffe, von ungenügendem Ablagern und Reinigen der Öle herrührend, finden sich, oft als Bodensatz, in Leinölen, Rübölen, Ricinusöl usw.

Beim Schütteln des Öles mit dem gleichen Volumen Wasser oder besser wäßriger Alaunlösung¹⁾ in der Wärme setzt sich das Wasser bei merklichem Schleimgehalt mit weißlicher Trübung ab, die sich selbst durch öfteres Filtrieren nicht entfernen läßt. Nach längerem Stehen bildet sich zwischen Öl und Wasser eine weiße, flockige Schicht. (Weiße Emulsionen können auch von Alkaliseifen herrühren, sind dann aber durch Schütteln mit Salzsäure und Äther zerstörbar.)

Bei längerem Erhitzen geben schleimhaltige Öle die Erscheinung des „Brechens“:

50—100 g Öl werden in einem Becherglase einige Zeit auf 250° erhitzt; Schleim- und Eiweißstoffe scheiden sich dabei flockig (froschlauchartig) aus. Man filtriert die Niederschläge durch ein gewogenes Filter warm ab (etwa ausgeschiedene feste Glyceride gehen mit in Lösung), reinigt sie von anhaftendem Öl durch Auswaschen mit Petroläther, wägt nach dem Trocknen bei 105° und prüft sie dann unter dem Mikroskop. Hierbei zeigen sich an den Pflanzentrümmern die den betreffenden Samen eigentümlichen Zellstrukturen, z. B. Pigmentschichten, Oberhaut, Haare usw. Beim Kochen mit Salzsäure geben die Schleimstoffe nach J. König, falls sie aus Kohlenhydraten bestehen, zu etwa 60% Traubenzucker, welcher quantitativ durch Kochen mit Fehlingscher Lösung bestimmt werden kann.

Die Menge der Eiweißstoffe im Niederschlag wird durch Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl festgestellt.

Nicht mit mechanischen Verunreinigungen zu verwechselnde, benzinlösliche Bodensätze charakteristischer Art, durch Zusammensetzung oder ungeeignetes Lagern bedingt, sind feste Glyceride in nicht abgepreßten, flüssigen Knochenfetten, Baumwollsaatölen usw.; sie scheiden sich bei niedriger Temperatur, oft schon nahe bei +15°, aus, sind aber bei schwachem Erwärmen, wie oben bemerkt, leicht schmelzbar.

c) Gehalt an Wasser. Der Wassergehalt (Bestimmung s. S. 75) wird in der Regel als Differenz zwischen Rohfettgewicht einerseits und Ätherlöslichem + mechanischen Verunreinigungen andererseits angegeben oder auch direkt ermittelt.

d) Bei Gegenwart von Seifen kann ein Teil derselben in die ätherische Lösung des Fettes gehen. Diese ist zwecks Zerstörung der darin gelösten und suspendierten Seife vor der Filtration der mechanischen Verunreinigungen mit 5%iger Salzsäure zu zersetzen, so daß die als Seife gebundene Fettsäure mit in die ätherische Lösung geht²⁾. Der Seifengehalt kann aber durch Aschenbestimmung oder exakter nach S. 244/45 im Fett besonders ermittelt werden, wenn das Fett ohne weitere Behandlung mit Salzsäure in der Technik zur Seifenfabrikation benutzt werden soll und z. B. ein Kalkseifengehalt störend wäre.

¹⁾ Davidsohn, Privatmitteilung.

²⁾ Vgl. a. H. Stadlinger, Z. Öl- u. Fettind. 43, 593 (1923).

e) Gehalt an freier Mineralsäure, freiem Alkali. Diese Verunreinigungen werden gemäß S. 71 bestimmt.

f) Flüchtige organische Stoffe. Solche Stoffe finden sich, wenn man sie nicht schon durch direkte Destillation (s. oben) nachgewiesen hat, im Wasserdampfdestillat, z. B. auch Rosmarinöl, das häufig Olivenöl u. a. als Denaturierungsmittel hinzugefügt wird. Es hat charakteristischen Geruch, enthält hauptsächlich d-Pinen, daneben Camphen, Cineol, Campher und Borneol, hat $d^{15} > 0,90$ und Kp. 150/180°. Lavendelöl, aus Lavendelblüten gewonnen, ist gelblich oder grünlich, hat $d^{15} = 0,88/89$, ist linksdrehend, besteht hauptsächlich aus Linalylacetat und anderen Estern des Linalools neben Geraniol und Cineol, ist also größtenteils verseifbar; es enthält keinen Campher. Über sonstige ätherische Öle s. S. 693¹⁾. Nachweis von Nitrobenzol und Nitronaphthalin s. S. 77.

4. Gehalt an Unverseifbarem.

Etwa 3—4 g des erhaltenen Ätherlöslichen werden mit 50 cm³ n/2 alkoholischer Kalilauge verseift und nach Spitz und Hönig weiterbehandelt (s. S. 246).

Die Differenz zwischen „Ätherlöslichem“ und „Unverseifbarem“ bildet das „verseifbare Gesamtfett“ (Fettsäuren + Neutralfett) und wird in der Handelsanalyse auch als „Verseifbarkeit“ bezeichnet.

Zur Bestimmung der durch Hydrolyse der Seifen beim Ausschütteln mit Benzin ins Unverseifbare gegangenen Fettsäuren löst man das gewogene Unverseifbare (*a*) in wenig neutralem Äther, titriert unter Zusatz von wenig neutralisiertem 96%igem Alkohol mit alkoholischer n/10-Kalilauge (*b*). Die korrigierte Menge des Unverseifbaren berechnet sich zu $(a - b \cdot \kappa)$ g, worin κ das Fettsäure-Äquivalent für 1 cm³ Lauge ist (durchschnittlich 0,028 g; bei Palmkernfett-, Cocosfett-, Naphthensäuren 0,020—22). Entsprechend ist auch die Menge des Gesamtfettes zu korrigieren.

Natürliche unverseifbare Stoffe der Fette (s. S. 487) lassen sich im Unverseifbaren oft schon durch ihre äußere Beschaffenheit ohne weiteres als höhere Alkohole (Cholesterin bzw. Phytosterin) erkennen²⁾; sie sind im Gegensatz zu Mineralöl in warmem 90%igem Alkohol leicht löslich, aus dem sie in der Kälte in Blättchen von rhombischer Form (Cholesterin) oder in abgedachten, mehr nadelförmigen Krystallen herauskrystallisieren (Phytosterin, s. S. 547), haben eine Jodzahl von etwa 70, die aber schon bei Gegenwart von 1—2% Mineralöl aus Erdöl im ursprünglichen Fett auf die Hälfte und weiter herabgedrückt wird. Bei einstündigem Kochen der unverseifbaren Anteile mit dem doppelten Volumen Acetanhydrid setzt sich nach dem Erkalten etwa vorhandenes Mineralöl ölig oben ab. Die höheren Alkohole bleiben entweder in Lösung oder scheiden sich, sofern sie wie Cholesterin und Phytosterin hochschmelzend sind, krystallinisch als Acetate in der Flüssigkeit aus.

5. Gehalt an freien Fettsäuren und Neutralfett.

Durch die Titration einer gewogenen Menge des Fettes mit alkoholischer n/10-Lauge gemäß S. 72 erhält man den Gehalt an freier Säure, ausgedrückt als % SO₃, Ölsäure oder Säurezahl.

Will man die Gewichtsmenge der freien Fettsäuren genauer bestimmen, so muß man noch die Säurezahl der Gesamtfettsäuren des Fettes durch Titration ermitteln. Ist die Säurezahl des Fettes *a*, die der Säuren *b*, so ist der Prozentgehalt des Fettes an freien Säuren 100 *a/b*. Zieht man diesen Wert von 100 ab, so erhält man die Menge des Neutralfettes. Bei Gegenwart von Mineralsäuren sind diese vorher mit Wasser auszuwaschen. Korrektur für wasserlösliche Fettsäuren s. S. 681.

¹⁾ Vgl. a. Gildemeister-Hoffmann, Ätherische Öle.

²⁾ Fendler, Ber. Pharm. Ges. 14, 163 (1904).

6. Quantitative Bestimmung der Gesamtfettsäuren.

Die Bewertung eines Fettes hinsichtlich der Ausbeute bei der Seifen- und Kerzenfabrikation auf Grund der Menge des „verseifbaren Gesamtfettes“ nach 3. und 4. liefert keine so sichere Basis wie die Bestimmung der Gesamtfettsäuren, d. i. der Summe der vom Unverseifbaren befreiten normalen und oxydierten Fettsäuren, da die Ausbeute je nach dem Gehalt des Gesamtfettes an freien Fettsäuren, Neutralfett und der Art der Glyceride verschieden sein kann.

Methode Goldschmidt¹⁾: Die aus dem Ätherextrakt oder dem ursprünglichen Fett selbst nach 4. erhaltene, vom Unverseifbaren befreite Seifenlösung wird mit Methylorange und verdünnter Salzsäure bis zur kräftigen Rotfärbung versetzt und mit 100 cm³ Äthyläther (evtl. mehrmals) ausgeschüttelt. Man wäscht den Ätherextrakt sorgfältig mit Wasser²⁾ neutral, schüttelt das Sauerwasser mit Äther aus, trocknet die ätherische Lösung gemäß 3. S. 542 mit entwässertem Natriumsulfat und behandelt sie, wie dort beschrieben, weiter. Das Gewicht des ätherlöslichen Rückstandes gibt die Menge der Gesamtfettsäuren, aus deren Verseifungszahl sich die wirkliche „Verseifbarkeit“ ergibt.

7. Quantitative Bestimmung der petrolätherunlöslichen Oxysäuren.

Die für Kernseifengewinnung und Fettsäuredestillation ungeeigneten Oxysäuren³⁾ (vgl. S. 665) können für andere Industrien (z. B. Firnis-, Degrasfabrikation) besonderen Wert besitzen. Ihre Bestimmung geschieht nach folgendem Verfahren⁴⁾, das allerdings nicht für Ricinusöl gilt, da dessen hauptsächlichste Oxysäure (Ricinolsäure) für sich in Petroläther zwar schwer löslich, aber bei Gegenwart anderer Fettsäuren leichter löslich ist:

Die Seifenlösung (s. 6.) wird im Scheidetrichter mit Salzsäure zersetzt und die noch warme Mischung statt mit Äthyläther mit 50 cm³ vorgewärmtem Petroläther (Kp. 30–50° frei von Benzolkohlenwasserstoffen und Olefinen) ausgeschüttelt, der in dünnem Strahl unter gutem Umschwenken zugegeben wird. Die Oxysäuren scheiden sich in braunen Flocken aus und haben sich bald an der Gefäßwand angesetzt oder zu Klumpen zusammengeballt. Das klare Sauerwasser wird abgezogen und filtriert, Filter und Gefäß werden sorgfältig mit Petroläther nachgewaschen und die Oxysäuren mit warmem Alkohol oder, falls sie nicht völlig löslich sind, mit Chloroform-Alkohol (1 : 1) herausgelöst. Nach Abtreiben des Lösungsmittels wird der getrocknete (80–100°) Rückstand gewogen. Erhebliche Mengen von Oxysäuren können andere Fettsäuren eingeschlossen halten und sind nach dem Verseifen nochmals wie vorstehend zu behandeln; ebenso sind die ins Sauerwasser gegangenen Oxysäuren durch Verseifen des Trockenrückstandes wie oben herauszuholen.

Aus dem Petrolätherauszug und Sauerwasser werden die normalen Fettsäuren analog 6. abgetrennt.

8. Reaktionen zur Unterscheidung von tierischen und pflanzlichen Fetten.

a) Phytosterinacetatprobe.

Auf dem Schmelzpunktsunterschied zwischen Phytosterinacetat [Schm. 125,6–137,0°, korr.⁵⁾] und Cholesterinacetat (Schmp. 114,3 bis

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Bei Anwesenheit vieler wasserlöslicher Fettsäuren (Cocosfett, Palmkernfett) empfiehlt sich Waschen mit 10%iger Kochsalzlösung.

³⁾ Stiepel, Z. Öl- u. Fettind. **41**, 700 (1921).

⁴⁾ Fahrion, Z. angew. Chem. **11**, 782 (1898); **15**, 1262 (1902).

⁵⁾ Die weiten Grenzen rühren davon her, daß Phytosterin kein einheitliches Produkt ist (s. S. 488 ε).

114,8⁰, korr.) beruht die Prüfung auf Gegenwart pflanzlicher Fette in tierischen. Da Phytosterinacetat in Alkohol schwerer löslich ist als Cholesterinacetat, wird beim Umkrystallisieren einer Mischung aus Alkohol das Phytosterinacetat in dem auskrystallisierenden Teil angereichert. Die Sterine werden nach der älteren, umständlicheren Arbeitsweise durch Äthyläther ¹⁾ aus den verseiften Fetten ausgezogen oder neuerdings bequemer als Digitonide ²⁾ direkt aus den Fetten oder Fettsäuren abgeschieden (s. a. S. 487).

Das Bömersche Verfahren ist dort zu empfehlen, wo das zum Digitonidverfahren benötigte, ziemlich teure Digitonin nicht vorhanden ist, setzt jedoch eine beträchtliche Menge Untersuchungsmaterial voraus.

a) Bömersches Verfahren. 100 g Fett werden im Literkolben mit 200 cm³ alkoholischer Kalilauge (200 g KOH + 1000 cm³ 70 vol.-%iger Alkohol) verseift. Die klare, noch $\frac{1}{6}$ —1 h erwärmte Seifenlösung wird in einen mit 300 cm³ Wasser beschickten 2-l-Scheidetrichter gefüllt und der Kolben mit 300 cm³ Wasser ausgespült. Die abgekühlte Lösung wird mit 800 cm³ Äthyläther kräftig durchgeschüttelt (1 min) und der Ätherauszug nach dem klaren Absetzen filtriert. Man äthert noch 2—3 mal mit je 400 cm³ aus, destilliert von den vereinigten Auszügen den Äther ab, kocht den Rückstand (Sterine, Seife) mit 10 cm³ Lauge (s. o.) 5 bis 10 min, um evtl. Spuren von unverseiftem Fett zu verseifen, und äthert zweimal mit je 100 cm³ aus. Der mehrmals gewaschene Ätherauszug wird filtriert; nach Abtreiben des Äthers wird der Rückstand, der bei tierischen Fetten schön strahlig krystallinisch ist, getrocknet und aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert, indem zur heißen alkoholischen Lösung auf dem Wasserbad bis zum Eintreten einer Trübung Wasser hinzugefügt wird und alsdann die beim Erkalten ausfallenden Krystalle abgesaugt werden.

Die ausgeschiedenen Krystalle werden nötigenfalls zur weiteren Reinigung noch in alkoholischer Lösung mit Knochenkohle gekocht, wodurch zahlreiche Umkrystallisationen bis zum konstanten Schmelzpunkt erspart werden. Sie werden alsdann mikroskopisch untersucht. Cholesterin zeigt meistens die rhombische Form Abb. 158a und c, Phytosterin vielfach dünne Nadeln wie b und d. Mischungen beider Sterine krystallisieren meist in den Formen des Phytosterins, auch bei stark überwiegendem Cholesterin. Zur weiteren Identifizierung werden die Sterine in die Acetate übergeführt (s. β).

Der umgekehrte Nachweis von tierischem im pflanzlichen Fett ist nur bei sehr starken Zusätzen des ersteren krystallographisch zu erbringen, da das Phytosterin der pflanzlichen Fette in Mischungen mit Cholesterin die Krystallform bestimmt ³⁾. Die Pflanzenfette werden aber ihres billigeren Preises wegen im allgemeinen seltener mit tierischem Fett versetzt, so daß der Nachweis von Tierfett in Pflanzenfetten weniger häufig in Frage kommt. Doch kommen z. B. in Indien die umgekehrten Fälle, daß das tierische Fett das billigere ist, häufiger vor. Bei den billigeren Seetierfetten, den Tranen, erleichtern der hohe Steringehalt oder die S. 556ff. angegebenen Reaktionen den Nachweis auch geringerer Mengen dieser Öle, und für die flüssigen Wachse, wie Spermacetöl und Döglingtran, genügen zum Nachweis deren niedrige spezifische Gewichte und Verseifungszahlen.

¹⁾ Bömer, Z. Nahr.- u. Genußm. 1, 32, 38 (1893); derselbe und Winter, ebenda 4, 1070 (1901).

²⁾ Windaus, Ber. 42, 244 (1909).

³⁾ F. Zetsche, Pharm. Zentralh. 39, 877ff. (1898).

β) Digitoninprobe. Von den zahlreichen Variationen der Digitonidmethode¹⁾ ist folgende die offizielle Ausführungsform für Nahrungsmitteluntersuchungen²⁾.



Abb. 158a. Cholesterin.



Abb. 158b. Phytosterin.



Abb. 158c. Cholesterin aus reinem Schweineschmalz.

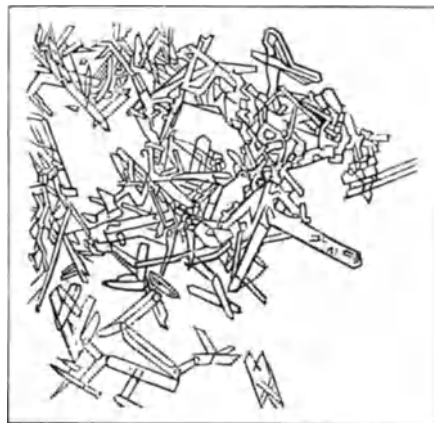


Abb. 158d. Cholesterin und Phytosterin aus Schweineschmalz mit 10% Cottonöl.

Abb. 158 a—d. Krystallformen von Cholesterin und Phytosterin (aus Alkohol krystallisiert).

50 g Fett werden in einem durch Uhrglas bedeckten Kolben von 500 cm³ Inhalt mit 100 cm³ alkoholischer Kalilauge (200 g Kalilauge in 1000 cm³ 70 vol.-%igem Alkohol) etwa $\frac{1}{2}$ h auf siedendem Wasserbad verseift. Die Seifenlösung wird mit gleichem Raumteil heißen Wassers und 50 cm³ 25%iger Salzsäure versetzt. Man

¹⁾ Marcusson und Schilling, Chem.-Ztg. **37**, 1001 (1913); M. Fritsche, Z. Nahr.- u. Genußm. **26**, 644 (1913); Klostermann und Opitz, ebenda **27**, 713 (1914); **28**, 138 (1914); A. Ohlig, ebenda **28**, 129 (1914).

²⁾ Z. öff. Chem. **27**, 27 (1921).

erhitzt, bis sich die Fettsäuren als klares Öl an der Oberfläche gesammelt haben, und filtriert, nötigenfalls im Heißwassertrichter, durch ein Filter aus dichtem Papier, das man zuvor halb mit heißem Wasser füllt. Nachdem die wäßrige Flüssigkeit abgetropft ist, werden die Fettsäuren durch ein trockenes Filter in ein Becherglas von 200 cm³ klar filtriert und mit 25 cm³ einer 1%igen Lösung von Digitonin¹⁾ in 96%igem Alkohol versetzt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird unter wiederholtem Umrühren auf etwa 70° gehalten. In 1 h hat sich das Digitonid krystallinisch ausgeschieden. Nach Zusatz von 20 cm³ Chloroform zu dem noch heißen Gemisch saugt man den Niederschlag auf einer zuvor erwärmten Nutsche ab und wäscht zur Entfernung etwa erstarrter Fettsäuren mit erwärmtem Chloroform und Äther nach. Der Niederschlag wird auf dem Filter bei 100° getrocknet und feinerrieben zur Entfernung von Fettsäureresten in einem kleinen Schälchen nochmals mit Äther behandelt. Das so gereinigte Digitonid wird 10 min mit 3 bis 5 cm³ Essigsäureanhydrid gekocht, noch heiß mit dem vierfachen Volumen 50%igem Alkohol versetzt und in kaltem Wasser abgekühlt. Nach etwa 15 min wird das ausgeschiedene Sterinacetat abgesaugt, mit 50%igem Alkohol ausgewaschen, in wenig Äther gelöst und die Lösung in einer kleinen Schale zur Trockene verdampft. Der Trockenrückstand wird 3—4 mal aus etwa 1 cm³ absolutem Alkohol unter Verwendung einer Tonplatte umkrystallisiert. Von der dritten Krystallisation ab wird jedesmal der Schmelzpunkt bestimmt. Liegt dieser bei 117° (korr.) oder höher, so ist Phytosterin und damit Pflanzenfett zugegen. Durch Verseifen können die Sterine aus den Acetaten abgeschieden und nach *a*) mikroskopisch untersucht werden.

b) Reaktion auf frische Pflanzenfette nach Serger²⁾.

Man schüttelt kräftig 2 min 10 cm³ konzentrierte Schwefelsäure mit 0,1 g ganz fein gepulvertem Natriummolybdat in einem mit Glasstopfen verschlossenen Schüttelzylinder. Mit 1 cm³ des nach 5 min gebrauchsfertigen, jedoch nicht länger als $\frac{1}{2}$ —1 h zuverlässigen Reagens unterschichtet man vorsichtig die Lösung von 5 cm³ Öl in 10 cm³ Äther im absolut trocknen Reagensglas. Nach ganz kurzem, aber tüchtigem Durchschütteln zeigt die sich absetzende untere Schicht eine charakteristische, an Intensität zunehmende Färbung: Nach 15 min bei Sesamöl olivgrün, später dunkelgrün, bei Olivenöl schwach gelbgrün, Cocosfett grasgrün, Baumwollsaatöl blaugrün, dann dunkelblau³⁾. Bei ranzigen sowie bei gebleichten Ölen kann die Reaktion versagen. 10% genügend frisches und chemisch durch Bleichung nicht stark verändertes Pflanzenfett sind mit Sicherheit noch in tierischen Fetten nachzuweisen, da letztere (Schmalz, Talg) höchstens gelbliche Färbung geben.

9. Biologischer Nachweis von Fetten.

Ein biologischer Fettnachweis beruht darauf, daß Blutserum von Kaninchen, mit dem eines anderen Tieres, z. B. Pferdes, vorbehandelt, in dem Blutserum dieses zweiten Tieres eine Eiweißfällung hervorruft⁴⁾, und wird wie folgt vorgenommen⁵⁾:

50 g Fett werden im sterilen Erlenmeyerkolben mit 200 cm³ 0,85%iger (physiologischer) Kochsalzlösung bei zweistündigem Einstellen in eine Kältemischung durch wiederholtes Schütteln ausgelaugt. Mit der abgossenen Kochsalzlösung werden weitere 50 g Fett ausgelaugt, so daß der Eiweißgehalt auf 0,3% steigt. Die nach zweimaligem Filtrieren über ausgeglühter Kieselgur geklärte Eiweiß-

¹⁾ Von E. Merck, Darmstadt; vor seiner erstmaligen Benutzung ist es unter Verwendung eines Gemisches von 48 g Schmalz und 2 g Baumwollsaatöl nach obiger Vorschrift auf seine Wirksamkeit zu prüfen.

²⁾ Serger, Chem.-Ztg. **35**, 581 (1911).

³⁾ Utz, Chem. Umsch. **19**, 72 (1912).

⁴⁾ Uhlenhuth und Weidanz, Praktische Anleitung zur Ausführung des biologischen Eiweißdifferenzierungsverfahrens. Jena 1909.

⁵⁾ Wittels und Welwart, Seifensiederztg. **37**, 1014 (1910).

lösung wird mit Blutserum von Kaninchen, das mit Pferdeblutserum entsprechend vorbehandelt ist, unterschichtet. Nach wenigen Minuten entsteht bei Gegenwart von Pferdefett im ursprünglichen Fett eine spezifische Trübung in Form eines deutlich sichtbaren Ringes.

Die Anwendung der Eiweißdifferenzierungsmethode auf pflanzliche Fette gelang bei Ölen, die von biologisch nicht verwandten Pflanzen stammten und bei Temperaturen unter 65° gepreßt oder extrahiert wurden, so daß sie noch Eiweißreste enthielten¹⁾. Durch Immunisierung (intraperitoneale Injektion) von Kaninchen mit Auszügen von Erdnuß- und Sesamsamen in physiologischer Kochsalzlösung werden spezifische Sera gewonnen, mit denen Beimischungen von Erdnuß- und Sesamöl zum Olivenöl nachgewiesen werden können.

10. Unterscheidung nicht trocknender und trocknender Öle durch die Elaidinreaktion²⁾.

Nicht trocknende Öle, z. B. Olivenöl, werden bei Einwirkung salpetriger Säure durch Bildung von Elaidin fest, trocknende Öle bleiben flüssig oder teigig. Die salpetrige Säure wird aus Quecksilber, Kupferdrehspänen, As₂O₃ oder NaNO₂ und Salpetersäure entwickelt. Heutzutage wird die Elaidinreaktion, weil sie in Mischungen nicht genügend sicher ist, kaum noch in der Fettanalyse benutzt. S. a. S. 497.

11. Prüfung auf Gegenwart einzelner fetter Öle.

a) Prüfung auf Erdnußöl. Der für Erdnußöl charakteristische Gehalt an Arachin- und Lignocerinsäure läßt Zusätze von über 10% dieses Öles erkennen.

α) Vorprobe nach Holde³⁾ beruht auf der Schwerlöslichkeit des arachin- und lignocerinsäuren Kalis in Alkohol.

0,6—0,7 cm³ Öl werden mit 5 cm³ alkoholischer Kalilauge (33 g KOH in 1 l 90%igem Alkohol) im graduierten Reagensglas 2 min gekocht; der verdampfte Alkohol wird erneuert. Bei Gegenwart von viel Erdnußöl wird die Seifenlösung bei Zimmertemperatur breiig bis gallertartig fest. 10—15% verraten sich in Oliven- und Mohnölen nach 15 min Stehen bei Zimmertemperatur, in Ricinusölen bei 0° durch flockige Niederschläge in den alkoholischen Seifenlösungen. Da auch andere Öle mit hohem Gehalt an festen Säuren ähnliche Erscheinungen zeigen (Tab. 142, 144 u. 146), besteht der Wert der Probe darin, daß sich bei Klarbleiben der Seifenlösung eine weitere Prüfung auf Erdnußöl durch das folgende umständliche Verfahren erübrigt.

β) Abscheidung der Arachin- und Lignocerinsäure nach Renard⁴⁾. Je nach der vermuteten Menge Erdnußöl werden aus 10—40 g Öl die festen Säuren abgeschieden (vgl. S. 523 ff.) und aus 50—100 cm³ 90%igem Alkohol, in dem Arachin- und Lignocerinsäure weit schwerer als Palmitin- und Stearinsäure löslich sind, umkristallisiert, ohne daß die Temperatur 15° unterschritten wird. Der Schmelzpunkt soll bei Gegenwart von Arachinsäure 70—71° (durch wenig Palmitin- und Stearinsäure herabgedrückt) betragen. Sonst ist aus gemessenen Mengen 90%igen Alkohols mehrfach bis zum Erreichen dieses Schmelzpunktes umzukristallisieren. Die von 100 cm³ 90%igem Alkohols bei 15° gelöste Menge roher Arachinsäure (Schmp. 74—75,5°) beträgt bei 0,05—0,11 g Säure 0,033 g, bei 0,17—0,47 g Säure 0,050 g, bei 0,5—2,7 g Säure 0,070 g und ist entsprechend der Menge des Lösungsmittels zu der gefundenen Arachinsäuremenge zu addieren⁵⁾. Der Gehalt an Erdnußöl wird durch Multiplikation der Säuremenge mit 21 gefunden, da Erdnußöl durchschnittlich $\frac{1}{21}$ Arachin- und Lignocerinsäure enthält.

¹⁾ Popoff und Konsuloff, Zentralbl. Bakteriol. 44, 658 (1916); Z. Nahr.-u. Genußm. 32, 123 (1916).

²⁾ Poutet (1819), s. Benedikt-Ulzer 1908, 5. Aufl. S. 586 ff., 626, 811.

³⁾ Holde, 3. Aufl., S. 333 (1909). ⁴⁾ Z. analyt. Chem. 12, 231 (1873).

⁵⁾ Tortelli und Ruggeri, Chem.-Ztg. 22, 600 (1898); Archbutt, J. Soc. Chem. Ind. 17, 1124, (1898).

γ) Nachweis von Erdnußöl in gewöhnlichen und gehärteten Ölen ¹⁾.

Die aus 20 g Öl abgeschiedenen Fettsäuren werden in 100 cm³, bei gehärteten Ölen in 200 cm³ Alkohol gelöst und in der Siedehitze mit alkoholischer Bleiacetat-lösung (1,5 g Acetat in 50 bzw. 100 cm³ Alkohol) gefällt. Die über Nacht (bei gehärteten Ölen nach 3 h) ausgeschiedenen Bleisalze geben, durch Kochen mit 5%iger Salzsäure zersetzt, in allen Fällen etwa 2 g Säuren. Diese werden nacheinander aus 50 cm³, 25 cm³, dann aus 12,5 cm³ 90%igem Alkohol umkrystallisiert, wobei die Lösungen jedesmal 30 min in Wasser von 15° gestellt werden. Bei Anwesenheit von mindestens 5% Arachisöl liegt der Schmelzpunkt der 3. Krystallisation über 70°. Ist die ausgeschiedene Menge gering, so saugt man im Allihn'schen Röhrchen über Asbest ab, löst in Äther und läßt diesen verdunsten. Unter 70° konstanten Schmelzpunkt kann man manchmal durch Wechsel des Lösungsmittels (Aceton) noch erhöhen.

Gehärtete Trane oder Rüböle, in denen bei der Hydrierung Arachin- bzw. Behensäure gebildet wird, geben denselben Befund ²⁾.

Auch durch Behandlung mit Aceton (Kp. 56—57°) gelingt die Trennung ³⁾. Die abgeschiedenen Fettsäuren (s. o.) werden ungetrocknet in 150 cm³ Aceton unter schwacher Erwärmung gelöst, die Lösung wird tropfenweise mit Wasser bis zur eintretenden Trübung versetzt und so viel Aceton hinzugefügt, daß die Lösung bei 40—45° klar bleibt. Bei Gegenwart von Arachisöl bilden sich dann schon bei 28—29° perglänzende Krystalle. Nach 1 std. Abkühlung auf 15° werden sie filtriert und mit 10 cm³ Aceton (32 Vol. Wasser, 68 Vol. Aceton) gewaschen. Arachin- und Lignocerin-säure werden dann nach β ermittelt.

Da reine Stearinsäure ebenso wie das Gemisch von Lignocerin- und Arachin-säure bei 69,5°, aus Benzin krystallisierte bei 71° schmilzt, ist in Zweifelsfällen die Molekulargewichtsbestimmung heranzuziehen (Stearinsäure 284, Arachinsäure 312, Lignocerin-säure 368, Mischungen der beiden letzteren etwa 340). Bei ungenügenden Substanzmengen sind die Säuren mikroskopisch zu unterscheiden ⁴⁾. Stearinsäure krystallisiert in bogig runden, eisblumenartigen Formen aus alkoholischer Lösung, Lignocerin-säure in kurzen Nadelchen, die sich zu ziemlich verästelten Gebilden vereinigen.

δ) Besonderer Nachweis von Erdnußöl in Olivenöl ⁵⁾. Eine einfache und rasch auszuführende Methode, um noch mindestens 5% Erdnußöl im Olivenöl nachzuweisen, beruht darauf, daß die Krystallisationstemperatur von Olivenölfettsäuren bei Gegenwart von Erdnußöl heraufgesetzt wird. Bei Anwesenheit anderer, an sich nicht minderwertiger stearin- oder palmitinreicher Fette ist das Verfahren unbrauchbar.

ε) Titrimetrische Bestimmung der rohen Arachinsäure ⁶⁾ auf Grund der Schwerlöslichkeit ihres Kalisalzes kann bei Abwesenheit anderer hochmolekularer gesättigter Säuren erfolgen, indem die Fettsäuren aus 10 g Öl in 100 cm³ 96%igem Alkohol so lange mit alkoholischer n/10-Kalilauge versetzt werden, bis ein Tropfen der Lösung in einer als Indicator dienenden, bei Zimmertemperatur mit Arachin-säure und arachinsäurem Kali gesättigten alkoholischen (96%igen) Arachinsäure-lösung einen Niederschlag hervorruft.

b) Prüfung auf Ricinusöl.

α) Ricinusöl ist im Gegensatz zu allen übrigen fetten Ölen und flüssigen Wachsen in starkem Alkohol löslich, in Benzin (Petroläther) unlöslich. Auch die Ricinusöl-säuren sind in Petroläther unlöslich, außer bei Gegenwart von 90% Ölsäure.

¹⁾ Kreis und Roth, Z. Nahr.- u. Genußm. 25, 81 (1913).

²⁾ Normann und Hugel, Chem.-Ztg. 37, 815 (1913).

³⁾ J. Fachini und G. Dorta, Chem.-Ztg. 34, 994 (1910).

⁴⁾ Herz, Repert. anal. Chem. 6, 604 (1886).

⁵⁾ Adler, Z. Nahr.- u. Genußm. 23, 676 (1912).

⁶⁾ Heiduschka und Felser, Z. Nahr.- u. Genußm. 38, 251 (1919); Chem. Umsch. 27, 4 (1920).

β) Kalischmelze des Ricinusöles¹⁾. Bei der Schmelze entsteht der charakteristisch riechende Octylalkohol und Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$, die sich nach Lösen der Schmelze in Wasser und Fällen der übrigen Säuren mit überschüssigem Magnesiumchlorid im Filtrat beim Ansäuern krystallinisch ausscheidet.

γ) Beim Destillieren von Ricinusöl im Vakuum entsteht n-Heptylaldehyd $C_7H_{14}O$, sog. Önanthol, Undecylensäure, Acrolein usw.

δ) Ricinolsäure reagiert frei sowie als Glycerid mit Phosgen bei 100° unter quantitativer Bildung des Chlorkohlensäureesters; die zur Reinheitsprüfung vorgeschlagene Reaktion ist vielleicht auch zur Analyse oxydierter Öle verwendbar²⁾.

c) Prüfung auf Cocosfett³⁾ beruht auf der Regeneration des intensiv roten Furanilins, $C_4H_3OCH(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$, aus dem gelblich-roten Furfuramid, $(C_5H_4O)_3N_2$, durch die Laurinsäure des Cocosfettes. Ölsäure dagegen verhindert die Bildung des Furanilins.

0,5 g salzsaures Anilin, in 25 cm^3 96%igem Alkohol gelöst, werden mit 5 cm^3 1%iger alkoholischer Furfurollösung und 1 cm^3 Phenol gemischt; die schwach rötliche Mischung wird mit etwa 10 Tropfen 5%iger Ammoniaklösung bis zum Verschwinden der Rotfärbung oder Übergang zu gelblich behandelt.

Nach 2 h fügt man $0,5 \text{ cm}^3$ des Reagens zu einer Auflösung von 20 Tropfen der zu prüfenden Säuren in 5 cm^3 96%igem Alkohol, ohne den oberen Teil des Reagensglases dabei zu benetzen. Nach Umschütteln wird das Gemisch beiseite gestellt. Es färbt sich bei Gegenwart von Laurinsäure und anderen niederen Säuren rot, mit Ölsäure gelb. Durch 10 Tropfen Ölsäure färbt sich auch die rote Lösung gelb. Der positiven Farbreaktion entspricht eine Herabsetzung der Refraktion auf 25 Sk.-T. und darunter.

Genauere und quantitative Nachweise von Cocosfett s. S. 571 ff. u. 621 ff.

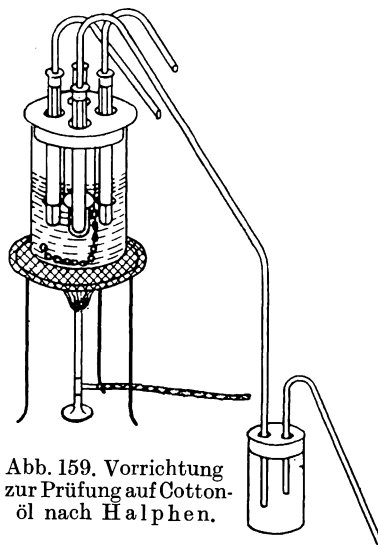


Abb. 159. Vorrichtung zur Prüfung auf Cottonöl nach Halphen.

d) Prüfung auf Baumwollsaatöl (Cottonöl).

a) Halphensche Reaktion⁴⁾.

Je 2 cm^3 Öl, Amylalkohol und 1%ige Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff [oder Pentachloräthan⁵⁾] werden im Reagensglase in siedender Kochsalzlösung erhitzt (s. Abb. 159). In der Vorlage sammelt sich der abdestillierende Schwefelkohlenstoff. Ist die Reaktionsflüssigkeit nach 10 min noch nicht pfirsichrot geworden, so wird der Schwefelkohlenstoff erneuert und je 5–10 min weiter erhitzt. Rotfärbung erfolgt noch bei 5% Cottonölzusatz. Die Färbung wechselt bei verschiedenen Baumwollsaatölen von orange bis tiefrot. Trane

¹⁾ Dieser Nachweis ist in der Chem. Fabr. Dr. H. Nördlinger, Flörsheim, gebräuchlich; Privatmitteilung von Dr. Caroselli.

²⁾ Piutti und Curzio, Giorn. Chim. Ind. **3**, 242 (1921); d. A. Grün, Chem.-Ztg. **47**, 847 (1923).

³⁾ W. Ludwig und H. Haupt, Z. Nahr.- u. Genußm. **13**, 605 (1907).

⁴⁾ J. Pharm. Chim. [6] **6**, 390 (1897); Chem. Zentrabl. 1897, II 1161; vgl. a. Z. Nahr.- u. Genußm. **3**, 773 (1900).

⁵⁾ Utz, Chem. Umsch. **20**, 291 (1913).

werden zwar bei wiederholtem Erhitzen auch schwach gefärbt; der rötliche Stich ist aber an den Wandungen des Glases an der ablaufenden dünnen Schicht der Lösung im Gegensatz zu cottonöhlhaltigen Proben nicht zu bemerken.

Erhitzt man statt mit Amylalkohol mit einem Tropfen Pyridin, so soll noch $\frac{1}{4}\%$ Cottonöl nachweisbar sein¹⁾. Beim Erhitzen der Ölprobe mit 1%iger Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff-Pyridin (1 : 1) im Paraffinbad auf 115° tritt die Reaktion fast sofort ein und läßt noch 1% Cottonöl erkennen²⁾.

Bei Kapoköl und Baobaböl ist die Halphenreaktion noch intensiver als bei Cottonöl; Unterscheidung der Öle s. γ .

Die Halphensche Reaktion tritt bei auf 210° erhitzten, jedoch nicht mehr bei 10 min auf 250° erhitzten Cottonölen ein, ebenso nicht bei geblasenen oder mit rauchender Salzsäure, Chlor oder schwefliger Säure behandelten Ölen. Der Reaktionsträger soll ein Äthylen- oder Acetylderivat sein³⁾, evtl. eine ungesättigte Säure⁴⁾, die an eine doppelte oder dreifache Bindung unter Bildung von chromophoren Sulfoaldehyd- oder Sulfoketogruppen und Rotfärbung Schwefel anlagert. Die nur in sehr geringen Quantitäten vorhandene chromogene Substanz wird zum Teil in den Baumwollsaamenkuchen zurückgehalten und geht in das Milch- und Körperfett der damit gefütterten Tiere über. Daher erhält man die Halphensche Reaktion auch bei Schweinefetten, die von solchen Tieren herrühren, aber keine Zusätze von Baumwollsaamenöl haben. In diesem Falle entscheidet über Gegenwart von Cottonöl die Phytosterinacetatprobe (S. 545).

β) Salpetersäureprobe⁵⁾. Diese nicht sehr zuverlässige Reaktion kann bei Gegenwart von stark erhitztem Baumwollsaatöl herangezogen werden, wenn die Halphensche Reaktion versagt.

Baumwollsaatöle geben beim Schütteln mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (1,41) rotbraune, Olivenöle schmutziggelbe Färbungen, die nach längerem Stehen ins Bräunliche übergehen. 20% Cottonöl verraten sich bei dieser Probe noch im Olivenöl. Da indessen auch Rüböl Braunfärbung gibt, dient die Reaktion nur als Vorprobe auf gröbere Zusätze von Cottonöl.

γ) Die Milliausche Reaktion⁶⁾ beruht auf Reduktion von Silbernitrat durch einen aldehydähnlichen Bestandteil des Baumwollsaatöles.

5 cm³ der Fettsäuren des Öles werden in 15 cm³ 90%igem Alkohol gelöst, mit 2 cm³ einer 3%igen wäßrigen Silbernitratlösung 1—3 min gekocht; die Säuren des Baumwollsaatöls färben die Flüssigkeit dunkel und steigen, durch metallisches Silber dunkel gefärbt, an die Oberfläche. Die Reaktion zeigt 5% Cottonöl scharf, 1% durch sehr schwache schokoladenbraune Färbung an. Stark erhitzte Öle geben die Reaktion abgeschwächt oder überhaupt nicht.

Mit 5 cm³ absolut-alkoholischer 1%iger Silbernitratlösung geschüttelt, zeigen 5 cm³ der getrockneten und geschmolzenen Fettsäuren des Cottonöles in der Kälte höchstens schwache Reduktionserscheinung, während die von Kapok- oder Baobaböl schon in kurzer Zeit intensive Braunfärbung geben⁷⁾.

e) Prüfung auf Sesamöl.

a) Sesamolreaktion (auch Furfurol- oder Baudouinsche Reaktion genannt). Sesamöl gibt wegen seines Gehaltes an Sesamol

¹⁾ Gastaldi, Ann. Lab. Chim. Centr. della Gabelle 1912, 6; d. Chem. Umsch. 20, 89 (1913).

²⁾ R. A. Kuever, J. Amer. Pharm. Assoc. 10, 594 (1921); Chem.-Ztg. 46, 251 (1922).

³⁾ B. Kühn und F. Bengen, Z. Nahr.- u. Genußm. 20, 453 (1910).

⁴⁾ Raikow, Chem.-Ztg. 24, 584 (1900).

⁵⁾ Hauchecorne, Chem. Umsch. 15, 79 (1908).

⁶⁾ Compt. rend. 106, 550 (1888); vgl. a. Becchi-Reaktion, Benedikt-Ulzer, S. 730 ff. (1908).

⁷⁾ Milliau, Les corps gras ind. 31, Nr. 20 (1905); d. Chem. Umsch. 12, 138 (1905).

(Oxyhydrochinonmethylenäther)¹⁾ mit Furfurol bei Gegenwart von Salzsäure infolge Kondensation einen roten Farbstoff.

Die alte Ausführungsform²⁾, bei der 1 Vol. Öl mit dem halben Vol. zuckerhaltiger Salzsäure (0,1 g Rohrzucker in 10 cm³ HCl 1,19) geschüttelt wurde, ist dem intensivere Färbungen gebenden Verfahren der Schüttelung mit 1%iger alkoholischer Furfurolösung³⁾ gewichen:

5 cm³ Öl, in 5 cm³ Petroläther gelöst, und 0,1 cm³ der Furfurolösung werden mit 5 cm³ Salzsäure (1,19) $\frac{1}{2}$ min lang stark geschüttelt. Bei Gegenwart von > 1% Sesamöl setzt sich die Säure schön karmoisinrot ab; 0,5% sind noch durch schwache Rosafärbung bemerkbar; bei Abwesenheit von Sesamöl färbt sich die Säure höchstens gelb bis braungelb. Die Färbung ist nur unmittelbar nach der Schichtentrennung maßgebend.

Die Sesamolreaktion ist für die amtliche Unterscheidung von Butter und Margarine, der mindestens 10% Sesamöl zugesetzt sein müssen⁴⁾, vorgeschrieben. Das benutzte Sesamöl soll in Baumwollsaat- oder Erdnußöl bei einem Mischungsverhältnis 0,5:99,5 noch deutlich nachweisbar sein.

Da Teerfarbstoffe, die mitunter als Schönungsmittel („Buttergelb“) Ölen und Fetten zugesetzt sind, schon mit Salzsäure allein Rotfärbung geben können, müssen die Fette bei amtlichen Untersuchungen⁵⁾ vor Anstellung der Reaktion so lange mit Salzsäure (1,125 und 1,19) ausgeschüttelt werden, bis sich die Säure nicht mehr färbt.

Der Träger der Sesamolreaktion geht beim Füttern von Kühen mit Sesampreßkuchen in einzelnen Fällen in die Milch und somit in die Butter über, weshalb auch reine Butter die Sesamolreaktion geben kann⁶⁾; in Zweifelsfällen ist die Butter daher auf Phytosterin (S. 545) als Merkmal pflanzlicher Öle zu prüfen.

Auch gewisse reine Olivenöle (z. B. von Algier, Bari) zeigen positive Sesamolreaktion, nicht dagegen die aus ihnen abgeschiedenen Fettsäuren, während Sesamölfettsäuren sich wie das Öl selbst verhalten. In solchen Zweifelsfällen, ebenso bei ranzigen Fetten⁷⁾ und mit Tierkohle behandeltem Sesamöl, das nicht die oben beschriebene Reaktion zeigt⁸⁾, zieht man besser die nachfolgende Soltsiensche Prüfung heran, desgleichen bei Gegenwart von Teerfarbstoffen, bei deren Ausschüttelung durch Salzsäure auch das Sesamol dem Öl entzogen werden kann⁹⁾.

¹⁾ H. Kreis, Chem.-Ztg. **27**, 316, 1030 (1903); **28**, 956 (1904); Malagnini und Armanni, ebenda **31**, 884 (1907); A. Heiduschka, Chem.-Ztg. **36**, 1272 (1912).

²⁾ Nach Baudouin, Zeitschr. f. d. chem. Grossgew. 1878, 771.

³⁾ Villavecchia und Fabris, Z. angew. Chem. **6**, 505 (1893).

⁴⁾ Ausführungsbestimmungen zum Gesetz betr. Verkehr mit Butter und Käse, 15. 6. 1897; gleiches gilt auch für Dänemark; neuerdings ist wegen Sesamölknappheit Zusatz von 0,1 bis 0,3% Stärkemehl gestattet (s. a. S. 616).

⁵⁾ Amtliche Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen vom 1. 4. 1898.

⁶⁾ Utz in Ubbelohde, Handbuch **1**, 279.

⁷⁾ Soltsien, Z. öff. Chem. **5**, 15 (1899); Serger, Chem.-Ztg. **35**, 602 (1911), hält in diesem Falle allerdings auch die Soltsien-Reaktion für nicht ganz zuverlässig.

⁸⁾ Bömer, Z. Nahr.- u. Genußm. **2**, 708 (1899).

⁹⁾ Soltsien, Z. öff. Chem. **3**, 494 (1897); Siegfeld, Milchztg. 1899, 243; Fendler, Chem. Umsch. **12**, 10 (1905).

β) Soltsiensche Reaktion¹⁾: 2—3 Vol. des zu prüfenden Öles oder des im Wasserbade geschmolzenen Fettes werden im doppelten Vol. Benzin (Kp. 70—80°) gelöst, mit 3 Rtl. Bettendorfs Reagens (5 T. festes Zinnchlorür + 3 T. konz. Salzsäure, mit Salzsäuregas gesättigt) bis zur gleichmäßigen Mischung durchgeschüttelt und in ein Wasserbad von 40° getaucht. Nach dem Absetzen der Zinnchlorürlösung wird das Reagensglas in Wasser von etwa 80° nur bis zur Höhe der Zinnchlorürlösung eingesenkt, so daß ein Sieden des Benzins nach Möglichkeit vermieden wird. Bei Gegenwart von Sesamöl färbt sich die untere Schicht himbeer- bis weinrot.

Der Träger dieser Reaktion wird dem Öle durch Schütteln mit Salzsäure nicht entzogen, da das ausgezogene Öl die Zinnchlorürreaktion mit unverminderter Stärke gibt²⁾. Die Teerfarbstoffe werden zu farblosen Spaltungsprodukten reduziert.

f) Prüfung auf Cruciferenöle (insbesondere Rüböl).

Da die niedrige Verseifungszahl (etwa 175), welche durch den Gehalt an Erucasäure (Mol.-Gew. 338, Schmp. 33—34°) bedingt ist, kein allein maßgebendes Kriterium für die Gegenwart von Cruciferenölen (Rüböl, Senföl, Hederichöl) ist, namentlich bei Anwesenheit von Tranen mit niedriger Verseifungszahl, werden folgende Nachweise von Cruciferenölen herangezogen:

a) Abscheidung und Kennzeichnung von Erucasäure³⁾, die auf Grund der leichteren Löslichkeit der Erucasäure im Vergleich zu festen gesättigten Fettsäuren in Alkohol abgeschieden wird, durch Molekulargewichtsbestimmung:

20—25 g der Fettsäuren werden im doppelten Vol. 96%igem Alkohol gelöst und in einem weiten Reagensglase durch eine Eis-Vielsalzmischung auf —20° abgekühlt. Der Niederschlag von gesättigten Fettsäuren wird bei —20° abgesaugt (Abb. 66, S. 108) und mit gekühltem Alkohol etwas ausgewaschen. Der Rückstand des eingedampften Filtrats wird mit dem vierfachen Vol. 75 vol.-%igem Alkohol aufgenommen und wiederum auf —20° abgekühlt. Die bei geringem Rübölgehalt bisweilen erst im Verlauf von etwa 1 h entstehende krystallinische Fällung ist nach dem Absaugen und Auswaschen mit auf —20° gekühltem 75%igem Alkohol rein weiß und besteht hauptsächlich aus Erucasäure. Man löst sie mit warmem Benzol oder Äther vom Filter, dampft die Lösung ein und bestimmt die Säurezahl des Rückstandes. Das errechnete Molekulargewicht liegt bei Gegenwart von Cruciferenölen über 300; Nachweisbarkeitsgrenze 20%.

Bei hohem Gehalt des Ausgangsmaterials an gesättigten Fettsäuren wird die Filtration durch den starken Niederschlag sehr erschwert. Die alkoholische Lösung wird dann zunächst auf 0° abgekühlt, bei dieser Temperatur abgesaugt, um die Hauptmenge der festen Säuren zunächst zu entfernen. Die weitere Verarbeitung des Filtrats erfolgt hierauf, wie oben angegeben, bei —20°.

β) Nachweis von Rüböl in Olivenöl⁴⁾ durch Bestimmung des Schmelzpunktes der Fettsäuren, deren Bleisalze am schwersten löslich sind, sog. „Fraktionsschmelzpunkt“.

Die Fettsäuren von 20 g Öl werden in 100 cm³ 95%igem Alkohol gelöst, mit 50 cm³ einer 3%igen alkoholischen Bleiacetatlösung gefällt und die nach Stehen über Nacht abgesaugten Bleiseifen mindestens 3 mal mit Alkohol gewaschen.

¹⁾ Soltsien, Z. öf. Chem. 3, 63 (1897); Beythien, Chem.-Ztg. 24, 1019 (1900), u. Utz, ebenda 25, 412 (1901), empfehlen diese Reaktion sehr.

²⁾ Soltsien, Chem. Umsch. 13, 138 (1906); Fendler, loc. cit.

³⁾ Holde und Marcusson, Z. angew. Chem. 23, 1260 (1910).

⁴⁾ Kreis und Roth, Chem.-Ztg. 37, 877 (1913); Z. Nahr.- u. Genußm. 26, 38 (1913).

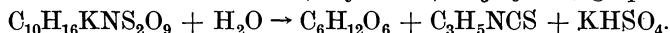
Der Schmelzpunkt der mit 5%iger Salzsäure unter Kochen abgeschiedenen Fettsäuren beträgt bei Olivenöl 50—54°, bei Rüböl 29—30°, so daß Rübölzusatz den Fraktions-Schmelzpunkt des Olivenöls herabsetzt; bereits 10% Rüböl drücken ihn unter 50° herunter.

γ) Rohe Rüböle, Senföle (auch rohes Leinöl und Hanföl) geben beim Schütteln mit Schwefelsäure ($d = 1,53—1,62$) intensiv grasgrüne bis bläulichgrüne Färbungen der Mischungen sowie der sich absetzenden Säure. Raffinierte Rüböle und Leinöle oder ältere Proben roher Öle färben sich mit den Säuren nur schwach gelb bis bräunlich.

δ) Ganz charakteristisch für Cruciferenöle ist das leichte Erstarrungsvermögen ihrer mit alkoholischer $n/2$ -Kalilauge bereiteten Seifenlösungen bei Zimmertemperatur (18—20°) zu strahligen Aggregaten (s. Tab. 144, S. 603).

g) **Spezielle Prüfung von Senfölen auf Gegenwart von ätherischem Senföl.** Das fette Senföl kann von drei verschiedenen Senfsamenarten — schwarzem, weißem und Sareptasenf — herrühren, von denen der schwarze und Sareptasenf das Glucosid myronsaures Kali $C_{10}H_{16}KNS_2O_9$ (Sinigrin) enthalten. Im weißen Senf findet sich statt dessen das Glucosid Sinalbin, $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15}$.

Das Sinigrin wird durch Einwirkung von bestimmten Enzymen (Myrosin) bei Anwesenheit von Wasser in Traubenzucker, Kaliumbisulfat und ätherisches Senföl (Allylsenföl), C_3H_5NCS , gespalten:



Sinalbin wird in Traubenzucker, Sinalbinsenföl [$C_6H_4(OH)CH_2NCS$] und saures Sinapinsulfat gespalten.

Das bei 150° siedende Allylsenföl riecht und schmeckt unerträglich stark, reizt die Augen zu Tränen, während das aus Sinalbin entstehende ätherische Öl nicht flüchtig ist. Das ätherische Öl entwickelt sich bei der Fabrikation des fetten Öles, wenn das Preßgut angefeuchtet oder mit direktem Dampf erwärmt wird, und schädigt dann die Qualität des fetten Öles; man preßt daher meistens kalt, damit auch die Preßrückstände zur Gewinnung von ätherischem Senföl, Mostrich oder Senfpflaster verarbeitet werden können.

Die etwaige Gegenwart von ätherischem Senföl im fetten Senföl ist natürlich wegen des stechenden Geruchs und Geschmacks unzulässig; sie dürfte sich durch Geruch und Geschmack verraten und ist gegebenenfalls durch Destillation mit Wasserdampf festzustellen. Das etwa übergehende ölige Destillat zeigt bei Gegenwart von ätherischem Senföl den stechenden Geruch und Geschmack und seine charakteristische Reaktion mit überschüssigem Ammoniak bei Gegenwart von Alkohol, d. h. Bildung von Allylthioharnstoff ($NH_2 \cdot CSNHC_3H_5$, Thiosinamin) vom Schm. 74°.

h) **Prüfung auf Holzöl.** Durch längeres Erhitzen auf 200° unter Luftabschluß sowie durch chemische Agenzien wird Holzöl in ein gelatinöses Produkt verwandelt („Gerinnen“), auf dessen Unlöslichkeit in Fettlösungsmitteln sein Nachweis beruht.

α) Nach P. Mc Ilhiney¹⁾. 5 g Öl werden mit 10 cm³ Eisessig bis zur klaren Lösung erhitzt und mit 50 cm³ heißem, 1,5% Jod enthaltendem Eisessig versetzt.

¹⁾ J. Ind. Eng. Chem. 4, 496 (1912).

Nach $\frac{1}{2}$ h wird im Scheidetrichter dreimal mit je 50 cm³ Petroläther ausgeschüttelt. Die Petrolätherschicht wird zuerst mit Wasser säurefrei, zur Entfernung des freien Jods mit Jodkaliumlösung und schließlich wieder mit Wasser gewaschen. Nach dem Verdampfen des Petroläthers wird der im Exsiccator getrocknete Rückstand gewogen.

Die Menge des löslich bleibenden Öles ergibt die Menge der fremden Zusätze an fetten Ölen.

β) Nach Marcusson¹⁾. 10 g Öl werden in 20 cm³ Äther gelöst und mit einer Lösung von 5 g Eisenchlorid in 20 cm³ Äther versetzt. Während Leinöl und Tran nicht gefällt werden, tritt bei reinem Holzöl nach kurzer Zeit Gelatinieren ein. Das mit Salzsäure behandelte, mineralsäurefrei gewaschene Reaktionsprodukt gibt nach Extraktion mit Äther einen Rückstand von nur 7% des reinen Öles. Diese Reaktion kann also zur angenähert quantitativen Bestimmung des Holzöles in Mischungen dienen.

i) Hexabromidprobe auf linolensäurehaltige trocknende Öle, insbesondere Leinöl. Infolge ihres Gehaltes an Linolensäure geben Leinöl, Nußöl, Hanföl Hexabromide, die in reiner Essigsäure schwer löslich sind und quantitativ nach S. 583 (Hexabromidzahl) abgeschieden werden. Zur qualitativen Prüfung und namentlich zur Unterscheidung von Tranen (s. u.) genügt folgende Ausführung²⁾:

10 cm³ des Öles oder besser der aus dem Öl abgeschiedenen Fettsäuren werden mit 200 cm³ Halphens Reagens (28 Rtl. Eisessig, 4 Rtl. Nitrobenzol und 1 Rtl. Brom) in einem Schüttelzylinder gut durchgeschüttelt. Der entstehende gelbe Niederschlag wird nach mehrstündigem Stehen auf einer kleinen Nutsche unter Verwendung einer Filterplatte aus dichtem Filtrierpapier abgesaugt und mit Äther bis zur Reinweißfärbung gewaschen. Entsteht nach 1std. Einwirkung der Bromlösung kein Niederschlag, so ist die Probe praktisch frei von linolensäurehaltigen Ölen und Tran. Die Hexabromide schmelzen bei 175–180° ohne Zersetzung. Über die Weiterbehandlung zur Prüfung auf Trane s. k β .

k) Prüfung auf Trane.

α) Farbenreaktionen: Trane geben sich zwar meistens durch ihren unangenehmen Geruch und durch starke rotbraune Färbungen zu erkennen, die sie mit sirupöser Phosphorsäure und mit starken (alkoholischen) Laugen geben, in dessen sind diese Proben bei polymerisierten oder gehärteten Tranen und insbesondere in Mischungen mit wenig Tran sowie bei Gegenwart oxydierter pflanzlicher trocknender Öle oder ranziger Fette nicht immer stichhaltig.

Die Reaktion von Tortelli und Jaffe³⁾ beruht auf der Bildung eines in Chloroform mit grüner Farbe löslichen Farbstoffes aus einem auch beim Hydrieren des Trans sehr beständigen Chromogen des letzteren bei Einwirkung von Brom.

In einem kleinen Schüttelzylinder wird 1 cm³ sorgfältig entwässerte und 1 h bei 100–120° mit Fullererde (oder Knochenkohle) behandelte Substanz in 6 cm³ Chloroform und 1 cm³ eiskalter Essigsäure gelöst und mit 40 Tropfen 10%iger frischer Brom-Chloroformlösung schnell durchgemischt. (Von gehärteten Tranen werden 5 cm³ in geschmolzenem Zustande in 10 cm³ Chloroform und 1,5 cm³ Eisessig gelöst und mit 2,5 cm³ Bromlösung versetzt.) Bei pflanzlichen Ölen und Fetten erhält man gelbe bis rötlichgelbe Färbungen, Trane geben vorübergehend einen rosigen Schein (?) und innerhalb 1 min eine anhaltende Grünfärbung.

Die Reaktion fällt selbst bei alten oxydierten oder gehärteten Tranen (mit Ausnahme von sehr alten, verdorbenen Proben Menhaden- und

¹⁾ Z. angew. Chem. **33**, 235 (1920).

²⁾ Modifikation der Methode Halphen-Lewkowitsch von J. Marcusson und H. v. Huber, Seifensiederztg. **38**, 249 (1911).

³⁾ Chem.-Ztg. **39**, 14 (1915).

Sardinentan) positiv aus, wenn sie nicht etwa völlig hydriert sind (s. S. 634). Ihre Zuverlässigkeit ist allerdings noch umstritten. Die Probe gilt als sehr brauchbar, wenn auch überempfindlich ¹⁾, da sie auch bei tranfreien Rinderfetten, wahrscheinlich infolge Fischmehlfütterung, auftrat. Von anderer Seite wird der Probe nur ein sehr bedingter Wert beigelegt ²⁾.

β) Dekabromidprobe. Die durch einen Gehalt an Clupanodonsäure charakterisierten Trane geben beim Bromieren ihrer Fettsäuren Dekabromide, die sich von Hexabromiden aus trocknenden Ölen durch ihre Schwerlöslichkeit in heißem Benzol unterscheiden ³⁾.

Die Abscheidung der Dekabromide erfolgt, wie unter i beschrieben.

Um festzustellen, ob der entstandene Niederschlag Dekabromide enthält, erhitzt man ihn nach dem Trocknen und Pulvern mit Benzol (100 cm³ Benzol auf 2 g Niederschlag) $\frac{1}{2}$ h lang am Rückflußkühler zum Sieden. Ungelöstes wird im Heißwassertrichter abfiltriert. Liegt der Schmelzpunkt oberhalb 190°, so ist Tran anwesend. Durch nochmaliges Auskochen mit Benzol kann der Schmelzpunkt weiter erhöht werden. Die reinen Dekabromide schmelzen erst über 200° unter Zersetzung (Schwarzfärbung), die Hexabromide aus trocknenden pflanzlichen Ölen hingegen bei 175—180°⁴⁾ ohne Zersetzung. 10% Tran waren nach vorstehendem Verfahren in pflanzlichen Ölen (Leinöl) noch nachweisbar.

Auch Trane selbst, nicht nur deren Fettsäuren, geben mit Halphenscher Bromlösung schwer lösliche Bromide. Falls nicht Seifen, sondern Öle auf Tran zu prüfen sind, werden die Öle selbst mit der Bromlösung behandelt. Entsteht kein Niederschlag, so ist kein Tran zugegen. Entsteht ein Niederschlag, so sind die Gesamtfettsäuren abzuscheiden und in der oben angegebenen Weise zu bromieren.

Die für den Ausfall vorstehender Probe wichtige Clupanodonsäure findet sich nicht nur in Tranen⁵⁾, sondern auch in kleinen Mengen in Knochenölen und Lardölen, die 0,25—1% Dekabromide gegenüber 10—34% bei Tranen geben. Bei einem Befunde von mehr als 1% Dekabromid wird man daher auf Verfälschung mit Tran schließen. Bei erhitzten Produkten gehen sowohl die Hexabromid- wie Dekabromidausbeuten erheblich zurück (bei desodorierten Tranen z. B. bis zu 0), s. a. S. 583, so daß die Proben nicht anwendbar werden⁶⁾. In Zweifelsfällen gibt die innere Jodzahl (s. S. 528), die beim Fett von Landtieren unter 100, bei Seetierölen über 100 liegt, oder die Reaktion von Tortelli-Jaffe (s. o.) den Ausschlag.

l) Prüfung auf Chaulmugrafette (Kennzahlen s. Tab. 143, S. 601). Von Wichtigkeit ist die Erkennung giftiger Beimengungen in Speisefetten. Die in Betracht kommenden Fette der Chaulmugrurgruppe (Chaulmugrafett, Cardamomfett, Marattifett) zeichnen sich infolge ihres Gehaltes an Chaulmugrafettsäuren durch ihre starke Rechtsdrehung aus (s. S. 601). Im Handel wird Chaulmugrafett irrtümlich auch

¹⁾ A. Grün und J. Janko, Seifenfabr. **35**, 253 (1915); Marcusson und v. Huber, Chem.-Ztg. **40**, 249 (1916) oder Mitteilungen 1916, S. 56; Grün, Z. Öl- u. Fettind. **43**, 729 (1923).

²⁾ Davidsohn, Seifensiederztg. **42**, Nr. 32 (1915); M. Auerbach, Z. Öl- u. Fettind. **44**, 37 (1924).

³⁾ Marcusson und v. Huber, Seifensiederztg. **38**, 249 (1911).

⁴⁾ A. Heiduschka und K. Lüft, Arch. d. Pharm. **257**, 33 (1919), fanden jedoch für das Hexabromid der γ -Linolensäure aus Nachtkerzensamenöl (Oenotheraöl) Schm. 195—196° (unter Zersetzung).

⁵⁾ Marcusson und Böttger, Chem. Umsch. **21**, 180 (1914).

⁶⁾ Stiepel, Seifensiederztg. **39**, 953 (1912).

als Gynocardiaöl (Oleum Gynocardiae) bezeichnet, während echtes Gynocardiaöl (Tab. 145, S. 604) ein trocknendes, optisch inaktives Öl ist¹⁾.

m) **Nachweis von Talg und gehärteten Fetten in Schweinefett**²⁾ beruht auf der Schmelzpunktdifferenz zwischen den schwerstlöslichen Glyceriden, α -Palmitodistearin in Schweinefett, β -Palmitodistearin im Talg, und der daraus dargestellten Fettsäuren, die beim Schweinefett 5,2°, bei Talg 0,1° beträgt.

50 g Fett werden in 50 cm³ Äther (bei oleinreichen weichen Fetten in Äther-Alkohol, 3 bis 4:1) gelöst und bei 15° auskristallisiert. Dies wird einige Male wiederholt, bis der Glyceridschmelzpunkt > 61° ist. Dann verseift man die schwerstlöslichen Glyceride und bestimmt den im vorliegenden Fall tieferliegenden Schmelzpunkt der abgeschiedenen Fettsäuren. Der Schmelzpunkt der Glyceride muß an der auskristallisierten, nicht geschmolzenen Substanz bestimmt werden.

Ein Schweinefett ist als mit Talg vermischt zu bezeichnen, wenn die Differenz (d) zwischen den Schmelzpunkten des schwerstlöslichen Glycerids (S_g) und der daraus erhaltenen Fettsäuren (S_f) unterhalb folgender Grenzwerte liegt:

$$\begin{array}{cccccccccc} S_g = & 61^{\circ} & 61,5^{\circ} & 62^{\circ} & 62,5^{\circ} & 63^{\circ} & 63,5^{\circ} & 64^{\circ} & 64,5^{\circ} & 65^{\circ} \\ d = & 5,0 & 4,75 & 4,5 & 4,25 & 4,0 & 3,75 & 3,5 & 3,25 & 3,0, \end{array}$$

oder wenn $S_g + 2d < 71^{\circ}$.

Gehärtete Fette verhalten sich in dieser Beziehung wie Talg; pflanzliche Fette, wie Cocosfett, Erdnußöl, Baumwollsaatöl, stören den Nachweis selbst von 5% Talg im Schweinefett nicht; feste Pflanzenfette, wie Mowrah- und Sheafett, sind durch die Phytosterinacetatprobe zu erkennen.

Die Anwendung dieses sehr brauchbaren Verfahrens³⁾ läßt sich auf andere Fettgemische übertragen. Bei Cocosfett beträgt $S_g + 2d = 53,3^{\circ}$, bei Palmkernfett = 48,6—53,4°; Cocosfett + 5% Schweinefett ergibt $S_g + 2d = 76,3—77,3^{\circ}$, mit 10% Schweinefett = 74,6—78,9°, bei Zusatz von 10% Rindertalg 66,0°.

Bei reinem Butterfett ist $S_g \leq 62,4^{\circ}$, $d = -0,2$ bis $+0,8^{\circ}$; Gemische von Butter mit Schweinefett ergeben höhere Glyceridschmelzpunkte und höhere Schmelzpunktdifferenzen.

12. Physikalische Prüfungen der Fette.

a) **Löslichkeit.** Sämtliche Öle und Fette sind in Äthyläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und, mit Ausnahme von Ricinusöl, auch in Petroläther und in anderen Mineralölen leicht löslich. In absolutem Alkohol lösen sich die meisten Fette wenig; die Löslichkeit steigt mit der Temperatur und mit zunehmendem Gehalt an freien Fettsäuren⁴⁾. Daher ist das oft schon im Anlieferungszustand fast ganz in Fettsäuren gespaltene Palmfett (auch Olivenkernöl) meistens in Alkohol leicht löslich. In jedem Verhältnis sind ferner Ricinusöl und Traubenkernöl in Alkohol löslich, erheblich lösen sich auch in Alkohol solche Öle und

¹⁾ S. a. Schloßberger, Z. angew. Chem. **37**, 4 (1924).

²⁾ A. Bömer und Mitarbeiter, Z. Nahr.- u. Genußm. **26**, 559 (1913); **27**, 153 (1914).

³⁾ H. Sprinkmeyer und A. Diedrichs, ebenda **27**, 571 (1914); K. Fischer und J. Wewerinke, ebenda **27**, 361 (1914); Drescher, ebenda **29**, Heft 17 (1915); Arnold, ebenda **31**, 377 (1916).

⁴⁾ J. Davidsohn und W. Wrage, Chem. Umsch. **22**, 11 (1915); S. Fachini und S. Somazzi, Verhalten von Alkohol gegenüber saurem Olivenöl, Vortrag auf dem Nationalen Kongreß f. angew. Chem. Kongreßberichte Mailand 1924; s. a. L'Industria degli Olii e dei Grassi **4**, 31 (1924).

Fette, die Glyceride niedrig molekularer Säuren enthalten, wie Delphintran und Meerschweintran, ferner Cocosfett, Butter und ähnliche Fette. Zur Kennzeichnung der vorstehenden Fälle ist daher, wenn auch bedingt, die verschiedenartige Löslichkeit in Alkohol geeignet.

Fette, die Glyceride von Oxyfettsäuren enthalten, namentlich Ricinusöl, sind in Petroläther unlöslich; wenig löslich in Petroläther, auch bei höherer Temperatur, sind sehr hochschmelzende Fette sowie Mono- und Diglyceride.

In Eisessig zeigen die Fette ganz verschiedene Löslichkeit; nur Ricinusöl (kalt völlig löslich) und Cruciferenöle (auch in der Siedehitze unvollständig löslich) zeichnen sich durch spezifische Löslichkeiten aus.

Die besten, aber auch teuersten Lösungsmittel für Fette sind Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Trichloräthylen, welche deshalb in chemischen Wäschereien zur Entfernung älterer Fettflecke, Ölfarbentflecke usw. benutzt werden. Auch in Anilin lösen sich fette Öle und Fettsäuren, bei schwachem Erwärmen auch feste Fette leicht auf (Unterschied von Mineralölen). Zur Trennung beider Ölarthen ist aber Anilin nicht geeignet, da sich in Mischungen mit fetten Ölen auch Mineralöle leichter lösen (s. a. S. 341).

b) Kritische Lösungstemperaturen.

Lösungen von 1 Gewichtsteil Fettsäuren in 2 Gewichtsteilen Essigsäure (81,18%) werden im offenen Röhrchen abgekühlt, bis Trübung auftritt¹⁾. In Fettsäuregemischen ist die kritische Lösungstemperatur dem Mischungsverhältnis proportional.

Auch Eisessig²⁾ oder ein Gemisch aus 9 Teilen Essigsäure und 1 Teil Butter- oder Propionsäure mit 1—2% Wasser³⁾ sind zur Feststellung der kritischen Lösungstemperaturen vorgeschlagen worden.

Tabelle 118.

Kritische Lösungstemperaturen von Fettsäuren in Essigsäure von 81,18%.

Rübölsäuren	107°	Nigerölsäuren	85°
Technische Ölsäure	98° (?)	Cottonölsäuren	82,5°
Technische Stearinsäure	94° (?)	Leinölsäuren	72°
Olivenölsäuren	93°	Palmkernfettsäuren	49°
Erdnußölsäuren	90°	Cocosfettsäuren	33°
Sesamölsäuren	89°	Ricinusölsäuren	13,5°
Maferatalsäuren	88°		

Die kritische Lösungstemperatur in Alkohol, auch „Crismmerzähl“⁴⁾ (s. Tab. 119 u. 120) genannt, wird im zugeschmolzenen Röhrchen (9 cm lang, \varnothing 6—8 mm) an Lösungen von 1—2 Tropfen Öl im doppelten Volumen Alkohol festgestellt; die Ausführung ähnelt einer Schmelzpunktsbestimmung und wird möglichst wiederholt. Glyceride der Oxyssäuren und niedrigmolekularer Säuren erniedrigen die Crismmerzähl. Für Mischungen von Fetten gilt die Formel:

1) Valenta, Dinglers Polyt. Journ. 252, 297 (1884); van Kregtens, Olien en Vetten 4, 185 (1919); d. Chem. Zentralbl. 1921, IV 665.

2) Grimme, Seifensiederztg. 46, 358, 379 (1919).

3) Parkes, Analyst 43, 82 (1918); d. Chem. Zentralbl. 1919, IV 91.

4) Crismer, Bull. Assoc. Belg. Chim. 9, 145 (1895); 10, 312 (1896); Crismer und Motteu, J. Soc. Chem. Ind. 15, 300 (1896); Herlant, ibid. 562; Cesaro, Bull. Acad. Royal. Belg. 1907, 1004; van Kregtens, loc. cit.

$$T_m = \frac{nT_a + (100-n)T_b}{100}$$

- T_m = kritische Temperatur der Mischung
 T_a = kritische Temperatur des Bestandteiles a
 T_b = kritische Temperatur des Bestandteiles b
 n = Volumprozent von a in der Mischung
 $100 - n$ = Volumprozent von b in der Mischung.

Tabelle 119.

Kritische Lösungstemperaturen von Triglyceriden in Alkohol vom spez. Gew. 0,792 bei 20°.

Butyrin	unter -10,0°	Palmitin	56,0°
Laurin	30,0°	Stearin	66,0°
Myristin	40,5°	Olein	70,0°

Tabelle 120.

Kritische Lösungstemperaturen von Fetten, Wachsen u. dgl. in Alkohol vom spez. Gew. 0,8195 bei 15,5°.

Ricinusöl	0°	Sesamöl	120—121°
Cocosnußöl	71—74°	Olivenöl, Erdnußöl	123°
Rinderklauenöl	95°	Schweinefett	124°
Hammeklaueöl	102°	Kakaobutter	126°
Hanföl	97°	Rüböl	132,5°
Nußöl	100,5°	Walrat	117°
Schmalzöl	104°	Bienenwachs, gebl.	125—126°
Butterfett	99—101°	Bienenwachs, ungebl.	129—131,5°
Japantalg	100°	Carnaubawachs	154,5°
Hammeltalg	116°	Paraffin (Schm. 42/44°)	144°
Baumwollsamensöl	115,5—116°	Paraffin (Schm. 60/61°)	159,2°
Mandelöl	119,5°	Ozokerit	167—180°

In 40 Tropfen verdünnterem Alkohol von 85 Vol.- $\frac{0}{100}$ ($d^{15} = 0,8481$) gaben 10 Tropfen Ricinusöl eine kritische Lösungstemperatur von 66—67°, alle anderen Öle bedeutend höhere Werte, so daß 2 $\frac{0}{100}$ fremder Zusätze nachzuweisen sind ¹⁾.

c) Spezifisches Gewicht und Ausdehnungskoeffizient. Das spezifische Gewicht der reinen Fette schwankt zwischen 0,913 und 0,996 (s. S. 5 u. 598 ff.); es steigt ziemlich regelmäßig mit der Höhe der Jodzahl. Ricinus-, Traubenkern- und Crotonöl haben infolge ihres Gehaltes an Oxyssäuren das höchste spez. Gew. 0,955—0,9736.

Feste Fette haben spez. Gew. 0,920—0,970.

Auf Reinheit und Art eines Fettes läßt die Dichte allein nicht immer sichere Schlüsse zu.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes erfolgt nach S. 4 ff.

Der Ausdehnungskoeffizient der fetten Öle und Wachse, dessen Kenntnis für die Umrechnung der Dichte von Wichtigkeit ist, schwankt von 0,000 654—0,000 770. Die Änderung des spez. Gew. mit der Temperatur ($d \times \alpha$) beträgt im Durchschnitt $\pm 0,0007$ für 1° Temperaturdifferenz (vgl. Tab. 121).

¹⁾ Cherscheffsky, Ann. chim. anal. appl. 23, 75 (1918); durch Z. angew. Chem. 31, R. 400 (1918).

Tabelle 121.

Korrektion für die spezifischen Gewichte fetter Öle und Wachse¹⁾.

Material	Korrektion × 10 ⁶ für 1° Temp.- Änderung	Material	Korrektion × 10 ⁶ für 1° Temp.- Änderung
Baumwollsaatöl	677	Olivenöl	729
Bienenwachs	838	Palmkernfett	701
Butter	664	Palmfett	727
Cocosnußöl	686	Ricinusöl	690
Erdnußöl	675	Robbentran	654
Japanwachs	734	Rüböl	675
Kakaobutter	772	Schweinefett	703
Klaufenfett	671	Sesamöl	687
Lebertran	685	Sonnenblumenöl	746
Leinöl	690	Spermacetiöl	815
Menhadenöl	698	Talg	727
Mohnöl	744	Walfischtran	745

d) Schmelzpunkt. Bedeutung und Bestimmung dieser Konstante s. S. 40.

Zu den dort angeführten Methoden ist noch eine wenig beachtete Capillarröhrchenmethode²⁾ hinzuzufügen, bei der ein solches beiderseitig offenes Röhrchen durch Eintauchen an einem Ende mit Fett gefüllt und durch ein Korkscheibchen eben noch auf Wasser schwimmend gehalten wird. Im Augenblick des Schmelzens sinkt der Apparat unter.

e) Erstarrungspunkt (s. Tab. 122 und 142ff.).

Flüssige Fette. Der Erstarrungspunkt fetter Öle wird lediglich im Reagensglas, nicht im U-Rohr bestimmt; bei der Prüfung muß unter Bewegung abgekühlt werden. Vgl. S. 41 ff., 307 ff.

Feste Fette vgl. S. 41.

Die Ermittlung des Titertests (Erstarrungspunkt der aus einem Fett abgeschiedenen Fettsäuren) ist zuverlässiger als die des vom wechselnden Gehalt an freien Fettsäuren abhängigen Erstarrungspunktes des Fettes selbst und wird daher in der technischen Analyse vorgezogen. Die verschiedenen, im Prinzip gleichen Bestimmungsmethoden weichen voneinander nur in der Apparatform und der Art des Erstarrenlassens (Schütteln oder Nichtschütteln) ab.

α) Dalicansches Verfahren. (In Frankreich und Amerika als „Einheitsverfahren“ der Internationalen Analysenkommission, London 1909, offiziell; in England ist die etwas abweichende Bestimmung nach Norman-Tate üblich.) 50 g Fett werden durch einstündiges Kochen am Rückflußkühler mit 300 cm³ alkoholischer n/1-Lauge verseift. Nach Verdampfen des Alkohols wird die Seife in Wasser aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die Lösung erhitzt, so daß die Fettsäuren sich als klare, ölige Masse, frei von festen Partikeln, auf der wäßrigen Lösung absetzen. Diese zieht man mit einem Heber ab und wäscht die Fettsäuren mit heißem Wasser mineralsäurefrei. Die 20 min auf dem Wasserbad erwärmten flüssigen Fettsäuren werden durch ein trockenes Falten-

¹⁾ Ubbelohde, Handbuch 1, 309.

²⁾ Boulez, Bull. Soc. Chim. Nord France 4, 133 (1893); Mat. grasses 14, Nr. 174 (1922); durch Grün, Chem.-Ztg. 47, 860 (1923).

filter im Heißwassertrichter filtriert und in ein 16 cm langes, 3,5 cm weites, in dem Hals einer 10 cm weiten und 13 cm hohen Pulverflasche befestigtes Reagensglas gegossen, bis letzteres zur Hälfte gefüllt ist. Ein in $\frac{1}{10}$ Grade geteiltes Thermometer¹⁾ wird so in die geschmolzene Masse eingetaucht, daß das Quecksilbergefäß ungefähr in der Mitte des Fettes steht. Sobald einige erstarrte Fetteilchen am Boden des Glases erscheinen, wird das Fett mit dem Thermometer gerührt, dreimal von rechts nach links und umgekehrt, ohne daß hierbei die Gefäßwandung berührt wird. Die alle 2 min abgelesene Temperatur fällt anfangs, bleibt dann einige Zeit konstant oder steigt noch plötzlich und erreicht ein Maximum, auf dem sie einige Zeit stehen bleibt, um dann wieder zu fallen. Letzterer Punkt ist der Titertest oder Erstarrungspunkt.

β) Methode von Wolfbauer²⁾ (Österreich). Die in üblicher Weise isolierten und sorgfältig getrockneten Fettsäuren aus 120 g Fett füllt man heiß in ein $3\frac{1}{2}$ cm weites, 15 cm hohes Reagensglas, das mittels Korken in eine Pulverflasche eingesetzt ist, bis etwa $1\frac{1}{2}$ cm unter dem Rand ein. Man rührt mit dem Thermometer³⁾, bis die anfangs klare Masse undurchsichtig wird, und beobachtet von diesem Punkt an, ohne weiter zu rühren, das Thermometer, dessen höchster, mehrere min konstant bleibender Stand als Erstarrungspunkt angegeben wird.

γ) Verfahren nach Shukoff s. S. 41.

δ) Finkeners Verfahren⁴⁾, in Deutschland zur zolltechnischen Unterscheidung von Talg, Schmalz und Kerzenfetten benutzt; es ist langwieriger als die übrigen Methoden.

In einem mit Klappdeckel versehenen viereckigen Holzkasten (Abb. 160) ruht ein Glaskolben von 49—51 mm Kugeldurchmesser mit eingeschlifftem Thermometer auf einer Korkunterlage. In den Glaskolben füllt man das zu prüfende Fett oder die Fettsäuren [Abscheidung s. α)] in klarflüssigem Zustande (nach dem Schmelzen soll noch mindestens 10 min in einer unbedeckten Porzellanschale auf siedendem Wasserbade erwärmt werden) bis zur Marke ein, stellt ihn dann sofort in den Kasten, schließt den Deckel und notiert die Temperatur in Zwischenräumen von 2 min. In zweifelhaften Fällen wird das Fett im Kolben abermals geschmolzen und nochmals geprüft.

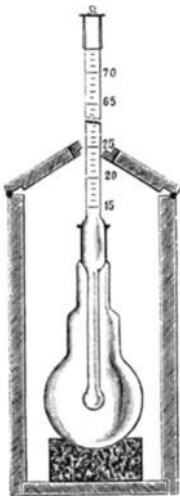


Abb. 160. Apparat nach Finkener zur Bestimmung des Erstarrungspunktes.

Mit einem Erstarrungspunkt unter 30° werden die Fette als schmalzartig, zwischen 30° und 45° als Talge und über 45° als Kerzenstoffe bezeichnet. Jedoch wird Preßtalg noch mit $ep\ 50^{\circ}$ zur Verzollung als Talg zugelassen, wenn er nicht mehr als 5% freier Fettsäure enthält.

Die nach Wolfbauer und Shukoff ermittelten Erstarrungspunkte stimmen untereinander gut überein; die nach Dalican und Finkener erhaltenen liegen etwas niedriger⁵⁾,

¹⁾ Das Thermometer ist von 10 — 60° in $\frac{1}{10}$ Grade geteilt. Die Marke 10° soll 3—4 cm über dem Quecksilbergefäß liegen; dieses soll 3 cm lang und 6 mm dick sein. Bezugsquelle: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin.

²⁾ Mitt. techn. Gew.-Mus. Wien. 1894, 57.

³⁾ Das Thermometer, das sich 4—5 cm über dem Boden des Glases befinden soll, reicht von -1° bis $+60^{\circ}$, ist in $0,2^{\circ}$ geteilt und besitzt zwischen 2 und 28° einen ausgeblasenen Kropf.

⁴⁾ Mitteilungen 7, 27 (1889); 8, 153 (1890); Chem.-Ztg. 20, 132 (1896).

⁵⁾ Shukoff, Chem. Umsch. 6, 12 (1899).

am niedrigsten (bis fast 1° niedriger) die nach Dalican, wahrscheinlich infolge der ungenügenden vorgeschriebenen Trocknung der Fettsäuren und der abweichenden Rohrweite (s. Tab. 122).

Tabelle 122.

Vergleichung der Erstarrungspunkte nach Dalican und Wolfbauer.

Art des Fettes	Talgtitel nach	
	Dalican	Wolfbauer
Stearin	51,2	51,5
Hammeltalg	45,0	45,5
Amerikanisches Knochenfett . .	43,4—5	44,1
„ „	43,1—2	43,8
„ „	41,5	42,0
Russisches Knochenfett	41,1—2	41,7
„ „	40,8—9	41,6

f) Spezifische Wärme. Bestimmung s. S. 46 ff.

Die spezifische Wärme der fetten Öle läßt sich auch nach Graefe berechnen, wenn man die Prozentgehalte des zu prüfenden Öles an C, H und O durch die entsprechenden Atomgewichte 12 bzw. 1 und 16 dividiert und diese Quotienten mit der Atomwärme 1,8 für C, 2,3 für H und 4,0 für O multipliziert ¹⁾. So berechnet sich für Mohnöl, das nach Cloëz 77,5% C, 11,4% H und 11,1% O enthält, die spezifische Wärme zu 0,406.

Tabelle 123.

Spez. Wärme von Fettsäuren und Ölen²⁾.

Fettsäure	Temperatur °C	Spez. Wärme	Fettsäure	Temperatur °C	Spez. Wärme
Buttersäure	24 bis 97	0,526	Myristinsäure		
Caprinsäure			fest	—10 bis 25	0,405
fest	0 „ 16	0,697	flüssig	65 „ 142	0,532
flüssig	35 „ 103	0,524	Palmitinsäure		
Caprylsäure			fest	—10 „ 25	0,484
fest	—11 „ 8	0,630	flüssig	65 „ 104	0,653
flüssig	16 „ 90	0,545	Stearinsäure		
Cerotinsäure			fest	0 „ 30	0,397
fest	0 „ 30	0,387	flüssig	75 „ 137	0,550
flüssig	80 „ 124	0,607	Valeriansäure . .	23 „ 93	0,590
Laurinsäure			Olivenöl		
fest	—10 „ 25	0,432	($d^{15} = 0,911$) .	6,6°	0,471
flüssig	40 „ 100	0,572	Ricinusöl	—	0,434

g) Optisches Drehvermögen. Die optische Aktivität der meisten Fette ist im allgemeinen äußerst gering (s. Tab. 124). Durch Gegenwart aktiver Triglyceride oder von Harzöl, Harzsäuren u. a. erhöht sich die Drehung über 1°; in geringerem Maße rufen auch Sterine (Fisch-

¹⁾ Petroleum 3, 521 (1907/08). ²⁾ Guillot, Paris (Baillière et Fils) 1895.

und Leberöle), Sesamin (Sesamöl), Methylheptylcarbinol (Cocosfett) und andere unverseifbare Stoffe (s. Tab. 126) optische Aktivität hervor. Die giftigen Fette der Chaulmugragruppe (s. Tab. 125) werden an ihrem beträchtlichen Drehvermögen in Speisefetten erkannt (s. a. S. 557).

Die völlig klaren Fette (entfärbt, filtriert) werden nach S. 60 ff. geprüft, flüssige am besten unverdünnt im 200-mm-Rohr.

Tabelle 124.
Optisches Drehvermögen einiger Fette¹⁾.

Art des Fettes	Drehung in	
	Saccharimetergraden ²⁾ (200-mm-Rohr, 13–15°)	Bogengraden (200-mm-Rohr)
Leinöl, Nußöl	– 0,3	+ 6' (?)
Erdnußöl	– 0,4	– 7' bis + 24'
Olivenöl	+ 0,6	—
Mandelöl	– 0,7	—
Rüböl	– 1,6 bis – 2,1	– 5' bis – 10'
Sesamöl	+ 3,1 bis + 9,0	+ 1,03° bis + 1,42°
Lebertrane, weiße	– 0,2 bis – 0,4	– 4' bis – 8'
Lebertrane, gelbe	– 2,8 bis – 3,6	– 1° bis – 1° 16'
Spermacetiöl	+ 1,4	—

Tabelle 125.
Optisches Drehvermögen von Fetten, zyklischen und Oxyfettsäuren³⁾.

Ricinusöl $[\alpha]_D^{15}$	+ 6,4°	Tamanafett	+ 54–64,5°
Stillingiaöl (200 mm-Rohr)	– 6,75°	Marattifett $[\alpha]_D^{20}$	– 74,8 bis – 79,1°
Chaulmugraöl $[\alpha]_D^{15}$	+ 52°	Marattifett $[\alpha]_D^{20}$	+ 49°
Hydnocarpusöl, gepreßt	+ 57,7°	Gorlisamenöl $[\alpha]_D^{15}$	+ 48,8°
„ extrahiert	+ 56,2°	Ricinolsäure $[\alpha]_D$	+ 6,67°
Lukraboöl, gepreßt	+ 42,5°	Chaulmugrasäure	+ 62,1°
„ extrahiert	+ 51°	Hydnocarpussäure	+ 68,1°
Krebaöl	+ 51,8°		

Tabelle 126.
Optisches Drehvermögen einiger in Fetten und Wachsen vorkommender unverseifbarer Stoffe⁴⁾.

Cholesterin $[\alpha]_D^{15}$	– 34,3° bis – 35,8° (in Chloroform, Menozzi)
Cholesterin $[\alpha]_D^{20}$	– 25,6° (in Essigester, Diels und Linn)
Isocholesterin $[\alpha]_D^{15}$	+ 59,1° (in Chloroform, Moreschi)
Sitosterin $[\alpha]_D^{15}$	– 23,14° (Matthes und Heintz)
Brassicasterin $[\alpha]_D^{19}$	– 64° 25' (in Chloroform, Windaus)
Stigmasterin $[\alpha]_D^{20}$	– 45,01° (in Chloroform)
Sesamin $[\alpha]_D^{22}$	+ 68° 36' (Chloroform, Villavecchia und Fabris).

h) Brechungskoeffizient. Die nach S. 62 ff. ermittelten Brechungsindices der Fette steigen im allgemeinen mit der Jodzahl, dem Gehalt

¹⁾ Nach Grün in Lunge-Berl, III, 552 (1923).

²⁾ Bishop, J. Soc. Chem. Ind. 6, 750 (1887).

³⁾ Grün, loc. cit. ⁴⁾ Ebenda S. 553.

an Oxyssäuren und (außer bei Holzöl) dem Grade des Erhitzens¹⁾. Der Gehalt an freien Fettsäuren erniedrigt das Brechungsvermögen der Fette, da die Triglyceride höhere Refraktionen zeigen als ihre Säuren. In den Tabellen S. 598 ff. sind die Brechungskoeffizienten der Fette angegeben; charakteristische Werte haben Rüböl, Leinöl, Holzöl, Ricinusöl (am höchsten) sowie Cocos-, Schweine- und Butterfett (am niedrigsten)²⁾.

Butter soll bei 40° (der üblichen Bezugstemperatur) im Butterrefraktometer 40—44,9 Sk.-T. zeigen; Zusätze fremder Fette erhöhen den Brechungsexponenten, mit Ausnahme von Cocosfett, das ihn herabsetzt. Sehr bequem ist die Untersuchung für Butter- und Schweinefett bei Anwendung des sog. Wollnythermometers, das statt der Temperaturgrade die entsprechenden maximalen Skalenteile anzeigt und dem Zeißschen Refraktometer mit Beschreibung beigefügt ist.

i) Die Dispersion (s. S. 63 unten u. 64 oben, 458) kann, wenn geschickt gewählte Zusätze fremder Öle die Abweichung des Brechungskoeffizienten ausgleichen, zur Prüfung herangezogen werden. Die im allgemeinen den Refraktionen folgenden Dispersionswerte sind charakteristisch für Cocosfett, Leinöl und vor allem Holzöl (s. Tab. 127). Bei letzterem vermindert Polymerisation (Erhitzen) sowohl Refraktion wie Dispersion, während sie sonst jene erhöht und diese herabsetzt. Freie Säure steigert die Dispersion, Oxydation erhöht außerdem auch die Refraktion. Bereits 5% fremdes Öl geben in Holzöl deutliche Dispersionsänderung.

Die Bestimmung geschieht z. B. im Zeiß-Pulfrich-Refraktometer mit Wasserstoff-Rohr (2 mm Druck) und einem Prisma von $n_D^{20} = 1,62197$; auf diese Weise wurden die folgenden Tabellenwerte ($\text{Disp.} = (n_F - n_D)/(n_D - 1)$) ermittelt³⁾.

Tabelle 127.

Dispersionswerte.

Bei trocknenden und Seetierölen im allgemeinen	47,8—51,7
„ nichttrocknenden Ölen im allgemeinen	49,8—55,4
Speziell bei Cocosfett	59,8
„ „ Leinöl	45,8
„ „ Holzöl	26,9

Für 1° Temperaturerhöhung beträgt die Abnahme 0,00002.

k) Viscosität. Vgl. S. 10 ff. Abgesehen von der Ricinusölgruppe haben die Fette nur in engen Grenzen schwankende Zähigkeiten; der Zusammenhang mit der chemischen Konstitution ist noch wenig studiert. Im allgemeinen steigt die Zähigkeit mit dem Molekulargewicht und dem Sättigungsgrade⁴⁾ der Fettsäuren sowie dem Gehalt an Oxyssäuren und dem Grade der Polymerisation und Kondensation (s. Tab. 2 u. 128).

¹⁾ Utz, Chem. Umsch. **10**, 76 (103); Fahrion, Farbenztg. **18**, 2418 (1913).

²⁾ Löwe, Chem.-Ztg. **45**, 25 (1921); Utz, Z. angew. Chem. **33**, 264, 268 (1920).

³⁾ Fryer und Weston, Analyst **43**, 311 (1918), d. Chem. Zentralbl. 1919, II, 868; Die optische Dispersion von Ölen in analytischer Beziehung vgl. a. Szalagyi, Bioch. Z. **66**, 149 (1914).

⁴⁾ Normann, Chem. Umsch. **27**, 216 (1920); vgl. a. Clulow und Taylor, J. Soc. Chem. Ind. **39**, 291 (1920); Schwedhelm, Chem.-Ztg. **44**, 638 (1920); Vogel, Phys. Ztschr. **22**, 645 (1922).

Tabelle 128.
Viscosität fetter Öle nach Normann.

	E_{50}		$E_{1.0}$
Leinöl	2,9	Ölsäureäthylester	< 2
Cocosfett	3,1	Erucasäureäthylester	wenig > 2
Butterfett	3,4	Ricinussäureäthylester	„ > 4
Olivenöl	4,0	Ricinussäuremethylester	„ > 5
Rüböl	4,0—5,0		
Rüböl, geblasenes	oft > 30		

1) Oberflächenspannung und Molekularvolumen. Die Schmierfähigkeit fetter Öle soll nach einzelnen Autoren¹⁾ wegen ihres die Capillaritätseigenschaften günstig beeinflussenden Gehalts an freien Fettsäuren, auch wenn dieser nur minimal ist, höher sein als diejenige von Mineralölen.

Außer der Oberflächenspannung sollen nach Woog²⁾ eine Reihe anderer physikalischer und physikalisch-chemischer Eigenschaften, z. B. Viscosität, Elastizität, Adsorption, Molekularvolumen, bei der Schmierfähigkeit mitbestimmend sein, letzteres insbesondere deshalb, weil es z. B. die Größe der Verkeilung (coincement), d. h. den Widerstand der Moleküle gegen gewisse Bewegungen bedingt; die Gesamtheit der vorgenannten Eigenschaften veranlasse, dem größeren Molekularvolumen fetter Öle entsprechend, im Vergleich zu Mineralölen die größere Schlüpfrigkeit der fetten, insbesondere der tierischen Öle.

In Ergänzung der in Tab. 6, S. 38 mitgeteilten Werte von α seien noch folgende Werte der Oberflächenspannung gegen Luft für fette Öle angeführt:

Tabelle 129.
Oberflächenspannung α fetter Öle, Wachse und Harzöle.

Art des Öles	d_4^{18} × 10000	t °C	α mg/mm	Beobachter Methode	% freie Säure ber. als Ölsäure
Erdnußöl (vom Verein Deutscher Ölfabriken) .	—	+ 16	3,21	Holde und J. Mühlmann	1,65
Erdnußöl (Bremen- Besigheimer Ölfabriken)	—	+ 16	3,11	dgl.	7,4
Cottonöl (Verein Deutscher Ölfabriken)	—	+ 16	3,22	dgl.	0,15
Hanföl	9286	18	3,50	Grunmach und Bein, Capillar- plattenmethode	—
Schweres Harzöl	9844	18	3,50	dgl.	—
Leindotteröl	9254	18	3,36	dgl.	—
Mandelöl	9167	18	3,35	dgl.	—
Olivenöl	9151	18	3,37	dgl.	—
Pfirsichkernöl	9224	18	3,39	dgl.	—
Ricinusöl	9612	18	3,70	dgl.	—
Sesamöl	9212	18	3,24	dgl.	—
Walrat	—	44	3,32	dgl.	—
Wachs	—	68	3,41	dgl.	—
Walnußöl	—	18	3,37	dgl.	—

¹⁾ Wells and Southcombe, J. Soc. Chem. Ind. **39**, 51 (1920); d. Chem. Zentralbl. 1920, IV 200; Chem. News **121**, 133 (1920); d. Chem. Zentralbl. 1921, II 236; Boys, J. Soc. Chem. Ind. **39**, 58 (1920).

²⁾ Compt. rend. **173**, 303 (1921); d. Chem. Zentralbl. 1921, IV 1191.

13. Quantitative chemische Kennzahlen.

Wenn die qualitativen und physikalischen Prüfungen der Fette keinen Verdacht auf Gegenwart fremder Zusätze ergeben haben, oder auch zur näheren, eventuell ungefähr quantitativen Kennzeichnung von Zusätzen, deren Gegenwart aus den Ergebnissen der vorstehenden Prüfungen gefolgert wird, bestimmt man die sog. quantitativen Kennzahlen. Hierher gehören in erster Linie Verseifungszahl und Jodzahl, weiterhin z. B. bei Butter, Cocosfett usw. die Reichert-Meißl- und Polenske-Zahl, die Acetyl- bzw. Hydroxylzahl zur Kennzeichnung von Ölen der Ricinolsäuregruppe, die Hexabromidzahl zur Kennzeichnung von reinem Leinöl, die Destillationszahl nach Kronstein zur Kennzeichnung von reinem Holzöl.

Diese Kennzahlen sind nur an den durch Filtration (bei festen Fetten Warmfiltration) von mechanischen Verunreinigungen befreiten, wasser- und mineralensäure- bzw. alkalifreien Fetten zu ermitteln.

a) Säurezahl. Bestimmung (s. S. 73) an 1—5 g Fett je nach der voraussichtlichen Höhe des Säuregehalts.

Der Säuregehalt eines Fettes wird in der Technik mitunter auch in Säuregraden [nach Köttstorfer¹⁾: $\text{S.-G.} = \text{Anzahl cm}^3 \text{ n}_{1/1}\text{-Lauge auf 100 g Fett}$] angegeben.

$$\text{S.-G.} = 100 \cdot \text{S.-Z.} / 56,11 = 1,782 \text{ S.-Z.}$$

Die Ermittlung des Gehalts an freier Säure durch Leitfähigkeitsbestimmung oder elektrometrische Titration²⁾ liefert ebenso genaue Resultate wie die maßanalytische Methode.

b) Verseifungszahl. Definition S. 245.

Nach Tab. 142—148 sind hauptsächlich Rüböl, Senföl, Ricinusöl und Spermacetiöl durch niedrigere Verseifungszahlen gegenüber den übrigen fetten Ölen charakterisiert. Öle mit hoher Verseifungszahl, z. B. Meer-schweintran 216—272, Palmkernfett 248, Cocosnußfett 246—268 usw. weisen bemerkenswerte Gehalte an flüchtigen Säuren mit niedrigem Molekulargewicht auf (Reichert-Meißl-Zahl 2,5—65,8, s. Tab. 142 bis 148). Für reine Fette ermöglicht die direkte Bestimmung der Verseifungszahl die Identifizierung und Bewertung; bei Rohfetten gibt die Ermittlung der „Verseifbarkeit“ (s. S. 544) Aufschluß³⁾.

a) Warme Verseifung nach Köttstorfer⁴⁾.

Etwa 1 g Öl wird in einem Erlenmeyer-Kölbchen aus Jenenserglas von 200 cm³ Inhalt mit 20 cm³ alkoholischer n₂-Kalilauge auf dem Wasserbade 15 min unter Rückfluß (am besten in einem Schliffkolben) erhitzt; 20 cm³ in gleicher Weise aus derselben Pipette abgelassene Lauge (immer dieselbe Tropfenzahl nachfließen lassen!) werden zur Ermittlung des veränderlichen Titors der alkoholischen Lauge gleichzeitig 1/4 h auf dem Wasserbade gekocht. Nach Zusatz von Phenolphthaleinlösung — in der Hauptprobe außerdem 10 cm³ neutralisiertem absoluten Alkohol —

¹⁾ Burstyn bezog die Laugenmenge auf 100 cm³ Öl; diese Festsetzung ist zuweilen noch in Gebrauch (s. S. 612/613).

²⁾ Kremann und Muß, Die Seife 7, 161, 612 (1921); derselbe und Schöpfer, ebenda 7, 656 (1921).

³⁾ Davidsohn, Seifensiederztg. 49, Nr. 13 (1922); Z. Öl- u. Fettind. 42, 273 (1922); Goldschmidt, ebenda 42, 233, 273 (1922).

⁴⁾ Z. analyt. Chem. 18, 199 (1879); 21, 394 (1882).

wird mit $n/2$ -Salzsäure zurücktitriert. Bei dunkleren Ölen, z. B. rohen Cottonölen, Tranen, die sich mit Laugen dunkelrot färben, benutzt man 2 cm^3 2% ige alkoholische Alkaliblauf-6 B-Lösung oder 1% ige alkoholische Thymolphthaleinlösung¹⁾; letztere ist in neutraler und saurer Lösung farblos, in alkalischer schön blau (oder blaugrün bis schmutziggrün).

Beispiel: Einwage 1,1167 g.

20 cm^3 Lauge entspr. $18,69 \text{ cm}^3$ $n/2$ -Säure (1 cm^3 $n/2$ -Säure = $0,028 \text{ g KOH}$).

Zurücktitriert mit $11,01 \text{ cm}^3$ $n/2$ -Säure.

Laugenverbrauch für Verseifung entspr. $7,68 \text{ cm}^3$ $n/2$ -Säure.

V.-Z. = $7,68 \cdot 28/1,1167 = 192,6$ (mg KOH).

Bei Mischungen von fetten Ölen mit Mineralöl, Paraffin u. dgl. verfährt man nach S. 246, bei Anwesenheit von Wachsen nach S. 247.

Innere Ester (Estolide, Lactone), die aus einem oder mehreren Molekülen einer Oxyssäure unter Wasseraustritt entstehen können, sind gleich den Wachsen schwer verseifbar. Man setzt in solchen Fällen dem Reaktionsgemisch höhersiedende Lösungsmittel (Petroleumbenzin vom Kp. $80-100^\circ$, Toluol, Xylol) hinzu und erreicht, wenn man auf homogene Lösung achtet, meist schon nach 1 h völlige Verseifung. Amylalkohol ist nicht verwendbar, da er beim Kochen mit Kalilauge partiell zu Isovaleriansäure oxydiert wird²⁾. Für solche Fette mit inneren Estern sowie Wachse wird auch die Verseifung mit Natriumalkoholat empfohlen³⁾.

3 g Wachs (1,5 g Fett) werden mit 20 cm^3 höhersiedendem Benzin und 25 cm^3 Natriumalkoholatlösung ($11,5 \text{ g Na}$ in $1/2 \text{ l}$ absolutem Alkohol unter Kühlung gelöst, auf 1 l aufgefüllt) 1 h gekocht und bei 80° zurücktitriert (Phenolphthalein).

β) Kalte Verseifung⁴⁾. Fette (auch Bienenwachs, Insektenwachs usw.) werden in Petroläther- oder Benzinlösung von alkoholischer $n/1$ -Kalilauge (Alkohol 96 Gew.-%) in 18–20 h bei Zimmertemperatur vollständig verseift. Das wenig eingebürgerte Verfahren ist zweckmäßig bei Fetten, die beim Kochen mit Alkali tiefergehend zersetzt werden können (hochungesättigte Tranfettsäuren, Faktis usw.), und ist für Mineralöl-Fettgemische und Wollfett noch nicht erprobt.

2–4 g Öl werden im Erlenmeyerkolben in 25 cm^3 Petroläther (Bienen- und Insektenwachs in bei etwa 100° siedendem heißen Benzin) gelöst und mit 25 cm^3 alkoholischer (96 gew.-%-iger Alkohol) $n/1$ -Kalilauge versetzt. Gleichzeitig ist eine blinde Probe anzusetzen. Die Kolben sind mit Gummikappe zu verschließen. Nach Stehen über Nacht (bei Wachsen nach 24 h) wird mit $n/2$ -Salzsäure zurücktitriert.

e) Die Esterzahl (fälschlich „Ätherzahl“) gibt die zur Verseifung des Neutralfettes in 1 g der Probe nötige Anzahl Milligramm Kaliumhydroxyd an, ist also die Differenz aus Verseifungs- und Säurezahl.

Die Bestimmung der Esterzahl kommt bei Prüfungen von Fettprodukten selten in Betracht (zur Bestimmung des Glyceringehaltes, S. 639), ist aber für die Untersuchung des Bienenwachses wichtig (S. 747).

d) Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren und Triglyceride. Das mittlere Molekulargewicht der in einem Fett enthaltenen Fettsäuren

¹⁾ Holde, Chem. Umsch. 25, 73 (1918).

²⁾ L. Dupont und Société Darasse Frères, Am. Pat. 1389187, Engl. Pat. 137064; durch Chem. Zentralbl. 1921, IV, 1221 u. 1922, II, 1172.

³⁾ Grün in Lunge-Berl III, 563 (1923).

⁴⁾ Henriques, Z. angew. Chem. 4, 721 (1891).

ist gemäß Tab. 130 (dasjenige der einzelnen Fettsäureindividuen s. Tab. 110) für Rüböl und Ricinusöl charakteristisch hoch und dient besonders zur Kennzeichnung von Fetten in Gemischen mit Mineralölen. Vgl. a. S. 536 ff.

Zwecks Abscheidung der Fettsäuren sind die Fette zu verseifen und vom Mineralöl durch Petrolätherextraktion zu trennen. Bei Abscheidung der Fettsäuren aus der Seifenlösung (s. S. 545) ist diese vor Zusatz der Mineralsäure durch Abdampfen von Alkohol zu befreien, damit sich keine Äthylester bilden.

Zur Molekulargewichtsbestimmung ist eine Probe der Fettsäuren von etwa 1 g, genau abgewogen, mit 20 cm³ alkoholischer n/2-Lauge $\frac{1}{4}$ h zu verseifen und der Überschuß an Lauge wie bei der Bestimmung der Verseifungszahl mit n/2-Salzsäure zurückzutitrieren. Bloßes Titrieren der in Alkohol gelösten Säuren bei Zimmertemperatur ergibt oft bei gemischten Fettsäuren aus natürlichen Fetten zu niedrigen Alkaliverbrauch und zu hohe Molekulargewichte, weil diese Fettsäuregemische öfter, in erhöhtem Maße beim Altern, anhydrid- oder lactonartige Stoffe enthalten, die erst beim Kochen mit Alkali gespalten werden ¹⁾.

Aus der nach b ermittelten Verseifungszahl wird das Molekulargewicht M der Fettsäuren berechnet: $M = 56\ 110/V$.-Z.

Die Differenzen in den aus der Neutralisationszahl und den aus der Verseifungszahl berechneten Molekulargewichten schwanken von 0 bis etwa 20, beispielsweise bei Rüböl je nach Alter von 5,7—9,1, bei Cottonöl von 3—14,4, bei Leinöl von 10,3—19,6.

Tabelle 130.

Mittlere (durch Titration ermittelte) Molekulargewichte von Fettsäuren.

Fettsäuren aus	Tortelli und Pergami	Materialprüfungsamt
Mandelöl	277,5	267
Cottonöl	274,3	263
Arachisöl	280,5	—
Colzaöl (Rüböl)	309,1	304
Ricinusöl	296,7	—
Leinöl	273,2	275
Olivenöl	279,1	—
Rindertalg	270,8	—
Schweineschmalz	276,2	—
Pflanzentalg	262,1	—
Knochenöl	—	273

Die Bestimmung des Molekulargewichts fetter Öle nach der Beckmannschen Methode ergibt wie bei vielen anderen organischen Stoffen mit der Konzentration im Lösungsmittel wechselnde Werte ²⁾.

Bei Verwendung von dreimal gepreßter Stearinsäure als Lösungsmittel wurden folgende befriedigende Werte erhalten ³⁾.

¹⁾ Tortelli und Pergami, Chem. Umsch. **9**, 182, 204 (1902).

²⁾ Normann, Chem.-Ztg. **31**, 188 (1907).

³⁾ Seaton und Sawyer, J. Ind. Eng. Chem. **8**, 490 (1916), durch Chem. Umsch. **25**, 65 (1918).

Tabelle 131.
Molekulargewichte von unerhitzten und erhitzten Ölen.

Ölart	Mol.-Gew.
Rohes Leinöl, chemisch gereinigt	735—760
Raffiniertes Leinöl 2 h auf 315° erhitzt . .	1220—1250
Rohes chinesisches Holzöl	825—855
3 h auf 230° erhitztes Holzöl	1700—1760

Tabelle 132.
Molekulargewichte und Verseifungszahlen von Triglyceriden.

Triglycerid	Formel	Mol. Gew.	V.-Z.
Butyrin	$C_3H_5(O \cdot C_4H_7O)_3$	302	557,3
Valerin	$C_3H_5(O \cdot C_5H_9O)_3$	344	489,2
Caproin	$C_3H_5(O \cdot C_6H_{11}O)_3$	386	436,1
Caprin	$C_3H_5(O \cdot C_{10}H_{19}O)_3$	554	303,7
Laurin	$C_3H_5(O \cdot C_{12}H_{23}O)_3$	638	263,8
Myristin	$C_3H_5(O \cdot C_{14}H_{27}O)_3$	722	233,1
Palmitin	$C_3H_5(O \cdot C_{16}H_{31}O)_3$	806	208,8
Stearin	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{35}O)_3$	890	189,1
Olein	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{33}O)_3$	884	190,4
Linolein	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{31}O)_3$	878	191,7
Ricinolein	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{33}O_2)_3$	932	180,2
Ercuin	$C_3H_5(O \cdot C_{22}H_{41}O)_3$	1052	160,0

e) **Molekularrefraktion.** Aus dem Brechungskoeffizienten (n) und den bekannten Werten der Dichte (d ; s. S. 560 c) und des Molekulargewichtes (M) berechnet sich die Molekularrefraktion (R) nach der Lorenz-Lorentz'schen Formel:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

Für n und d ist die gleiche Bezugstemperatur vorausgesetzt.

Der gefundene Wert der Molekularrefraktion kann im Vergleich mit der aus den Atomrefraktionen (s. Tab. 133) durch Summierung berechneten Molekularrefraktion als Kriterium für den Reinheitsgrad fettchemischer Individuen herangezogen werden¹⁾.

Tabelle 133.
Atomrefraktionen für n_D^{20} .

Symbol	Atomrefraktion	Symbol	Atomrefraktion
C	2,418	Cl (an Alkyl gebunden) . .	5,967
CH ₂	4,618	Cl (an Carbonyl gebunden) .	6,336
H	1,100	Br	8,865

¹⁾ Vgl. die S. 519 zitierten Arbeiten über Fettsäureanhydride von Holde, Weill und Rietz; ferner Klimont, Z. angew. Chem. 24, 254 (1911).

²⁾ Eisenlohr, Refraktometr. Hilfsbuch, Leipzig 1911; Spektrochemie organ. Verbindungen, Stuttgart 1912.

Tabelle 133 (Fortsetzung).

S y m b o l	Atom- refraktion	S y m b o l	Atom- refraktion
J	13,900	O' (Hydroxylsauerstoff) . . .	1,525
O'' (Carbonsauerstoff) . . .	2,211	≡ (Äthylenbindung)	1,733
O < (Äthersauerstoff)	1,643	≡ (Acetylenbindung)	2,398

Beispiel: Elaidinsäureanhydrid hatte $d_4^{100} = 0,8338$; $n_D^{100} = 1,4339$, $M = 547$.
 R (gef.) = 170,72.

Es berechnet sich für $(C_{18}H_{33}O)_2O$

$$R' = (36 \cdot 2,418 + 66 \cdot 1,100 + 2 \cdot 2,11 + 1,643 + 2 \cdot 1,733) = 169,72.$$

f) Die **Hehnerzahl**¹⁾. Diese Zahl sollte ursprünglich den Prozentgehalt eines Fettes an wasserunlöslichen Fettsäuren zwecks analytischer und technischer Kennzeichnung des Fettes angeben; sie ist indessen bei Fetten mit wasserlöslichen Säuren nicht scharf zu erfassen, da die auf der Grenze der Wasserlöslichkeit stehenden niederen Fettsäuren (Capryl-, Caprin-, Laurinsäure) nicht genau durch Wasserlöslichkeit von den höheren Fettsäuren zu trennen sind²⁾. Die Hehnerzahl, die bei den übrigen Fetten ohne wasserlösliche Säuren ziemlich konstant ist und meistens entsprechend dem Gesamtfettsäuregehalt 95 beträgt (Schwankungen von 92—95), ist bei Cocosfett 83,5—90,5, bei Butter 86—88, bei Palmkernfett 87,6—91,1, bei Delphintran vom Kopf 66,3. Bei Wachsen werden die wasserunlöslichen Alkohole in die Hehner-Zahl eingeschlossen, so daß diese hier oberhalb 100 liegt.

Die Bestimmung erfolgt bei Fetten z. B. durch Verseifung von 3—4 g Fett und Abscheidung der Fettsäuren nach der Wachskuchenmethode (s. S. 681). Der Kuchen wird mit mindestens 2 l heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen (über die Operation des Auswaschens besteht in der Literatur keine einheitliche Vorschrift), getrocknet und gewogen.

Man hat neuerdings die Bestimmung der Hehner-Zahl meistens verlassen und mehr die Bestimmung des Gesamtfettsäuregehaltes nach S. 545 oder, soweit es sich um analytische Kennzeichnung der Reinheit eines Fettes handelt, die im folgenden beschriebenen Kennzahlen herangezogen.

g) **Reichert-Meißl- und Polenske-Zahl**. Der Gehalt eines Fettes an flüchtigen wasserlöslichen und wasserunlöslichen Fettsäuren wird in der Fettanalyse in der Regel nicht prozentual, sondern durch das Alkali-äquivalent der in einer bestimmten Menge Fett enthaltenen, mit Wasserdampf flüchtigen Fettsäuren ausgedrückt.

Die Reichert-Meißl-Zahl (R.-M.-Z.)³⁾ gibt die Kubikzentimeter $n/10$ -Lauge an, welche die aus 5 g Fett erhaltenen flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren genau neutralisieren; sie wird bei Schmierölen nur bei auffallend hoher, z. B. von Meerschweintran, Palmkernfett oder

¹⁾ Z. analyt. Chem. 16, 145 (1877). Vgl. Benedikt-Ulzer, 5. Aufl. S. 141.

²⁾ Goldschmidt, Seifenfabr. 40, 406 (1920).

³⁾ Reichert, Z. analyt. Chem. 18, 86 (1879); Meißl, Dinglers Polyt. Journ. 233, 229 (1879).

geblasenen Ölen herrührender Verseifungszahl bestimmt und dient hauptsächlich zum Nachweis von Verfälschungen der Naturbutter (R.-M.-Z. = 20—33) mit Margarine, Schweineschmalz (R.-M.-Z. = 0—1) und Cocosfett (R.-M.-Z. = 5—8). Eine Prüfung von Butter auf Cocosfett ist erforderlich, wenn die Refraktometeranzeige bei 40° weniger als 42 Sk.-T. beträgt. Kleine Mengen Cocosfett (< 20%) sind aber naturgemäß auf Grund der R.-M.-Z. schwer in der Naturbutter festzustellen; sie werden durch die Polenske-Zahl (P.-Z.) gekennzeichnet, d. h. die Anzahl Kubikzentimeter $n/_{10}$ -Lauge, welche die flüchtigen wasserunlöslichen Fettsäuren aus 5 g Fett neutralisieren (s. a. S. 621).

Das Verhältnis der flüchtigen wasserunlöslichen Säuren zu den flüchtigen löslichen Fettsäuren ist beim Cocosfett groß, bei der Butter klein ¹⁾.

Tabelle 134.

Reichert-Meißl- und Polenske-Zahlen.

Fett	R.-M.-Z.	P.-Z.	$\frac{P.-Z.}{R.-M.-Z.} \cdot 100$
Butter	20—33	1,3—3,0	7,3—9,1
Cocosfett	5—8	16,8—17,8	223—336
Palmkernfett	4—6	8,5—11	183—212

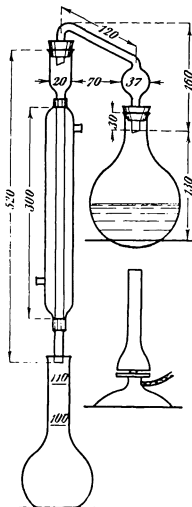


Abb. 161. Apparat zur Bestimmung der Reichert-Meißl- und Polenske-Zahl.

a) Bestimmung der Reichert - Meißl - Zahl ²⁾:

Die folgende Vorschrift ist sowohl bezüglich der Abmessungen des Apparates als auch der Abwägungen genau zu beachten (größere Kolben geben z. B. zu hohe Werte).

5 g filtriertes Fett werden mit 20 g Glycerin und 2 cm³ 50%iger Natronlauge in einem 300-cm³-Kolben aus Jenaer Glas ³⁾ unter ständigem Umschwenken über freier Flamme bis zum Klarwerden der Flüssigkeit verseift ⁴⁾. Die in 90 cm³ ausgekochtem Wasser gelöste, klare und fast farblose, auf 50° erwärmte Seifenlösung wird zuerst mit 50 cm³ verdünnter Schwefelsäure (25 cm³ H₂SO₄ in 1 l), alsdann mit einer Messerspitze voll Bimssteinpulver versetzt und nach sofortigem Verschluss des Kolbens destilliert (Abb. 161). Eisendrahtnetze sind als Unterlage für den Kolben zu vermeiden; man benutzt flache Asbesteller mit 6,5 cm breitem Ausschnitt ⁵⁾. Asbesteller und Eisenring

dürfen nicht glühend werden; man destilliert bei völlig geöffnetem Brenner, aber mit der nur wenig abgestumpften Spitze der Flamme. Überhitzung gibt falsche, meist zu hohe Resultate. 110 cm³ sollen in 19—21 min übergehen und beim Abtropfen eine Temperatur von 20 bis 23° haben.

¹⁾ Benedikt-Ulzer, 5. Aufl., 973ff.

²⁾ Polenske, Z. Nahr. u. Genußm. 7, 273 (1904); vgl. a. A. Heiduschka und K. Pfizenmaier, Beiträge zur Chemie und Analyse der Fette (München 1910).

³⁾ An Stelle des Stehkolbens der Originalvorschrift empfiehlt sich die Benutzung eines Rundkolbens.

⁴⁾ S. a. Leffmann und Beam, Analyst 16, 153 (1891); Analysis of milk and milk products. Philadelphia 1893, 65.

⁵⁾ Arnold, Z. Nahr.- u. Genußm. 23, 389 (1912).

Sobald 110 cm³ überdestilliert sind, wird die Flamme entfernt und die Kolben-
vorlage durch ein anderes Gefäß ersetzt.

Der Kolben mit dem Destillat wird nun, ohne daß man vorher den Inhalt
mischt, 10 min lang so tief in Wasser von 15° eingetaucht, daß sich die Marke 110
etwa 3 cm unter der Oberfläche befindet. Nach 5 min bewegt man den Kolben
im Wasser mehrmals nur so stark, daß die auf der Oberfläche des Destillates schwim-
menden Säuren an die Wandungen des Halses gelangen. Nach 10 min stellt man
den Aggregatzustand der Säuren fest (bei reiner Butter halb feste undurchsichtige
Massen, bei Cocosfett ölig). Nunmehr wird das Destillat durch vier- bis fünfmaliges
Umkehren des mit Glasstopfen verschlossenen Kolbens unter Vermeidung starken
Schüttelns gemischt und durch ein trocknes glattes Filter von 8 cm Durchmesser
filtriert. Eine Trübung des Filtrates infolge emulgierter fester Säuren wird durch
Schütteln mit wenig Kieselgur beseitigt. 100 cm³ des Filtrates werden unter Zusatz
von Phenolphthalein mit n/10-Alkalilauge titriert. Die verbrauchten cm³ Lauge,
multipliziert mit 1,1 (von 110 cm³ Destillat wurden nur 100 cm³ titriert), geben
die Reichert-Meißelsche Zahl an.

β) Bestimmung der Polenske - Zahl ¹⁾:

Zur Bestimmung der wasserunlöslichen flüchtigen Säuren ist völlige Entfer-
nung der wasserlöslichen Säuren nötig. Man wäscht das zum Abfiltrieren der
flüchtigen Säuren nach *a* benutzte Filter dreimal mit je 15 cm³ Wasser, das vor-
her nacheinander das Kühlrohr, das darunter gestellte Gefäß und den 110-cm³-
Kolben passiert hat. Dann verfährt man dreimal mit je 15 cm³ neutralem
90%igem Alkohol in gleicher Weise, füllt das Filter aber immer erst dann von
neuem auf, wenn die vorhergegangene Füllung abgelaufen ist. Die vereinigten
alkoholischen Filtrate werden dann unter Zusatz von Phenolphthalein mit n/10-
Lauge titriert. Die Anzahl der zur Neutralisation verbrauchten cm³ Lauge gibt
die Polenske-Zahl an.

Die Schwankungen bei Doppelbestimmungen sollen nicht erheblich mehr be-
tragen als 10% bei P.-Z. bis 2; 8% bei P.-Z. 2—5; 5% bei P.-Z. 5—10; 4% bei
P.-Z. über 10. Eine Kontrollanalyse mit reinem Schweinefett muß P.-Z. = 0,5 bis
höchstens 0,65 ergeben.

Tab. 135 erlaubt, aus R.-M.-Z. und P.-Z. den Gehalt an Cocosfett
in Butter zu bestimmen. Man findet z. B. R.-M.-Z. = 26,5 und P.-Z. = 3,2;
reinem Butterfett mit R.-M.-Z. 26,5 entspricht P.-Z. 1,9. 1% Cocosfett
erhöht P.-Z. um 0,1, ~~der~~ Differenz 3,2 — 1,9 = 1,3 entsprechen demnach
13% Cocosfettzusatz. Beachtenswert ist, daß auch Butter von Kühen,
die mit Rüben oder Cocoskuchen gefüttert sind, sowie von Ziegen höhere
Polenskezahlen aufweist ²⁾; in diesen Fällen ist die Phytosterinacetat-
probe anzuwenden (s. S. 545).

Tabelle 135.
R.-M.-Z. und P.-Z. von Butter- und Cocosfett-Gemischen ³⁾.

	Reines Butterfett		Dasselbe Butterfett, mit 10% Cocosfett versetzt		Dasselbe Butterfett, mit 15% Cocosfett versetzt		Dasselbe Butterfett, mit 20% Cocosfett versetzt	
	R.-M.-Z.	P.-Z.	R.-M.-Z.	P.-Z.	R.-M.-Z.	P.-Z.	R.-M.-Z.	P.-Z.
1	19,9	1,35	18,7	2,4	18,1	2,9	17,6	3,3
2	21,1	1,4	19,7	2,3	19,2	3,0	18,5	3,6
3	22,5	1,5	21,0	2,5	20,4	2,9	19,8	3,5
4	23,3	1,6	22,0	2,5	21,5	3,1	21,0	3,7

¹⁾ Polenske, loc. cit.

²⁾ Lührig, Pharm. Zentralh. 48, 1049 (1907); 50, 275 (1909); Z. Nahr.- u.
Genußm. 17, 135 (1909); Siegfeld, Chem.-Ztg. 32, 505 (1908).

³⁾ Vgl. Grün in Lunge-Berl III, 623 (1923).

Tabelle 135 (Fortsetzung).

	Reines Butterfett		Dasselbe Butterfett, mit 10% Cocosfett versetzt		Dasselbe Butterfett, mit 15% Cocosfett versetzt		Dasselbe Butterfett, mit 20% Cocosfett versetzt	
	R.-M.-Z.	P.-Z.	R.-M.-Z.	P.-Z.	R.-M.-Z.	P.-Z.	R.-M.-Z.	P.-Z.
5	23,4	1,5	22,3	2,4	21,7	3,1	21,2	3,7
6	23,6	1,7	22,5	2,5	21,9	3,3	21,4	4,0
7	24,5	1,6	23,3	2,5	22,4	3,1	21,7	3,7
8	24,7	1,7	23,8	2,9	22,9	3,5	22,1	3,9
9	24,8	1,7	23,5	2,7	22,7	3,2	—	—
10	24,8	1,6	23,4	2,5	22,8	3,0	22,1	3,6
11	25,0	1,8	23,0	2,7	23,3	3,1	21,8	3,6
12	25,1	1,6	23,5	2,5	23,1	3,0	22,5	3,8
13	25,2	1,6	23,4	2,6	22,9	3,0	22,3	3,7
14	25,3	1,8	24,0	2,9	23,5	3,5	22,6	4,1
15	25,4	1,9	24,2	3,0	23,7	3,6	22,6	4,1
16	25,6	1,7	24,1	2,7	23,3	3,1	22,7	3,7
17	25,4	1,7	23,8	2,6	23,0	3,1	—	—
18	26,2	1,9	25,0	3,1	24,2	3,6	23,6	4,0
19	26,5	1,9	25,0	2,9	24,1	3,5	23,2	4,1
20	26,6	1,8	25,4	2,9	24,6	3,3	23,9	3,8
21	26,7	2,0	25,2	3,2	24,5	3,6	23,7	4,2
22	26,8	2,0	24,8	3,0	24,2	3,4	23,5	4,0
23	26,9	2,1	25,2	2,9	24,1	3,6	23,2	4,2
24	26,9	1,9	24,9	2,9	24,0	3,3	23,3	4,0
25	27,5	1,9	25,7	2,7	24,9	3,3	24,0	3,9
26	27,8	2,2	26,0	3,1	25,0	3,7	—	—
27	28,2	2,3	26,1	3,1	25,1	3,8	24,5	4,4
28	28,4	2,3	26,5	3,5	25,7	4,0	25,1	4,5
29	28,8	2,2	26,8	3,3	26,0	3,9	—	—
30	28,8	2,5	27,1	3,5	26,3	4,0	25,4	4,7
31	29,4	2,6	27,6	3,8	26,9	4,2	—	—
32	29,6	2,8	27,5	3,8	23,2	4,2	25,5	4,9
33	29,5	2,5	27,4	3,5	26,6	4,1	25,4	4,7
34	30,1	3,0	27,8	3,8	26,9	4,4	26,2	5,0

γ) Bestimmung der Reichert-Meißl-Zahl in Mischungen von fettem Öl und Mineralöl¹⁾ (z. B. „Marineölen“, Mischungen von Mineralöl mit geblasenem Rüböl oder Baumwollsaatöl, s. S. 728).

Man verseift so viel des Gemisches, als 5 g fettem Öl entspricht, mit n₁ alkoholischer Kalilauge unter Zusatz des gleichen Volumens Benzol, trennt das Unverseifbare nach dem Verfahren von Spitz und Hönig (S. 246) ab, verdampft den Alkohol aus der Seifenlauge und verfährt mit dem erhaltenen Seifenbrei wie oben (blinder Versuch mit Mischung von Benzol und alkoholischem Kali auszuführen). Die Zahl der zur Titration der flüchtigen Säuren verbrauchten cm³ Lauge bezieht man auf das in der Probe enthaltene fette Öl.

h) Vakuumdestillationszahl nach Kronstein²⁾: Beim Destillieren fetter Öle im Vakuum hört bei einem für die verschiedenen Gruppen von Ölen ziemlich charakteristischen Punkt die Destillation unter Gelatinieren und Unlöslichwerden des elastisch-zähen Rückstandes auf,

¹⁾ Marcusson, Mitteilungen 23, 45 (1905).

²⁾ A. Kronstein, Ber. 49, 722ff. (1916); s. a. W. Fahrion, ibid. 1194, ferner Chem. Umsch. 25, 51 (1918).

nachdem schon vorher der Rückstand dicker und zäher geworden war. Wie beim Ricinusöl der Rückstand polymerisierte Undecylensäure enthält ¹⁾, so dürfte auch bei den übrigen Ölen der kautschukartige, in den gewöhnlichen Öllösungsmitteln nahezu unlösliche Destillationsrückstand Polymerisationsprodukte der ursprünglichen bzw. durch Abbau aus den Fettsäuren des Öles entstandenen ungesättigten Säuren enthalten. Das gleiche dürfte für Fettsäureanhydride gelten, welche sich den Glyceriden analog verhalten ²⁾.

Als Destillationszahl bezeichnet man die Prozentmenge Destillat, welche beim Destillieren des Öles im Vakuum der Wasserstrahlpumpe ³⁾ im Englerkölbchen bis zum Aufhören der Destillatbildung und bis zum Entstehen des gallertartigen Rückstandes überdestilliert. Abgesehen von Holzöl, welches die Destillationszahl 0 hat, ist sie annähernd umgekehrt proportional der Jodzahl und dem Trocknungsvermögen des Öles (s. folgende Tab. 136).

Tabelle 136.
Destillationszahlen einiger fetter Öle ⁴⁾.

Art des Öles		Mittlere Jodzahl	Destillationszahl
Trocknend	Holzöl	160	0 ⁵⁾
	Leinöl, käuflich	170	16,4
	„ selbst hergestellt	—	16,2
	Perillaöl	190	18,5
	Hanföl	155	20,5
	Nußöl, käuflich	148	24,0
	„ selbst hergestellt	—	23,8
	Mohnöl, käuflich	150	24,5
	„ selbst hergestellt	—	25,0
	Sonnenblumenöl	145	25,0
Halbtrocknend	Sojabohnenöl	130	25,4
	Mandelöl	98	33,0
	Cottonöl	110	33,6
	Maisöl	120	35,5
	Rüböl	100	35,6
Nicht-trocknend	Sesamöl	108	42,5
	Ricinusöl	85	48,0
	Arachisöl	93	53,0
	Olivenöl	85	54,0

¹⁾ Bussy und Lecanu, Ann. Chim. 30, 5 (1825); 34, 57 (1827); Krafft und Brunner, Ber. 19, 324 (1886).

²⁾ Holde und Tacke, Chem.-Ztg. 45, 954 (1921). Rübölsäureanhydrid zeigte Dest.-Zahl 35, bei gewöhnlichem Druck Dest.-Zahl 33,5.

³⁾ Die Art des Vakuums wird von Kronstein nicht angegeben; in Vorlesungsversuchen erhielt Holde beim Vakuum der Wasserstrahlpumpe (etwa 12 mm) für Leinöl Werte ähnlich dem der Tabelle.

⁴⁾ Nach den Kronsteinschen Werten.

⁵⁾ Das Erstarrungsprodukt erweist sich als Polymerisationsprodukt (s. a. Tab. 131, S. 570), da C- und H-Gehalt unverändert geblieben sind.

i) **Jodzahl**¹⁾. Unter Jodzahl (J.-Z.) einer Substanz versteht man die Prozentmenge Halogen, berechnet als Jod, welche von der in einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. Chloroform, gelösten Substanz unter bestimmten Verhältnissen (Einwirkungsdauer, Art und Menge des Jodüberträgers usw.) addiert wird. Die Jodzahl ist eines der wichtigsten Kriterien für die Reinheit der Fette, der Fettsäuren und ihrer Derivate, selbst wenn andere Konstanten versagen²⁾. Auch für die Systematik der Fette dient sie als wichtige Grundlage: Die pflanzlichen trocknenden Öle haben J.-Z. 130—200 (Leinöl, Holzöl, Mohnöl, Sonnenblumenöl, Hanföl usw.), halbtrocknende 95—130 (Maisöl, Sojabohnenöl, Rüböl, Cottonöl, Kapköl, Sesamöl), nichttrocknende Öle < 95 (Olivenöl, Erdnußöl, Mandelöl, Ricinusöl usw.). Tierische Fette von Landtieren weisen meist J.-Z. < 80, von Seetieren (Trane) 100—170 auf (s. a. Tab. 142—148).

Theorie und Entwicklung der Jodzahlbestimmung.

Während Jod selbst bei Zimmertemperatur nur sehr träge, in der Wärme aber ungleichmäßig auf Fette einwirkt und Chlor und Brom außer Addition auch Substitutionen bewirken, reagieren Lösungen von Jod und Quecksilberchlorid in Alkohol (Hüblscher Jodüberträger), welche durch Umsetzung JCl bilden, ebenso Jodhalogenverbindungen wie JCl, JBr selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ und ohne stärkere Substitution auf die ungesättigten Fettsäuren, ihre Glyceride und andere Verbindungen mit doppelten und dreifachen Bindungen (z. B. Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$) ein.

Die Ansicht v. Hübls, daß sich in der oben erwähnten Hüblschen Lösung Chlorjod nach der Formel $HgCl_2 + 2 J_2 \rightarrow HgJ_2 + JCl$ bilde und an die ungesättigten Bindungen der Fette bzw. Fettsäuren anlagere, dürfte in der Hauptsache zutreffend sein, wie an Additionsversuchen bei Ölsäure, Linolsäure, Mkanifett (Oleodistearin) usw. gezeigt wurde. Indessen erfordert die Benutzung der sich im Titer schnell verändernden Hüblschen Jodlösung (Zusammensetzung s. S. 582) zur Erzielung genügend hoher Zahlen frische, genügend starke Lösung, 50%, bei trocknenden Ölen 75% Halogenüberschuß (berechnet auf die angewendete Halogenmenge) bei wenigstens zweistündiger Einwirkung des Reagens auf das zu prüfende Fett³⁾. Hierdurch treten aber auch wiederum neben der Addition in kleinerem, aber oft störendem Maße Substitutionen ein. Säuren mit einer Doppelbindung wie Ölsäure, Eruucasäure addieren 2 Atome, mit zwei Doppelbindungen wie Linolsäure 4 Atome Halogen usw. Säuren mit einer dreifachen Bindung, wie z. B. Stearolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$,

¹⁾ S. u. a. v. Hübl, Dingers Polyt. Journ. **253**, 281 (1884); C. Liebermann, Ber. **24**, 4117 (1891); Schweißinger, Pharm. Zentrbl. **28**, Nr. 12, 147 (1887); Benedikt, Chem. Ind. **10**, Heft 8 (1887); Merkling, Chem.-Ztg. **11**, Nr. 22 (1887); v. Brüche, Apoth.-Ztg. 1890, 493; Fahrion, Chem.-Ztg. **15**, 1792 (1891); **16**, 863 (1892); Gantter, Z. analyt. Chem. **32**, 303 (1893); ferner Kitt, Die Jodzahl (Berlin 1902).

²⁾ Holde und Wilke, Z. angew. Chem. **35**, 289ff. (1922).

³⁾ Holde, Mitteilungen **9**, 81 (1891); **10**, 163 (1892); Wijs, S. 577, Fußnote 3.

addieren freilich nur 2 Atome Brom unter Beibehaltung einer Doppelbindung.

Die Veränderung der Hüblschen Lösung beruht zum Teil darauf, daß sich das in ihr gebildete Chlorjod mit dem Wasser des Alkohols wie folgt umsetzt: $\text{JCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{JOH}$ und daß (z. B. nach Wijs) die gebildete unterjodige Säure, welche nach Wijs der sich an die Doppelbindung anlagernde Körper sein soll, den Alkohol oxydiert und sich leicht nach der Formel $5 \text{JOH} = \text{HJO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{J}$ zu Jodsäure umsetzt. Salzsäure, die in der Hüblschen Lösung sich bildet, wirkt dieser Umsetzung nach Wijs entgegen:



Das gebildete JCl setzt sich nach obiger Formel mit Wasser wieder zu JOH um. Diese Veränderung bzw. Umsetzung zu unterjodiger Säure verringerte Waller¹⁾ durch Zusatz starker Salzsäure (s. S. 582) zur Hüblschen Lösung, wodurch das Reaktionswasser gebunden wurde.

Ephraim war der erste, welcher das komplizierte Hüblsche Reagens durch eine Lösung von Jodmonochlorid, und zwar in Alkohol, zu ersetzen versuchte²⁾. Die Lösung war nicht genügend haltbar. In Fortentwicklung dieses wichtigen Vorschlags und in Auswirkung seiner oben erwähnten theoretischen Vorstellungen benutzte Wijs³⁾, dessen Methode heute noch vielfach, besonders in holländischen bzw. deutsch-holländischen Fabriken ausgeübt wird, eine Lösung von Chlorjod in Eisessig (s. S. 582) in der Annahme, daß hierdurch Substitutionen und sonstige Nebenreaktionen, welche bei den bis dahin benutzten Halogenüberträgern wiederholt vorkamen, vermieden würden. Die von ihm erhaltenen Vergleichszahlen stimmten mit den nach Hübl bei genügendem Halogenüberschuß und genügend frischer Lösung erhaltenen Zahlen ziemlich gut überein; auch bei Erucaensäure, Brassidin- und Elaidinsäure wurden die theoretischen Zahlen gefunden, nicht aber bei Ölsäure und Undecylensäure, die beide freilich nicht genügend rein waren.

Nach Meigen und Winogradoff⁴⁾ wird Chlorjod während der Einwirkung auf die ungesättigten Bindungen teilweise gespalten, wodurch infolge von Chlorsubstitution bei der Hüblschen und Wallerschen Lösung Salzsäure entsteht. Die Annahme von Wijs, daß die Salzsäure nachträglich aus den Chlorjodadditionsprodukten abgespalten wird, halten die letztgenannten Verfasser für unzutreffend. Zusatz von Salzsäure (Waller), also von H-Ionen, drängt bis zu einer gewissen Konzentration zwar die schädliche Chlorsubstitution zurück, indessen lagert sich über diese Grenze hinaus Salzsäure selbst an die doppelte Bindung an; Überschuß an Jod drängt die Chlorsubstitution auch zurück. Die in der Wijschen Lösung enthaltene Essigsäure lagert sich im Gegensatz zur Salzsäure (Waller) nicht an die doppelten Bindungen an, liefert aber die genügende Zahl Wasserstoffionen zur Zurückdrängung der

¹⁾ Chem.-Ztg. 19, 1786 u. 1831 (1895).

²⁾ Z. angew. Chem. 8, 254 (1895).

³⁾ Ebenda 11, 291 (1898); Ber. 31, 750 (1898); Chem. Umsch. 6, 1 (1899).

⁴⁾ Z. angew. Chem. 27, 24 (1914).

Chlorsubstitution, weshalb die genannten Verfasser die Wijssche Lösung für geeigneter als das Wallersche Reagens halten.

Das Wijssche Reagens ist aber neuerdings, da es, besonders bei trocknenden Ölen mit hoher Jodzahl, vielfach höhere Jodzahlen ergab als die Wallersche und Hüblsche Lösung, in steigendem Maße durch das Hanus-Reagens¹⁾, eine Lösung von Jodmonobromid in Eisessig (s. S. 581), ersetzt worden, da dieses Reagens in allen bisher bei aliphatischen, in Fetten vorkommenden Fettsäuren die besten theoretischen Werte ergab, seine Einwirkungsdauer nur ganz kurz (5—15 min) und die Haltbarkeit sehr gut ist.

Ganz neuerdings ist mit anscheinend gutem Erfolg von K. W. Rosenmund und Kuhnhen²⁾ (s. S. 582) als Halogenüberträger bei der Jodzahlbestimmung unter Vermeidung des teuren Jods und Jodkaliums eine Lösung von schwefelsaurem Pyridindibromid in Eisessig angewendet worden, mit welcher bei ungesättigten Fettsäuren mit einer doppelten Bindung und ihren Derivaten (Anhydriden) bei nur 2 min Einwirkung des Reagens und ganz mäßigem Halogenüberschuß (20%) über die theoretisch erforderliche Menge theoretische und bei allen fetten Ölen, auch solchen mit mehreren doppelten Bindungen, gleich hohe Zahlen wie beim Hanus-Verfahren erhalten wurden. Beim Cholesterin wurden mit keinem der bisherigen Reagenzien, am wenigsten mit demjenigen von Wijs, auch nur annähernd mit der Theorie (65,7) stimmende Werte erhalten³⁾. Mit Pyridindibromid wurden dagegen von Rosenmund und Kuhnhen bei Halogenüberschuß 20 bis 25% die guten Werte 64,7—66,3 erhalten; bei größerem Halogenüberschuß (bis 49%) und bis 5 h Einwirkung stiegen die Zahlen auf 67,9 bzw. 71,5.

Bei den übrigen oben erwähnten Halogenüberträgern können theoretisch richtige Werte auch bei den aliphatischen ungesättigten Fettsäuren nur bei erheblichen Halogenüberschüssen von wenigstens 50 bis 75% je nach dem benutzten Halogenüberträger erhalten werden. Beim Wallerschen Reagens werden aber auch bei diesen hohen Überschüssen bei trocknenden Ölen und Fettsäuren zu niedrige Werte erhalten.

Wenn daher längere Erfahrungen die Zweckmäßigkeit des Pyridindibromid-Verfahrens erweisen, würde dieses an die Stelle des bisher am geeignetsten befundenen Standardverfahrens der Jodzahlbestimmung nach Hanus zu treten haben.

Als nicht geeignet wegen leicht wechselnder Resultate infolge Bromverdunstung und Substitution hat sich das ältere Winklersche Verfahren erwiesen, bei dem eine Lösung von Kaliumbromid-Bromat und Salzsäure als Jodüberträger fungieren.

Der Einfluß der Konstitution der Säuren usw. auf die Halogenbindung.

Für die theoretische Sättigung einer Doppelbindung durch die erwähnten Halogenüberträger sind die Lage und der Charakter der Doppel-

¹⁾ Hanus, Z. Nahr.- u. Genußm. 4, 913 (1901).

²⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. 46, 154 (1923).

³⁾ Marcusson, Mitteilungen 25, 128 (1907); Holde und Werner †, Chem. Umsch. 29, 185 (1922).

bindung maßgebend. Z. B. werden die Doppelbindungen aller in den natürlichen Fetten vorkommenden ungesättigten Fettsäuren leicht von Halogenreagens gesättigt, weil sich bei diesen Fettsäuren die Doppelbindung in genügender Entfernung von der Carboxylgruppe befindet. Die 2,3-Ölsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\cdot\text{CH}:\text{CH}-\text{COOH}$ gibt aber mit dem Hüblschen Jodüberträger nur Jodzahlen 3—18, während die gewöhnliche 9,10-Ölsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ die theoretische Jodzahl 89,9, Crotonsäure $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$ aber nur die Jodzahl 4,3—17,4 statt 295 ergibt.

α , β -ungesättigte Säuren addieren im allgemeinen nur etwa 10% der berechneten Halogenmenge¹⁾, β , γ -Säuren, z. B. 3,4-Ölsäure etwa $\frac{1}{5}$, γ , δ -Säuren etwa $\frac{1}{4}$ der Theorie an Halogen²⁾. In solchen Fällen, in denen die Addition der negativen Halogene durch die Nachbarschaft des gleichfalls negativen Carboxyls zur Doppelbindung erschwert wird, ist es angebracht, das Aufnahmevermögen für den positiven Wasserstoff zu untersuchen; s. Hydrierzahl, S. 585.

Schon bedeutend früher³⁾ war gezeigt worden, daß die nicht in den Fetten vorkommenden aromatischen Phenylacryl- und Phenylpropioisäuren, bei denen die ungesättigten Bindungen der Carboxylgruppe benachbart sind, auch die Behenolsäure $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2$ mit dreifacher Bindung, gegen das Hüblsche Reagens nur minimal reagieren. Die Bromierungsverfahren, z. B. das Winklersche, geben aber bei Croton-, Tiglin- und Zimtsäure, bei denen sowohl nach Hübl als auch nach Waller und Wijs (das Hanusreagens ist noch zu erproben) nur ganz geringe Halogenadditionen erhalten werden, nahezu theoretische Zahlen⁴⁾.

Dieser Umstand fällt aber zugunsten der Bromierungsverfahren in der Fettanalyse nicht ins Gewicht, da die in Rede stehenden Säuren in Fetten nicht vorkommen.

Bei Cholesterin (theor. Jodzahl 65,7) wurde mit Waller-Reagens Jodzahl 29,4, mit Wijsreagens (auch bei dem isomeren Phytosterin) Jodzahl 135, also annähernd das Doppelte der Theorie erhalten⁵⁾, während mit Hüblscher Lösung bei Cholesterin je nach Dauer der Einwirkung (2 h bis 3 Wochen) des Reagens die Zahlen 73—80, bei Phytosterin (3—22 h) die Werte 41—76 erhalten wurden.

Auch bei Naphthensäuren wurden mit Wijscher Lösung 4—5mal so hohe Jodzahlen als nach Waller gefunden, ebenso bei Mineralschmierölen⁶⁾.

Bei Leichtölen aus Braunkohlenteer⁷⁾ wurden mit Wijscher Lösung je nach Zeitdauer der Einwirkung und Halogenüberschuß, ebenso bei rohem und berginigtem Mineralöl mit Hanuslösung⁸⁾ je nach Überschuß des Reagens ganz

¹⁾ Ponzio und Gastaldi, Gazz. chim. **42**, 92 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1154.

²⁾ Eckert und Haller, Monatshefte **34**, 1815 (1913).

³⁾ C. Liebermann und H. Sachse, Ber. **24**, 4117 (1891).

⁴⁾ Weiser und Donath, Z. Nahr.- u. Genußm. **28**, 65 (1914); Dubovitz, Chem.-Ztg. **39**, 744 (1915); Arnold, Z. Nahr.- u. Genußm. **31**, 382 (1916).

⁵⁾ P. Werner, Dissertation, Berlin. Technische Hochschule 1911.

⁶⁾ Marcusson, loc. cit. ⁷⁾ W. Röderer, Z. angew. Chem. **33**, 235 (1920).

⁸⁾ H. J. Waterman und J. W. J. Perquin, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas **40** (4. Ser. T. II), 677 (1921).

verschieden hohe Jodzahlen, z. B. bei berginiertem Öl 18—76, bei nicht berginiertem Öl 14—45, gefunden, während Sesamöl (im Gegensatz zu den Befunden Rosenmunds und Kuhnheims) bei wechselndem Jodüberschuß mit Hanusreagens die gleiche Jodzahl (108,6—108,9) gab. Bei den Ölen aus Braunkohlenteer konnte die Substitution neben der Addition durch Bestimmung des addierten und substituierten Broms nach Ilhiney ermittelt werden¹⁾.

Bei Safrol, dem Methylenäther des Propenyl-1-dioxy-3,4-Benzols, werden nach Hanus erst bei genügendem Halogenüberschuß bei $\frac{1}{4}$ stündiger Einwirkung des Reagens annähernd theoretische Zahlen gefunden²⁾.

Kolophonium ergab mit Hüblscher Lösung fast theoretische Werte [168,2 entsprechend Abietinsäure³⁾], während nach Wijs wahrscheinlich infolge von Wasserstoffsubstitution, die vom Halogenüberschuß abhängig ist, wechselnde Zahlen erhalten wurden⁴⁾.

Die Frage der Einwirkung von Halogenreagenzien auf ungesättigte, nicht aliphatische Körper bedarf mithin noch der Klärung, wobei vielleicht die Pyridindibromidlösung sich als nützlich erweisen kann. Dabei würde auch eine sog. indirekte Substitution in Erwägung zu ziehen sein, bei der zunächst Brom addiert wird, das dann unter Rückbildung von Doppelbindungen mit dem Wasserstoff benachbarter Methylen- oder Methingruppen wieder austritt (A. Grün).

Schwankungen der Jodzahl von verschiedenen Fettindividuen der gleichen Art.

Die Herstellungsweise der Öle hat besonders bei den an festen Glyceriden reichen Ölen (Knochenölen, Klauenfett, Erdnußöl) großen Einfluß auf die Jodzahl. Je nach dem Verwendungszweck werden die festen Glyceride mehr oder weniger bei der Verarbeitung abgepreßt; mit ihrer Entfernung steigt die Jodzahl. Die für feine Mechanismen (Uhren, Chronometer, Torpedomaschinen usw.) benutzten Knochenöle z. B., die bei niedrigen Wärmegraden klarflüssig und daher möglichst weitgehend von festen Glyceriden befreit sein müssen, bestehen aus fast reinem Olein; bei — 10° flüssige Knochenöle haben J.-Z. bis 75, bei Zimmertemperatur fast starre Öle 44. Die mit Lösungsmitteln extrahierten Olivenöle haben wegen ihres größeren Gehalts an festen Glyceriden niedrigere Jodzahl als die gepreßten Öle. Geblasene Rüböle und geblasene Cottonöle zeigen infolge der Bildung von Oxysäuren ein Herabgehen der Jodzahl bis zu 55.

Auch beim bloßen Lagern der Öle kann sich das Jodaufnahmevermögen sehr ändern, weshalb man, besonders bei trocknenden Ölen, neben der Jodzahl spezifisches Gewicht und Oxysäuregehalt, die mit dem Alter und der Zähigkeit steigen, berücksichtigen muß. Starke Veränderungen zeigen auch manche halbtrocknende Öle. So wird Rüböl, insbesondere raffiniertes, beim Stehen in Flaschen oft sehr dick; in offener Schale aufbewahrtes Öl mit J.-Z. 98,3 zeigte nach 7 Monaten J.-Z. 88,4, in Mischung mit Baumöl nach 14 Monaten ein Fallen der J.-Z. 95 auf 76; bei Mohnöl sank unter gleichen Bedingungen J.-Z. 141 auf 94,2. Das Sinken der Jodzahl und Steigen der Dichte beruht auf der

¹⁾ A. Grün und E. Ulbrich, Z. angew. Chem. **33**, 296 (1920).

²⁾ K. Stephan und Körner, s. Holde, Chem. Umsch. **29**, 253 (1922).

³⁾ Smetham und Dodet, J. Soc. Chem. Ind. **19**, 101 (1900).

⁴⁾ Grün und Janko, Chem. Umsch. **26**, 20, 35 (1919).

Aufhebung der Doppelbindungen durch Oxydation, Polymerisation und Anhydridbildung¹⁾ (s. a. S. 503ff.).

Zur Ermittlung der ursprünglichen Jodzahl eines durch den Einfluß des Luftsauerstoffs veränderten Öles muß man für das Anwachsen des spezifischen Gewichtes um je $0,001_{15,5}^{15,5}$ zu der gefundenen Jodzahl 0,8 hinzufügen²⁾. Ist die ursprüngliche Dichte nicht bekannt, so nimmt man den Mittelwert für die betreffende Ölart an. Vereinzelt gab diese Methode Unstimmigkeiten (s. a. S. 730).

Wie bei einigen Farbreaktionen (Halphen-, Sesamol-, Tortelli-Jaffe-Reaktion) üben auch Fütterungsverhältnisse Einfluß auf die Jodzahl aus. Ein Rinderfett mit zu niedriger Jodzahl braucht nicht mit Hammelfett verschnitten zu sein, da beim Fehlen von Ölkuchen in der Fütterung und geringer Fettgewebenekrose auch am unverfälschten Fett diese Erscheinung auftreten kann³⁾. Ebenso ist bei der Beurteilung von Schweinefett auf Grund der Jodzahl Vorsicht geboten.

Bestimmungen der Jodzahl.

α) Hanus-Methode⁴⁾. Als Reaktionslösung dient eine Lösung von 10 g Jodmonobromid in 500 cm³ Eisessig, die sich in Stöpselflaschen gut hält. Man löst in doppelter Probe von Ölen mit J.-Z. > 120 0,1—0,15 g, von festen Fetten 0,6 bis 0,7 g, von Ölen mit J.-Z. < 120 etwa 0,2 g in 10 cm³ Chloroform oder, wenn möglich, Eisessig auf (200—300-cm³-Jodkolben oder Stöpselflasche) und läßt 25 cm³ Jodmonobromidlösung unter wiederholtem Umschwenken 15 min⁵⁾ einwirken. Nach Zusatz von 15 cm³ Jodkaliumlösung (1:9) und 50 cm³ Wasser wird unter stetem Umschwenken mit n/10-Thiosulfatlösung bis zur Gelbfärbung titriert, 1 cm³ Stärkelösung hinzugegeben und bis zur Farblosigkeit titriert.

Der Überschuß an Reaktionslösung soll etwa 60—70% der zugesetzten Menge Jodmonobromidlösung betragen.

In einer blinden Probe wird unter gleichen Bedingungen der Titer der Hanuslösung gestellt; obwohl sich der Titer, namentlich bei Verwendung von reinstem Eisessig, wenig [< 0,075% Abnahme täglich⁶⁾] ändert, empfiehlt sich öftere Nachprüfung, besonders an warmen Tagen.

Aus der Einwage *a*, dem Titerwert *b* der zugesetzten und *c* der zurücktitrierten Halogenlösung und dem Faktor *f* der Thiosulfatlösung berechnet sich die Jodzahl

$$\text{J.-Z.} = \frac{(b - c) \cdot 0,01269 \cdot f \cdot 100}{a}$$

Beispiel: Auf 0,1402 g Elaidinsäure wurden 10 cm³ JBr entsprechend 19,9 cm³ n/10-Thios. (*f* = 1,0057) vorgelegt.

¹⁾ Mulder, Chemie der trocknenden Öle und ihre Anwendung in der Malerei, Berlin 1867; Hazura, Monatshefte 9, 180, 198 (1888); Fahrion, Chem.-Ztg. 17, 648, 1848 (1893).

²⁾ Sherman und Falk, J. Amer. Chem. Soc. 25, 711 (1903) und 27, 605 (1905).

³⁾ E. Seel, Chem.-Ztg. 47, 741 (1923).

⁴⁾ J. Hanus, Z. Nahr.- u. Genußm. 4, 913 (1901). Vgl. a. P. Bohrisch und F. Kürschner, Apoth.-Ztg. 1918, Nr. 46—51; Chem. Zentralbl. 1918, II 222; T. Sundberg und M. Lundberg, Z. Nahr.- u. Genußm. 39, 87 (1920); Holde, Chem. Umsch. 24, 185, 243 (1922); ders. mit Tacke, Chem.-Ztg. 45, 954 (1921), mit Wilke, Z. angew. Chem. 35, 105, 186 (1922).

⁵⁾ Für Öle mit J.-Z. > 120 soll sich längere Einwirkung (¾—1 h) empfehlen; vgl. Holde, Chem. Umsch. 24, 243 (1922).

⁶⁾ Rosenmund und Kuhhenn, Z. Nahr.- u. Genußm. 46, 155 (1923).

Der Halogenüberschuß (51%) wurde mit 10,08 cm³ n₁₀-Thios. zurücktitriert.

$$J.-Z. = \frac{(19,90 - 10,08) \cdot 0,01269 \cdot 1,0057 \cdot 100}{0,1402} = 89,4 \text{ (theor. 89,9).}$$

β) v. Hübls Methode¹⁾. Diese älteste Methode sei trotz ihrer oben erwähnten Mängel hier angeführt, da sie noch für zolltechnische Untersuchungen und im D.A.B. V vorgeschrieben ist. Alkoholische 5%ige Jod- und 6%ige Quecksilberchloridlösungen (Alkohol 96%ig) werden etwa 48 h vor dem Versuch zu gleichen Teilen gemischt. Die Jodlösung ist nur brauchbar, solange ihr Titer gegen n₁₀-Thiosulfatlösung 25:35 beträgt. Man läßt 25–30 cm³ der Mischung nach starkem Umschütteln 24 h²⁾, gegen direktes Sonnenlicht geschützt, bei Zimmertemperatur auf die in Chloroform gelöste Substanz reagieren. Im übrigen wird analog α verfahren; zugleich mit der Jodkaliumlösung setzt man 100–200 cm³ Wasser zum Reaktionsprodukt und löst etwa ausfallendes rotes Quecksilberjodid durch weiteren Jodkaliumzusatz. Der durch Titrieren mit Thiosulfat gemäß α festgestellte Halogenüberschuß soll mindestens 50% der absorbierten Menge betragen.

Durch Zusatz von 50 cm³ Salzsäure (1,19) zu 1 l Reagens wird die Jodlösung haltbarer und stets gebrauchsfertig [Methode Hübl-Waller³⁾].

γ) Nach Wijs⁴⁾ arbeitet man mit n₄-Jodmonochlorid-Eisessig, einer monatelang unveränderlichen Lösung, bei der meist sogar ein Blindversuch entbehrlich ist. Als Lösungsmittel nimmt man Tetra, der mit Kaliumbichromat-Schwefelsäure beim Erwärmen keine Grünfärbung geben darf. Für Substanzen mit J.-Z. < 100 genügt eine Einwirkungsdauer von 1/4–1/2 h, solche mit höheren Jodzahlen brauchen 1–2 h; sonstige Versuchsausführung wie unter β.

δ) Verfahren von K. W. Rosenmund und W. Kuhnenn⁵⁾. Dieses neue Verfahren, dessen Agens ein mildes Bromierungsmittel, Pyridinsulfatdibromid (C₅H₅N · H₂SO₄ · Br₂)⁶⁾, in Eisessig gelöst, ist, hat sich in bisherigen, noch zu erweiternden Nachprüfungen der Hanusmethode in seiner Genauigkeit und Titerbeständigkeit als gleichwertig erwiesen; in bezug auf Billigkeit und Reaktionsdauer (2 min) ist es sogar überlegen.

8 g Pyridin und 10 g konzentrierte Schwefelsäure werden gesondert unter Kühlung in je 20 cm³ Eisessig gelöst und diese Lösungen vorsichtig zusammengeschüttet. Zu dem Gemisch fügt man 8 g Brom in 20 cm³ Eisessig und füllt mit Eisessig zu 1000 cm³ auf. Die Lösung ist dann etwa n₁₀, ihre Titerabnahme < 0,071% täglich.

Man setzt die Bestimmung analog α an. Der Kolbeninhalt soll nach dem Umschwenken deutlich gelb und klar (sonst Eisessigzusatz) sein, der Halogenüberschuß 20–30% der theoretisch erforderlichen Menge betragen und ist besonders bei Cholesterin u. dgl. genau einzuhalten.

Das Zurücktitrieren geschieht wie bei α mit Jodkalium und Thiosulfat, aber unter Zusatz von 30–50 cm³ Wasser gleichzeitig mit der Stärkelösung, oder besser folgendermaßen:

¹⁾ Dinglers Polyt. Journ. 253, 281 (1884).

²⁾ Herbig, Öle und Fette in der Textilindustrie, S. 76, hält 6 h für ausreichend; nach 2 h darf die zugesetzte Jodlösung noch nicht entfärbt sein, sonst neuer Zusatz.

³⁾ Chem.-Ztg. 19, 1786, 1831 (1895).

⁴⁾ Ber. 31, 750 (1898); Z. analyt. Chem. 37, 277 (1898), Z. angew. Chem. 11, 291 (1898); Chem. Umsch. 5, 137 (1898) u. 6, 5 (1899).

⁵⁾ Mit v. Rosenberg-Gruszynsky und Rosetti, Z. Nahr.- u. Genußm. 46, 154 (1923).

⁶⁾ E. Krause, Ber. 51, 912 (1918) u. 56, 1801 (1923); G. Grüttner, ebenda S. 1298; Rosenmund und Kuhnenn, Ber. 56, 1262 (1923).

Man schüttelt den Kolbeninhalt mit 50—60 cm³ Wasser durch, gibt n/10-arsenige Säure bis zum Verschwinden der Bromfärbung und deutlicher Rosafärbung mit einigen Tropfen wäßriger Methylorange-Lösung hinzu. Unter ruhigem Umschwenken wird mit Pyridindibromidlösung (PyBr₂) auf Farblosigkeit (Zerstörung des Indicators durch freies PyBr₂) zurücktitriert. Zur Titerstellung der Pyridindibromidlösung werden 20 cm³ n/10-Arsenigsäurelösung mit 10 cm³ verdünnter Salz- oder Schwefelsäure und Methylorange versetzt und mit PyBr₂ auf farblos titriert.

Die Titration mit Arsenigsäure soll vorzuziehen sein, da das teurere Jod vermieden wird und bei versehentlichem Übertitrieren zurücktitriert werden kann. Hierzu läßt man 1—2 cm³ Arsenigsäurelösung einlaufen, bis neu hinzugefügtes Methylorange wieder bleibende Rotfärbung gibt, und wiederholt die Titration.

Berechnung:

Verbraucht a cm³ PyBr₂ (zur Bromierung und Titration)

b „ n/10-As₂O₃

Blindprobe c „ „ entspr. d cm³ PyBr₂

$$J.-Z. = \frac{[(a \cdot c/d) - b] \cdot 0,01269 \cdot 100}{\text{Einwage}}$$

e) Winklersche Jodzahlabstimmung¹⁾. Wie die vorhergehende Methode ist auch diese ein reines Bromierungsverfahren und hat ähnliche Vorzüge, Billigkeit, Beständigkeit der Lösung und einfache Ausführung; aber es werden häufig (s. S. 578) schwankende Werte infolge Substitution erhalten²⁾.

Man läßt 25 cm³ wäßrige n/5-Bromat-Bromidlösung (5,568 g KBrO₃ und 40 g KBr im Liter) und 10 cm³ 10%iger Salzsäure im Dunkeln auf das gelöste Öl einwirken (1/4—2 h, je nach Höhe der J.-Z., bei Tranen 4 h) und verfährt sonst wie bei γ .

k) Hexabromidzahl. Unter Hexabromidzahl versteht man die nach folgendem Verfahren³⁾ aus 100 g Fettsäuren gefällte Menge Hexabromid; sie ist ein Maß für den Gehalt der Öle an α -Linolensäure und kann in Ergänzung der Jodzahlabstimmung in besonderen Fällen (s. unten) zur Prüfung der Reinheit bzw. der Verarbeitungsstufe (Firniskochung) eines Leinöls herangezogen werden. Je länger und höher ein Leinöl bei der Firnisbereitung gekocht wurde, desto niedriger ist die Hexabromidzahl (statt 50—58 nur 46,7 bis herab zu 39,7). Standöle, d. h. polymerisierte Leinöle (s. S. 710), haben Hexabromidzahlen von 2—0, obwohl die Jodzahl 100—126 beträgt, woraus hervorgeht, daß beim Einkochen hauptsächlich die Linolensäure verändert wird.

¹⁾ Weiser und Donath, Z. Nahr.- u. Genußm. **28**, 65 (1914); Dubovitz, Chem.-Ztg. **39**, 744 (1915); W. Arnold, Z. Nahr.- u. Genußm. **31**, 382 (1916).

²⁾ Meyer und Brod, Monatsh. **34**, 1143 (1913) und Pschorr und Pfaff, Ber. **53**, 2147 (1920) an Montansäure und Montanwachs; Holde und Bleymann, Z. Öl- u. Fettind. **41**, 401 (1921) an Ucuhubafett.

³⁾ Nach A. Eibner und H. Muggenthaler, Farbentz. **18**, 131, 175, 235, 356, 411, 466, 523, 582, 641 (1911/12), auf Grund der Vorarbeiten von Hazura, Monatshefte **8**, 268 (1887); **9**, 191 (1888); Hehner und Mitchell, Analyst **23**, 316 (1898); Farnsteiner, Z. Nahr.- u. Genußm. **6**, 161 (1903); Erdmann und Bedford, Z. physiol. Chem. **69**, 77 (1910) u. a. — Vgl. a. Eibner, Farbentz. **26**, 1314 (1921) und H. Wolff, ebenda **25**, 1213 (1920).

Tabelle 137.
Hexabromidzahlen einiger Öle.

Name des Öles	Hexabromidzahlen			von Ölen mit dunklen Fettsäuren	°/o Lino- lensäure i. d. Fett- säuren
	handelsüblicher Öle Grenzwerte	Mittel	im Labora- torium selbst gepreßter Öle		
Holländisches Leinöl ¹⁾	51,2—52,3	51,7	—	47,7	19,0
La Plata-Leinöl . . .	50,4—52,7	51,7	52,2—54,3	48,5—50,6	19,0
Indisches Leinöl . . .	50,1—50,9	50,5	50,7—54,6	50,7	18,5
Baltisches Leinöl . . .	58,0	58,0	58,5—59,1	52,4	21,3
Perillaöl	64,1	64,1	—	—	23,9
Sojaöl	7,2—7,8	7,5	—	—	2,9
Mohnöl	0	0	—	—	—
Holzöl	0	0	—	—	—
Rüböl	4,7—7,6	6,2	—	—	2,8

Die Hexabromidzahl hat also als charakteristische Kennzahl für die Prüfung der Reinheit frischer, nicht oxydierter und polymerisierter Öle Bedeutung; sie kann sogar für Leinöl unter Umständen spezifischer sein als die Jodzahl ²⁾. Ein Leinöl (J.-Z. 190; $d = 0,930$) kann z. B. beim Verschnitt mit 15°/o Sonnenblumenöl J.-Z. 181 und $d = 0,930$, mit 25°/o Sonnenblumenöl J.-Z. 174 und $d = 0,9285$ zeigen, ohne damit anomale Werte anzunehmen. Die Hexabromidzahl 56 würde aber auf 48 bzw. 43 sinken, also außerhalb der normalen Grenzen liegen.

Bestimmungsweise.

a) Herstellung der reinen Fettsäuren. 3 Proben von etwa 3,5 g Öl werden mit je 45 cm³ alkoholischer n/2-Kalilauge auf dem Wasserbad unter öfterem Umrühren verseift; der Alkohol wird völlig verjagt. Die erste eingedampfte Seife wird mit 50 cm³ heißem Wasser etwa 5 min auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung in die zweite Schale gespült, mit Wasser nachgewaschen usw. Die in der dritten Schale etwas abgekühlte Gesamtseifenlösung (höchstens 180 cm³) gibt man in einen Scheidetrichter von 1 l Inhalt, kühlt auf Zimmertemperatur ab, setzt die Fettsäuren durch Zusatz von 20 cm³ 5n-Schwefelsäure in Freiheit und schüttelt mit 100 cm³ Äther aus. Die in einen zweiten Scheidetrichter abgelassene untere Schicht äthert man mit 40 cm³ aus, läßt die vereinigten Fettsäurelösungen mit 70 g entwässertem Natriumsulfat möglichst über Nacht, mindestens aber 4—5 h stehen und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter (18,5 cm Durchmesser) ab. Man destilliert den Äther aus einem tarierten Erlenmeyerkolben von 200 cm³ Inhalt ab, der einen Tropftrichter zum Nachfüllen des Äthers trägt. Mit dem abdestillierten Äther zieht man das Natriumsulfat 5—6 mal (mit je 100—120 cm³) aus. Geht kein Äther mehr über, so leitet man auf stark siedendem Wasserbade 2 h lang einen langsamen (4—5 Gasblasen/sec), mit alkalischer Bleisalzlösung und Schwefelsäure gereinigten Wasserstoffstrom durch das Fettsäuregemisch, läßt den Kolben mindestens 4 h im stark evakuierten Exsikkator stehen, wägt und wiederholt die letzten beiden Operationen in Abständen von 2 h bis zur Gewichtskonstanz. (Die Isolierung der Gesamtfettsäuren nach S. 542 mit Behandlung im Gerber-exsikkator würde gewiß bequemer zum gleichen Ergebnis führen.)

¹⁾ Ein von Eibner und Schmidinger, Chem. Umsch. **30**, 293 (1923), untersuchtes holländisches Leinöl (J.-Z. 173,8; 173,5; S.-Z. 2,2; 2,4; Oxyensäuren 0,45; 0,54°/o) zeigte die mittlere Hexabromidzahl 50,6, entsprechend 18,58°/o (korr. 20,4°/o) α -Linolensäure.

²⁾ H. Wolff, Chem. Umsch. **30**, 254 (1923).

β) Bromierung. 20 cm³ einer etwa 10%igen ätherischen Fettsäurelösung (9–10 g der abgeschiedenen Fettsäuren in 40 cm³ über Chlorcalcium getrocknetem Äthyläther gelöst, im Meßkolben auf 100 cm³ aufgefüllt) werden mit einer Pipette entnommen und im Erlenmeyer (100 cm³; mit gekerbtem Kork verschlossen) 10 min auf -10° abgekühlt. Aus einer kleinen Bürette mit feiner Ausflußöffnung fügt man 1 cm³ Brom unter ständiger Kühlung hinzu, indem man jeden Tropfen an der Wand des Kölbchens herabfließen läßt und die erste Hälfte Brom in einzelnen Tropfen (20 min), die zweite in Doppeltropfen (10 min) zugibt. Nach der Bromierung, die mindestens 30 min dauern muß, schüttelt man 2 min um, verkorkt wieder und läßt die Mischung noch 2 h unterhalb -5° stehen. Die gefällten Hexabromide werden durch ein Danielsches Asbestsiebröhrchen¹⁾ filtriert. Das mit einer möglichst dünnen, einheitlichen Asbestschicht und Porzellansiebplatte versehene Filterröhrchen wird zunächst mit 1 l Wasser unter langsamem Hindurchsaugen gewaschen und bei 110° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ohne zu saugen, wird dann die vom Hexabromidniederschlag dekantierte Mutterlauge filtriert, das Hexabromid mit 5 cm³ auf -10° abgekühltem Äther durchgeschüttelt, unter Kühlung absitzen gelassen, nochmals dekantiert und der Niederschlag mit den nächsten 5 cm³ Äther ins Filterröhrchen gespült. Trockenwerden des Filters ist zu vermeiden, da sonst die Filtration wesentlich verlängert und kein rein weißes Hexabromid erhalten wird. Beim Nachwaschen wird der Niederschlag im Siebröhrchen öfters mit dem Glasstab aufgewirbelt. Man saugt schließlich bei halb aufgelegtem Deckel 1 min scharf ab und trocknet 2 h bei $80-85^{\circ}$. Statt zu filtrieren kann man auch zentrifugieren²⁾. Auch Kühlung des Siebröhrchens während des Filtrierens und Zurückwägen des Bromierungskolbens zur Ersparung der Entfernung von anhaftenden Hexabromidkrystallen mit einer Federfahne soll die Bestimmung erleichtern³⁾.

Das α -Linolensäure-Hexabromid muß rein weiß sein, bei $177-178^{\circ}$ schmelzen und sich im Benzol völlig lösen (vgl. Dekabromide S. 557). Der theoretische Bromgehalt beträgt 63,3%, der Umrechnungsfaktor auf α -Linolensäure 0,367.

Im ätherischen Filtrat befinden sich neben den Bromiden der isomeren Linolensäuren, der Ölsäure, eventuell auch höher ungesättigter Säuren und neben den gesättigten Säuren die äthergelösten Anteile des Hexabromids, da dieses nicht absolut unlöslich in Äthyläther ist. Hierfür soll eine Korrektur von 10% angesetzt werden⁴⁾; wenn es gelänge, im Filtrat das petrolätherunlösliche α -Linolensäurehexabromid (Hexabromstearinsäure) und α -Linolensäuretetrabromid quantitativ abzuscheiden, so ließe sich aus der „Hexatetrabromidzahl“ und dem Bromgehalt beider Bromide deren genaue Menge ermitteln⁵⁾. Vgl. auch S. 530.

l) Hydrierzahl. Ungesättigte Verbindungen lassen sich katalytisch völlig hydrieren⁶⁾; die addierte Wasserstoffmenge ist unter Umständen (s. S. 579) ein zuverlässigeres Kriterium für die Zahl der ungesättigten Bindungen als die Jodzahl, da die Hydrierung auch dort quantitativ verläuft, wo die Halogenaddition nicht die theoretischen Werte erreicht (z. B. bei α , β -Olefinensäuren, Taririnsäure, Stearolsäure, Behenolsäure, s. S. 579). Die bisher⁷⁾ angegebenen Verfahren zur Bestimmung der

¹⁾ Geeigneter ist eventuell ein Jenaer Glasfiltertiegel von Schott und Genossen.

²⁾ Vgl. Th. A. Davidson, Pharm. Weekblad **59**, 120 (1922); Chem.-Ztg., Techn. Übers. **46**, 251 (1922).

³⁾ L. Barenfeld, Inaug.-Diss. München 1921; H. Wick, desgl. 1922.

⁴⁾ H. Wick, loc. cit.

⁵⁾ Eibner und Schmidinger, loc. cit.

⁶⁾ Sabatier und Senderens, Ann. chim. phys. **4**, 319 (1905); s. a. S. 532.

⁷⁾ Bedford, Inaug.-Diss. Halle 1906; Erdmann und Bedford, Ber. **42**, 1324 (1909); Paal und Gerum, Ber. **41**, 813 (1908); Willstätter mit Waser, Ber. **43**, 1176 (1910); mit Hatt, Ber. **45**, 1471 (1912); mit Sonnenfeld, Ber. **46**, 2952 (1913) u. **47**, 2801 (1914); s. a. Skita, Katalytische Reduktionen organischer Verbindungen, S. 26 (Stuttgart 1912) und Zsigmondy, Kolloidchemie S. 137 (Leipzig 1912).

Hydrierzahl liefern zwar gute Ergebnisse, sind aber für praktische quantitativ-analytische Zwecke zu kompliziert; folgender Vorschlag¹⁾ dürfte die geeignete Methode darstellen:

a) Definition. Die Hydrierzahl ist die hundertfache prozentuale Gewichtsmenge Wasserstoff, die eine ungesättigte Verbindung bei quantitativer Hydrierung aufnimmt.

Der Begriff „Wasserstoffzahl“²⁾ für die Gewichtsprocente addierten Wasserstoffs ist trotz seiner Priorität gegenüber dem physiko-chemischen im Sinne der

Wasserstoffionen-Konzentration³⁾ aufzugeben, da dieser letzte allgemein eingebürgert ist (s. a. S. 531).

β) Bestimmungswiese: In das Hydrierungskölbchen A (Abb. 162a), das für 5—10 cm³ Füllung vorgesehen ist, werden 0,1—6 g Substanz je nach der Höhe der J.-Z. eingebracht. Zweckmäßig wählt man das Substanzgewicht ϵ so, daß etwa 50—80 cm³ Wasserstoff (Vol. „v“) verbraucht werden, und errechnet sich vor der Abwägung ϵ aus der theoretischen Jodzahl J der Substanz nach der Gleichung $\epsilon = v/J$. Diese Gleichung entwickelt sich wie folgt:

$$v = \frac{2,016}{253,84} (= 2 \text{ Atome H}) \cdot J \cdot \epsilon / 8 \cdot 10^{-5} \cdot 100 \text{ cm}^3 \text{ Wasserstoff,}$$

für welchen $d^{15-20} \approx 8 \cdot 10^{-5}$ gesetzt wird; da $\frac{2,016}{253,84} \approx 0,008$ ist, ergibt sich $v = \epsilon \cdot J$.

Bei geringer Einwage setzt man eine inerte Füllflüssigkeit (z. B. reinstes Paraffinum liquidum, J.-Z. 0 oder nahezu 0; bei der Hydrierung ungesättigter Alkohole und ähnlicher unverseifbarer Stoffe auch Ester einer gesättigten Säure, z. B. Äthyllaurat) hinzu, damit Rühren möglich ist.

In dem Wägeschälchen W (Abb. 162b), dessen Schliffstopfen B in ein Schiffchen zur Aufnahme des Katalysators ausläuft und zugleich in den seitlichen Stutzen von A (Abb. 162a) genau paßt, wägt man (am besten vor der Substanzeinwage in den

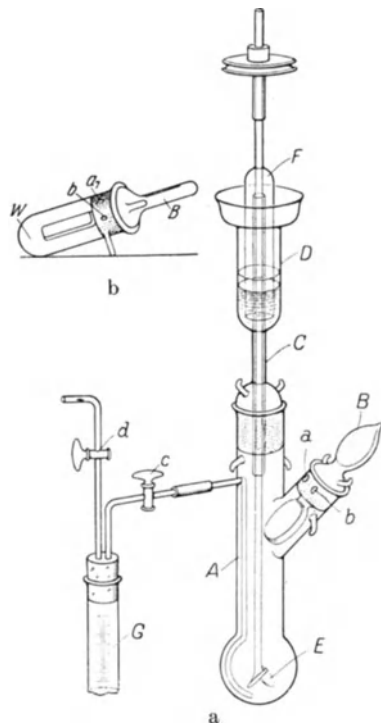


Abb. 162. Apparat zur Bestimmung der Hydrierzahl.

Hydrierkolben) möglichst rasch 0,06 g (auf Milligramm genau) Palladium-Kohle-Katalysator⁴⁾ ab und sättigt im evakuierten Exsiccator, in dem das geöffnete

¹⁾ A. Grün und W. Halden, Z. Öl- u. Fettind. 44, 2 (1924).

²⁾ Erdmann und Bedford, loc. cit.

³⁾ Michaelis, Die Wasserstoffionen-Konzentration S. 4 (Berlin 1914).

⁴⁾ Nach Mannich und Thiele, Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 26, 36 (1916): 5 g reinste, ausgeglühte Tierkohle schüttelt man 10—15 min mit 25 cm³ einer wäßrigen 0,2—0,6%igen Palladiumchlorürlösung unter Einleiten von Wasserstoff, trocknet das abgenutzte und mit Wasser ausgewaschene Adsorbat im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd und sättigt es mit einströmendem Wasserstoff. Die oben angegebene Menge reicht für etwa 0,5 g Substanz (in Mischung mit 5—6 g Paraffinöl) völlig aus. Natürlich können auch andere Katalyten (Organosole, Platin-, aktive Nickelpräparate u. a.) benutzt werden.

Wäagegläschen steht (die Lochungen a_1 und b der gut gefetteten Schliffe decken sich), den Katalysator mit einströmendem Wasserstoff.

Man setzt den Aufsatz C , der eine Rührvorrichtung mit Quecksilber-Glockenverschluss¹⁾ (D, F) trägt, mit dem sorgfältig gefetteten Schliff²⁾ ein und schließt die Gasbürette G (Inhalt 150—180 cm³), am besten ein Lungesches Nitrometer, mit einem guten Schlauchstück (Glas auf Glas) an. Die Bürette steht mit einer Wasserstoffbombe (oder einem Glasgasometer mit 50%iger Lauge als Sperrflüssigkeit) in Verbindung; der Wasserstoff geht durch eine Waschflasche mit 50%iger Lauge. Man leitet einen kräftigen Wasserstoffstrom durch die Apparatur, setzt nach 5 min den Stopfen B (mit Katalysator, s. o.) so ein, daß die Löcher a und b sich decken, verschließt nach weiteren 5 min auch diese und läßt den Wasserstoff einige Zeit durch das Quecksilber der Glocke D austreten. Wenn das Volumen im Apparat A (c und B geschlossen) sich nicht vermindert, d. h. die Quecksilbermenisken in D ihren Stand nicht ändern, ist alle Luft aus der Apparatur verdrängt; sonst muß erneut Wasserstoff hindurchgeleitet werden. Man erzeugt nun durch Heben der Niveaubirne einen kleinen Überdruck in G , öffnet c , schließt wieder und bringt durch kurzes Lüften bei a, b das Hydrierungsgefäß auf Außendruck. Analog stellt man auch in der Gasbürette den Außendruck ein, schließt d , öffnet den Hahn c wieder und liest den Quecksilberstand in der Bürette ab.

Bei einem Überdruck von etwa 5—8 mm Quecksilber schüttet man den Katalysator durch Drehen des Stopfens B in die Flüssigkeit, setzt das Rührwerk in Gang und heizt das Ölbad an, in dem sich der Hydrierungskolben befindet. Durch vorsichtiges Heben des Niveaugefäßes verhindert man das Zurücksteigen der Flüssigkeit im Einleitungsrohr und reguliert einen konstanten Überdruck ≤ 10 bis 15 mm. Zwischen 70 und 80° setzt die Absorption lebhaft ein, um nach etwa 1 h bei 120—140° allmählich aufzuhören; wenn nach einiger Zeit Temperaturkonstanz die Flüssigkeit im Einleitungsrohr hochsteigt, ist die Reaktion beendet. Nach völliger Abkühlung, wobei man mit dem Niveaugefäß langsam tiefer geht, und nach Temperatur- und Druckausgleich nimmt man die Endablesung vor.

γ) Berechnung. Das verbrauchte Wasserstoffvolumen (auf 0°, 760 mm reduziert) wird auf Gewichtsprozente der Einwage umgerechnet. Das Hundertfache dieses Wertes ist die Hydrierzahl (Hy.-Z.). (Vgl. a. Tab. 138.)

Tabelle 138.
Beispiele einiger Hydrierzahlbestimmungen³⁾.

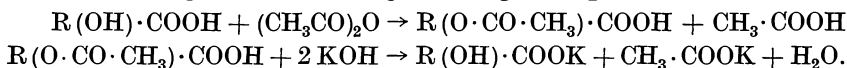
Präparat	J.-Z.	Hy.-Z. ber. a. J.-Z. ⁴⁾	Einwage g	Wasserstoff, addiert g	Hy.-Z. gef.	Bemerkungen
Ölsäure-Äthylester (mit etwas Stearinsäuremethylester)	76,4	60,68	1,0200	0,006183	60,61	Substanz in 7 cm ³ Paraff. liqu.; 0,08 g 3%ige Palladiumkohle
Tetradecylensäure-Äthylester (mit Myristinsäure-Äthylester gemischt)	9,51	7,55	5,2100 5,7100	0,003944 0,004260	7,57 7,50	Jodzahl des vereinigten hydrierten Gemisches 0,04
Stearolsäure	90,94 = $\frac{1}{2}$ d. Th.	72,22	0,4653	0,006668	143,3 theor. 143,87	Substanz in 8 cm ³ Paraff. liqu.; 0,06 g 3%ige Palladiumkohle

¹⁾ B. Neumann, Z. Elektrochem. 7, 359 (1900); s. a. K. Arndt, Handbuch S. 133 (1915).

²⁾ Die Ohren an den Schliffen dienen zur Sicherung mit Gummibändern oder Drahtspiralen.

³⁾ Nach Ergebnissen Grüns. ⁴⁾ Hy.-Z. = 100 · J.-Z. · 2,016/253,84.

m) **Acetylzahl** (ältere Hydroxylbestimmung). Der Gehalt einer Substanz an freien alkoholischen Hydroxylgruppen läßt sich durch Acetylieren mit Acetanhydrid quantitativ bestimmen und ist bei Fetten, Wachsen u. dgl. ein Maß für die Gegenwart von Oxyfettsäuren, Alkoholen (Wachsalkohole, Sterine), Mono- und Diglyceriden usw. Jede Hydroxylgruppe lagert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Austritt eines Wasserstoffatoms eine Acetylgruppe an und spaltet sie bei der nachfolgenden Verseifung als Essigsäure quantitativ wieder ab:



Die Acetylzahl gibt an, wieviel mg KOH zur Bindung der aus 1 g acetylierter Substanz abgespaltenen Essigsäure erforderlich sind.

Bei Schmierölprüfungen ist die Acetylzahl zur Ermittlung des Oxydationsgrades von eingedickten oder geblasenen Ölen (s. S. 727) oder des Gehalts an Ricinusöl oder Traubenkernöl zu bestimmen (petrolätherunlösliche Oxysäuren, S. 545). Bei Prüfung der stufenweisen Verseifung ist die Acetylzahl zur Feststellung von Mono- und Diglyceriden von Bedeutung. Ricinusöl hat Acetylzahl etwa 150, Traubenkernöl etwa 24 (144?), die anderen fetten Öle weniger als 10, nur bei alten, ranzigen und geblasenen Ölen (s. S. 727) steigt sie.

Tabelle 139.

Acetylzahlen und Mol.-Gew. von Alkoholen und Oxysäuren.

Substanz	Formel	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. des Acetates	Acetylzahl
Glycerin	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	92,06	218,11	771,76
Cetylalkohol	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$	242,27	284,29	197,33
Octadecylalkohol	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$	270,30	312,32	179,62
Arachylalkohol	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{OH}$	298,34	340,35	164,83
Carnaubylalkohol	$\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{OH}$	354,40	396,42	141,52
Cerylalkohol	$\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{OH}$	382,32	424,45	132,17
Melissylalkohol	$\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$	438,50	480,51	116,75
Sterine	$\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{OH}$	376,37	428,38	130,96
Ricinsäure	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}(\text{OH})\text{COOH}$	298,27	340,29	164,86
Oxystearinsäuren	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COOH}$	300,29	342,31	163,89
Dioxystearinsäuren	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH})_2\text{COOH}$	316,29	400,32	280,27
Trioxystearinsäuren	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}(\text{OH})_3\text{COOH}$	332,29	458,34	367,20
Tetraoxystearinsäuren	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}(\text{OH})_4\text{COOH}$	348,29	516,33	434,60
Hexaoxystearinsäuren	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}(\text{OH})_6\text{COOH}$	380,29	632,38	532,27

a) Ältere Acetylzahlmethode¹⁾. Etwa 10 g Substanz (abgeschiedene, wasserunlösliche Fettsäuren, Neutralfett, Wachs; s. u.) werden mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid 2 h im Acetylierungskolben (mit eingeschlossenem Kühlrohr) gekocht. Die Mischung wird mindestens dreimal mit je 500—600 cm³ Wasser 1/2 h zur Entfernung von überschüssigem Acetanhydrid und freier Essig-

¹⁾ Benedikt und Ulzer, Monatshefte 8, 40 (1887); Lewkowitsch, J. Soc. Chem. Ind. 9, 846 (1890) und 16, 503 (1897); Kongreßbericht Rom (6. internat. Kongr. f. angew. Chem.) 7, 488 (1907).

säure ausgekocht, wobei man durch ein Capillarrohr einen langsamen Kohlensäurestrom einleitet, um Stoßen zu vermeiden. Wenn das abgeheberte Waschwasser gegen Lackmus neutral reagiert, ist die Auswaschung beendet; das mit Äther aufgenommene Acetylprodukt wird vorteilhaft mit entwässertem Natriumsulfat vorgetrocknet, filtriert und nach dem Abtreiben des Lösungsmittels zu Ende getrocknet (vgl. auch S. 542). Hiervon verseift man genau abgewogene 3–5 g mit gemessenem Überschuß alkoholischer $n/1$ -Lauge, verdünnt die Seifenlösung nach dem Verjagen des Alkohols mit abgekochtem Wasser und scheidet mit $n/1$ -Schwefelsäure in einer dem zugesetzten Alkali äquivalenten Menge oder einem bestimmten Überschuß die Fettsäuren ab. Auf einem feuchten Filter wäscht man die Fettsäuren so lange heiß aus, bis das Waschwasser neutral reagiert und titriert im Filtrat die in Freiheit gesetzte Essigsäure mit $n/10$ -Lauge.

Aus der Einwage an Acetylprodukt (a), dem eventuellen Überschuß der zur Zersetzung benutzten $n/1$ -Schwefelsäure (b) und der Laugenmenge (c) berechnet sich die Acetylzahl

$$\text{A.-Z.} = (c - 10b) \cdot 5,611/a$$

$c - 10b$ cm^3 $n/10$ -Lauge entsprechen der aus a g Substanz abgespaltenen Essigsäure.

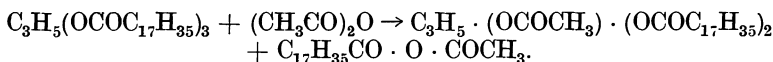
Die vorstehende Methode ist mit einer Anzahl Fehlerquellen behaftet¹⁾. Bei der Acetylierung der freien Fettsäuren kondensieren sich Oxyfett-säuren (z. B. Ricinusölsäure) leicht zu inneren Estern, z. B. beim Trocknen, längeren Kochen mit verdünnten Mineralsäuren und vor allem beim Acetylieren selbst. Die Zahl der Hydroxylgruppen verringert sich und dementsprechend wird die Acetylzahl erniedrigt. Ferner bilden sich bei der Reaktion normale Fettsäureanhydride, die infolge der Verringerung des Äquivalentgewichtes bei der Einwage eine geringere Substanzmenge vortäuschen und dadurch eine zu hohe Acetylzahl bedingen. Auf die Titration der Essigsäure dagegen üben sie keinen Einfluß aus, da sie beim Verseifen keine wasserlöslichen sauren Bestandteile abspalten; wohl aber können hierbei gemischtsäurige Anhydride (z. B. Acet-Oleinsäureanhydrid) eine höhere Acetylzahl vortäuschen. Diese Fehlermöglichkeiten, die sich beim Acetylieren der freien Fettsäuren²⁾ einstellen, werden bei der Ausführung der Bestimmung an den Neutralfetten³⁾ durch neue eingetauscht. Einmal ist die nach α für ein Neutralfett gefundene Acetylzahl beeinträchtigt durch den Gehalt an Ranziditätsprodukten (Aldehyde), ferner müßte sie korrigiert werden um den Neutralisationswert der wasserlöslichen Säuren („scheinbare“ A.-Z. [korr.] = „wahre“ A.-Z.). Die wasserlöslichen Säuren bilden bei sämtlichen Methoden, auch wenn man die abgeschiedenen und heiß ausgewaschenen Fettsäuren zur Acetylierung ansetzt, eine Fehlerquelle, da sie nach den Ausführungen zur „Hehnerzahl“ nicht scharf zu trennen sind. Bedeutsamer noch kann die Umesterung der Triglyceride gesättigter Säuren mit Acetanhydrid in gemischtsäurige Acetoester werden⁴⁾, z. B.

¹⁾ R. Meyer und F. Hartmann, Ber. 38, 3956 (1905); Th. Zerewitinoff, Z. analyt. Chem. 52, 729 (1913); s. vor allem A. Grün, Die Öl- u. Fettind., Wien, 1, 339, 364 (1919).

²⁾ Wie es die Originalvorschrift von Benedikt - Ulzer vorsah; s. a. Holland, J. Ind. Eng. Chem. 6, 482 (1914); Seifensiederztg. 42, 49 (1915).

³⁾ Nach dem neueren Vorschlage Lewkowitschs, loc. cit.

⁴⁾ Willstätter und Madinaveitia, Ber. 45, 2827 (1912).



Das Stearinsäure-Essigsäureanhydrid wird zwar schon beim Kochen wieder zerlegt, das beständigere Acetodistearin täuscht jedoch einen Acetylwert vor.

β) Acetylzahlbestimmung durch Acetylierung der Fettsäuremethylester¹⁾. Die vorher beschriebenen Fehlerquellen werden zum größten Teil ausgeschaltet, wenn man statt der freien Fettsäuren oder neutralen Fette die mit Methylalkohol veresterten Substanzen acetyliert.

Das Fett wird mit der gleichen oder mehrfachen Menge absoluten Alkohols unter Zusatz von 1—2% Schwefelsäure (für freie Fettsäuren besser 3%) 8—12 h oder bei größerem Alkoholüberschuß 3—4 h gekocht, die Mineralsäure neutralisiert, der Alkohol abgetrieben und das gewaschene Estergemisch getrocknet. Von letzterem bestimmt man die Acetylzahl nach α oder bequemer nach der ursprünglichen Methode von Benedikt und Ulzer als Differenz zwischen den Verseifungszahlen der ursprünglichen und der acetylierten Ester. Die Acetylzahl des Methyl-esters stimmt mit derjenigen des ihm entsprechenden Triglycerids praktisch genau (bei Tristearin z. B. auf < 0,5%) überein, so daß hier keine besondere Umrechnung vorgenommen zu werden braucht. Für die Umrechnung auf freie Säure gilt

A.-Z. der Fettsäuren = A.-Z. des Esters \times Mol. des Esters / Mol. der Fettsäuren.

Außer dem Mangel der Umständlichkeit (Veresterung; Bestimmung der Molekulargewichte) macht sich auch bei diesem Verfahren der Einfluß wasserlöslicher Fettsäuren wegen der Flüchtigkeit ihrer Ester geltend.

Der Gehalt an Mono- und Diglyceriden wird aus der Acetylzahl des neutralen bzw. entsäuerten Fettes ermittelt, indem sie um den Acetylwert des aus dem Fett erhaltenen Methyl-estergemisches vermindert wird. Der mögliche Fehler infolge Verdrängung eines Fettsäureradikals durch Acetyl kann durch Feststellung der von der Essigsäure verdrängten freien Fettsäure und Umrechnung auf Acetyl korrigiert werden.

Bei Gegenwart größerer Mengen von Unverseifbarem empfiehlt es sich, dessen Acetylzahl gesondert zu bestimmen.

n) Hydroxylzahl (neuere Hydroxylbestimmung).

In den folgenden Methoden wird die Maßzahl des Hydroxylgehaltes direkt auf die ursprüngliche Substanz bezogen, so daß u. a. die mit der bei m notwendigen Neueinwage des acetylierten Produktes verbundenen Fehlerquellen und Umständlichkeiten fortfallen. Während sich die ersten beiden Verfahren (α und β) durch Einfachheit auszeichnen, stellt das letzte (γ) die exakteste Methode der Hydroxylbestimmung dar.

a) Die Hydroxylzahl nach Normann²⁾ bezeichnet die Anzahl mg KOH, die zur Neutralisation der aus dem Acetylprodukt von 1 g Substanz freigemachten Essigsäure erforderlich ist.

2 g Substanz (möglichst die neutralen Fette oder Methylester) werden acetyliert; das überschüssige Acetanhydrid wird auf dem Wasserbade durch einen kräftigen, auf die Oberfläche geleiteten Kohlensäurestrom verjagt ($\frac{1}{2}$ h) und die mit Äther und Wasser (je 5 cm³) verdünnte Mischung genau mit $n/_{10}$ -Lauge neutralisiert. Aus den Esterzahlen des Acetylproduktes und der ursprünglichen Substanz ergibt sich als Differenz die Hydroxylzahl.

¹⁾ A. Grün, Die Öl- u. Fettind., Wien, **1**, 365 (1919).

²⁾ W. Normann, Chem. Umsch. **19**, 205 (1912).

Die durch Umsetzung von Tristearin in Acetodistearin evtl. entstehende freie Stearinsäure kann Fehler bedingen, wenn sie bei der Neutralisation mit wäßriger Lauge nicht völlig abgesättigt wird.

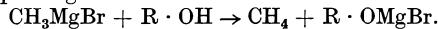
β) Der Versuch einer rein gravimetrischen Hydroxylzahlbestimmung¹⁾ verdient seiner Einfachheit halber nachgeprüft zu werden, erscheint aber wegen des mangelhaften Belegmaterials noch nicht spruchreif.

Die Bestimmung besteht in einer Acetylierung, der Vertreibung des Acetanhydrids und der gebildeten Essigsäure durch Kohlensäurestrom und Ermittlung der Gewichtszunahme, die auf Hydroxyl- (oder auch Acetyl-)zahl umgerechnet wird.

γ) Hydroxylzahl nach Zerewitinoff²⁾, sog. „Alkoholhydroxylzahl“, gibt den Prozentgehalt an alkoholischen Hydroxylgruppen in Fettsäuren an.

Das sehr brauchbare und exakte, auf dem Prinzip der Grignard-Reaktion beruhende Verfahren³⁾ ist nicht durch die Unstimmigkeiten der beschriebenen Hydroxylbestimmungen beeinträchtigt und hat sich in folgender Ausführungsform bewährt⁴⁾:

1. Reaktionsvorgang. Methylmagnesiumbromid reagiert mit Hydroxylgruppen unter Abspaltung von Methan:



Da sowohl die Hydroxyle alkoholischer Natur als auch die der Carboxylgruppen reagieren, wird die Bestimmung mit den abgeschiedenen Fettsäuren ausgeführt, um die Glyceridhydroxyle (von Mono-, Diglyceriden) auszuschalten, und ferner die aus einer Titration ermittelte Menge Carboxylhydroxyl berücksichtigt.

2. Darstellung des Methylmagnesiumbromids. 7,2 g Magnesiumspäne (oder zerkleinertes Magnesiumband) und 120 cm³ über Natrium getrockneter Äthyläther werden in einem Rundkolben mit Rückflußkühler (Chlorcalciumrohrverschluß) in Kältemischung (—10°) gekühlt. Direkt durch den Kühler wird dann aus einer Ampulle Methylbromid (40 g) in die Flüssigkeit eingeleitet und ein Körnchen Jod hinzugegeben. Wenn die Reaktion träger geworden ist, erhitzt man noch 1—2 h vorsichtig, zuletzt auf siedendem Wasserbade, bis das Magnesium völlig gelöst und der Äther wie überschüssiges Methylbromid angetrieben ist. Zu der trüben Lösung gibt man 100 g Iso-Amyläther, der längere Zeit mit Natrium am Rückflußkühler gekocht und über Natrium destilliert wurde.

Nach einigen Stunden hat sich die Mischung klar abgesetzt; in gut verkorkten, paraffinierten Flaschen ist sie 3—4 Wochen haltbar.

3. Ausführung der Bestimmung. 0,1—0,2 g der nach S. 569 abgeschiedenen Fettsäuren werden in einem Destillierkolben⁵⁾ (75—100 cm³) durch etwa 15 cm³ Amyläther (w. o.) gelöst⁶⁾. Der Kolben wird möglichst schnell durch einen Gummistopfen verschlossen, durch dessen Durchbohrung ein graduierter Tropftrichter (25 cm³) geht, der 8—10 cm³ Methylmagnesiumbromidlösung enthält. Das Ansatzrohr des Kolbens ist mit einer Gasbürette (nach Art des Lungeschen Nitrometers oder nach Hempel) verbunden⁷⁾. Das ganze System wird auf eine konstante

¹⁾ E. B. Elsbach, Chem. Umsch. **30**, 235, 288 (1923).

²⁾ Th. Zerewitinoff, Z. analyt. Chem. **52**, 729 (1913); s. a. Tschugaeff, Ber. **35**, 3912 (1902); Zerewitinoff, Ber. **40**, 2023 (1907); **41**, 2233 (1908); **43**, 3590 (1910); **45**, 2384 (1912); Z. analyt. Chem. **50**, 680 (1911).

³⁾ S. Houben-Weyl, Methoden III, 33 (1923).

⁴⁾ Privatmitteilung von F. Zadek (aus dem Chem. Laboratorium der Tierärztlichen Hochschule, Berlin).

⁵⁾ Sämtliche Apparateile müssen völlig trocken sein.

⁶⁾ Zerewitinoff schreibt Pyridin vor, das einige Tage über BaO getrocknet, über BaO destilliert und aufbewahrt wird; doch reagiert nach Zadek selbst derart behandeltes Pyridin noch mit Methylmagnesiumbromid.

⁷⁾ Nach Zerewitinoff soll das Meßrohr der Bürette von einem Wassermantel zum Temperieren umgeben sein.

Temperatur (15—20°) gebracht und für einen Augenblick der Zweiweghahn der Gasbürette, der zunächst beide Gefäße verschloß, zum Druckausgleich geöffnet. Dann verdrängt man durch Heben des Niveautrichters völlig die Luft aus der Bürette, verbindet diese wieder mit dem Reaktionsgefäß, läßt aus dem Tropftrichter etwa 5 cm³ Lösung einfließen und schüttelt. Sobald die Gasentwicklung nach gelindem Erwärmen im wassergefüllten Becherglas gänzlich aufgehört hat, stellt man wieder Temperaturkonstanz ein und liest das Volumen des entwickelten Methans in üblicher Weise ab. Man reduziert es auf 0° und 760 mm unter Berücksichtigung der Dampfspannung des Lösungsmittels und des Volumens der zugelassenen Methylmagnesiumbromidlösung.

4. Berechnung. Der Prozentgehalt an Hydroxyl ($A = \text{Alkohol} + \text{Carboxylhydroxyl}$) berechnet sich aus dem Methanvolum V und der Einwage S :

$$A = \frac{0,000719 \cdot V \cdot 17 \cdot 100}{16 \cdot S} = 0,0764 \cdot \frac{V}{S}$$

(Hierin ist für Methan $d = 0,000719$ bei 0°, 760 mm, Mol.-Gew. 16; 1 Mol. OH = 17 gesetzt.)

Die Prozentmenge Carboxylhydroxyl ($B = \text{Säurehydroxylzahl}$) ergibt sich aus einer Titration mit $n/10$ alkoholischer Kalilauge (n cm³) und a g Substanz:

$$B = 0,17 \cdot \frac{n}{a}$$

$A - B$ ist dann der Prozentgehalt an alkoholischen Hydroxylgruppen (Alkoholhydroxylzahl).

1 Acetylzahlseinheit entspricht 0,030335%, 1 Hydroxylzahlseinheit 0,030311% Hydroxyl in der ursprünglichen Substanz.

Tabelle 140.
Hydroxylprozente einiger Fettsäuren¹⁾.

Fettsäuren aus	A.-Z. (nach Benedikt-Ulzer)	% Hydroxyl in ursprünglicher Substanz	
		berechnet aus den A.-Z.-Werten nach Benedikt-Ulzer	Alkohol-Hydroxylzahl nach Zerewitinoff
Cottonöl . . .	16,6	0,51	0,30—0,34
Hanföl . . .	7,5	0,23	0,24
Leinöl . . .	8,5	0,26	0,27
Mohnöl . . .	13,1	0,40	0,40
Olivenöl . . .	4,7—10	0,15—0,31	0,36—0,42
Ricinusöl . . .	153,4—156	5,37—5,38	5,34—5,36
Rapsöl . . .	6,3	0,19	0,26
Sesamöl . . .	11,5	0,34	0,25

o) Sauerstoffaufnahme und Eintrocknungsvermögen. Die Feuergefährlichkeit (Selbstentzündlichkeit) der fetten Öle²⁾ bei Ausbreitung auf Wolle, Putzlappen usw. wird durch das Sauerstoffaufnahmevermögen (s. S. 240/41) wesentlich beeinflusst; durch dieses unterscheiden sich auch trocknende, halbtrocknende und nichttrocknende Öle, da Ölsäure und deren Glyceride im Gegensatz zu Linol-, Linolensäure und deren Glyceriden nur minimale Mengen Sauerstoff aufnehmen und in dünner Schicht nicht trocknen; demnach trocknet auch ein Öl im allgemeinen um so besser, je höher die Jodzahl oder der Gehalt an stark ungesättigten Glyceriden ist.

¹⁾ Nach Zerewitinoff, Z. analyt. Chem. 52, 737 (1913).

²⁾ Vgl. L. Haepke, Die Selbstentzündung, Bremen 1893.

Eintrocknungsvermögen: 1 Tropfen Öl wird auf einer Glasplatte von 5×10 cm Größe möglichst gleichmäßig verstrichen und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Von Zeit zu Zeit prüft man durch Verreiben mit dem Finger, ob eine Veränderung der Konsistenz oder die Bildung einer festen, trockenen Haut stattgefunden hat. Klebrigwerden zeigt sich darin, daß beim Anheben des auf die Ölschicht gedrückten Fingers die Platte mit in die Höhe geht. (Leinölfirnisse s. S. 711.)

Halbtrocknende Öle wie Sesamöl und Baumwollsaatöl trocknen bei vorstehend beschriebener Probe in etwa 7—10 Tagen ein, Rüböl wird nach 12 Tagen sehr dickflüssig, später klebrig. Mohnöl ist nach 6, Leinöl nach 3—4, Firnis- und Holzöl schon nach 1 Tag eingetrocknet. Auf den Ausfall der Probe sind Luftfeuchtigkeit und -temperatur sowie die Art der Belichtung von Einfluß (s. S. 503).

Die Sauerstoffaufnahme quantitativ genau zu bestimmen, ist schwierig, da gleichzeitig Abspaltung von Kohlensäure, Wasser, niedrigmolekularen Fettsäuren und aldehydartigen Körpern stattfindet.

a) Verfahren von Livache¹⁾: Das Öl wird möglichst fein verteilt und der Prozeß durch Bleipulver noch katalytisch beschleunigt. Man breitet 1 g molekulares Blei (dargestellt durch Fällung von Bleizuckerlösung mit Zink, schnelles Auswaschen des Niederschlags mit Wasser, Alkohol und Äther und Trocknen im Vakuum) auf einem Uhrglas in dünner Schicht aus und tropft 0,6—0,7 g Öl so darauf, daß jeder Tropfen auf eine andere Stelle fällt und die Tropfen nicht ineinander fließen. Man läßt bei Zimmertemperatur an einem hellen Orte stehen und bestimmt das Gewichtsmaximum, das bei trocknenden Ölen meistens nach 18 h, manchmal erst nach 3 Tagen eintritt; nichttrocknende Öle zeigen eine Gewichtszunahme erst nach 4—5 Tagen. Gewichtszunahme nach 2 Tagen: Bei Leinöl 14,3%, Nußöl 7,9%, Mohnöl 6,8%, Cottonöl 5,9%; dagegen 0% bei Oliven-, Rüb-, Erdnuß-, Sesamöl.

β) Verfahren von Weger und Lippert²⁾: Das Öl wird in dünner Schicht auf Glastafeln aufgestrichen (0,0004—0,0008 g auf 1 cm²) und von Zeit zu Zeit gewogen. Man erhält bei dieser Arbeitsweise weit höhere Zahlen als nach Livache. Das Weger-Lippertsche Verfahren lehnt sich zwar mehr an die Verwendungsart der Öle an, ist aber sehr von der Genauigkeit abhängig, mit der man dmg wägen kann.

14. Die Beziehungen zwischen den Kennzahlen der Fette³⁾.

Die bisher ungenügend beachteten Beziehungen zwischen den chemischen Kennzahlen der Fette, d. i. Verseifungszahl (s. S. 567), Jodzahl (s. S. 576) und Acetylzahl (s. S. 588), die allein zur hinreichenden Charakterisierung eines Fettes oder einer Säure nicht immer ausreichen, einerseits und den physikalischen Kennzahlen, spezifisches Gewicht (s. S. 4ff.), Brechungskoeffizient (s. S. 62), Drehung der Polarisations ebene (s. S. 60), sowie Schmelz- und Erstarrungspunkt (s. S. 40ff.) andererseits, sind neuerdings von Lund eingehend und systematisch untersucht worden.

Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fette und Säuren hängen nicht so sehr von der elementaren chemischen Zusammensetzung, als vielmehr von den verschiedenen Mischungsverhältnissen, Isomerien, Aufbau und Konstitution der Einzelbestandteile ab und sind daher in der

¹⁾ Compt. rend. **102**, 1167 (1886). ²⁾ Ubbelohde, Handbuch I, 274 (1908).

³⁾ Bearbeitet nach Lund, Die Beziehungen zwischen den Fettkonstanten. Z. Nahr.- u. Genußm. **44**, Heft 3 (1922).

vergleichenden Betrachtung der Kennzahlen der Fette von geringerer Bedeutung.

Acetylzahl und Polarisationszahl kommen für die gewöhnlichen aliphatischen Glyceride und Säuren, die konstitutionell keine Oxygruppe enthalten, nicht in Betracht, so daß zunächst nur die Beziehungen zwischen Jodzahl, Verseifungszahl, spezifischem Gewicht und Lichtbrechung zu untersuchen sind.

Um diese vier Kennzahlen korrekt aufeinander beziehen zu können, ist es erforderlich, die beiden physikalischen Werte in einer Weise zu bestimmen und anzugeben, daß sie in jeder Hinsicht miteinander vergleichbar sind. Da die in der Literatur angegebenen Werte häufig bei verschiedener Temperatur, teilweise auch in verschiedenen Aggregatzuständen bestimmt sind, müssen sie erst durch Umrechnung vergleichbar gemacht werden.

Das spezifische Gewicht, welches meistens mit dem Pyknometer bestimmt wird (vgl. S. 6), ist

1. auf dieselbe Gewichtseinheit (Wasser von 15° C = 1)¹⁾,
2. auf denselben Aggregatzustand (flüssig),
3. auf die gleiche Temperatur (15° C) zu beziehen.

Zu 1. vgl. die Angaben S. 6.

Zu 2. Die Beziehung auf den flüssigen Aggregatzustand ist sowohl aus praktischen als auch aus physikalischen Gründen erforderlich, da beim Erstarren verschiedene Fette sich verschieden stark kontrahieren.

Zu 3. Die Umrechnung auf die gleiche Temperatur kann nach der Formel

$$d_{15} = d_t + \text{Korr. } (t - 15^\circ)$$

vorgenommen werden, wobei der Korrektionsfaktor durch Bestimmung des spez. Gewichts bei zwei verschiedenen Temperaturen ermittelt wird (s. S. 5).

Tabelle 141.

Korrektionsfaktoren für die Umrechnung der spez. Gewichte der gesättigten Fettsäuren und ihrer Glyceride (vgl. S. 561).

Zahl der C-Atome	4	6	8	10	12	14	16	18
Korrektionsfaktoren der Glyceride	0,00088	78	75	72	70	68	66	64
Korrektionsfaktoren der Fettsäuren	0,00093	82	78	75	72	70	68	66

Die Korrektionsfaktoren der Fettsäuren liegen hiernach um etwa 0,00002—0,00003 höher als die der entsprechenden Glyceride; mit steigendem Molekulargewicht sinkt der Korrektionsfaktor.

Um den Brechungsexponenten als vergleichbare Kennzahl zu erhalten, ist derselbe stets

¹⁾ Diese Einheit steht allerdings zu der sonst üblichen physikalischen Einheit Wasser von 4° = 1 im Widerspruch.

1. auf dieselbe physikalische Maßeinheit (Brechungsexponent),
2. denselben Aggregatzustand (flüssig),
3. dieselbe Temperatur (40° C)

zu beziehen (vgl. S. 62ff.).

Die Umrechnung auf die Einheitstemperatur von 40° erfolgt nach der Formel:

$$n_D^{40} = n_D^t - \text{Korr.} (40 - t^{\circ})$$

Der Korrektionsfaktor schwankt hier zwischen 0,00039 für Fettsäuren C_4 und 0,00036 für C_{18} , ist also bedeutend konstanter als der Faktor bei der Umrechnung des spezifischen Gewichts und zeigt auch zwischen Fettsäuren und Glyceriden keinen erkennbaren Unterschied. Er wird ebenfalls durch Bestimmung der Brechung bei zwei verschiedenen Temperaturen ermittelt.

Im folgenden ist n_D^{40} kurz mit R bezeichnet.

d_{15} kurz mit D bezeichnet.

Mit Hilfe dieser vier nunmehr vergleichbaren Kennzahlen (Jodzahl, Verseifungszahl, spezifisches Gewicht und Brechungsexponent) stellt Lund auf Grund eines ausgedehnten Beobachtungsmaterials für die Differenzen zwischen den Kennzahlen der Fette und der Fettsäuren folgende vier Gleichungen auf, in denen N die Neutralisationszahl der Fettsäuren, V die Verseifungszahl, K die Umrechnungskonstante bedeutet.

I. Differenz $(N - V) = K_V \cdot V^2$, wo K_V meistens = 0,000236.

II. Differenz $(J_{\text{Fettsäure}} - J_{\text{Glycerid}}) = K_V \cdot J_{\text{Glycerid}} \cdot V$, wo K_V meistens = 0,000236.

III. Litengewichtsdifferenz $(D_G - D_F) = K_d \cdot V$, wo K_d meistens = 0,112.

IV. Brechungsexponentdifferenz $(R_G - R_F) = K_V \cdot V$, wo K_V meistens = 0,051.

Für die chemischen Kennzahlen von Fetten und Ölen stimmen die experimentell ermittelten Differenzen mit den nach obiger Formel I und II berechneten überein; sie gelten für Fette und Öle von mittlerem Molekulargewicht ohne Rücksicht auf ihre Konstitution.

Die Differenzgleichungen der physikalischen Kennzahlen gelten ebenfalls für die gewöhnlichen aliphatischen Fette und Öle von mittlerem Molekulargewicht, jedoch sind sie von der Konstitution (Oxysäuren, zyklische Säuren) nicht völlig unabhängig.

Obige vier Gleichungen gestatten also, wenn die Kennzahlen eines Fettes bekannt sind, diejenigen der zugehörigen Säure, ohne diese erst rein abzuscheiden, genau zu berechnen (ebenso natürlich umgekehrt) unter Rücksichtnahme auf Besonderheiten der Konstitution.

Weiterhin hat Lund die Beziehungen zwischen der Verseifungszahl und den physikalischen Kennzahlen bei den gesättigten Fetten und Fettsäuren untersucht.

Formeln V und VI geben die Beziehungen zwischen Verseifungszahl und spezifischem Gewicht wieder:

$$\text{V.} \quad D_G = 847,5 + 0,3 \cdot V,$$

$$\text{VI.} \quad D_F = 847,5 + 0,18 \cdot V.$$

Für Brechungsvermögen und Verseifungszahl gelten die beiden Gleichungen

$$\text{VII.} \quad R_G = 1468,8 - 0,080 \cdot V,$$

$$\text{VIII.} \quad R_F = 1468,8 - 0,125 \cdot V.$$

Diese vier Gleichungen sind durch weitgehende experimentelle Untersuchungen bestätigt worden. Sie gelten für die Molekulargrößen von C_{12} — C_{22} , und zwar stimmen die danach aus der Verseifungszahl berechneten Werte für D und R mit den experimentell gefundenen gut überein.

Für die Beziehungen zwischen der Jodzahl und dem spezifischen Gewicht in den ungesättigten Reihen wurden folgende Formeln aufgestellt (c ist der Umrechnungsfaktor für das Glycerid, c_1 derjenige für die Fettsäuren):

$$\text{IX.} \quad D_G = [847,5 + 0,3 \cdot V] + c \cdot J_G \quad ([\quad] \text{ s. Formel V}),$$

$$\text{X.} \quad D_F = [847,5 + 0,18 \cdot N] + c_1 \cdot J_F \quad ([\quad] \text{ s. Formel VI}).$$

Wie zahlreiche Untersuchungen ergaben, ist der Faktor c bzw. c_1 in gewissem Maße von der Anzahl der Doppelbindungen abhängig, welche auf das Molekulargewicht der in Frage kommenden Substanz entfallen. Er schwankt meistens zwischen 0,13 und 0,16, als allgemeiner Durchschnitt ergab sich 0,145. Für chinesisches Holzöl, das hauptsächlich Eläostearinsäure enthält, wurde ein beträchtlich höherer Wert, 0,232, gefunden. Diese Anomalie scheint mit der Konstitution der Eläostearinsäure, die auch sonst sehr abweichende physikalische Eigenschaften zeigt, zusammenzuhängen.

Die Beziehungen zwischen Jodzahl und Brechungsvermögen werden durch die Formeln

$$\text{XI.} \quad R_G = [1468,8 - 0,08 \cdot V] + e \cdot J_G \quad ([\quad] \text{ s. Formel VII}),$$

$$\text{XII.} \quad R_F = [1468,8 - 0,125 \cdot V] + e \cdot J_F \quad ([\quad] \text{ s. Formel VIII})$$

wiedergegeben (d ist der Umrechnungsfaktor für das Glycerid, d_1 derjenige für die Fettsäure). Aus zahlreichen Versuchen ergab sich der Faktor d bzw. d_1 zu 0,10—0,11, im Durchschnitt also 0,105. Auch hier wieder wurde für chinesisches Holzöl ein ganz abweichender Wert, $d = 0,368$, gefunden.

Die aus den Formeln IX—XII errechneten Werte für spezifisches Gewicht und Brechungsindex wurden zur Ausrechnung der Molekularrefraktion nach der Formel $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$ benützt. Die so erhaltenen Werte für die Molekularrefraktion stimmten mit den theoretischen

Werten, welche aus den Atomrefraktionen errechnet waren, praktisch ausreichend überein. Für Oxysäuren, zyklische Säuren gelten die Formeln nicht ohne weiteres, sondern in etwas erweiterter Form, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann (vgl. Lund, loc. cit. S. 66).

Die Bedeutung der Formeln V—XII liegt einmal darin, daß man bei der Untersuchung eines unbekanntes Fettes durch Bestimmung von Verseifungszahl, Jodzahl, Dichte und Brechung ohne Bestimmung von Acetylzahl und Polarisation bereits feststellen kann, ob das Fett zur normalen aliphatischen Reihe gehört. Dies ist der Fall, wenn seine Konstanten sich den Formeln V—XII glatt einfügen. Ist dies nicht der Fall, so wird man aus dem Grade der Abweichung unter Zuhilfenahme der erweiterten Formeln (s. o.) durch Bestimmung von Acetylzahl bzw. Polarisation die Anwesenheit und Menge von Oxysäuren bzw. zyklischen Säuren feststellen können.

Über die noch einfachere Feststellung der Anwesenheit von Oxysäuren durch Unlöslichkeit in Petroläther vgl. S. 545.

Die Formeln V—XII erleichtern außerordentlich die Charakterisierung der Eigenschaften eines Fettes oder einer Fettsäure. Sind zwei Kennzahlen eines Fettes oder einer Säure experimentell festgestellt, so lassen sich daraus alle übrigen Konstanten des Fettes und der Fettsäuren unter Zuhilfenahme der Formeln I—IV genau berechnen.

„Die physikalischen Konstanten (Kennzahlen, d. Verf.), Dichte und Refraktion, sind völlig bestimmt durch die chemischen Konstanten, Jodzahl und Verseifungszahl“ (Lund).

Für die Analyse bedeutet dies eine beträchtliche Vereinfachung, wenn man nur zwei Kennzahlen, am besten Verseifungszahl und Refraktion, zu bestimmen braucht. Über Reinheit und Einheitlichkeit des vorliegenden Fettes sagen diese Gleichungen natürlich nichts aus.

Über Beziehungen des Schmelzpunktes von Fettsäuren, Glyceriden und Anhydriden untereinander s. Tabelle 114, S. 518/19.

XXI. Eigenschaften

Tabelle

Pflanzliche nichttrocknende

NB. Die seltenen Werte sind eingeklammert.

Art des Öles	Engler ¹⁾ E_{20}°	Brechungs n_D^{20} exp.	spez. Gew. $d_{15}^{15} \times 10^4$	Erstarrungs- punkt ²⁾ $ep^{\circ} C$	Verseifungs- V.-Z. Zahl	J.-Z.		R.-M.- Z. ³⁾
						des Öles	der Fett- säuren	
Olivenöl oder Baumöl aus dem Fleisch der Oliven (Bari-, Provence-, Gallipolöl usw.) <i>Huile d'olive</i> <i>Olive Oil</i>	11/13	1,467/1,471	9140/9190, bei geringeren Sorten 9200/9290	Einzelne bei -5 fließend, bei -9 er- starrt, ande- re schon bei 0 erstarrt	189/196 (185) meist nahe 190	79/85 (88,7) japani- sches Öl 76,6	86/90	0,2/0,8
Olivenkernöl <i>Huile de</i> <i>noyau d'olive</i> <i>Olive Kernel</i> <i>Oil</i> ⁴⁾	—	25° 1,4682/1,4688	9180/9282	—	182/188,5	81/87	—	1,6/2,4
Bärlappöl ⁴⁾ (Lycopodiumöl)	—	1,467	9360	—	195	81	91,8	7,3
Erdnußöl <i>Huile</i> <i>d'Arachide</i> <i>Arachis Oil</i> ⁴⁾	10/12	1,468/1,472	9110/9256	— 2 bis +3	189/197	95/98 (108)	96/103	0,4/1,6
Ricinusöl <i>Huile de ricine</i> <i>Castor Oil</i>	139/140	1,477/1,478	9591/9736	—10/—18	176/191 (186,6)	81/86	86/94	0,2/0,3 1,1/2,8
Traubenkernöl <i>Huile de raisins</i> <i>Grape seed Oil</i>	—	1,4760 *)	9202/9261	—11/—17	178/179 189,5/194,4*)	129/142 143 *)	132/141	0,46/1,9
Teesaatöl ¹¹⁾ (Tsubakiöl)	—	1,468/1,471	9160/9170	—12/—15	190/194	80/91	—	0,66
Kurkasöl ¹²⁾ <i>Huile de</i> <i>Pignon d'Inde</i> <i>Curcas Oil</i>	—	25° 1,4681/1,4870	9110/9240	—8/+9	193,9/203	98/110	105	0,11/0,65
Mandelöl <i>Huile</i> <i>d'amandes</i> <i>Almond Oil</i> ¹³⁾	—	1,4713	9175/9200	—10/—21	190/196 (183) meistens nahe bei 191	93/105	93/96	2,6

1) Elsdon und Hawley, Pharm. J. 37, 145 (1913); Chem.-Ztg. Rep. 38, 109 (1914).

2) The Analyst 21, 328 (1896). Die V. scheiden die Stearinsäure nach S. 535, g ab. Der Befund erscheint nicht einwandfrei.

3) Als Marokko-Olivenöl mit bis 95 gehender Jodzahl wird ein Öl bezeichnet, das nicht von der Olive, sondern von einer anderen Nutzpflanze Marokkos stammt. Ähnlich verhält es sich mit Javaolivenöl, da in der Breite von Java die Olive nicht vorkommt (E. A. Sasserath, Z. Nahr.- u. Genußm. 20, 749 [1910]).

4) Rathje, Archiv d. Pharm. 246, 699 (1908).

5) Ähnlich verhält sich Paranußöl (Bertholettia excelsa), spez. Gew. 0,918, ep 0°, V.-Z. 193,4, J.-Z. auch der Fettsäuren 106,0, Schm. der Fettsäuren 28—30°.

6) Heiduschka u. Felsler, Z. Nahr.- u. Genußm. 38, 241 (1919).

7) Compt. rend. 73, 1330. Ferner Tortelli und Ruggeri, Chem.-Ztg. 22, 600 (1898); Archbutt, J. Soc. Chem. Ind. 17, 1124 (1898).

8) Fahrion, Chem. Umsch. 23, 60, 71 (1916).

9) M. Rothéa, Bull. sciences Pharmacol. 26, 105 (1919), Chem. Zentralbl. 1919, IV 325.

von fetten Ölen.

142.

Öle und feste Fette.

Acetyl- zahl	Hehner- zahl	Fettsäuren		Verhalten der nach S. 549 hergestellten Seifenlösung bei +18 bis 20°	Hauptbestandteile des Öles	Sonstige Befunde
		Schm. °C	ep °C			
7,1	94/96	22/31 19/23 (Kalifornische Öle)	21/27	Meistens klar; Öle mit wenig Arachinsäure bei 18° flockige Niederschläge nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ h	Olein, wenig Linolein und viel Palmitins, enthaltende gemischtes Glyceride. Nach Hehner und Mitchell keine Stearinsäure*)	Kleine Mengen Ara- chins., bis 1,4% un- verseifbare Bestand- teile. Elaidinprobe: gelblich weiß und hart
22,5	—	—	—	—	Olein, 10% Palmitin- und Stearins., jedoch keine Arachins.	In Alkohol u. Eisessig, wahrscheinlich wegen seines hohen Gehaltes an Fettsäuren, leichter löslich als Olivenöl
44	87,6	39/40	—	—	81% Lycopodiumöls., 8,2% Dioxystearins., 1% Stearins., 1% Palmi- tins., 2% Myristins.	—
9,0/9,1	94,9/95,9	27/35	22/32,5	Gelatinös erstarrt	2,3% Arachin-, 1,9% Li- gnoocerin-, 4,5% Stearin-, 4% Palmitin-, 79,9% Öl- und Hypogäasäure, 7,4% Linolsäure*)	Nachweis nach Re- nard ¹⁾ durch Isolie- rung der „rohen Ara- chinsäure“ (S. 549)
149,9/150,5	—	13	3	Bei 0° klar, je 10% Rüßöl, Erdnußöl, Cottonöl flockige Nieder- schläge	Glyceride der Ricinols. und deren Isomeren, wenig Stearin, 0,5% Dioxystearin, mehrere Proz. Öls., auch stärker ungesättigte Säuren ²⁾	Mit 95% ig. Alkohol in jedem Verhältnis mischbar, in Petrol- äther und Benzin un- löslich, 0,3—0,37% Unverseifbares
23/25 (144,57)	92/97	21/26	18/28	—	13% feste, 80% flüssige Säuren, Palmitin-, Stear- in-, Öl-, Linol-, Erucasäure	Farbe des Öles gold- gelb bis grünlich
—	95	38,5 22	—	—	7% feste, 93% flüssige Säuren (Ölsäure)	Saponinhaltig, gut ge- eignet für Seifen, nicht zum Genuß
8,4/9,0	95,5	24/30	25/29	—	10% feste Fetts. (Schm. 57,5°), etwa gleiche Teile Öl- und Linolsäure. Bis 0,6% Unverseifbares	Unangenehmer Ge- ruch. Trocknet in etwa 24 h
9,7	96/97	12/14	9,5/10,1 (v. süßen Mandeln), 11,3/11,8 (v. bitteren Mandeln)	—	Reich an Olein, nach Hehner und Mitchell sowie Gusserow kein Stearin	Mit Salpetersäure ($d=$ 1,4) schwache Gelb- färbung, Aprikosen- und Pfirsichkernöl Orangefärbung ¹⁴⁾

¹⁰⁾ Nach F. U l z e r und K. Z u m p f e ist Traubenkernöl in Petroläther leicht löslich; die ätherunlöslichen Bleisalze der Fettsäuren geben 7—8% Säuren vom Schm. 56, Jodzahl 0,4 (Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure), die Säuren aus dem ätherlöslichen Bleisalz erweisen sich bei der Oxydation mit KMnO_4 in der Hauptsache als Linolsäure, daneben Ölsäure und Ricinolsäure. In kaltem Äther unlösliche, in heißem Äther lösliche Bleisalze in äußerst geringer Menge vorhanden. Die daraus abgeschiedenen Säuren geben bei der Oxydation eine Säure vom Schm. 115° (Dioxybehensäure aus Erucasäure, Schm. 127°). Da die Säure J.-Z. = 0,4 hat, scheint entgegen F i t z Erucasäure nicht vorhanden zu sein.

¹¹⁾ T s u j i m o t o, J. Coll. Eng. Imp. Univ. Tokyo 4, 75 (1908); s. L e w k o w i t s c h, Technologie 4. Aufl., 2, 264.

¹²⁾ K l e i n, Z. angew. Chem. 11, 1012 (1898).

¹³⁾ Dem Mandelöl ähnliches Verhalten betr. Konstanten weisen Aprikosen- und Pfirsichkernöl auf.

¹⁴⁾ B i e b e r s ches Reagens (rauchende Salpetersäure, konz. Schwefelsäure und Wasser zu gleichen Vol.) 1 T. + 5 T. Öl geben mit Mandelöl gelblichweiße, mit Aprikosen- und Pfirsichkernöl sofort pfirsichrote bis orange Färbung; ähnliche Färbungen treten mit Phloroglucinäther und Salpetersäure 1,42 ein; vgl. C h w o l l e s, Pharm. Ztg. 1903 109.

Tabelle

NB. Die seltenen Werte sind eingeklammert.

Pflanzliche nichttrocknende

Art des Öles	n_D^{40}	$d_{15}^{15} \times 10^4$	Erstarrungs- punkt t_p °C	V.-Z.	Zahl		Reinheit-Mej. R.-M.- Z.
					des Öles	der Fett- säuren	
Cocosnußöl <i>Beurre de coco</i> <i>Cocoa Nut Oil</i>	1,4478/ 97	9250/9388	14/25,5 Schm. 20/28	253/258 (268)	7,7/10	8,3/10, flüssige Fett- säuren 54	6,5/8,5 (8,4)
Palmöl *) (aus dem Fleisch der Früchte) <i>Huile de palme</i> <i>Palm Oil</i>	1,4573	9210/9470	27/43,2	196/206	34/61	53,3, flüssige Fett- säuren 95/99	0,5/1,9
Palmkernöl <i>Huile de palmiste</i> <i>Palm Nut Oil</i>	1,4495/ 99	9250/9550	18,8/23,8 Schm. 25/28	239/257	12,4/17,5	12,0/13,6	4,8/5,9
Chin. Talg a. d. Samen v. <i>Stillingia sebifera</i> <i>Suif vegetale de la</i> <i>Chine, Vegetable Tallow</i>	1,4531	9182/9242	26,7/37,7	196/206	19/29,9	30/39	0,6/1,2
Kakaobutter <i>Beurre de Cacao</i>	1,4537/ 578	9450/9760	20/27 Schm. 26/36	192/203 (200)	38/41,7 Bahiafett 27/38	32,6/39,1	0,2/0,8
Dikafett a. d. Samen v. <i>Irvingia gabonens.</i> <i>Dika Oil</i>	1,4499	9140	27/41	241/250	3/5	14,5	0,42
Muskatbutter <i>Mace-Butter</i>	1,4704	9450/9960	39/42, Schm. 38,5/57	148/174	31/65	31,6	1,6/4,2
Lorbeerfett <i>Laurel Oil</i>	1,4736	9322/9530	24/25 Schm. 32/40	197/210	66/82	81,6/82,0	1,5/5,9
Mowrahfett *)	1,4598/ 621	9175	17,5/18,5 Schm. 25/30	192/194	50/64	52,5	1,43/1,65
Sheafett *) Galambutter	1,4517	9175/9177	17/27 Schm. 23/32	190/196	49	—	1,1/2,6
Kanyabutter *) (Sierra- Leone-Butter) von Pen- tadesma Kerstingii, <i>Pentadesma butyracea</i>	1,4559/ 566	9165 bei 30°	29/38,5	190/197	42/46	43/47	0,22
Chaulmugrafett *) (Öl von <i>Taractogenos Kurzii King</i> (s. a. S. 557) und von <i>Hydnocarpus Kurzii</i>)	—	957	17,8 Schm. 24,5	206	92	96	3,6
Hydnocarpusöl, in Deutsch- land Maratti- oder Carda- mumfett genannt (s. S. 557) von <i>Hydnocarpus Wightiana</i>	1,4717 — 1,4789	955/958 bei 20°	Schm. 22,2—25	203/207	roh 93/101 raffin. 88/94	—	—
Japanwachs *)	1,4573/ 587	9630/1006	45/50 Schm. 50—54	207/235	4/15	42,1	1,2
Ucuhubafett *) von <i>Myristica becuhyba Humb</i>	1,4594 — 1,4599	9120	32/40 Schm. 39/43	215/220	12,8/14,1	9,5	1,7

*) Elsdon, Analyst 38, 8 (1913): 39, 78 (1914); Chem. Umsch. 20, 60 (1913).

*) Hebert, Z. angew. Chem. 25, 1653 (1912).

*) Z. analyt. Chem. 3, 233 (1864); nach Kingzett, Chem. Trade Journ. 71, 699 (1922), keine Theobrominsäure zugegen. Doch kann erstere Säure im genetischen Zusammenhang mit dem von Matthes und Redlich beschriebenen Unverseifbaren stehen.

*) Power und Salway, J. Chem. Soc. 91, 2037 (1907); 93, 1653 (1908).

*) Z. Nahr.- u. Genußm. 23, 584 (1912); 27, 723 (1914).

143.

Öle und feste Fette. (Fortsetzung.)

Acetyl- zahl	Hehner- zahl	Fettsäuren		Hauptbestandteile des Öles	Reaktionen und sonstige Eigentümlichkeiten
		Schm. ° C	ep ° C		
0,9/12 ¹⁾	82,4/92,2	24/27	15,7/20,4 Titerfest 21,2/25,2	2% Capron-, 9% Capryl-, 10% Caprin-, 45% Laurin-, 20% Myristin-, 7% Palmitin-, 5% Stearin-, 2% Ölsäure ¹⁾	1 Vol. Öl löst sich in 2 Vol. Alkohol von 90%
1,8	94,2/98,7	46/50	35/49	Palmitin, Olein, sehr wenig Linol- säure, 1% Stearin- und höher- molekulare Säuren	Orange gelb bis schmutzig- dunkelrot. Großer Gehalt an freien Fettsäuren, bis an 100%
1,9/4,8	90/94	24,5/28,5	20/25,5	26,6% Olein, 33% Stearin, Pal- mitin und Myristin, 40,4% Laurin, Caprin, Caprylin und Caproin	Weiß, angenehmer Geruch und Geschmack (nußartig)
—	95,7	45/54	53/57	Palmitin und Olein, 40,3% Stearin nach Hehner und Mitchell	Schm.: Handelsproben 44/46, extrahierte 37/38°
—	94,6	48/53	45/51	Palmitin-, Stearin-, Öl-, Arachin- säure, gemischts. Glyceride	Björklunds Ätherprobe ²⁾ S = 1,1/1,95 (10 Jahre alte Probe S = 4,6)
—	94,4	40,8	34,8/38,1	Nach Oudemans Laurin und Myristin	Bei der Björklundschen Ätherprobe dem Kakao fett gleich
—	—	42,5/49	40,0/45	12% ätherisches Öl, 73% Myri- stin, 3% Olein, 0,5% Linolein, 8,5% Unverseifbares, 2,0% har- zige Substanzen, Spuren von Ameisen-, Essig-, Cerotinsäure ³⁾	Weißlich
—	83,5/86,8	—	14,3/15,1	Trilaurin, Olein	Grün, Geruch und Geschmack charakteristisch
—	93/94,8	39/45	38/40,3	—	[α] _D = + 1,12°
—	94,8/96,5	51,6/54,4	47/53,8	—	[α] _D = + 3,0—3,2°
—	96	57/57,5	51,5/54,5	Stearinsäure: flüssige Säuren n ₄₀ = 1,451. J.-Z. 87,3	Weiß bis goldgelb, etwas fester als Butter
—	95	47,5	36,9	Chaulmugras. C ₁₈ H ₃₂ O ₂ , Schm. 68,5° (s. S. 487), daneben Hydno- carpussäure C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (Schm. 60°) und Palmitinsäure	[α] _D = + 41—64,5 In 3—4 Vol. 70%igem Alkohol löslich. 3 g bewirken Vergiftungs- erscheinungen. Häufig fälsch- lich als Gynocardiaöl bezeichnet
—	—	—	—	Ähnlich wie Chaulmugrafett, da- neben Linol- und Linolensäure, aber keine Palmitinsäure	[α] _D = + 57,7—56,2
27/31,2	90,6	56/62	53/59,4	Glyceride der Palmitin-, Japan- (C ₂₂ H ₄₄ O ₄) und einer flüchtigen Fettsäure, freie Palmitinsäure, 11—14% Glycerin	—
—	93,4	42,5/46	—	Glyceride der Myristin- und Öl- säure, 3,9% Unverseifb., petrol- ätherunlösliche harzige Subst. 7,7%, größtenteils verseifbar	Fettgehalt der Nüsse 70%. Das Fett ist giftig; es gibt mit konz. Schwefels. schöne fuchsinrote Färbung (allgemeine Reakt. der Myristicaceenfette)

¹⁾ Ebenda 28, 73 (1914).²⁾ Grimme, Chem. Umsch. 17, 263 (1910); Wagner, Muesmann und Lampart, Z. Nahr.- u. Genußm. 28, 247 (1914).³⁾ Luhn, Seifensiederztg. 37, 1460 (1910); 38, 51 (1911). — Litterscheid, Chem.-Ztg. 35, 9 (1911). — Plucker, Z. Nahr.- u. Genußm. 21, 257 (1911). — Grimme, Chem. Umsch. 18, 133 (1911).⁴⁾ Fels, Seifenfabrikant 36, 141 (1916).⁵⁾ Peckolt, Arch. d. Pharm. 1862, S. 157 u. 285; Nördlinger, Ber. 18, 2617 (1885); Valenta, Z. angew. Chem. 2, 3 (1889); Holde und Bleymann, Z. Öl- u. Fettind. 41, 401 (1921).

Tabelle
Pflanzliche

NB. Die seltenen Werte sind eingeklammert.

Art des Öles	\bar{E}_{20}	n_D^{20}	$d_{40}^{15} \times 10^4$	$ep \text{ } ^\circ \text{C}$	V.-Z.	J.-Z.		R.-M.-Z.
						des Öles	der Fettsäuren	
Baumwollsaatöl (Cottonöl) <i>Huile de Coton</i> <i>Cotton Seed Oil</i>	9/10	1,474/1,476	9049/9300	—6/—1	191/198 meistens nahe bei 195	102/111 (117)	111/116 flüssige Fettsäuren 147/148	0,2/1
Kapoköl ²⁾ <i>Huile de Kapok</i> <i>Kapok Oil</i>	—	1,470	9200/9235	29,6 ?	189/197 (205)	73/129	98,7/112,3 (122,5 ?)	3,3
Sesamöl <i>Huile de sésame</i> <i>Sesamé Oil</i>	10/10,5	1,475	9220/9237 (9210)	—4/—6	186/193	102/106	109/112	0,1/0,4 1,2
Maisöl <i>Huile de mais</i> <i>Maize Oil</i>	—	1,4750	9200/9260	—10/—15	188/198	111/130	125 flüssige Fettsäuren 141/144 ³⁾	0,33/2,5 ⁴⁾
Leindotteröl, dtisch. Sesamöl <i>Huile de Camelina</i> <i>Camelina Oil</i>	—	1,476	9200/9270	—18	185/188	132/153	137	—
Sojabohnenöl ⁵⁾	8/9	1,4754	9222/9341	—15/—18	191 192,2/194	114/137	118/131	0,45/0,75
Kürbiskernöl <i>Huile de pepins</i> <i>de citronelle</i> <i>Pumkin Seed Oil</i>	—	1,4748	9197/9280	—15	188/196	113/130	—	0,4/0,5
Bucheckernöl <i>Huile de faïnes</i> <i>Beech Nut Oil</i>	—	1,4710	9200/9225	—17	191/196	104/111	114	—
Rüböl <i>Huile de colza</i> <i>Rape Oil</i> (<i>Colza Oil</i>)	11/15 meist nahe bei 13	1,4740	9110/9175	0	172/179	98/104	99/106 flüssige Fettsäuren 121/126 ³⁾	0,0/0,8
Schwarzsenssaatöl <i>Huile de moutarde</i> <i>noire</i> <i>Black mustard Oil</i>	—	1,4736	9155/9200	—15/—17,5 (?)	173/182	102/122	110	—
Weißsenssaatöl <i>Huile de moutarde</i> <i>blanche</i> <i>White mustard Oil</i>	—	1,4733	9125/9214	—8/—16 (Schädler (?))	170/177	92/122	95/96	—
Brunnenkressenöl (Öl v. <i>Nasturtium</i> <i>officinale</i>) ³⁾	—	1,470	9205	—5/—C (?)	170,9	98,6	102,5	—
Lupinenöl ⁴⁾	—	1,472/1,478	9200	—5/—10	185/193	61/83	—	—
Reisöl ¹⁰⁾ (Öl von <i>Oryza sativa</i>)	—	1,474	9230	2	193,5	106/108	109,5	—
Erbсенöl ¹¹⁾ (Öl v. <i>Pisum sativum</i>)	—	1,4666	9190	—15	184,5	106	108,4	—
Saffloröl ¹²⁾	—	1,4754	9140	—	177/203	111/122	—	0,2/0,5

¹⁾ Im Baumwollstearin (vom Öl abgepreßt) nach Hehner und Mitchell 3,3% Stearinsäure.
²⁾ Henriques, Chem.-Ztg. 17, 1283 (1893). — Philippe, Moniteur scient. [4] 16, 728 (1902).
 — Sprinckmeyer und Diedrichs, Z. Nahr. u. Genußm. 26, 86 (1913). — Matthes und
 Holtz, Arch. Pharm. 251, H. 5 (1913); Chem. Umsch. 20, 248 (1913). — Besson, Mitteil. Lebens-
 mittelunters. u. Hygiene 5, 303 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 954.

³⁾ Wallenstein und Fink, Chem.-Ztg. 18, 1191 (1894).

⁴⁾ Hohe R.-M.-Z. (4,2—4,4) besitzen klein Gärungsbottichen erhaltenen Öle, nach Winfield sogar bis 9,9.

144.
halbtrocknende Öle.

Acetyl- zahl	Hehner- zahl	Fettsäuren		Verhalten der nach S. 549 hergestellten Seifenlösung bei 20°	Hauptbestandteile des Öles	Sonstige Befunde
		Schm. ° C	η_D ° C			
16,6	95,6/95,9	34/38,5/43	Titer- Test 32,2/37,6 28/40	Starke, flockige Abscheidungen	Linolein, Olein, Stearin ¹⁾ , Palmitin	Milliau- und Halphen-Reaktion. 1,64% goldgelbes unverseifbares Öl. Rohöl rubinrot bis dunkelbraun
—	95,8	27/38	28/34	—	44,5% Öl-, 29,5% Linol-, 26% Palmitin-, Spuren Linolen-Säure	Grünlich, gibt die Halphen-Reaktion, Milliau-Reaktion noch schärfer als Baumwollsaatöl
11,5	95,6/95,9	23/32	18/28	Starke flockige Abscheidungen	Linolein, Olein, Stearin, Palmitin	Gibt die Baudouin'sche Reaktion
7,8/8,75	88,2/95,7	16/23	13/19	—	4,5—7,5% feste Fettsäuren (Hopkins u. a.), nach Hehner und Mitchell 0% Stearin, 1,35 bis 1,55 Unverseifbares	Erste Pressung blaßgelb bis goldgelb. Zweite Pressung rotbraun. Letztere dürfte meist reicher an freier Fettsäure sein
—	94,1	18/20	14/16	—	Glyceride der Öl-, Palmitin-, Eruca- und einer isomeren Linolsäure	Goldgelb. Kalt gepreßtes Öl wie alle derartig her- gestellten Cruciferenöle schwefelfrei
—	43/96	20/29	16/25	—	15% Palmitinsäure, 80% flüssige Säuren, davon 70% Öl-, 24% Linol-, 6% Li- nolensäure, 0,2—0,7% Un- verseifbares	Mittelgut trocknend, etwa wie Mohnöl
27,2	94,7/96,2	23,5/29,8	24,5/32	—	Wenig untersucht	Grün bis rot, je nach Pressung
—	95,2	23/24	17	—	0,39% α -Linolens-, 9,2% α - Linols-, 76,7% Öls-, 4,1% Palmitins-, 3,45% Stearins-, 0,82% Phytosterin ²⁾	Furfurol und Salzsäure geben leichte Rosafärbung. Soltisienreaktion negativ
6,3	94,8/96,3	16/22	11,7/18,5	Feste, strah- lige, weiße bis gelblich- weiße Masse	Glyceride der Eruca- und Rapinsäure, Stearin; 0,4 bis 1,43% Arachinsäure	Rohes Öl riecht eigenartig, mit Schwefelsäure 1,53 Grünfärbung (S. 555)
—	94,2/96,5	9/17	6/15,5	—	5,6% feste Säure, 78% Öl- säure (?), 6,5% Linolen-, 4,5% Linolsäure ³⁾	Rohes Öl meistens schwefelhaltig
—	94,2/95,9	15/16 12/13	17 9/10	—	Zusammensetzung dem Schwarzenföhl ähnlich	Im kalt gepreßten Öl kein Schwefel
—	94,3	24/25	21/22	—	—	Fettsäuren butterartig
—	94/95	24/35,5	23/32	—	—	Bei Zimmertemperatur Stearinausscheidung
—	95,6	31/36	28/29	—	30% feste, 70% flüssige Säuren. 20% Palmitin-, 45% Öl-, 35% Isolinolsäure	Wird leicht sauer (bis 83% freie Säure) durch eine Lipase, die durch Er- hitzen unwirksam wird. 0,5% Lecithin
—	93	26/27	24/25	—	—	—
—	94,8	—	—	—	72% ungesättigte, 11,8% gesättigte Säuren	—

¹⁾ Meister, Farben-Ztg. 15, Nr. 33 (1908/09); Öttinger und Buchta, Z. angew. Chem. 24, 828 (1911); Keimatsu, Chem.-Ztg. 35, 839 (1911); Matthes und Dahle, Arch. Pharm. 249, 424 (1911); Z. angew. Chem. 25, 179 (1912). Cl. Grimme, Chem.-Ztg. 44, 194 (1920).

²⁾ Heiduschka und Roser, Journ. prakt. Chem. [2] 104, 137 (1922). ³⁾ Cl. Grimme, Seifensieder-Ztg. 46, 183 (1919). ⁴⁾ Grimme, Chem. Umsch. 19, 102 (1912). ⁵⁾ Ebenda 18, 53, 77 (1911). ⁶⁾ Tsujimoto, Chem. Umsch. 18, 111 (1911). ⁷⁾ Grimme, Pharm. Zentralbl. 52, 1141 (1911).

⁸⁾ H. H. Mann und N. V. Kanitkar, J. Soc. Chem. Ind. 38, 36 (1919); Chem. Zentralbl. 1919, IV, 290.

Tabelle
Pflanzliche

NB. Die seltenen Werte sind eingeklammert.

Art des Öles	E_{20}	n_D^{20}	$d^{15} \times 10^4$	$ep \text{ } ^\circ C$	V.-Z.	J.-Z.	
						des Öles	der Fettsäuren
Mohnöl <i>Huile d'œillette</i> <i>Poppy seed Oil</i>	8,0/8,1	1,478	9240/9370	— 17/— 19 Schm. — 2	190/198	131/157	139, flüssige Fettsäuren 150
Mankettinußöl ¹⁾ (Omunkwettinuß v. Rizinodendron Rautanenii)	—	1,4805	9280/9310	—	193/195	128,6 Wijs 134,8	136/138
Gummiöl ²⁾ v. <i>Kickxia elastica</i>	—	1,4783	9327	—	179,6	130,9	139,7
Manihotöl ³⁾ von Manihot Glazcovii	—	1,4742	9225/9265	—	187,5/188,6	133/144	131,6
Sonnenblumenöl <i>Huile de soleil</i> <i>Sunflower Oil</i>	8,2	1,4754	9208/9260	— 12 flüssig, — 17 teilweise erstarrt	188/194	119/134	133/134 (124)
Nußöl ⁴⁾ <i>Huile de noir</i> <i>Walnut Oil</i>	—	1,4809	9238/9265	— 27,5/— 29	189/197	132,1/133,9	151, flüssige Fettsäuren 167
Hanföl <i>Huile de chènevis</i> <i>Hemp seed Oil</i>	8,3	1,4517	9250/9280 (9310)	— 15 flüssig, — 27,5 starr	190/194	140/166	160/170
Leinöl <i>Huile de lin</i> <i>Linseed Oil</i>	6,8/7,4	La Plata 1,484/ 1,487, Bombay 1,485/1,486, Kal- kutta 1,485/1,486, nordrussisch 1,486/1,487, süd- russisch 1,484/ 1,485, rumänisch 1,484	9305/9357 (9370)	— 15/— 30 Schm. — 16/— 20	188/192 (187,6) (200/221)	baltisch 181/ 204, indisch 176/191, La Plata 171/186, südrussisch 176/182, nord- amerikanisch 177/188	179/182
Perillaöl ⁵⁾ v. <i>Perilla Ocymoides</i> (Labiatae)	—	1,481/483	9280/9330	—	187/192 194/197	204 188/193 181	200
Plukenetiaöl ⁶⁾	5,6/6,5	1,481	9354/9409	— 15 flüssig, — 21 schwach trübe, nicht flüssig	191/192	177 (Kr.) 195/200 (H. u. M.)	187 (Kr.) 211 (M. u. H.)
Chinesisches Holzöl ⁷⁾ , Tungöl <i>Huile de bois</i> <i>Wood Oil</i>	39	1,520	9406/9440 (9360)	Frisches Öl erstarrt bei + 2 bis + 3, altes Öl ist dickflüssig bei — 18, erstarrt bei — 21	190/196 155,6 (?) 211 (?) der Fettsäuren 188,8	159/163 171	160/170
Japanisches Holzöl ⁸⁾ von <i>Pau-</i> <i>lownia imperialis</i>	—	1,506	9300/9400	unter — 17	190/197	149/176	—
Nachtkerzensamen- öl ⁹⁾	—	1,4789	9283	—	195,2	148,9	—
Gynocardiöl ¹⁰⁾ von <i>Gynocardia odorata</i>	—	—	9318/9338	—	197/199,6	152/152,8	—

¹⁾ Sprinkmeyer und Diedrichs, Z. Nahr.- u. Genußm. 27, 113 (1914).²⁾ Ebenda S. 120; Cl. Grimme, Chem.-Ztg. 43, 505 (1919).³⁾ Matthes und Rossie, Arch. Pharm. 256, 302 (1918); durch Chem. Umsch. 25, 140 (1918).⁴⁾ Bach, Z. öff. Chem. 4, 168 (1898). Ferner H. Thoms und G. Fendler, Chem.-Ztg. 28, Nr. 72 (1904).⁵⁾ Jensen, Chem. Zentralbl. 1911, II, 797.⁶⁾ Rosenthal, Farben-Ztg. 17, 739 (1910/11); Meister, Farben-Ztg. 16, 266 (1909/10); Niegemann, Farben-Ztg. 17, Nr. 6 (1910/11). K. H. Bauer und Hordegg, Chem. Umsch. 29, 5 (1922); K. H. Bauer, ebenda 30, 9 (1923).

145.

trocknende Öle.

Acetyl- zahl	Fettsäuren		Hauptbestandteile des Öles	Sonstige Befunde
	Schm. °C	ep °C		
13,1	20,2/21	15,4/16,5	Stearin und Palmitin. In den flüssigen Fettsäuren sind 65% Linol-, 30% Öl- und 5% Linolen- und Isolinolensäure	Zur Herstellung von Ölfarben für Tuben
—	39/41	35/36	Keine Hexabromidreaktion, Linolsäure nachgewiesen	Geschmack ähnlich Mohnöl; mit Sikkativen Firnis, der langsamer als Leinölfirnis trocknet
—	25,2	23,0	Linol- und Linolensäure nachgewiesen	Für Lack- und Firnisfabrikation
—	25,8	23,5	Linolsäure, Linolensäure nicht nachgewiesen	Angenehmer Geruch, milder, nußartiger Geschmack. Ungiftig
—	17/24	17/18	Die flüssigen Fettsäuren sind hauptsächlich Linolsäure und wenig Ölsäure	Unverseifbares 0,3—0,7%
4,6	15/20	16	7% feste Säuren, 14—15% Öl-, 78—83% Linol-, 4% Linolensäure	Als Farböl geschätzt, Leinölfirnis neigt auf Gemälden eher zum Springen
7,5/20	17/19	14/16,6	Stearin und Palmitin. Glyceride von Linol-, wenig Öl-, Linolen- und Isolinolensäure	5 T. Öl (unraff.), mit 1 T. Biebers Reagens geschüttelt, erst Grün-, später Schwarzfärbung
8,5	15/24	12/20	0,5—1,5% Unverseifbares, 8—9% gesättigte Fettsäuren (Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin-), 15 bis 20% Öl-, 25 bis 35% Linol-, 35 bis 45% Linolensäure, 4 bis 5% Glycerinrest	Unverseifbares 0,42 bis 1,71% ⁴⁾ . Liebermannsche Harzreaktion versagt bei Leinölen, da harzfreie Öle eine um so stärkere Färbung geben, je mehr unverseifbare Stoffe sie enthalten ⁴⁾
—	—4/—5	—	12% gesättigte Fetts., hauptsächlich Palmitins., 88% ungesättigte S., Linolens. überwiegend, Linol- und Ölsäure	In den Samen 36—45% Öl, das in Japan und China zu Lacken verarbeitet wird. Hexabromidzahl 50,8 bis 64,1% ⁵⁾
—	24/28	—	—	R.-M.-Z. 0,5—1. P.-Z. 0,2—0,3 47,7% Hexabromide
—	43,8 39/40	31,2	Soll aus Olein und 75% Elaeostearin bestehen. Durch Einwirkung des Lichtes geht die bei 48° schmelzende α -Elaeostearinsäure in die bei 72° schmelzende β -Elaeostearinsäure über (s. S. 506). Nach Fahrion ⁶⁾ nur 10% Ölsäure und 2 bis 3% gesättigte Säuren	Milliau-Reaktion positiv. Aus Schwefelkohlenstoff krystallinische Masse, Schm. 34°. Wird beim Sieden gallertartig. Gibt kein Hexabromid
—	30/49,4	31/37	—	Bei der Polymerisation noch flüssig unter Bedingungen, bei denen das chinesische Holzöl hart und bröckelig wird
—	—	—	0,8% Capron-, 25,7% Öl-, 26,6% α -Linol-, 33,5% β -Linol-, 2,2% γ -Linolensäure, 5,2% Palmitin- und Heptadecylsäure, 2,3% Unverseifbares, davon 0,6% Phytosterin	Geruch und Geschmack ähnlich dem Mohnöl. R.-M.-Z. 2.61; P.-Z. 0,57
—	—	—	Öl-, Linol-, Linolen-, Palmitinsäure und d. Glukosid C ₁₈ H ₃₀ O ₂ N · 1/2H ₂ O	Optisch nicht aktiv trocknendes Öl (s. S. 558)

⁷⁾ Krause, Tropenpflanzen 1909, 281; Hold e und Meyerheim, Chem.-Ztg. 36, 1075 (1912); Mühle und Hämmelmann, Farben-Ztg. 18, 2175 (1911/12).

⁸⁾ David und Holmes, Pharm. J. 1885, 634, 636; Cloez, Bullet. Société Chimique 26, 286 (1876); G. de Negri und G. S. Burlati, Societa Ligustica di Scienze Naturali e Geografiche, Vol. VII Fasc. III, 1896. — Analyst 23, 113 (1898); Hoepfner und Burmeister, Chem.-Ztg. 37, 18, 39 (1913). ⁹⁾ Farben-Ztg. 17, 2530 (1912).

¹⁰⁾ Chapman, Analyst 37, 543 (1912); Z. Nahr.- u. Genußm. 25, 611 (1913).

¹¹⁾ Heiduschka und Lüft. Arch. d. Pharm. 257, 33 (1919).

¹²⁾ Power und Barrowcliff, Journ. Chem. Soc. 87, 885, 896 (1905); s. a. Lewkowsch, 1922, II. Bd., S. 98 und Benedikt-Ulzer, 1908, S. 655.

Tabelle

Pflanzliche Öle aus verschiedenen Garten-

Art des Öles	n_D^{20}	$d_{40}^{15} \times 10^4$	ep °C	V.-Z.	J.-Z.		R.-M.-Z.
					des Öles	der Fettsäuren	
Spindelbaumöl, aus dem Samen und dem Samenantheil von <i>Evonymus europaea</i> <i>Huile de fusain</i> <i>Spindeltree Oil</i>	1,4679	9390	Ursprünglich bei —10°; nach längerem Stehen trennt sich das Öl bei Zimmerwärme in feste und flüssige Massen	Fettsäuren 223,6	—	105,3	35,3
Tomatensamenöl <i>Solanum lycopersicum</i> <i>Huile de tomate</i> <i>Tomata seed Oil</i> ¹⁾	1,4748	9215/9220	—9 dickflüssig —12 dicksalbig	194/203	105/115	129,6	0,22
Johannisbeersamenöl <i>Huile de grosseille</i> <i>Currants seed Oil</i> ¹⁾	1,4742	9240	—17,5 dünnsalbig, jedoch noch fließend	191	162,5	169,5	0,77
Himbeerkernöl <i>Huile de framboise</i> <i>Raspberry seed Oil</i>	1,4760	9151	—17,5 dünnsalbig, jedoch noch fließend	180,3 Fettsäuren 203,6	162,2	170,3	0,11
Hagebuttensamenöl <i>Huile des graines du rosier sauvage</i> <i>Dog rose seed Oil</i>	1,4772	9161	—17,5 dickflüssig, noch nicht erstarrt	172,8 Fettsäuren 202,9	152,8	174,3	0,44
Erdbeersamenöl <i>Huile des graines du fraise</i> <i>Strawbery seed Oil</i>	1,4760	9345 bei 60°, 9740	—	193,7 Fettsäuren 233,1	180,3	191/193 (unlösliche Fettsäuren)	3,1
Pflaumenkernöl ⁴⁾	1,4715	9170/9180	—	188	97,5/104	95—104	0,77
Kirschkernöl <i>Huile de cerisier</i> <i>Cherry Kernel Oil</i>	—	9184/9285	—19 bis —20	193/195	110,8/ 114,3	114,3	—
Pfirsichkernöl <i>Huile de pêcher</i> <i>Peach Kernel Oil</i>	1,4646 (bei 40°)	9180/9230	—20 bis —23	189/192,5	92,5/110	94/102	—
Aprikosenkernöl <i>Huile d'abricotier</i> <i>Apricot Kernel Oil</i>	1,4643 (bei 40°)	9150/9204	—14 bis —20	188/198	96/108	99/104	—
Holunderbeerenöl <i>Huile de sureau</i> <i>Elderberry Oil</i>	1,472	9072/9171	—3 bis —8	197/209	81/90 (110,6)	93	1,3—1,8

¹⁾ Z. T. aus dem Jahresbericht 1906/07 der Kgl. Gärtnerlehranstalt Berlin-Dahlem, von Dr. Kochs ermittelt, z. T., soweit nicht anders angegeben, aus Ubbelohde, Bd. 2.

146¹⁾.

fruchtsamen (Tomaten, Himbeeren, Erdbeeren usw.)

Fettsäuren		Verhalten der nach S. 549 hergestellten Seifenlösung	Hauptbestandteile des Öles	Sonstige Befunde
Schm. °C	ep °C			
Beginn 38	—	Bei 18—20° C wenige flockige Abscheidungen	Stearin und Palmitin, ferner etwas Benzoesäure und Triacetin. Bitterharz Evonymin	Samenöl und Samenmantelöl verschieden. Ersteres hellgelb, letzteres tieforange. Gesamtausbeute an Öl bis 35%.
26/29 (Capillare)	Bei Zimmertemperatur erstarrt	Desgl.	Stearin und Palmitin	In den Samen 17,3% dünnflüssiges, braunrotes, angenehm riechendes und schmeckendes Öl. Bei 50° nach 20 h in dünner Schicht kaum klebender Belag
—	—20	Keine flockigen Abscheidungen	—	In den Samen 16,9% dünnflüssiges, gelbbraunes Öl. Bei 50° nach 7 h nicht mehr klebender Belag
Bei 30° schmelzen die geringen festen Abscheidungen (Capillare)	—	Bei 18—20° wenige flockige Abscheidungen	Nach Herzian Linol- und Linolensäure, nebenbei Öl- und Isolinolensäure, Phytosterin 0,7%	Himbeerkerne 13,5—14,6% Öl
Bei 31° (Capillare) schmelzen die geringen festen Abscheidungen	—	Desgl.	—	Kerne nur 9,6% Öl
21	—	—	Linol- und Linolensäure	Samen 16,4—19% Öl. Hellgelb, dickflüssig, später firmisartig. Trocknet wie Leinöl
12,4—22	—	—	—	4% bez. auf luftgetrocknete Kerne. 30—37,4% bez. auf Ölkern
16—20,6	15—17	—	—	Meist blausäurehaltig
10—19	5—13	—	Triolein, 15,55% feste Säuren	Dient als Ersatz oder zur Verfälschung von Mandelöl (s. S. 599, Fußnote 14)
2—5 (13,4—18)	0	—	—	Wie Pfirsichkernöl
38—43	—	—	Etwa 75% flüss. Säuren (Ölsäure, Linolensäure), 22% Palmitinsäure, 3% Capron-, Capryl-, Caprinsäure	—

²⁾ U t z, Chem. Umsch. 26, 49 (1919).³⁾ M. Rothéa, Bull. Sc. Pharmacol. 26, 105 (1919); Chem. Zentralbl. 1919, IV, 325. — ⁴⁾ U t z, loc. cit.

Verseifungstabelle
 Fette und Öle

Fettart	Konsistenz bei Zimmerwärme	n _D ^{20°}	d ₄ ^{15°} × 10 ³	Schm. °C	Erstarmp _{ep} °C	V.-Z.	J.-Z. <i>Foot Calt</i>	
							Öl	Fettsäuren
Klaufenfette und Knochenöle ¹⁾ <i>Huile de pieds de bœuf, suif d'os</i> <i>Neal's Foot Oil</i> <i>Bone Fat</i>	Mit Wasser ohne Druck ausgekocht, flüssig, unter Druck extrahiert schmalzart.	1,4679	914/919	42,5/45	32,6/34,3 (—10)	190/198 (203)	Je nach Stearinhalt von 44/75 (82)	Rohe Knochenfette 44/75
Pferdefett ²⁾ <i>Graisse de cheval</i> <i>Horse Fat</i>	Starke Stearinabscheidungen oder ganz fest	1,4617— 1,4729	916/946	20/54	20/46	193/200	75/94 (71,4)	72/87
Rindstalg <i>Suif de bœuf</i> <i>Beef Tallow</i>	Fest	40° 1,4545/ 587	925/929	42,5/49	35/38	193/200	32/47	25/41,3, flüssige Fs. 92
Hammeltalg <i>Suif de mouton</i> <i>Mutton Tallow</i>	Desgl.	40° 1,4550	937/961	44/55	32,9/41	193/ 194/196	31/46	31/34,8, flüssige Fs. 92,7
Talgöl <i>Tallow Oil</i>	Flüssig bis halbfest	—	100° 794	—	34,5/37,5	—	54,6/57	—
Schweineschmalz <i>Sain-doux</i> <i>Lard</i>	Salbenartig	40° 1,4580/ 606	931/938 100° 858/860	36/40 (51)	22/32	193/200	46/64, vom Fuß 77,3, vom Kopf 85,0, amerikan. 60,4/68,4	54/64 flüssige Fs. europ. Fette 93/96 amerikan. 103/105
Schmalzöl, Specköl <i>Lard Oil</i>	Flüssig bis halbfest	1,4607	915	—	10	191/196	67/82 (88)	Flüssige Fs. 94,0/95,8
Butterfett ⁴⁾ <i>Beurre de vache</i> <i>Butter Fat</i>	Salbenartig	40° 1,4528/ 555	926/944,3	29,5/34,7	19/25	220/245	28/38	28/31
Eieröl <i>Huile des jaunes des œufs</i> <i>Egg oil</i> ⁵⁾	Flüssig bis fest	1,4517/ 615	914,4	22/25	8/10	184/198	64/82	72/74
Hirschtalg ⁷⁾ <i>Graisse de cerf</i> <i>Stag Fat</i>	Fest	—	961,5/967	48/53	30/48	196/204	19/26	23,6/28,2

¹⁾ Fahrion, Z. angew. Chem. 24, 209 (1911). H. Eckart, Zur Kenntn. von Rinderknochenfett und Klaufenöl, Z. Nahr.- u. Genussm. 44, 1 (1922). Sud- oder Naturknochenfette, durch Behandlung von Knochen oder Klauen mit heißem Wasser und Wasserdampf gewonnen, sind gelb bis braungelb und leicht zu bleichen. Zur Gewinnung von Knochen für Speisezwecke können nur blutrische Knochen benutzt werden, das Fett muß in diesem Fall schwach aromatisch riechen, rein schmecken und höchstens 1,5% freie Fetts., ber. als Ölsäure, haben. Extraktionsknochenfette, aus älteren Knochen extrahiert, dunkel bis braunschwarz, können neuerdings auch gebleicht werden.

²⁾ Amthor und Zink, Frühling, Z. angew. Chem. 9, 352 (1896). — Nußberger, Chem. Zentralbl. 1897, I, 265. Die Angaben der Tabelle gelten für Rücken-, Herz-, Nieren- und Kammfette. A. Heiduschka und A. Steinruck, Journ. prakt. Chem. [2], 102, 241 (1921); durch Chem.

147.

von Landtieren.

Ersparungspunkt

Zwischen- R.-M.-Z.	Acetyl- zahl	Hehner- zahl	Fettsäuren		Hauptbestandteile	Sonstige Befunde
			Schm. °C	ep °C		
0,1/1,7	11,3/14	93/96,8	Je nach Stearin- gehalt 27,5/44	Je nach Stearin- gehalt 6,5/41,5	Rinderknochenfett Stearin- 19—21, Palmitin- 20—21, Ölsäure 53—59, Glycerin 5 bis 10. Unverseifbares 0,5%, Rinderklauenfett ähnlich	$[\alpha]_D^{20} + 0,03$ bis $- 0,03$, bei flüssigen Fetten $- 0,10$ bis $- 1,60$. $E_{20} = 12$; $P_{20} = 4-4,4$
1,6/2,2 (K a i- m a n n) 0,4/0,8 (A m t h o r u n d Z i n k)	1,8/2,4 (6/14)	94,8/95,5	36/42	25/37	1,69% Linolens., 6,68% Linols., 55,2% Öls., 6,82% Stearins., 28,45% Palmitins., 0,48% Unverseifb., haupt- sächl. Cholesterin	P.-Z. 0,38 Gelb. Kammfett bei 15° halbfliissig
0,25/0,5	2,7/8,6	95/96	43/47	Titertest 37,9/46,3	Palmitin, Stearin und Olein, gemischtsäur. Glyceride, wie Palmitodistearin; nach H e h n e r u. M i t c h e l l 50,6% Stearinsäure	Durch Abpressen (auch von Hammeltalg) erhält man Oleomargarin
—	—	94/95,5	45/56	39/51	Olein, Stearin, Palmitin, ge- mischts. Glyceride, z. B. Pal- mitodistearin, nach H e h- n e r u n d M i t c h e l l 16,4 bis 27,7% Stearinsäure ⁵⁾	Wird leichter ranzig als Rindertalg
—	—	—	—	—	Olein	Durch Abpressen von Talg gewonnen
0,3/0,9	2,6	93/98	35/47	34/42	Palmitin, Stearin, 62% (?) Olein, gemischtsäur. Glyceride. α -Palmitodistearin. Stearodipalmitin	Erstarrt feinkristallini- sch. Auch mikroskopisch von Talg zu unterscheiden
0	—	—	—	—	Olein	Durch Abpressen des Schweinefettes gewonnen. Salpetersäure- und Elaidin- probe d. Olivenöl ähnlich
24/32,8 ⁶⁾	1,9/8,6	86,5/90	38/45	33/38	Oleobutyropalmitin, Buty- rodiolein, Oleodipalmitin. In ranziger und saurer Rahmbutter Buttersäure- äthylester neben anderen flüchtigen Estern (A m- t h o r)	—
0,4/0,66	3,8	95,2	—	34/39	Palmitins., Stearins., Öls. u. stärker ungesätt. Säuren, Lecithin, Cholesterin, Farb- stoff	Gelb bis rötlichgelb. Gibt die Elaidinreaktion. Neben- produkt der Lecithin- fabrikation
3,3	—	—	49/52	46/48	—	Säurezahl des frischen Fettes 3,5, nach 1 Jahr 5,9

Umsch. 29, 67 (1922) prüften ein Pferdefett, das aus verschiedenen Körperteilen von Caballus equus durch Ausschmelzen gewonnen war.

³⁾ Das Fett von der Brust und den Keulen enthält keine Stearinsäure.

⁴⁾ Büffelbutter aus Mazedonien verhält sich nach J o r i s s e n (Chem.-Ztg. 22, 162 [1898]) betr. Zusammensetzung wie Kuhbutter, $d = 0,866$ bei 100°, Refr.-Z. 45, R.-M.-Z. 29,6.

⁵⁾ 22,7—24,2, F a r n s t e i n e r u n d K a r s c h (in Ausnahmefällen). Butter unter 26 nach den „Vereinbarungen“ I, S. 96 verdächtig. Zusatz von Cocosbutter durch Bestimmung der unlöslichen flüchtigen Fettsäuren nach P o l e n s k e, s. S. 571; J u c k e n a c k u n d P a s t e r n a c k, Z. Nahr.- u. Genuß. 1914, S. 193. ⁶⁾ L a v e s, Pharm. Ztg. 1903, 815.

⁷⁾ Beckurts und Ö l z e, Arch. d. Pharm. 241, 567 (1908); A m t h o r u n d Z i n k, Z. anal. Chem. 1897, 3.

Tabelle
Fette und Öle

NB. Die seltenen Werte sind eingeklammert.

Art des Öles	n_D^{20}	$d_{40}^{15} \times 10^4$	$ep \text{ } ^\circ \text{C}$	V.-Z.	J.-Z.		
					des Öles	der Fettsäuren	
Robbentran ¹⁾ <i>Huile de phoque</i> Seal Oil	1,4760	9310/9400	—3/+3	189/196 (178/179)	122/162 ²⁾	186/201	
Walfischtran <i>Huile de baleine</i> Whale Oil	1,4704	9140/9307	Nach Schädler beginnende Krystallabsch. bei +10	Southern whale oil 188/193 Northern whale oil 188/224	130/140 110/128 136 Southern whale oil	130/132 flüssige Fettsäur. 145	
Delphintran <i>Huile de Dauphin</i> Dolphin Oil	1,4683	9280/9300	setzt Walratkrystalle ab von +5/—3	197,3/203,4 217/230	99,5/128,3 114,125	—	
			vom ganzen Körper des schwarzen Delphins	—	290 280	32,8 24,5	—
Meerschweintran <i>Huile de Marsouin</i> Porpoise Oil	1,4642	9260/9370	gewöhnlicher aus dem ganzen Leib des Meerschweines oder Braunfisches	—16 (Schädler)	216/218,8, 224 (195)	119/132	126
			Kieferöl aus Kopf und Kiefer	von festen Fettheilen durch Filtrieren und nicht abgepreßt und nicht	9258 — 144	253/272 21/50 77	— — —
Menhadentran <i>Huile de Menhaden</i> Menhaden Oil	1,4801	9311	bis +4	189/192	160/185	—	
Sardinienöl <i>Huile de Sardine</i> Sardine Oil	1,4729	9330 9160/9340	—	190/196 189/192	gewöhnliches 156/193 100/164	— — —	
			japanisches Öl besonderer	—	—	—	
Dorschlebertran <i>Huile de fote de morue</i> Cod Liver Oil	1,4783	9220/9410	Jenach Herkunft bei 0 erstarrt, bei —10 noch flüssig	182/188	150/175	164,9/170 (130)	
Haifischleberöl (<i>Karoko-zamé, Ai-zamé, Heratsuno-zamé</i> ³⁾)	1,4900	8662/8806 9254	—20/+10	23,0/66,8 15/164	259/352 90/360	73,3/119,2	
Seekuh-Tran ⁴⁾ (austral. Dugong)	1,4700	9160/9200	—	197—200	64—67	—	
Seehundsöl	1,4729	9310/9344	Vicarseehund (<i>Phoca foliata</i> Müller)	—	185/192	188/216	—
			Grauer Seehund (<i>Halichoerus gryppus</i> Fabricius ¹⁰⁾)	—	189/194	133/181	—

¹⁾ Ljubarsky, J. prakt. Chem. **73**, 26 (1898), K. H. Bauer u. W. Neth, Chem. Umsch. **31**, 5 (1924).²⁾ Thomson und Dunlop (Oil and Colour. J. **29**, Nr. 392). — ³⁾ Tsujimoto, Chem. Umsch. **16**, 84 (1909); **20**, 70 (1913). — ⁴⁾ Steenbuch, Z. angew. Chem. **2**, 64 (1889).⁵⁾ In dem besonders bereiteten japanischen Öl konnte Fahrion keine Jecorinsäure finden, dagegen fand er als flüssige ungesätt. Säure die Asellinsäure. Die Frage der Zusammensetzung dieser Trane hält Lewkowitzsch für offen (siehe auch Weiß, Der Gerber, 1893, 137).⁶⁾ Fahrion (Chem.-Ztg. **17**, 685 [1893]) nimmt in der flüssigen Säure Gegenwart von Asellinsäure $C_{17}H_{32}O_2$ an. Die J.-Z. der flüssigen Säure beträgt 175,5. Meigen und Ellmer, Chem. Umsch. **24**, 34 (1917); Meigen und Caminacci, Chem. Umsch. **24**, 35 (1917).

148.
von Seetieren.

R.-M. Z.	Hehnerzahl	Fettsäuren		Hauptbestandteile des Öles	Sonstige Befunde
		Schm. °C	ep °C		
0,07/0,22	92,8/96	22/33	15,5/19	83—89% flüssige sog. Physetöl-s. = Hexadecylens. C ₁₆ H ₃₀ O ₂ , wenig Clupanodonsäure, 9,8 bis 17% feste Fetts., hauptsächlich Palmitinsäure ²⁾	Der Geruch wird nach Tsujimoto durch Clupanodonsäure, Amine und niedere Säuren bedingt
0,7/2,4	93,5	14/43,3	14/33,5	Vorwiegend Glyceride flüssiger Fettsäuren. Feste Krystalle bestehen aus Palmitin und wahrscheinlich wenig Spermaceti. Clupanodonsäure	Meist braun; Unverseifbares 0,7—1,4% ⁿ , im heilraffinierten Öl 0,9—3,7%
5,6 30/44	93,1	—	—	Glyceride flüssiger und fester Fettsäuren und Valeriansäure, merkliche Mengen Spermaceti. Clupanodonsäure	Blaßgelb. Setzt beim Stehen Cetylpalmitat ab
65,9 112	66,3	—	—	Desgl., doch mehr Valeriansäure-triglycerid	Strohgelb
11/12 (23) ⁴⁾	85/91	—	18	Glyceride der Öl-, Physetöl-(?), Stearin-, Palmitin-, Valerian-, Clupanodonsäure	Blaßgelb bis braun. Mit Alkohol läßt sich ein leicht lösliches Öl extrahieren
Abpressen befreit 95/131 68/72 — — geklärt 2,08 96,5 — —				Wie oben, nur Gehalt an Valeriansäure bedeutend größer	Bei + 70° in Alkohol leicht löslich
1,2	—	—	—	Hauptsächlich Glyceride von flüssigen Fettsäuren, Clupanodonsäure	Braun. Absorbiert leicht Sauerstoff. Unverseifbares 0,6—1,6% ⁿ
Sardinenöl — 94,5 27,6/36,2 — Bereitung — 95,5/97 35,4/36,2 27,6/28,2				Feste Triglyceride, nach Fahrenhion hauptsächlich Palmitin, wenig Stearin, flüssige Säuren. 85,7% Trijecorin ³⁾ , 14,3% Tripalmitin. Clupanodonsäure	Unverseifbares bis 0,6% im gewöhnlichen, 0,5—1,4% im japanischen Öl
0,4/0,76	93/96,5	der festen Fettsäuren 21/25	13,3/24,3	87—92,7% flüssige und 5,3 bis 12,8% feste Fetts., 2% Palmitin. Flüssige Säure nicht genügend erforscht ⁶⁾ . Nach Heyerdahl 20% Jecoleins. und 20% Therapins., identisch mit Clupanodonsäure	Hellblank, braunblank oder braun, 0,02—0,03% Jod und 0,3—1,3% Cholesterin. Bis 2,7% Unverseifbares (meist nicht über 1,5% ⁿ), Freie Fetts. 3,8—28% ⁿ , mit Salpetersäure ($\bar{d} = 1,5$) an der Berührungsstelle rot, beim Umrühren feurig rosenrot, nach kurzer Zeit citronengelb ⁷⁾
—	10,6/26,6 87/92,5	20,9	15,2	Kohlenwasserstoffe 71,6 bis 89,6% ⁿ , freies Cholesterin 0,09 bis 0,60% ⁿ , gebundenes 0,46 bis 0,63% ⁿ	S.-Z. der Fetts. 168,4/168,5. Leberöle arktischer Haifische haben nur 10—22% Unverseifb. und entsprechend höheres \bar{d} und Hehnerzahl
—	—	—	—	0,17% Ölsäure, 0,77% Clupanodonsäure, 0,6—3,7% Unverseifbares	Strohgelb, fast geruchlos, ähnlich wie Olivenöl schmeckend
—	—	—	—	Unverseifbares 0,11—0,36% ⁿ	Innere J.-Z. 222—255, Bromide 45,4—60,8% ⁿ
—	—	—	—	0,15—0,26% ⁿ	Innere J.-Z. 162—235, Bromide 20,3—44,9% ⁿ

⁷⁾ Merlangustran und japan. Fischöl an der Berührungsstelle intensiv blau, beim Rühren braun, nach 2—3 stdg. Stehen gelb, bei Robbenöl Farbe anfangs unverändert, später braun. Die Leberöle zweier an der marokkan. Küste vorkommender Fische, Barroso und Carocho, bestehen nach Mastbaum (Chem.-Ztg. 39, 889 [1915]) im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen; $d_{44} = 0,8637$ bzw. 0,8711; J.-Z. = 15,4 bzw. 36,7 (s. S. 490).

⁸⁾ M. Tsujimoto, Mat. grasses, d. Chem. Umsch. 26, 8 (1919).

⁹⁾ Seifenfabr. 39, 14 (1919).

¹⁰⁾ A. Wingard, Farm. Rev. 1918; D. Auslandsber. d. R.-A. für Öle u. Fette 2, 147 (1919).

XXII. Lieferungsbedingungen für fette Öle.

Tabelle 149.
Lieferungsbedingungen von Bahnverwaltungen¹⁾.

Material	Staat	$d_{4}^{15} \times 10^3$	Kältebeständigkeit	$\frac{0}{0}$ Ölsäure	Sonstige Eigenschaften
Rüböl (Maschinenöl)	Preußen 1907	—	—	< 2,1	Gut abgelagert, frei von Mineralsäuren, Schleim und fremdartigen Beimischungen, nicht trocknend, beim Lagern kein Bodensatz.
	Bayern 1907	910/915*	—	< 2,1	Reines Rapsöl, gut abgelagert, klar, wasser- und schleimfrei. *) Mit dem Fischerschen Oleometer noch mindestens 37,0°.
	Sachsen 1903	—	—	< 5 Grade (Burstynscher Ölsäuremesser, s. S. 567 Fußn. 1)	Aus reinem Rüb- oder Rapsamen geschlagen, frei von Beimischungen, möglichst entharzt, mindestens 3 Monate gelagert, nicht trocknend oder klebrig werdend, nach längerem Lagern kein Bodensatz.
	Württemberg 1910	—	—	—	Darf geschmierte Teile nicht angreifen, nicht dick werden oder verharzen, sonst wie beim Lampenöl. (Wird nur noch wenig zu Schmierzwecken benutzt.)
	Baden 1910	bis 913	bei 0° nach längerer Zeit keine festen Abscheidungen	höchstens 2,24	Raffiniertes Rapsöl, allen Bedingungen für Lampenöl entsprechend. E_{20} mindestens 12.
Rüböl (Lampenöl)	Preußen 1907	913/917 ²⁾	bei 0° keine festen Abscheidungen ²⁾	< 2,1	Bestgälauertes Raps- oder Rüböl, schleim-, harz- und wasserfrei. Mineralsäuren Spuren, keine fremdartigen Beimischungen, beim Lagern kein Bodensatz; mit heller weißer Flamme, nicht rufend, geruchlos brennend.
	Bayern 1908	—	—	< 1,82	Lampenöl aus reinen Substanzen, nicht unter 120° entflammend (Pensky), in Lampe von 17 mm Dochtbreite bei 25 mm Flammhöhe mit fast weißer, helleuchtender, nicht rufender Flamme brennend, nach 6 h Brennen fast keine Kruste. Verbrauch höchstens 7 g in 1 h, Lichtstärke nach 10 h im Mittel noch 1,5 HK, bis 200° keine Destillationsprodukte.

Rüböl (Lampendöl)	Sachsen 1903	—	—	< 5 Grade (Hurstynscher Ölsäuremesser)	Mit heller Flamme geruchlos, ohne zu rußen, brennend, sonstige Bedingungen wie beim Maschinenöl.
	Baden 1910	bis 913	bei 0° nach längerer Zeit keine festen Abscheidungen ³⁾	höchstens 2,24	Raffiniert, bestgeläutert, frei von Wasser, Schleim, Verunreinigungen und anderen Ölen, gut gelagert, kein Bodensatz; mit heller weißer Flamme, geruchlos, nicht rußend brennend. Mit $\frac{1}{5}$ seines Vol. Schwefelsäure 1,53 ungefärbte Emulsion, beim Schütteln mit Alkohol muß dieser farblos bleiben. Mit $\frac{1}{5}$ seines Vol. Natronlauge 1,43 innig gemischt, weiße, höchstens schwach gelbliche Emulsion, mit Atzkali oder -natron vollständig verseifbar; die erhaltene Seife muß weiß sein oder höchstens gelbstichig. Ein Tropfen Öl auf blanker Messingplatte darf nicht verharzen und nach 24 h keinen Grünschein zeigen.
	Württemberg benutzt kein Rüböl zu Beleuchtungszwecken.				
Leinöl	Preußen 1901	930/940 (20°)	—	—	Abgelagert, frei von Schleim und fremden Beimischungen, bei längerem Lagern kein Bodensatz, in dünner Schicht auf Glas oder Porzellan bei 20° spätestens nach 5 Tagen trockener, klebfreier Überzug.
	Württemberg 1904	—	—	—	Rein, gut abgelagert, frei von Schleim und Bodensatz, leicht trocknend.
	Baden 1910	932/935 (zwischen 28 und 29° mit der Fischer-schen Ölwaage)	—15° fließend	—	Gut gereinigt, gelb bis braungelb, geklärt, abgelagert, beim Lagern klar ohne Bodensatz, frei von Harz, Harzöl, nicht-trocknenden und tierischen Ölen. Reinigungsstoffe zu entfernen. Aus 1 Teil Kiernuß und 3 Teilen gekochtem Leinöl pinselfertig hergestellter Firnis muß auf steiggestellter Glasplatte nach 2 Tagen an der höchstgelegenen Stelle des Strichs bei 17–22° zu einer festen hornartigen Haut eintrocknen.
Die Bedingungen von Bayern und Sachsen enthalten keine Bestimmungen über Leinöl. Die Bedingungen der Pulverfabrik Spandau s. S. 614.					

¹⁾ Die Mehrzahl der Direktionen schrieb vor, daß die zu liefernden Rüböle und Leinöle klar und hellgelb gefärbt sind. Baden, Bayern und Württemberg bestimmen, daß der Englergrad der Rüböle wenigstens 12 bei 20° beträgt. Die Bedingungen sind zur Zeit noch nicht geändert. Lieferungsbedingungen für Talg s. Tab. 156, S. 642.

²⁾ Bedingungen der Kaiserl. Werft Wilhelmshaven; erscheinen zu streng (s. Tab. S. 602). ³⁾ Erscheinen zu streng.

Lieferungsbedingungen für Torpedoschmieröl.

(Frühere Torpedowerkstatt Friedrichsort.)

Mischung von reinem Knochenöl und reinem raffinierten Rüböl, hellgelb, klar und durchsichtig, von mildem Geruch. E_{20} zwischen 12,0 und 13,5. d^{15} 0,913 bis 0,917.

Nach mindestens 4stündiger Abkühlung auf -10° noch fließend und klar, bei -15° (neue Portion Öl) wenigstens noch dünnsalbig; Fließen bei -15° sehr erwünscht. fp (P.-M.) über 200° ; J.-Z. zwischen 77 und 84, V.-Z. zwischen 185 und 190. Säuregehalt nicht $> 0,14\%$, berechnet als Ölsäure. Im Durchschnitt soll das Öl säurefrei sein. Harzöl, Teeröl und Mineralöl nicht zugegen.

Lieferungsbedingungen der Pulverfabrik Spandau für fette Öle (1911).

1. Leinöl. Kalt hergestelltes Leinöl hellgoldgelb bis bräunlich, klar und frei von anderen nichttrocknenden Ölen, Harz oder sonstigen Verunreinigungen. Organische Säure bis $2,12\%$, berechnet als Ölsäure, zulässig. d^{15} nicht $< 0,930$. J.-Z. nicht < 171 .

Werden 5 cm^3 Leinöl mit $0,25 \text{ g}$ Kaliumpermanganat 2–3 min unter fortwährendem Schütteln im Reagensglase gekocht, so muß nach dem Erkalten ein Tropfen, mit dem Finger auf einer reinen Glasplatte dünn ausgestrichen, bei sechsstündigem Erhitzen auf 100° zu einer glänzenden durchsichtigen Schicht aufdrocknen und nach dem Erkalten nicht mehr kleben.

2. Rüböl (Maschinenöl). Bis $2,1\%$ organische Säure (als Ölsäure ber.) zulässig; d_4^{15} 0,9132–0,9175. Beim Schütteln des Öles mit gleichem Volumen Schwefelsäure (1,53) keine Grünfärbung. Sonstige Anforderungen wie bei Tab. 149, Preußen.

3. Baumöl. Rein, nicht mit anderen Stoffen versetzt, klar durchsichtig, darf weder ranzig riechen noch bei längerem Lagern Bodensatz bilden. Keine Mineralsäure, organische Säure bis $2,12\%$, berechnet als Ölsäure, zulässig. d^{15} 0,914–0,920.

4. Klauenöl (Knochenöl). a) für Betriebszwecke. Dünnflüssig, rein und frei von fremden Ölen und Mineralsäure, kein Bodensatz. Bei 0° nach 1 h klar und fließend. Organische Säure bis $2,12\%$ Ölsäure zulässig. d^{15} 0,914–0,917.

Ein Öltropfen auf einer Glasplatte in dünnster Schicht ausgebreitet, etwa 24 h auf 50° erhitzt, darf erkaltet nicht harzig oder eingetrocknet erscheinen, muß zwischen dem Finger und der Glasplatte leicht beweglich bleiben.

b) für Waffenfettung. Gut gereinigt und filtriert, im 15 mm weiten Reagensglas noch hellgelb. Bei reinem Geruch klar durchsichtig, keine fremden Öle und bei längerem Lagern kein Bodensatz; bei -10° nach 1 h fließend und klar. Organische Säure bis $2,12\%$, berechnet als Ölsäure, zulässig; d^{15} 0,914/0,917; E_{20} nicht < 12 ; V.-Z. 190/200; J.-Z. 70/82. Verhalten in dünner Schicht wie bei 4a.

Lieferungsbedingungen für Ricinusöl (zu Schmierzwecken für Flugzeugmotoren)¹⁾.

Farblos, $d^{15,5} = 0,959$ – $0,968$; löslich in 4 Rtl. 90% igem Alkohol (0,834 bei $15,5^{\circ}$); höchstens $1,5\%$ Ölsäure. J.-Z. 80–90, V.-Z. 176–187. Unverseifbares höchstens 1% . Frei von Harz, Harzöl und Baumwollsaatöl. fp (o. T.) 232° (450° F.); ep $< -17,8^{\circ}$.

¹⁾ Aufgestellt vom Kriegsdepartement, U. S. America; d. Seifenfabrikant 39, 7 (1919).

Achtes Kapitel.

Fettverarbeitungsprodukte.

A. Speisefette.

I. Technologisches.

Als Speisefette im engeren Sinne bezeichnet man Butter, Butterfett, Margarine, Schweineschmalz, Kunstschmalz, Pflanzenfette (z. B. Cocosfett) u. dgl.; als Speiseöle (Tafel-, Salatöle) dienen Oliven-, Arachis-Sesam-, Mohn-, Cotton-, Rüböl, Leinöl u. a.

1. **Butter** (Schmp. 28—33°) ist das am meisten, auch ärztlicherseits bevorzugte Speisefett der gemäßigten Klimazonen. Ihre Bereitung ist vom primitiven Sauerverfahren (Kühlstellen, Säuern und Dickwerden der Milch, Absetzen des Rahms, Schlagen des Rahms in Butterkübeln und Entfernung der Buttermilch durch Kneten) fortgeschritten zum Großbetrieb der Molkerei: Durch Zentrifugieren (1000—5000 Umdrehungen/min) in Separatoren wird die Vollmilch, die durchschnittlich aus 3,4% Fett; 3,0% Casein und 0,5% Lactalbumin; 4,6% Milchzucker, 0,75% Salzen und 87,5% Wasser besteht, in den leichteren fettreichen Rahm und die nach außen gehende Magermilch geschieden. Die Magermilch enthält noch 0,25% Fett, ferner 4% Casein usw., 4,7% Milchzucker, 0,75% Salze, 90,3% Wasser, während der Rahm eine Milchemulsion mit 20—30% Fettgehalt darstellt. Er wird meist in der Buttermaschine „verbuttert“, d. h. die Fetttröpfchen werden durch anhaltendes Schlagen zu Klumpen vereinigt; entweder verarbeitet man ihn frisch (Süßrahmbutter) oder zumeist nach dem „Reifen“ (Säuern bei 10—15°; s. Milchsäuerung S. 616). Nach diesem Verfahren erhält man leichter und mit größerer Ausbeute eine haltbarere Butter. Beim Auskneten der Buttermilch in Tellerknetmaschinen oder rotierenden Siebtrommeln wird die Butter aus saurem Rahm meist noch mit 1 bis 3% Salz konserviert und zuweilen auch gefärbt (Buttergelb, Curcuma, Safran u. a.).

2. **Butterfett** (Schmelzbutter, Butterschmalz, Rindsschmalz). Die Bestandteile, welche das leichte Ranzigwerden der Butter verursachen, Casein, Milchzucker und Wasser, können durch Schmelzen der Butter als Magermilchsatz abgetrennt werden; man gießt das darüberstehende Butterfett ab und läßt es erstarren. Der Vorzug seiner größeren Haltbarkeit wird durch den Mangel an Aroma (bei zu hoher Schmelztemperatur

sogar unangenehmer Geschmack), ausschließliche Verwendbarkeit als Bratfett und geringere Bekömmlichkeit beeinträchtigt.

3. Margarine. Das Gesetz ¹⁾ definiert Margarine als ein der Milchbutter oder dem Butterschmalz ähnliches Präparat, dessen Fettgehalt nicht ausschließlich der Milch entstammt. Solche Fette müssen einen Erkennungszusatz (Sesamöl oder Stärke) enthalten. Als Fettansatz für Margarine kommen in Betracht: Oleomargarin (Schm. 17—27°), Feintalg (Schm. 25—30°), Knochenfett (Schm. 20—25°), Schweinefett (vor allem in Amerika, Schmp. 24—46°), ferner Cocosfett (Schm. 20 bis 28°), Palmkernfett (Schm. 23—28°), Palmfett (Schm. 30—42°), Cottonstearin; Sesamöl, Cotton-, Arachisöl, selten auch Leinöl. Alle Fette müssen entsäuert (s. S. 512) und nötigenfalls noch durch Bleicherden usw. aufgehellt sein. Von Hydrierungsprodukten sind seit vielen Jahren außer denjenigen von Cotton-, Sesam-, Arachis- und Leinöl auch die früher als unzulässig erachteten gehärteten Trane (Talgol, Talgit u. a.) im Gebrauch. Besonderer Zubereitung bedarf die Milch, welche meist pasteurisiert und entrahmt einem vorsichtigen Säuerungsprozeß bei etwa 30° unterworfen wird, wobei sie durch zugesetzte (meistens dänische) Reinkulturen von Milchsäure- und Aromabakterien auf 8—10 Säuregrade gebracht und mit Butteraromastoffen angereichert wird. Die Weiterverarbeitung, welche in verschiedenen Fabriken auch in bezug auf die verwendeten Fette mehr oder weniger variiert, sei an der Hand einer Besichtigung beschrieben ²⁾.

Die in doppelwandigen Schmelzkesseln bei möglichst niedriger Temperatur aufgeschmolzenen, eventuell gewaschenen Fette werden aus einem geheizten Wägebottich im gewünschten Ansatzverhältnis dem Temperierkessel zugeführt und von dort in die Kirnen gedrückt.

In den doppelwandigen Kirnen (althd. für Butterfaß) wird das Fettgemisch durch ein kräftiges Schaufelrührwerk mit etwa 40% Milch und den Zutaten (Amylacetat, Farbstoff, „Lecithin“ als Eiersatz, seltener Natureigelb, Stärkemehl oder Sesamöl) ungefähr 1 h bei 27—45° emulgiert.

Der fertige Rahm fließt auf einer Holzrinne in Wagen ab und wird sogleich beim Austritt aus der Kirne mit eiskaltem Wasser abgeschreckt. Die krümelig erstarrte, Milchserum und Wasser enthaltende Masse wird nach dem Abtropfen an die Walzen gefahren und hier und in den Tellerknetmaschinen von dem überschüssigen Wasser (Milchserum) befreit. An dieser Stelle werden noch fehlende Zusatzstoffe, Konservierungsmittel (Salz, Benzoesäure, Natriumbenzoat o. a.; Zucker zum Bräunen beim Braten und die schon erwähnten Stoffe, soweit sie noch fehlen) hineingeknetet. Die Geschmeidigkeit der Margarine wird in einer weiteren kleinen Knetmaschine (Malaxeur) noch erhöht; hier läßt sich auch eventuell der Wassergehalt durch Verschneiden mit anderer Margarine auf die vorschriftsmäßige Höhe (etwa 16%) bringen. Neuerdings hat man versucht, Kirnen, Walzen und Kneten oder Abschrecken, Walzen und Kneten zu einer Operation zu vereinen ³⁾.

4. Margarineschmalz (Schmelzmargarine) wird ähnlich dem Butterfett durch Ausschmelzen einer ohne Milch bereiteten Margarine erhalten. Mit Käseextrakt u. a. läßt es sich aromatisieren.

¹⁾ Gesetz, betreffend Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln. 15. 6. 1897.

²⁾ Deutsche Margarine und Speisefettfabriken A.-G., Berlin-Haselhorst.

³⁾ Homogenisiermaschinen, z. B. nach Schröder, D.R.P. 163 372; vgl. a. D.R.P. 334 321, 340 384, 355 505; Engl. P. 134 815.

5. Pflanzenspeisefette (Kunstspeisefette). Raffiniertes, in Formen erstarrtes Cocosfett (auch Palmkernfett, Kakaobutter u. a.) ist als Koch- und Bratfett (Palmin) in Verwendung, kann jedoch in Hackmaschinen oder durch Einschlagen von Luft in besonderen Rührwerken streichbar gemacht werden ¹⁾.

6. Tierische Speisefette. Talg (vor allem Feintalg, premier jus), Schweinefett (Schmalz), Gänsefett usw. sind die durch Ausschmelzen (Auslassen) gewonnenen reinen tierischen Fette. Mit Pflanzenfetten (z. B. Cottonstearin) verschnittener Feintalg ist schmalzähnlich (compound lard).

7. Speiseöle. Für Speisezwecke (Speise-, Tafel-, Salatöle, Konservenöle, Backöle) werden frisch geschlagene oder gepreßte, evtl. raffinierte pflanzliche Öle (Oliven-, Arachis-, Cotton-, Sesam-, Mohn-, Rüböl, oft auch Leinöl, Sonnenblumenöl, in arktischen Zonen Trane u. a.) benutzt.

II. Untersuchung der Speisefette ²⁾.

1. Allgemeine Prüfungen ³⁾.

a) Die Probenahme kann nach den Vorschriften der Fettanalyse erfolgen (s. S. 540), falls nicht die Bestimmungen des Fleischschau- und Butter-Gesetzes genau eingehalten werden sollen.

b) Äußere Beschaffenheit. Man prüft auf Färbung (fremdartig, ungleichmäßig), Geschmack (wohlschmeckend, ranzig, kratzend, bitter, ekeleregend, eventuell auf fremde Beimengungen deutend), Geruch (sauer, ranzig, faulig, dumpfig, talgig, ölig usw., vor allem nach dem Schmelzen), ferner auf Konsistenz, Koch-, Back- und Bratfähigkeit, eventuell auch mikroskopisch auf Schimmelpilze, Bakterien Hefen u. dgl. Über Ranzidität s. a. S. 501.

c) Die Säurezahl oder, bei Nahrungsmitteluntersuchungen meist üblich, der Säuregrad wird nach S. 72 bestimmt, namentlich wenn Geruchs- und Geschmacksprobe auf sauer-ranzige oder sauer-faulige Beschaffenheit des Fettes schließen lassen.

d) Der Wassergehalt wird im allgemeinen nach den beschriebenen Methoden (s. S. 75) ermittelt werden können, am genauesten nach dem Xyloverfahren.

Nach der amtlichen Vorschrift (Butter-Gesetz) sollen z. B. 5 g Butter von möglichst vielen Stellen des Stückes abgeschabt und in eine mit ausgeglühtem Bimssteinpulver beschickte Nickelschale gewogen werden; nach $\frac{1}{2}$ h Trocknen bei 105° im Soxhlet- oder bei 50—60° im Vakuum-Trockenschrank wird gewogen und in weiteren Kontrollen von 10 zu 10 min die Gewichtskonstanz ermittelt; bei zu langem Trocknen tritt leicht Gewichtszunahme infolge Oxydation ein.

¹⁾ Z. B. nach Köster, D.R.G.M. 759 043.

²⁾ Vgl. die Spezialwerke: A. Beythien, Handbuch der Nahrungsmittel-Unters. I, 260ff. (1914); I. König, Chem. d. Nahr.- u. Genußm. II, 315ff. (1920) und III, 344ff. (1914).

³⁾ S. a. „Gesetz betr. Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln“, 15. 6. 1897 und 4. 7. 1897; „Amtliche Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen“, 1. 4. 1898; Bundesratsbeschluß vom 1. 3. 1902. (Vorstehende Bestimmungen sind im Text als „Butter-Gesetz“ zitiert.) — „Gesetz betr. Schlachtvieh- und Fleischschau“ 1. 3. 1900, sowie Änderungen 22. 2. 1908 und 24. 6. 1909 (als „Fleischschau-Gesetz“ zitiert) — „Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel“, Reichsgesundheitsamt, Berlin 1912.

In der Praxis arbeitet man meist nach Schnellmethoden, bei denen z. B. 10 g Fett in einem mit einer Zange gehaltenen Aluminiumbecher über freier Flamme umgeschwenkt werden, bis nach etwa 4 min das Knistern aufhört, der weiße Fettschaum zusammenfällt und daran die völlige Trocknung erkannt wird. Noch besser überzeugt man sich davon durch Auflegen eines Uhrglases oder Spiegels. An einer Art Westphalscher Wage wird der Gewichtsverlust direkt in Prozenten abgelesen¹⁾.

e) Fettgehalt. Falls nicht nach den amtlichen Anweisungen die Differenz aus den Mengen Untersuchungsmaterial und Wasser + wasserfreies Nichtfett (s. u.) als Fettgehalt angegeben wird, dienen zur direkten Gesamtfettbestimmung die üblichen Methoden (s. S. 542).

Die in der Nahrungsmitteluntersuchung meist gebräuchlichen volumetrischen Bestimmungen²⁾ werden von den Nahrungsmittelchemikern als exakt bezeichnet (vgl. a. S. 681).

f) Wasserfreies Nichtfett [vorwiegend Mineralbestandteile, Casein, Zucker (Rohrzucker, Milchzucker), Stärkemehl u. a.] wird als ätherunlöslicher Rückstand bestimmt.

Ein Gehalt an Seifen (z. B. in Schweineschmalz) und unverseifbarem Mineralöl ist nach S. 245 ff zu ermitteln.

Mineralische Bestandteile ergeben sich entweder als Asche des ätherunlöslichen Rückstandes oder durch direkte Veraschung der Fette selbst.

g) Konservierungsmittel. Von den vorkommenden Zusätzen zur Frischhaltung der Fette, u. a. Benzoesäure, Salicylsäure, Borsäure, schweflige Säure und ihre Salze, Kochsalz, Fluoride, Nitrate, zuweilen auch Wasserstoffsperoxyd, Formaldehyd, Ameisensäure, sind nur Kochsalz, Benzoesäure und ihre Derivate gestattet (vgl. Fleischbesch.-Ges.).

Für den qualitativen Nachweis der wichtigsten Konservierungsmittel kann folgender Analysengang benutzt werden³⁾:

Man schüttelt 50 g Fett mit 100 cm³ siedendem Wasser, das 1—2 Tropfen 15%iger Natronlauge enthält, und 10 g geschmolzenem Paraffin; die eisgekühlte wäßrige Lösung filtriert man ab.

Ein Drittel des Filtrats (1) prüft man auf Kochsalz, Formaldehyd, Salpetersäure und schweflige Säure.

Formaldehyd gibt mit Eisenchloridlösung Violettfärbung⁴⁾; bei positiver Reaktion wird zur Identifizierung mit 0,1 g Witte-Pepton sowie einem Tropfen 5%iger Eisenchloridlösung versetzt und mit 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. Es tritt ein violettblauer Ring und beim Schütteln rot- bis blauviolette Lösung auf⁵⁾. Ebenfalls eindeutig ist die Reaktion mit einigen Tropfen

¹⁾ Mit dem Apparat „Perplex“ (L. Müller, Z. Nahr.- u. Genußm. **16**, 725 (1908); Lieferant Funke & Co., Berlin) erhält man gute Ergebnisse ($\pm 0,15\%$ gegen amtliche Methode).

²⁾ Z. B. nach Burr, Gottlieb, Röse, Z. Nahr.- u. Genußm. **10**, 286 (1905); vgl. hierzu auch die Kapitel „Milch“ und „Speisefette“ in den Handbüchern von Beythien, König.

³⁾ Vollhase, Chem.-Ztg. **37**, 312 (1913).

⁴⁾ Auch andere allgemeine Aldehydreaktionen (z. B. mit ammoniakalischer Silbernitratlösung) können herangezogen werden; Näheres über die zahlreichen Formaldehydreaktionen findet man in den organisch-chemischen Handbüchern, bei König, Beythien (loc. cit.) usw.

⁵⁾ O. Hehner, Analyst **21**, 94 (1896); Z. analyt. Chem. **39**, 331 (1900); Fillinger, Z. Nahr.- u. Genußm. **16**, 226 (1908).

wassergelöstem p-Dihydrazinodiphenylchlorhydrat¹⁾; beim Erwärmen entsteht eine gelbe Färbung und dann Ausscheidung eines krystallinischen, in den meisten Lösungsmitteln unlöslichen Hydrazons.

Nitrate werden durch die Diphenylamin- oder Brucinreaktion nachgewiesen.

Schweflige Säure wird durch stärkere Säuren freigemacht.

Den Rest des Filtrats (1) schüttelt man mit aufgeschwemmtem Aluminiumhydroxyd, kocht und versetzt 3—5 cm³ des Filtrats (2) mit einer Mischung von einigen Tropfen 0,05%iger frischbereiteter Eisenchloridlösung mit 4 cm³ 20%igem Alkohol. Beim Schütteln tritt eine blaue bis violette Färbung auf, wenn Salicylsäure zugegen ist. Einen Ätherauszug des mit Salzsäure angesäuerten Filtratrestes (2) dampft man ein, nimmt den Rückstand mit Ammoniakwasser (2 Tropfen 10%iges Ammoniak in 5 cm³) auf, dampft bis zur neutralen Reaktion ein und erhält bei Anwesenheit von Benzoesäure mit wenigen Tropfen 1%iger Ferrichloridlösung fleischfarbene Trübung (rötlich-gelbes basisches Ferribenzoat).

Die vom Ätherauszug getrennte wäßrige Schicht wird mit n/1-Natronlauge schwach alkalisch gemacht und auf 15 cm³ eingengt, ein Teil mit Essigsäure und Calciumchlorid auf Fluor, ein anderer nach dem Eindampfen und Ansäuern mit Salzsäure mit Curcumapapier auf Borsäure geprüft.

Die quantitative Bestimmung der Konservierungsmittel geschieht nach den Vorschriften des Fleischbesch.-Ges. 2).

h) Zugesezte Farbstoffe. Nach der Vorschrift des Fleischschau-Gesetzes werden 50 g geschmolzenes Fett mit 75 cm³ absolutem Alkohol erwärmt und darauf in Eis gekühlt; deutliche Gelb- oder Rotgelbfärbung des Filtrats im Reagensglas (Ø 18—20 mm) bei durchfallendem Licht rührt von fremden Farbstoffen her. Sicherer als die amtliche Vorschrift soll die Erwärmung von 5 g geschmolzenem Fett mit 2 cm³ alkoholischer Salzsäure (1 cm³ konzentrierte Salzsäure auf 99 cm³ 95%igen Alkohol) sein; die alkoholische Schicht wird rosa³⁾.

Teerfarbstoffe (Azofarbstoffe) geben meist schon beim Ausschütteln des Fettes selbst, sonst der ätherischen Fettlösung, mit Salzsäure (1,124 und 1,19) Rotfärbung der Salzsäureschicht.

Künstliche Färbung verschwindet beim Behandeln des Fettes mit Zinnchlorürlösung, die von Lipochromen (Carotin, Xantophyll, Oxydationsprodukte u. a.) stammende dagegen nicht⁴⁾. Die einzelnen Farbstoffe (Orleans, Curcuma, Saflor, Safran, Buttergelb, Metanil-, Anilin-, Sudan-, Martius-, Viktoriagelb u. a.) werden in methylalkoholischen od. dgl. Extrakten durch spezifische Reaktionen nachgewiesen.

i) Verbrennungswärme. Von Wichtigkeit für die Beurteilung des Nährwertes der Speisefette ist die Kenntnis ihrer Verbrennungswärmen (Bestimmung s. „Heizwertbestimmung“, S. 52 ff.). Ceteris paribus — ist nämlich ein Nährstoff um so höher zu bewerten, je größer die bei seiner Verbrennung gelieferte Wärmemenge ist. Aus den in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Zahlen geht hervor, daß der calorische Wert der Fette durchschnittlich etwa doppelt so hoch ist wie derjenige der anderen Nahrungsmittelklassen, Eiweißstoffe und Kohlenhydrate, was sich aus dem hohen Sauerstoffgehalt der letzteren erklärt. Bemerkenswert ist, daß Ricinusöl, das sauerstoffreichste Fett, die niedrigste Calorienzahl besitzt.

1) C. Neuberg, Ber. **32**, 1961 (1899); Z. Nahr.- u. Genußm. **2**, 901 (1899).

2) Vgl. Beythien, König, Handbücher.

3) Arnold, Z. Nahr.- u. Genußm. **10**, 239 (1905).

4) Arnold, Z. Nahr.- u. Genußm. **26**, 654 (1913).

Tabelle 150.
Verbrennungswärme verschiedener Nahrungsmittel.

Art des Stoffes	cal/g	Art des Stoffes	cal/g
Fette.		Eiweiß	5754
Butter	9216	Fleisch, fettfrei	5345—5663
Gänsefett	9345		
Schweinefett	9380	Kohlenhydrate u. dgl.	
Leinöl	9488	Brot	2231—4458
Olivenöl	9467	Glucose	3743
Ricinusöl	8850	Kartoffeln	1013
		„ trocken	3752
Eiweißstoffe.		Milchzucker	3952
Ei, hartgekocht	3423	Reis	3873
Eidotter	5841	Rohrzucker	3949
		Stärke	4116

k) Weitere chemische und physikalische Untersuchungen sind denen der allgemeinen Fettanalyse analog (s. S. 542ff); im folgenden speziellen Teile wird angeführt werden, wo ihre Ausführung erforderlich ist.

2. Spezielle Prüfungen.

Außer den S. 540ff. beschriebenen qualitativen, physikalischen und quantitativen Prüfungsmethoden, die für Fette allgemein und z. T. auch speziell für Speisefette gelten (s. z. B. 573), sind noch folgende besondere Prüfungen hervorzuheben:

a) Prüfung von Butter.

Ungesalzene Butter enthält durchschnittlich 84,5% Fett (schwankend von 82—90%), 14% Wasser (schwankend von 8—16%), 0,8% Casein, 0,5% Milchzucker, 0,2% Salze.

α) Wasserfreies, ätherunlösliches Nichtfett (hauptsächlich Casein, Milchzucker und Mineralsubstanz). Direkt werden meistens nur die Mineralbestandteile (vorwiegend Kochsalz und andere anorganische Konservierungsmittel) durch Veraschen und der Caseingehalt durch Kjeldahlisierung aliquoter Teile des wasserfreien Nichtfettes (Casein = $6,25 \times$ Stickstoffgehalt nach Kjeldahl), die Milchzuckermenge dagegen als Differenz ermittelt.

Aus einem abnormal hohen Caseinbefund ($> 1,5\%$) wird auf absichtliche Beimengung von Casein oder Quark geschlossen.

Zusätze stärkehaltiger Substanzen, z. B. von Kartoffelbrei, werden durch mikroskopische Prüfung des Nichtfettes oder nach S. 691 erkannt.

β) Das ätherlösliche Fett wird nach dem Prüfungsgang S. 540ff. und Tab. 142ff., S. 598 auf fremde Zusätze geprüft.

γ) Der Säuregrad darf bei sonst einwandfreier Ware bis 5 für Streichbutter, bis höchstens 8 für Back- und Kochbutter gehen. Auffällig niedriger Säuregrad weist bei abnormem Geschmack und Geruch auf „Auffrischung“ hin (d. i. Umschmelzen, Waschen mit Soda od. dgl. und Dämpfen). In diesem Falle vergewissert man sich durch folgende Proben¹⁾ über etwaige Auffrischung der Butter:

¹⁾ In Amerika üblich; Heß und Doolittle, J. Amer. Chem. Soc. 22, 150 (1900); Ch. A. Crampton, ebenda 25, 358 (1903); Z. Nahr.- u. Genußm. 7, 43 (1904).

δ) Löffelprobe. Natürliche, gute Butter schäumt stark, wenn man 1 g im Löffel über freier Flamme erhitzt; renovierte Butter dagegen (ebenso Margarine und anderes stärker wasserhaltiges Fett) stößt und spritzt.

ε) Waterhousesche Probe¹⁾. 100 cm³ destilliertes Wasser werden im Becherglas (Ø 7 cm) bis knapp 50° erhitzt; ein Teelöffel Butter wird darin unter Rühren aufgeschmolzen und das auf genau 50° erwärmte Gemisch sofort in eine Schale mit Wasser von 12° gesetzt. Man rührt die Mischung 10 min lang schnell mit einem Holzstäbchen, ebenso mischt man von Minute zu Minute das Kühlwasser durch Schwenken des Glases. Natürliche Butter zeigt nach 10 min körnige Ausscheidung, während aufgefrischte Butter (ebenso Margarine) zusammenklumpt. Nur einzelne Butterproben, zu deren Herstellung angeblich pasteurisierter Rahm verwendet war, verhielten sich wie aufgefrischte Butter.

b) Quantitative Ermittlung von Cocos- und Butterfett in Speisefetten.

Die häufigen Fälschungszusätze von Cocosfett zu Butter und die Notwendigkeit, auch in der Margarine die zulässige Menge Butterzusatz sowie den Gehalt an Cocosfett genau zu ermitteln, haben neuerdings S. H. Bertram, H. G. Bos und F. Verhagen veranlaßt, die Anforderungen an die hier in Frage kommenden Prüfungsmethoden genauer zu präzisieren und hiernach im Anschluß an bestehende Verfahren (s. Fußnote 3) eine (bisher noch fehlende) Methode auszuarbeiten, welche folgenden Anforderungen genügt²⁾:

Eine solche Methode muß eine bestimmte, für Cocosfett möglichst hohe, für Butterfett möglichst niedrige Kennzahl (wie die A-Zahl des Verfahrens der Verf.) und eine zweite, umgekehrt für Butter möglichst hohe, für Cocosfett möglichst niedrige Zahl wie die B-Zahl der Verf., liefern, während diese Kennzahlen bei allen anderen Fetten nahezu bei 0 liegen. Die Zahlen dürfen ferner in Rücksicht auf die erforderlichen Grenzen des Nachweises nur einen Fehlerbereich von < 1% für Cocosfettnachweis und < 0,3% für Butternachweis haben und sollen möglichst als lineare Funktionen darstellbar sein, um auf graphischem Wege eine leichte Deutung der Analysenergebnisse zu ermöglichen.

Diese Anforderungen werden von den bisherigen Methoden³⁾ zum Nachweis von Cocosfett und Butter nicht erfüllt.

¹⁾ M. A. Crampton, loc. cit.; G. F. Patrick, Z. Nahr.- u. Genußm. **9**, 174 (1905); nach der ursprünglichen Vorschrift wird statt Wasser Milch (süß oder entrahmt) benutzt.

²⁾ Privatmitteilung aus dem Centrallaboratorium der N. V. van den Bergh's Fabrieken, Rotterdam (1922); ferner Chem. Weekblad **20**, 610 (1923).

³⁾ Magnesiumzahl-Methode von E. Ewers, Z. öff. Chem. **16**, Heft 7, 8 (1910); Z. Nahr.- u. Genußm. **19**, 529 (1910); Amberger, ebenda **21**, 598 (1911); Nockmann, ebenda **21**, 754 (1911). Bei dieser Methode wird Cocosfett durch die im Vergleich zu Butter größere Menge petrolätherlöslicher Magnesiumsalze der Fettsäuren (Petroläther-Magnesiumzahl), Butter durch die im Vergleich zu Cocosfett größere Menge petrolätherunlöslicher Magnesiumseifen nach der Wasserdampfdestillation wie bei der Reichert-Meißl-Polenske-Zahl (sog. Destillatmagnesiumzahl) charakterisiert.

Silberzahl-Methode von Kirschner (sog. Kirschner-Zahl), Z. Nahr.- u. Genußm. **9**, 65 (1905); Revis und Bolton, ebenda **23**, 357 (1912) und Analyst **36**, 335 (1911); Blichfeldt, J. Soc. Chem. Ind. **29**, 792 (1910); **38**, 150 (1919); Z. Nahr.- u. Genußm. **23**, 361 (1912); Gilmour, Analyst **46**, 183 (1921). Bei dieser Methode schließt sich an die Bestimmung der R.-M.- u. P.-Z. die Feststellung der für Butter charakteristischen Menge der in neutraler Lösung nicht fällbaren Silbersalze an. Dieses Verfahren soll sehr gute Werte für Butterzusätze geben, hat aber den Mangel, daß es eine Wasserdampfdestillation des Fettsäuregemisches erfordert.

Eine vollständige Übersicht über alle bestehenden Methoden und Erörterung ihrer Fehlerquellen wird von Bertram, Bos und Verhagen loc. cit. gegeben.

Die neue Methode der oben genannten Verff. beruht darauf, daß

1. die Magnesiumsalze der sich in Butter und Cocosfett findenden niederen Fettsäuren (bis zur Caprinsäure) im Gegensatz zu den Magnesiumsalzen der höher molekularen Fettsäuren wasserlöslich sind, und darauf, daß in einem aliquoten Teil dieser Lösung nach Abtrennung der wasserunlöslichen Magnesiumsalze mit gemessenen, für Cocos- und Butterfett charakteristischen verschiedenen Mengen $\text{cm}^3 \text{ n}/_{10}$ -Silbernitrat (A-Zahl) zu unlöslichen Silberseifen umgesetzt werden;

und daß 2. von allen Silberseifen der in den Fetten vorkommenden Fettsäuren nur das Silberbutyrat, also das Salz der für Butter charakteristischen Fettsäure, in gesättigter Silbersulfatlösung leicht löslich ist. Nach Abtrennung der wasserunlöslichen Magnesiumsalze der Fettsäuren fällt man einen aliquoten Teil des Filtrats mit Silbersulfat und destilliert das Filtrat des hierbei entstehenden Silbersalzniederschlags, welches das gelöste Silberbutyrat enthält, mit verdünnter Schwefelsäure wie bei Bestimmung der R.-M.-P.-Z. (s. S. 571 ff.). Die Anzahl $\text{cm}^3 \text{ n}/_{10}$ -Lauge, mit denen man die überdestillierte Buttersäure neutralisiert, ist die (für Butter besonders hohe) „B.-Z.“

Versuchsausführung:

a) Abtrennung der wasserunlöslichen Magnesiumseifen. Genau 25 g des zu prüfenden Fettes¹⁾ werden in einem 300 cm^3 Erlenmeyerkolben mit 40 cm^3 Glycerin-Kalilauge (3 Vol. Glycerin + 1 Vol. KOH, 750 g im Liter) vorsichtig über freier Flamme verseift, bis die Flüssigkeit klar wird und nicht mehr stark schäumt. Nach dem Abkühlen der Seifenlösung fügt man 100 cm^3 Wasser hinzu, spült sie quantitativ in einen 500- cm^3 -Meßkolben über, füllt auf und mischt gut. 200 cm^3 dieser Lösung werden in einen 750- cm^3 -Erlenmeyerkolben pipettiert und bei aufgesetztem, seitlich eingekerbtem, mit Thermometer versehenem Kork im Wasserbad auf 80° erwärmt. Man füllt nun eine wie das Thermometer in einem eingekerbten Kork befestigte 100- cm^3 -Pipette, die mit Gummischlauch und Schraubenquetschhahn abgeschlossen wird, mit Magnesiumsulfatlösung (150 g $\text{Mg SO}_4 + 7 \text{ H}_2\text{O}$ im Liter), setzt sie statt des mit Thermometer versehenen Korkes auf den Erlenmeyer und läßt die Magnesiumlösung innerhalb 5 min zutropfen; die Temperatur wird auf 80° gehalten, da sich dann gut filtrierbare Magnesiumseifen niederschlagen. Nach einigem guten Durchschütteln bei 80° (Thermometer wieder aufgesetzt) läßt man unter weiterem, kräftigem Schütteln auf 20° abkühlen. Den verkorkten, nochmals 5 min tüchtig geschüttelten Kolben stellt man 1 h in ein Wasserbad von 20°; dann ist das Löslichkeitsgleichgewicht erreicht, der Niederschlag wird durch ein Faltenfilter abfiltriert (Filtrat *F*).

Genau so wird ein Blindversuch ohne Fett angesetzt.

β) Bestimmung der A-Zahl (Äquivalent der mit Silbernitrat fällbaren wasserlöslichen fettsauren Magnesiumsalze). 200 cm^3 des Filtrats *F* werden im 250- cm^3 -Meßkolben mit wenig $\text{n}/_2$ -Schwefelsäure unter Phenolphthaleinzusatz bis zur Farblosigkeit neutralisiert. Man fügt 20 g chlorfreies Natriumnitrat und langsam 22,5 $\text{cm}^3 \text{ n}/_5$ -Silbernitratlösung hinzu. (Das Natriumnitrat soll ein besseres Absitzen des fettsauren Silbers bewirken.) Nach dem Auffüllen auf 250 cm^3 schüttelt man kräftig 5 min durch und beläßt den Kolben 1 h in Wasser von 20°. Man filtriert alsdann vom Niederschlag ab und titriert in 200 cm^3 Filtrat unter Zusatz von 6 cm^3 kalt gesättigter Eisenaunlösung und 4 cm^3 Salpetersäure das überschüssige Silbernitrat mit $\text{n}/_{10}$ -Rhodanammoniumlösung zurück.

Die Differenz zwischen den beim Zurücktitrieren und beim Blindversuch verbrauchten $\text{cm}^3 \text{ n}/_{10}$ -Rhodanammoniumlösung stellt die „A“-Zahl dar.

¹⁾ Margarine wird vor der Einwage bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen und zur Bindung von evtl. zur Konservierung zugesetzter Bor- oder Benzoesäure mit wenig Natriumbicarbonat verrührt, da diese mit Wasserdampf flüchtigen Säuren bei dem nachfolgenden Analysengang störend wirken können. Von den ausgeschiedenen Salzen wird nach dem Absitzen derselben das geschmolzene Fett durch ein Faltenfilter filtriert und dann, wie oben beschrieben, verseift.

γ) „B“-Zahl. 200 cm³ des Filtrats *F* werden in einem Erlenmeyer (300) w. o. neutralisiert, mit Wasser auf 250 cm³ verdünnt und bei 20° mit 2 g Silbersulfat versetzt. Der hierauf mit Kork verschlossene Kolben wird kräftig geschüttelt und 1 h im Wasserbade (20°) belassen. Wegen des Silbersulfatüberschusses findet die Fällung stets in gesättigter Silbersulfatlösung statt, die ein sehr kleines Lösungsvermögen für die Silbersalze der Fettsäuren von Capronsäure aufwärts hat, während alles Silberbutyrat gelöst bleibt. Von 200 cm³ Filtrat werden nach Zusatz einiger Körnchen Bimsstein und 50 cm³ Schwefelsäure (13 cm³ konz. auf 500 cm³) im Polenske-Apparat (s. S. 572) genau 200 cm³ abdestilliert. Die zur Neutralisation des Destillats verbrauchte Anzahl cm³ n/10-Natronlauge (Phenophtalein) nach Berücksichtigung des Blindversuchs gibt die „B“-Zahl (Äquivalent der Menge Buttersäure).

Eine Reihe von „A“- und „B“-Zahlen von Butter und anderen Speisefetten und Ölen zeigt Tab. 151.

Tabelle 151.

A^c und „B“-Zahlen von Handelsspeisefetten und Buttersorten.

Fett	A-Zahl	B-Zahl	Fett	A-Zahl	B-Zahl
Cocosfett II	27,42	2,45	Butter I ¹⁾	6,71	33,43
„ III	27,53	2,55	„ II	6,68	33,30
„ IV	27,48	2,45	„ III	6,98	33,70
„ V	28,07	2,75	„ IV ²⁾	5,66	35,85
„ VI	27,51	2,75	„ V ³⁾	6,29	43,13
Palmkernfett I . .	16,58	1,80	„ VI ⁴⁾	6,6	29,67
„ II	16,76	1,92	Sesamöl	0,48	0,60
„ III	16,53	1,80	Leinöl	0,40	0,49
Gehärtetes Cocosfett	30,97	2,70	Waltran	0,45	0,49
Cocos Oleo I . . .	31,61	3,80	42% Premier Jus. }		
„ „ II	32,74	3,50	35% Cotton, 23% Soja }	0,53	0,45
„ Stearin I . . .	22,93	1,95	77% Jus, 23% Cotton }	0,34	0,44
„ „ II	22,85	2,10	Mutton Jus	0,70	0,60
			Mowrah	0,67	1,16

Tabelle 152.

Beleganalysen.

Fettgemisch aus %			A-Zahl	B-Zahl	Berechnet aus A- und B-Zahl		Abweichung der aus A und B berechneten gegenüber der vorhandenen Menge	
Butter	Cocos	Rest-Fetten			% Butter	% Cocos	Butter	Cocos
0	10	27 Lard, 27 Arachis, 36 Jus + Oleo	3,57	0,90	0,1	10	+0,1	0
0	35	43 Hartfett, 22 Rüböl	10,15	1,41	0	35	0	0
0	60	20 Arachis, 20 Hartfett	16,85	1,93	0	59,5	0	-0,5
0	77	5 Sesam, 13,5 Soja, 4,5 Hartfett	21,32	2,30	0	76,7	0	-0,3
0	85	15 Hartfett	23,70	2,32	0	85	0	0
0	92,5	7,5 Sesam	25,68	2,66	0,1	92,1	+0,1	-0,4
1,5	0	98,5 Öl, Jus + Oleo	0,34	1,00	1,5	0	0	0
2	5	35 Cotton, 58 Jus + Oleo	2,05	1,35	2	5	0	0

1) Butter I, II, III sind holländische Butter. 2) Dänische Butter.
3) Australische, ranzige Butter. 4) Australische, gesalzene Butter.

Tabelle 152 (Fortsetzung).

Fettgemisch aus %			A-Zahl	B-Zahl	Berechnet aus A- und B-Zahl		Abweichung der aus A und B berechneten gegen über der vorhandenen Menge	
Butter	Cocos	Rest-Fetten			% Butter	% Cocos	Cocos	Butter
10	66	24 Arachis	19,27	5,22	10	64,4	0	-1,6
0,5	93	6,5 Soja	26,91	2,78	0,4	92,1	-0,1	-0,9
2	98	0	27,70	3,32	2	98,8	0	+0,8
9	16,5	32,5 Lard, 10 Sesam, 32 Jus + Oleo	5,54	4,36	8,9	16,3	-0,1	-0,2
1	88	11 Soja	24,32	2,75	1	86,5	0	-1,5
2	91	7 Soja	25,19	2,97	1,5	89,3	-0,5	-1,7
2	29	69 Cotton, Sesam, Soja, Lard, Jus, Hartfett	9,18	1,96	2,2	31	+0,2	+2
0	22	68 Jus, 10 Soja	4,13	0,82	0	22,2	0	+0,2
2	55	20 Jus, 23 Rübol	9,38	1,82	1,7	53,9	-0,3	-1,1
2	88,5	9,5 Soja	15,02	2,30	1,8	88	-0,2	-0,5
1,5	90	8,5 Soja	15,53	2,21	1,4	92	-0,1	+2

Der Cocosfett- und Buttergehalt wird an der graphischen Darstellung (s. Abb. 163), die empirisch aus den Analysenwerten künstlicher Mischungen (vgl. Originalarbeit) konstruiert ist, abgelesen. Der Cocosgehalt ist auf 2%, der Buttergehalt bei Zusätzen bis 10% auf einige Zehntelprozent genau bestimmbar, wenn man die Figur mit einem Storchschnabel auf Millimeterpapier überträgt (Vergrößerung 1:2). Größere Zusätze von Butter machen die Bestimmung weniger genau, da Butter verschiedener Herkunft schwankenden Gehalt an Buttersäure hat; die Provenienz des Cocosfettes übt geringeren Einfluß.

Palmkernfett wird von Cocosfett durch die Verseifungszahl unterschieden; die aus der Graphik gefundenen Prozentwerte Cocosfett sind zur Umrechnung auf Palmkernfett mit 100/59 zu multiplizieren.

c) Spezielle Prüfung von Margarine.

Margarine enthält neben der wechselnd zusammengesetzten Fettsubstanz 9—18% Wasser und bis 3% Kochsalz, Dauermargarine bis zu 5% des letzteren.

a) Prüfung auf Stärkemehl. Dieses Mehl, das an Stelle des früher obligatorischen Zusatzes von mindestens 10% Sesamöl in Mengen von 0,1—0,3% als Erkennungsmittel der Margarine zugefügt wird (s. S. 616), ist durch Betupfen der Margarine mit Jodlösung, wobei Stärke Blaufärbung bewirkt, zu erkennen.

β) Die Prüfung der Fettsubstanz hat sich bei den wechselnden Fettansätzen hauptsächlich auf Gegenwart tierischer Körperfette, gesundheitsschädliche Fette, z. B. Chaulmugrafette (s. S. 476 u. 600) und Uchuhafett (s. S. 600) sowie auf den zulässigen Höchstgehalt an Butter (4% entsprechend einem Fettansatz von ≤ 100 Gew.-T. Milch auf 100 T. Fette; s. Butter-Ges.) zu erstrecken.

Zusätze von Rinder- und Schweinefett setzen R.-M.-Z. und V.-Z. herab, erhöhen aber die Jodzahl, wenn die Margarine z. B. aus Cocosfett mit etwa 10% Sesamöl hergestellt ist. In diesem Fall ist J.-Z. = 18—20, V.-Z. 247—262, R.-M.-Z. 5,4—7,8.

Enthält eine Margarine kein Cocosfett, so ergibt sich z. B. für ein vorschriftsmäßiges Gemisch von Tierkörperfett (R.-M.-Z. ≤ 1) und Butterfett (R.-M.-Z. bis 32) eine R.-M.-Z. von 2,24. Eine R.-M.-Z. von > 3 deutet also auf zu hohen Gehalt an Butterfett.

Bei Anwesenheit von Cocosfett erfolgt die Bestimmung nach b S. 621.

γ) Ältere Margarine ist oft an fleckiger Farbe zu erkennen und mikroskopisch auf Kolonien von *Penicillium glaucum* zu prüfen.

δ) Künstliche Geschmacks- bzw. Aromastoffe wie Amylacetat sind im Wasserdampfdestillat zu erkennen.

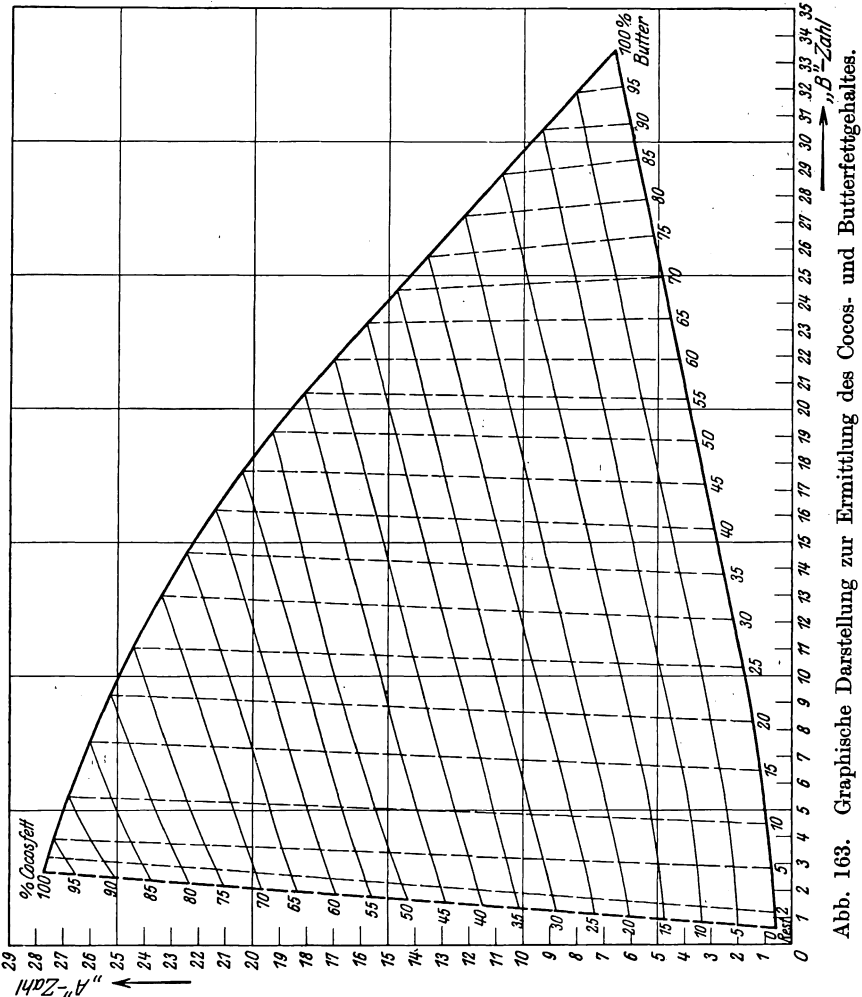


Abb. 163. Graphische Darstellung zur Ermittlung des Cocos- und Butterfettgehaltes.

ε) Paraffin- und Ceresinzusätze sind als wertlose, unter Umständen gesundheitsschädliche Beimengungen verboten und im Ätherextrakt als Unverseifbares nachzuweisen (s. S. 544).

ζ) Prüfung auf Eigelb¹⁾. 300 g Margarine werden 2—3 h auf 50° erwärmt, in einem angewärmten Scheidetrichter mit 150 cm³ 2%iger Kochsalzlösung kräftig durchgeschüttelt und nochmals 2 h auf 50° gehalten. Die abgezogene, wäßrige

¹⁾ G. Fendler, Z. Nahr. u. Genußm. 6, 977 (1903).

Schicht wird durch Abkühlen und mehrfaches Filtrieren (feuchtes Filter) geklärt. Erhält man beim Ausschütteln von 10 cm³ Filtrat, die mit 1 cm³ 10/iger Schwefelsäure aufgeköcht worden sind, mit Äther farblose Ätherschicht, so ist genuines Eigelb nicht zugegen. Da Gelbfärbung des Äthers außer durch Eigelb auch durch fremde Eiweiß- oder Farbstoffe hervorgerufen sein kann, ist das Eigelb (Vitellin) noch durch Dialyse zu identifizieren:

50 cm³ des völlig klaren Filtrats werden in einen gut gewaschenen, feuchten Dialysatorschlauch gefüllt und mit diesem in klares Wasser gehängt. Eine Trübung nach 5—6 h, die auf Kochsalzzusatz wieder verschwindet, läßt die Gegenwart von Vitellin erkennen; Eier- und Pflanzenalbumin, Casein zeigen diese eigentümliche Löslichkeit in Kochsalzlösung nicht.

η) Prüfung auf Rohrzucker. Dieser wird der Margarine mitunter zugesetzt, um das „Bräunen“ beim Braten hervorzurufen; er ist neben dem normalerweise vorhandenen Milchzucker nachzuweisen.

Zur qualitativen ¹⁾ Prüfung auf Rohrzucker schmelzt man 100 g Margarine auf, erwärmt die abgezogene wäßrige Flüssigkeit auf 85—90°, schüttelt sie mit gleichem Volumen einer Mischung aus 2 Vol. frischbereiteter Bleiacetatlösung (500 g Acetat in 1200 g Wasser) und 1 Vol. Ammoniak ($d^{15} = 0,944$) $\frac{1}{2}$ min tüchtig durch und filtriert. 3 cm³ des klaren, farblosen Filtrats geben, mit gleichem Volumen Diphenylaminlösung (10 cm³ 10/iger alkoholischer Diphenylaminlösung + 25 cm³ Eisessig + 65 cm³ Salzsäure 1,19) im kochenden Wasserbade erhitzt, nach 10 min Blaufärbung, schon wenn 0,1% Saccharose vorliegt. Nitrate, Nitrite und die gebräuchlichen Konservierungsmittel stören die Reaktion nicht.

Die quantitative Bestimmung beruht auf der Eigenschaft der Citronensäure, Saccharose, nicht aber Milchzucker zu invertieren ²⁾. 100 g Margarine werden mit 60 cm³ erwärmter, schwacher Sodalösung vermischt, wodurch die Möglichkeit der Inversion durch Milchsäure verhindert wird. Man läßt die Mischung einige Stunden in warmem Wasser stehen, so daß das Fett stets geschmolzen bleibt. Nach dem Abkühlen und Durchbohren der erstarrten Fettschicht wird die wäßrige Lösung abgossen, Casein mit Citronensäure gefällt und filtriert. Je 25 cm³ des Filtrats werden direkt und invertiert ($\frac{1}{2}$ h mit 5 cm³ 10/iger Citronensäurelösung gekocht) mit Fehlingscher Lösung behandelt. Bei der Berechnung des Saccharosegehaltes ist der Wassergehalt der Margarine zu berücksichtigen.

d) Spezielle Prüfungen bei Schweineschmalz.

α) Der Säuregrad des unverdorbenen Fettes liegt zwischen 0,35 und 1,6.

β) Wasserbestimmung. Da der Wassergehalt im Schweineschmalz normalerweise sehr gering ($\leq 0,3\%$) ist, muß die Trocknung des Fettes zur Wasserbestimmung im indifferenten Gasstrom (H₂, CO₂) erfolgen, so daß der durch Entweichen von Wasser verursachte Trocknungsverlust nicht durch oxydative Gewichtszunahme kompensiert wird.

In einer wie folgt ausgeführten Vorprobe ³⁾ kann der Wassergehalt annähernd aus der Trübungstemperatur ermittelt werden, da sich Schmalz beim Erstarren einige Grade unterhalb der Temperatur trübt, bei der es mit Wasser gesättigt wurde.

In einem starkwandigen, mit 10 g Schmalz gefüllten Reagensglas (9 cm lang, 18 cm³ Inhalt), in das ein Thermometer (bis etwa 100° reichend, in $\frac{1}{2}^{\circ}$ geteilt) durch einen einfach durchbohrten Gummistopfen bis in die Mitte der Fettschicht ragt, wird das Schmalz vorsichtig über freier Flamme klargeschmolzen und unter mäßigem Schütteln an der Luft bis zur Trübungstemperatur abgekühlt (s. Tab. 153). Die Versuche werden 1—2 mal kontrolliert.

¹⁾ Rothenfusser, Z. Nahr. u. Genußm. 18, 135 (1909).

²⁾ Mecke, Z. öff. Chem. 5, 496 (1899); Z. Nahr.- u. Genußm. 3, 415 (1900).

³⁾ E. Polenske, Z. Nahr.- u. Genußm. 13, 754 (1907); s. a. Erlaß zum Fleischbesch.-Ges., 24. 6. 1909, Anlage 2. Vgl. Fischer und Schellens, Z. Nahr.- u. Genußm. 16, 161 (1908).

Tabelle 153.

Trübungstemperaturen und Wassergehalt des Schweineschmalzes.

Temperatur des Klarschmelzens ° C	Trübungs- temperatur ° C	Wassergehalt %
50—52	40,5	0,15
bis 70	53	0,20
„ „	64,5	0,25
„ 95	75,2	0,30
„ „	85,0	0,35
„ „	90,8	0,40
> 95	95,5	0,45

Schweineschmalz, dessen Trübungstemperatur konstant oberhalb 75° liegt und auf einen Wassergehalt über 0,3% deutet, ist als verfälscht anzusehen und gravimetrisch auf Wassergehalt zu untersuchen. Letzteres geschieht auch, wenn sonstige Trübstoffe vorhanden sind.

γ) Prüfung auf Zusätze. Zur Erkennung von Zusätzen anderer tierischer Fette werden die Kennzahlen (s. Tab. 147) und vor allem die Bömerschen Schmelzpunktsdifferenzzahlen (s. S. 558) herangezogen. Pflanzenfette geben sich durch die Phytosterinacetatprobe und ihre spezifischen Reaktionen zu erkennen, doch sind die Reaktionen auf Cottonöl und Sesamöl wegen ihrer Überempfindlichkeit mit Vorsicht zu verwenden.

e) Prüfung von Gänseschmalz.

Dieses Fett wird häufig mit Schweineschmalz verschnitten; der Nachweis ist sehr schwierig — daher besteht Deklarationszwang — und kann evtl. nach einem Erstarrungspunkts-Differenzverfahren von Polenske¹⁾ erfolgen.

f) Prüfung von Talg.

Die zolltechnische Beurteilung des Talges (Rind-, Hammeltalg) gründet sich vorwiegend auf das Finkenersche Erstarrungspunktsverfahren (s. S. 562), evtl. auf die Feststellung der Jodzahl: Talge J.-Z. 30—42; Kerzenfette < 30, Schmalze > 42. Ausschlaggebend ist der Titertest.

Mitunter wird destilliertes Wollfett (Wollstearin) zur Verfälschung von Talg benutzt; es ist nach S. 760 und an dem anomal hohen Cholesteringehalt des Talges zu erkennen²⁾.

Guter Talg soll höchstens 0,003—0,004% Stickstoff (nach Kjeldahl) aufweisen, da größerer Stickstoffgehalt die schädliche Gegenwart fäulnisregender Stoffe infolge mangelhafter Reinigung zu erkennen gibt³⁾.

B. Gehärtete Fette⁴⁾.

I. Technologisches.

Die Umwandlung bei Zimmertemperatur flüssiger Fette und Fettsäuren in feste, erst bei höherer Temperatur schmelzende Produkte ist

¹⁾ Arb. a. d. Gesundheitsamt 26, 444, Berlin 1907; 29, 272 (1908); Z. Nahr.-u. Genußm. 14, 758 (1907); 17, 281 (1909).

²⁾ L. Mayer, Dinglers Polyt. Journ. 247, 305 (1883).

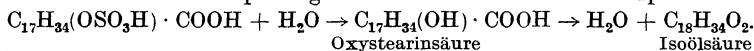
³⁾ Fachini und Somazzi, L'Industria degli Olii e dei Grassi 2, 55 (1922).

⁴⁾ W. Fahrion, Die Härtung der Fette, Sammlung Vieweg, Braunschweig 1921; J. Klimont, Die neueren synthetischen Methoden der Fettindustrie, 2. Aufl. Leipzig 1922; C. Ellis, Hydrogenisation of oils. Verl. d. D. von Nostrand Co., New York 1914.

schon ein altes Problem der Fettchemie, da die festen Fette und Fettsäuren infolge ihrer leichteren Verwendbarkeit als Speisefette bzw. als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Kerzen und Kernseifen im allgemeinen wertvoller sind als die entsprechenden flüssigen Produkte.

1. Eine Härtung der flüssigen gewöhnlichen Ölsäure durch Überführung in feste Isoölsäure findet bereits seit Jahrzehnten in der Kerzenindustrie nach der Behandlung unreiner Fette und Fettsäuren mit konzentrierter Schwefelsäure statt, wenn der nach der Formel $C_{18}H_{34}O_2 + H_2SO_4 \rightarrow C_{17}H_{34}(OSO_3H) \cdot COOH$ ent-

standene Stearinschwefelsäureester mit Wasser zersetzt und die hierbei gemäß S. 636 entstehende Oxystearinsäure mit den übrigen gesättigten festen Fettsäuren (Palmitin-, Stearinsäure usw.) zwecks weiterer Reinigung destilliert wird. Hierbei bildet sich unter Wasserabspaltung die feste Isoölsäure von Schmp. 45° :



2. Eine andere Möglichkeit der Fetthärtung bestand in der Umwandlung von Ölsäure in die isomere, bei $44,4^\circ$ schmelzende Elaidinsäure¹⁾, wurde aber technisch nicht ausgenützt.

3. Technisch nicht ausnutzbar war die Überführung der Ölsäure in Stearinsäure nach G. Goldschmidt²⁾, welcher Ölsäure mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im Rohr bei $200-210^\circ$ in Monojodstearinsäure $C_{18}H_{33}JO_2$ überführte; diese wurde z. T. spontan durch die Jodwasserstoffsäure, z. T. durch weitere Reduktion in alkoholischer Lösung mittels Natriumamalgam in Stearinsäure übergeführt.

4. Durch Schmelzen von Ölsäure mit Ätzalkalien konnte feste Palmitinsäure erhalten werden³⁾, doch befridigten die Ausbeuten nicht.

5. Beim Erhitzen von 10 T. Ölsäure mit 1 T. Chlorzink entstand ein festes Produkt mit 75,8% Stearolacton, 15,7% Isoölsäure und 8,5% gesättigter Fettsäure, indessen ließ sich auch dieses Verfahren nicht wirtschaftlich durchführen⁴⁾.

6. Die katalytische Fetthydrierung bzw. Fetthärtung gelang erstmalig bei flüssigen Fetten im Jahre 1902 W. Normann⁵⁾ in Anlehnung an die katalytische Hydrierung organischer Substanzen in Dampfform nach Sabatier und Senderens durch Anwendung von feinverteiltem Nickel als Katalysator bei etwa 180° . Als Träger für die Kontaksubstanz war zunächst Bimsstein als Beispiel genannt. Späterhin erwies sich am zweckmäßigsten Kieselgur⁶⁾, die seitdem vorwiegend als Trägersubstanz benutzt wurde.

An Stelle von Nickel wurden auch späterhin andere Nickelverbindungen, in erster Linie Nickeloxyd⁷⁾ nach dem Vorgang von Ipatiew⁸⁾, aber ohne höheren Druck bei $240-260^\circ$, ferner bei niederen Temperaturen Nickelcarbonat⁹⁾, ameisensaures Nickel¹⁰⁾, Nickelcarbonyl¹¹⁾, Nickelborat¹²⁾, u. a. als wirksame Katalysatoren benutzt. Bei allen diesen Katalysatoren, welche unter der Einwirkung des Wasser-

1) Boudet, Ann. 4, 11 (1832). 2) Sitzungsber. Wien. Akad. 72, 366 (1874).

3) Varrentrapp, Ann. 35, 210 (1840).

4) Max v. Schmidt, und R. Benedikt Monatshefte 11, 90 (1890).

5) D.R.P. 141 029 von Leprince u. Siveke, Herford.

6) E. C. Kayser, Amerik. Pat. 1 004 034; 1 008 474; 1 004 035 u. 1 001 279.

7) Erdmann und Bedford, D.R.P. 292 649. 8) Ber. 42, 2092 (1909).

9) W. Fuchs, E. P. 11 542, Boberg, E. P. 4702, s. Fahrion, loc. cit. S. 86. Österr. Patentanm. A 4351, Belg. Pat. 256 574 u. Engl. Pat. 11 542 v. 15. V. 1903, 146 407 v. 2. VII. 1920 (C. Teichner).

10) Wimmer und Higgins, s. Wimmer, Seifensiederztg. 40, 1361 (1913.)

11) Shukoff, D.R.P. 241 823.

12) H. Schönfeld, Seifensiederztg. 41, 945 (1914).

stoffs und der erhöhten Temperatur bei Einsetzen der Fettreduktion mehr oder weniger eine tiefdunkle Färbung annehmen, dürfte der Effekt auf Reduktion der Salze bzw. Oxyde zu besonders feinverteiltem Nickelmetall ¹⁾ zurückzuführen sein, welche feine Verteilung die Vorbereitung des Katalysators und seine Verteilung auf Träger überflüssig macht.

Bei den auf der Normannschen Hydrierung beruhenden Katalysator- und Apparatepatenten von Wilbuschewitsch ²⁾ wird der auf Kieselgur od. dgl. niedergeschlagene Nickelkatalysator mit dem Öl fein emulgiert und die in einem mit Heizmantel versehenen Autoklaven bei 100—160° fein zerstäubte Emulsion dem unter etwa 9 atm Druck eingepreßten Wasserstoff im Gegenstrom zugeführt.

Von den Edelmetallen Platin, Palladium ³⁾ und Osmium genügen im Gegensatz zu den in Mengen von 0,5—1% benutzten Nickelkatalysatoren bereits Mengen von $\frac{1}{50000}$ — $\frac{1}{100000}$ des zu reduzierenden Fettes zur katalytischen Reduktion.

Neuerdings gelang es, ebenso wie bei den Edelmetallkatalysatoren auch mit sehr fein verteiltem metallischem Nickel bei Zimmertemperatur Fette zu härten ⁴⁾.

Nach Ellis ist Nickel als Katalysator geeigneter als Oxyde und Salze, weil Oxyde leichter mit den freien Fettsäuren giftige Nickelsalze bilden und die im Vergleich zum Nickelkatalysator (180°) höhere Reduktionstemperatur der Oxyd- und Salzkatalysatoren (200—250°) den Geschmack der Fette für Speisefette ungünstig beeinflussen kann.

Die Ansichten über größere Empfindlichkeit des Nickelkatalysators im Vergleich zum Oxydkatalysator gegen sog. Katalysatorgifte, die den Katalysator unwirksam machen oder seine Wirkung sehr schwächen, dürften nicht zutreffend sein ⁵⁾.

II. Theorien der katalytischen Hydrierung.

1. Metall- und Sauerstofftheorie.

Nach Normann ⁶⁾ gibt es bei allen katalytischen Hydrierungen, auch der unter Benutzung von Nickeloxiden und Nickelsalzen ausgeführten Fetthärtung „keine Fetthärtung ohne freies Metall“. Letzteres müsse demnach aus den Oxyden und Salzen bei der Reduktion entstehen. Im Gegensatz hierzu vertrat E. Erdmann ⁷⁾ den Standpunkt, daß sich bei der Reduktion mit Nickeloxyd als Katalysator kein Metall, sondern aus diesem Nickelsuboxyd bilde, welches die eigentlich katalysierende Substanz sei. Gegen diese Ansicht spricht, abgesehen von den Versuchen Normanns, W. Meigens und Bartels' ⁸⁾ u. a. die neuere Feststellung L. Wöhlers ⁹⁾, daß das hypothetische Nickelsuboxyd Ni₂O aus einem Gemenge von NiO und Ni besteht. Man nimmt hiernach neuerdings meistens an, daß die gute Wirkung des Nickeloxyd-katalysators auf der feinen Verteilung des bei der Reduktion

¹⁾ W. Meigen und Bartels, Ber. Naturforsch. Ges. Freiburg i. Br. Sitz. 17. 7. 1913, 20 (1913); J. prakt. Chem. 89, 290 (1914); E. Erdmann, J. prakt. Chem. 87, 425 (1913); 91, 469 (1915); 92, 390 (1915); Siegmund und Suida, ebenda 91, 442 (1915); Bosshard und Fischli, Z. angew. Chem. 28, 365 (1915); W. Normann, Chem.-Ztg. 40, 381, 757 (1916).

²⁾ D.R.P. 228 128 v. 28. IX. 1909 und W 36 294 v. 17. XII. 1910, s. a. Fahrion S. 78 und Ubbelohde und Swanhoe, Z. angew. Chem. 32, I 257 (1919).

³⁾ D.R.P. 230 724, bei dem Palladiumchlorür und Gummi oder Leim als Schutzkolloid benutzt werden.

⁴⁾ Kelber, Ber. 49, 55 (1916); Munenari Tanaka, Chem.-Ztg. 48, 25 (1924).

⁵⁾ W. Normann, loc. cit.

⁶⁾ loc. cit. u. Chem.-Ztg. 39, 29, 41 (1915); Ber. 55, 2193 (1922).

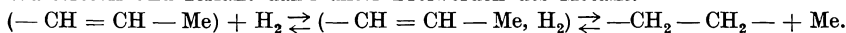
⁷⁾ loc. cit. ⁸⁾ loc. cit. ⁹⁾ Chem.-Ztg. 44, 758 (1920).

gebildeten Nickels auf dem Nickeloxyd beruhe, welches letztere gewissermaßen den Träger für das Nickel darbiere.

Im Gegensatz zu dieser Auffassung wird von anderen Autoren die Gegenwart von Sauerstoff als unentbehrlich für die katalytische Reduktion angesehen¹⁾. Diese Auffassung erhielt zunächst wieder eine Stütze durch Willstätter und Waldschmidt-Leitz²⁾, welche den Satz vertraten „keine Fetthärtung ohne Sauerstoff“. Nach diesen Feststellungen katalysieren Platin, Palladium und Nickel bei der Hydrierung nur, wenn sie wenigstens Spuren von Sauerstoff enthalten; die Wasserstoffübertragung beim Platin soll auf einem fortlaufenden Wechsel zweier Valenzstufen des Metalls beruhen, wobei sich ein Superoxydhydrür bildet.

Experimentelle Resultate mehrerer anderer Autoren (C. Kelber, A. Skita und W. Normann) sprechen allerdings erneut gegen diese Anschauungen³⁾.

Die ältere Anschauung über den eigentlichen Mechanismus der Hydrierung, wonach eine primäre Bindung des Wasserstoffs an den Metallkatalysator erfolge, gilt heute als überwunden⁴⁾. Die ungesättigte Verbindung, nicht der Wasserstoff, wird von der Katalysatoroberfläche unter Bildung einer sehr unbeständigen Komplexverbindung gebunden; die Geschwindigkeit der Hydrierung ist durch diesen Vorgang bestimmt, denn sie wächst mit steigendem Drucke — wenn die Katalysatormenge nicht außerordentlich gering ist und die zu hydrierende Substanz nicht eine besondere Affinität zum Katalysator zeigt — streng linear. Bei intermediärer Bildung einer Metall-Wasserstoffverbindung, die dann wieder Wasserstoff abspaltet, müßte dagegen die Hydrierungsgeschwindigkeit proportional dem Quadrate des Druckes zunehmen. Die olefinische Komplexverbindung addiert Wasserstoff und zerfällt dann unter Freiwerden des Metalls.



Auf eine Erklärung, welche die Reduktionskatalyse als einen photochemischen Prozeß ansieht, ist noch hinzuweisen⁵⁾.

2. Verzögerung und Beschleunigung der katalytischen Hydrierung durch besondere Einflüsse.

Die Wirksamkeit eines Katalysators wird stark herabgesetzt durch Anwesenheit von gewissen, besonders in ungereinigten Fetten häufig vorkommenden Verbindungen, sog. „Katalysatorgiften“, in anderen Fällen kann die Wirksamkeit aber auch durch gewisse Zusätze erhöht werden⁶⁾. Zu den ersteren gehören Schwefelverbindungen, Blausäure, Kohlenoxyd, Eiweißkörper und gewisse Metalle oder deren Verbindungen. Die Vergiftung geht in manchen Fällen bis zur völligen Aufhebung

¹⁾ Erdmann und Bedford, loc. cit. und Rupert, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 402 (1920).

²⁾ Ber. **54**, 113 (1921).

³⁾ C. Kelber, Ber. **54**, 1701 (1921); **57**, 136, 142 (1924); A. Skita, Ber. **55**, 139 (1922); W. Normann, ebenda S. 2193.

⁴⁾ Armstrong, Vortrag in der Chem. Sektion der British Assoc.; Mat. grasses **14**, 6277 (1922); cf. Armstrong und Hilditch, Proc. Roy. Soc. A. **100**, 240 (1921); s. a. Fahrion, loc. cit. S. 34ff.

⁵⁾ R. Thomas, J. Soc. Chem. Ind.; vgl. Chem. Umsch. **27**, 64 (1920).

⁶⁾ C. Ellis, Seifensiederztg. **40**, 196 (1913); S. Fokin, Z. angew. Chem. **22**, I, 1497 (1909); Paal, Ber. **44**, 1013, (1911); u. Karl, ebenda **46**, 3069 (1913); u. Windisch, ebenda 4010; u. Hartmann, ebenda **51**, 711 (1918).

der katalytischen Wirkung, zuweilen aber nur bis zu einer partiellen „Lähmung“ des Katalysators. So gelang es, Palladium durch kleine Mengen organischer Schwefelverbindungen so zu vergiften, daß der so behandelte Katalysator zwar Säurechloride zu Aldehyden, diese aber nicht weiter zu Alkoholen reduzierte¹⁾. Für die Technik würde nach Normann²⁾ die Herstellung eines Katalysators, der Linolsäure und Linolensäure bis zur Ölsäure, nicht aber bis zur Stearinsäure reduzieren könnte, von Bedeutung sein.

Die bereits erwähnte erhöhte Wirksamkeit des auf Kieselgur niedergeschlagenen Nickels gegenüber dem bloßen, fein verteilten Metall dürfte auf die Vergrößerung der allein wirksamen Metalloberfläche zurückzuführen sein.

Auch durch Zusatz einer geringen Menge eines anderen Metalloxyds, z. B. Al_2O_3 , MgO konnte die Aktivität eines Nickeloxyd-katalysators gesteigert werden³⁾. Die manchmal durch Zusätze kleiner Mengen Kupfer außerordentlich erhöhte Wirkung eines Nickelkatalysators soll darauf beruhen, daß sich bei der gemeinsamen Fällung von Kupfer-Nickel-Salzlösungen komplexe Kupfercarbonate bilden, welche elektronegatives Kupfer enthalten. Diese bewirken, daß Nickel schon bei einer Temperatur von 180°C reduziert werden kann⁴⁾.

III. Eigenschaften hydrierter Fette.

Aus den flüssigen Ölen werden durch katalytische Hydrierung je nach deren Stärke die verschiedensten Produkte von weicherer oder festerer Konsistenz gewonnen. Weiche bis mittelharte Reduktionsprodukte zeigen in Farbe, Konsistenz, z. T. auch in Geruch und Geschmack Ähnlichkeit mit Schweineschmalz, stärker gehärtete Fette mit Rinds- und Hammeltalg. Mit fortschreitender Härtung steigen Schmelzpunkt und Dichte, während im selben Maße Jodzahl, Löslichkeit in Äther usw. und Brechungskoeffizient sinken. Durch die Härtung werden die Öle, z. B. Trane, auch weitgehend gebleicht und desodoriert. Diese gehärteten Produkte werden nicht oder nur in seltenen Fällen ranzig, und dann auch nur in vermindertem Maße im Vergleich zu ungehärteten Fetten.

Tabelle 154.

Kennzahlen einiger Handelsmarken gehärteter Fette.

Handelsmarke	<i>ep</i> °C	Schm. °C	J.-Z.	V.-Z.	S.-Z.
Talgol aus Tran .	31	35—40	60—70	191,0	3,4
Talgol extra „ „ .	38	42—45	35—55	191,3	3,5
Candelite „ „ .	42	48—50	15—20	191,0	3,2
Candelite extra „ „ .	45	50—52	4—15	190,8	3,9
Durutol (aus Cocosfett?) .	—	60	4—5	161,5	—
Coryphol (aus Ricinusöl) .	—	81	18—20	189,9	3,3

¹⁾ Rosenmund und Zetzsche, Ber. 54, 425, 638, 2885 (1921); 55, 2193, 2774 (1922); vgl. Abel, Ber. 54, 1407 (1921).

²⁾ Vortr. geh. auf d. Hauptvers. des Ver. D. Chem. in Hamburg 1922; Chem. Umsch. 29, 277 (1922).

³⁾ E. Erdmann, J. prakt. Chem. 87, 425 (1913).

⁴⁾ Armstrong und Hilditch, Proc. Roy. Soc. A. 102, 27 (1922).

Tabelle 155.

Eigenschaften mit Palladium bei 100° völlig gehärteter Fette¹⁾.

Material	Schm. ° C	J.-Z.	V.-Z.	n_D (Skalenteile)	Schm. der Fettsäuren ° C
Olivenöl	—	83,8	190,9	62,2 (25°)	—
„ gehärtet	70	0,2	190,9	—	71
Mandelöl	—	99,1	193,7	65,3	—
„ gehärtet	72	0,0	191,8	—	71
Erdnöl	—	93,5	193,0	64,9	—
„ gehärtet	64—64,5	0,0	191,6	—	67
Sesamöl	—	99,9	190,2	66,3	—
„ gehärtet	68,5	0,7	190,6	—	69,5
Kakaobutter	31	36,5	194,5	46,5 (40°)	—
„ gehärtet	63,5—64	0,0	193,9	—	65,5
Mohnöl	—	139,0	193,2	72,0 (25°)	—
„ gehärtet	70,5	0,3	191,3	—	71
Leinöl	—	168,1	191,8	79,1	—
„ gehärtet	68	0,2	189,6	—	70,5
Talg	51	36,7	197,6	46,2 (40°)	—
„ gehärtet	62	0,1	197,7	—	64
Schweinefett	36	48,4	197,5	49,5	—
„ gehärtet	64	1,0	196,8	—	62
Lebertran	—	158,9	187,3	77,0 (25°)	—
„ gehärtet	63	1,2	186,2	—	59

IV. Chemischer Verlauf der Hydrierung.

Die Frage, ob die Hydrierung der stärker ungesättigten Säuren stufenweise verläuft, ist noch nicht entschieden. Bei Talgol von der Jodzahl 64,8 wurde die innere Jodzahl 107 gefunden, woraus hervorgeht, daß ein Teil der stark ungesättigten Säuren auch dann noch der Hydrierung entgangen ist, wenn die schwach ungesättigte Ölsäure bereits zum großen Teil in Stearinsäure übergeführt ist²⁾.

Bezüglich der Hydrierung hydroxylhaltiger ungesättigter Fettsäuren und Neutralfette wurde festgestellt, daß z. B. bei der Reduktion von Ricinusöl nach der Methode von Normann unter 200° im wesentlichen nur die Doppelbindung abgesättigt wird³⁾; oberhalb 200° wird auch die Hydroxylgruppe reduziert, bei Anwendung von Nickeloxyd nach Erdmann oft sogar noch schneller als die Doppelbindung. Im ersteren Falle werden Fette mit einem Schm. bis 81° und einer Hydroxylzahl 165—100 erhalten; Hydrierung bei 250° ergibt eine Hydroxylzahl von nur 31. Ricinusölsäure wird bei 150° kaum angegriffen, bei 250° wird vorzugsweise deren Hydroxyl reduziert.

V. Wertbeurteilung hydrierter Fette.

1. In der Seifenindustrie.

Nachdem bei alleiniger Verwendung von gehärteten Fetten oder einem zu großen Gehalt des Fettansatzes an hydrierten Ölen die erhaltenen

¹⁾ Katalysator auf Kohle niedergeschlagenes Palladium, Mannich und Thiele, Ber. D. Pharm. Ges. 26, 36 (1916).

²⁾ Marcussen und Meyerheim, Z. angew. Chem. 27, 201 (1914); Schestakoff und Kuptschinsky, Z. Öl- u. Fettind. 42, 741 (1922).

³⁾ F. Jürgens und W. Meigen, Chem. Umsch. 23, 99, 116 (1916).

Seifen in der Schaumkraft anfänglich nicht befriedigt hatten, haben sich die Fetthärtungsprodukte in der Seifenfabrikation infolge geschickterer Anwendung derselben bei Herstellung von Hausseifen, Kasierseifen, Schmierseifen usw. eine gesicherte Stellung errungen ¹⁾.

2. In der Kerzenindustrie.

Die in der Kerzenindustrie gemachten Erfahrungen mit gehärteten Fetten, von denen besonders die höher schmelzenden, z. B. Candelit, Candelit extra usw. in Betracht kommen, lauteten bisher widersprechend und im allgemeinen aus ökonomischen Gründen weniger günstig als bei den anderen Industrien ²⁾.

3. In der Speisefettindustrie.

Für die Benutzung der hydrierten Öle in der Speisefettindustrie ist es von Wichtigkeit, ob von dem Reduktionsprozeß her Nickel in den Fetten verbleibt. Nickel findet sich nur dann in den Fetten, und auch nur in Spuren, wenn die zur Härtung benutzten Öle mehr als 0,2% freie Säure enthielten ³⁾. Ein Sesamöl mit 2,58% freier Säure gab z. B. im gehärteten Öl nur 0,006% Ni₂O₃, ein Waltran mit 0,61% Säure nur 0,0045% Ni₂O₃ im gehärteten Tran. Bei gehärtetem Cottonöl wurden 0,02—0,20 mg, bei gehärtetem Palmfett 0,02—0,15 mg Nickel in 1 kg Fett gefunden ⁴⁾, also so minimale Mengen, daß der Nickelgehalt nicht als gesundheitsschädlich angesehen werden kann. Arsen, aus dem verwendeten Wasserstoff herrührend, wurde in gehärteten Fetten nur in praktisch belanglosen Mengen gefunden ⁵⁾.

Die Benutzung gehärteter Fette zu Speisezwecken ist unbedenklich, wenn zum menschlichen Genuß geeignete Öle, wie z. B. Sesamöl, Baumwollsaatöl, zur Herstellung der gehärteten Fette dienen. Aber auch die zuerst gegen die Verwendung gehärteten Trans, z. B. gegen die „Wal-fischmargarine“ geltend gemachten Bedenken sind durch physiologische Versuche des Kaiserl. Gesundheitsamtes in Berlin und anderer Autoren ⁶⁾, welche bei Fetten vom Schm. < 37° Ausnützung von 95,11% ohne Störung im Wohlbefinden feststellten, zerstreut worden.

In gehärtetem Zustand binden Waltran 23,1%, Heringstran 9,9, Talg 10,8, Sojaöl 7,3, Leinöl, 5,8 und Cocosfett 3,6% Wasser. Da der maximale Wassergehalt von Margarine seit dem Jahre 1920 16% nicht übersteigen darf, ist das hohe Wasserbindungsvermögen des gehärteten Waltrans bei der Margarineherstellung zu berücksichtigen ⁷⁾.

¹⁾ J. Davidsohn, Seifenindustriekalender 1924, S. 158ff.

²⁾ Fahrion, Die Härtung der Fette, 2. Aufl. 1921, S. 179ff.

³⁾ Prall, Z. Nahr.- u. Genußm. 24, 104 (1912).

⁴⁾ Normann und Hugel, Halbmonatsschr. f. Marg. Ind.; Chem. Umsch. 20, 250 (1913).

⁵⁾ G. Rieß, Arb. Reichsgesundheitsamt 51, 521 (1919).

⁶⁾ K. B. Lehmann, Chem.-Ztg. 38, 798 (1914); H. Thoms und Fr. Müller, Arch. Hyg. 84, 54 (1915).

⁷⁾ K. Brauer, Z. öff. Chem. 22, 200 (1916); Chem.-Ztg. 46, 793, 834 (1922); 47, 113 (1923); 48, 26 (1924).

Das antirachitisch wirkende Vitamin A (s. S. 477), welches vollständig in Schweineschmalz und pflanzlichen Ölen fehlt, fehlt auch in allen gehärteten Fetten, weil es durch die Härtung zerstört wird.

Gehärtete Trane werden auch zu künstlicher Schlagsahne als beliebter Ersatz für Cocosfett benutzt, das mit getrockneter Magermilch und einer wäßrigen Lösung von Calciumsaccharat eine genügend steife Sahne gibt.

VI. Prüfung und Nachweis gehärteter Öle.

1. Schmelzpunkt und Jodzahl.

Da die gehärteten Fette nach Schmelzpunkt und Jodzahl gehandelt werden, ist deren Feststellung bei der analytischen Beurteilung von Wichtigkeit.

2. Farbenreaktionen.

Die Halphensche Reaktion auf Baumwollsaatöl tritt bei gehärteten Produkten nicht auf¹⁾, während hydriertes Sesamöl sowohl scharf die Baudouinsche als auch die Soltsiensche Reaktion gibt²⁾. Die Becchi-Probe tritt bei schwach gehärtetem Baumwollsaatöl noch deutlich, bei stärker gehärtetem dagegen sehr undeutlich auf³⁾, so daß die Probe nur bei positivem Ausfall Bedeutung hat, bei negativem aber nicht gegen die Anwesenheit von gehärtetem Baumwollsaatöl spricht.

Die von Grimme⁴⁾ sowie von Tortelli und Jaffe (s. S. 556) angegebenen Farbenreaktionen haben für gehärtete Trane nur bedingten Wert⁵⁾, sicherer zum Ziele führt die Bestimmung der inneren Jodzahl. Durch die Bromreaktion (s. S. 556) sind gehärtete Trane nicht mehr nachweisbar, dagegen treten Arachin- und Behensäure in Beträgen von 20⁰/₀ und mehr auf. Der S. 550 unter γ angegebene Nachweis von gehärtetem Erdnußöl gilt deshalb für hydrierten Tran und Rüböl in gleicher Weise. Steigt der Schm. der 3. Krystallisation über 70⁰, so liegt gehärtetes Erdnußöl oder Tran oder Rüböl vor.

Zur Unterscheidung von gehärtetem Tran und gehärtetem Rüböl kann man die Abscheidung der Säuren mit höherem Molekulargewicht als Stearinsäure durch fraktionierte Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln vornehmen⁶⁾. Bei Mischungen, wo dieses Verfahren versagt, kann man die Anwesenheit von gehärtetem Tran durch Abscheidung der Fettsäuren mit niedrigerem Molekulargewicht als Palmitinsäure feststellen, die im gehärteten Rüböl nicht enthalten sind. Man verfährt dabei wie folgt⁷⁾:

Etwa 100 g Fett werden durch mehrstündiges Kochen mit dem mehrfachen Gewicht Methylalkohol und 1–2⁰/₀ konz. Schwefelsäure in die Methylester verwandelt, der überschüssige Alkohol abdestilliert, die Schwefelsäure ausgewaschen und die Ester getrocknet. Man destilliert die Methylester im Vakuum von 3 bis 4 mm, bis etwa ein Viertel übergegangen ist. Das Destillat wird in gleicher Weise destilliert; aus dem zuerst übergehenden Viertel werden die Säuren durch Verseifung abgeschieden. War gehärteter Tran zugegen, so liegt die Neutralisationszahl über 201, gewöhnlich bei 236–238. Nicht ohne weiteres anwendbar dürfte das Verfahren sein, wenn Fette wie Cocos- oder Palmkernfett vorliegen, in diesem

¹⁾ Bömer, Z. Nahr.- u. Genußm. **24**, Heft 1 u. 2 (1912).

²⁾ Kreis und Roth, Z. Nahr.- u. Genußm. **25**, 81 (1913); J. Prescher, ebenda **30**, 357 (1915).

³⁾ Normann und Hugel, Chem.-Ztg. **37**, 815 (1913).

⁴⁾ Chem. Umsch. **20**, 129 (1913).

⁵⁾ Marcussou und Meyerheim, a. a. O.

⁶⁾ Normann und Hugel, Chem. Umsch. **23**, 131 (1916).

⁷⁾ A. Grün, Chem. Umsch. **26**, 101 (1919).

Falle würde sich aber in den leichtest siedenden Estern die Laurinsäure dieser Fette nachweisen lassen.

3. Cholesterin- und Phytosterinprobe.

Cholesterin und Phytosterin werden nach einer früheren Annahme¹⁾ bei dem Härtungsprozeß der Öle nicht angegriffen; die aus gehärteten Pflanzenölen abgeschiedenen Sterine zeigten die typischen Krystallformen und Schmelzpunkte des Phytosterins bzw. seines Acetates. Diese Feststellungen treffen jedoch nur insoweit zu²⁾, als es sich um Fette handelt, die nach Wilbuschewitsch-Normann, also bei verhältnismäßig niedriger Temperatur gehärtet wurden. Durch Hydrierung bei 200° verharzt Cholesterin zu etwa 75%; bei 250° hydriert, ergibt das Reaktionsprodukt überhaupt nicht mehr krystallinische Hydrierungsprodukte des Cholesterins; das Cholesterin bildet dabei harzige, mit Digitonin nicht mehr fällbare Produkte. Hydrierung bei 200° läßt Phytosterin noch ganz unangegriffen; bei 250° entsteht in der Hauptsache ein bei 102—103° schmelzender, stark rechtsdrehender gesättigter Kohlenwasserstoff ($[\alpha]_D = +48^\circ$), indem nicht nur die Doppelbindung, sondern auch die Hydroxylgruppe des Phytosterins reduziert wird.

4. Nachweis des Nickels.

a) Qualitativ. 5—10 g Fett werden mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure unter öfterem Umschütteln $\frac{1}{2}$ h im Wasserbad erwärmt, durch ein angefeuchtetes Filter filtriert und das Filtrat in einer Schale eingedampft. Der Rückstand ergibt bei Gegenwart von Nickel beim Betupfen mit einer 1%igen alkoholischen Dimethylglyoximlösung (Tschugaeffs Reagens) Rotfärbung, die bei Zusatz von etwas Ammoniak häufig noch deutlicher wird³⁾. Ist der saure Auszug an sich schon stark gefärbt, so wird zunächst der Farbstoff durch Behandeln mit Tierkohle entfernt. Atack⁴⁾ verwendet als Reagens auf Nickel alkoholisches α -Benzildioxim, das mit Nickelverbindungen einen dicken roten Niederschlag gibt.

Den Nickelgehalt gehärteter Fette kann man nicht allgemein als deren analytisches Kriterium benutzen, da mit Palladium- oder anderen Katalysatoren gehärtete Fette sich alsdann dem Nachweis entziehen würden.

b) Zur quantitativen Bestimmung verascht man 200 g Fett in einer Quarzschale, nimmt den Rückstand mit HCl auf, übersättigt mit Ammoniak, filtriert vom ausgeschiedenen Niederschlag (Fe, Al, Ca) ab und dampft das Filtrat ein⁵⁾. Zusatz von 1 cm³ 1%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung und nötigenfalls Ammoniak zum Verdampfungsrückstand veranlaßt bei Gegenwart von Nickel Rosafärbung. Man löst in diesem Fall den ganzen Rückstand in 100 cm³ Wasser und vergleicht die Färbung mit einer Lösung von NiCl₂ von bekanntem Gehalt, der ebenfalls 1 cm³ des Tschugaeffschen Reagens auf 100 cm³ zugesetzt ist. Um einen konstanten Farbton zu erreichen, muß man beide Lösungen längere Zeit, etwa über Nacht, stehen lassen.

1) Bömer, a. a. O. 2) Marcusson und Meyerheim, a. a. O.

3) Fortini, Chem.-Ztg. 36, 146 (1912).

4) Chem.-Ztg. 37, 773 (1913); vgl. R. Strebing, ebenda 42, 242 (1918).

5) Normann und Hugel, Seifensiederztg. 40, 959 (1913).

C. Produkte der Stearinindustrie¹⁾.

I. Technologisches.

Das Material für die Stearinkerzen bilden die festen Säuren der natürlichen Fette, bzw. der durch katalytische Reduktion gehärteten Fette, zum Teil auch Isoölsäure, welche aus Ölsäure bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure, Wasserdampf und darauffolgender Destillation entsteht (s. u.).

De Milly und Motard haben zuerst 1835 die Fettspaltung, und zwar mit 14—15% Kalk, bei Talg durchgeführt. 1851 fand de Milly, daß man bei Verseifung unter Druck (8 atm) mit 3% Kalk auskommt.

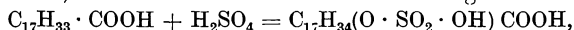
Zur Gewinnung der festen Säuren für Stearinkerzen dienen hauptsächlich Rinder- und Hammeltalg (insbesondere der bei der Margarinefabrikation abfallende Preßtalg), Palm- und Knochenfett, auch Malabartalg, Illipetalg, chinesischer Talg, Sheabutter, z. T. auch gehärtete Fette (s. S. 627).

Die durch Umschmelzen gereinigten Rohfette werden in den Kerzenfabriken in feste Fettsäuren oder Stearin (fast ausschließlich Palmitin- und Stearinsäure, das eigentliche Kerzenmaterial), flüssige Fettsäuren (Olein) und Glycerin zerlegt. Das Stearin wird später gereinigt.

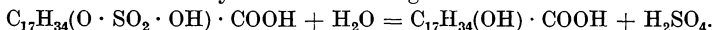
Die Spaltung der Fette erfolgt:

1. Durch Erhitzen mit Wasser in Gegenwart von 1—3% Ätzkalk oder kleinen Mengen Magnesia, in neuerer Zeit meistens Zinkoxyd, unter 6—10 atm Druck (Saponificatverfahren, Autoklavenspaltung).

2. Durch Behandeln mit 4—12% konz. Schwefelsäure bei etwa 120°. Hierbei findet nicht nur Verseifung des Fettes, sondern auch Neubildung fester Säure aus der flüssigen Ölsäure statt. Durch Anlagerung von Schwefelsäure an Ölsäure (s. S. 628) entsteht zunächst nach der Gleichung:



ein Schwefelsäureester der Oxystearinsäure, die Oleinschwefelsäure, die beim Kochen mit Wasser in Oxystearinsäure übergeht:



Bei der darauffolgenden Destillation mit Wasserdampf geht die Oxystearinsäure unter Wasserabspaltung in die der Ölsäure isomere, feste Isoölsäure (Schm. 44—45°) über. Die Mehrausbeute an festen Säuren beträgt nach diesem Verfahren bei Palmöl durchschnittlich 18%, bei Talg 14—15% und bei Knochenfett etwa 15%.

Die Schwefelsäureverseifung (sog. Acidifikationsverfahren) wird nur noch in wenigen Fabriken, z. B. in Holland benutzt, da die Fettverluste groß und die Glycerinwässer sehr unrein sind.

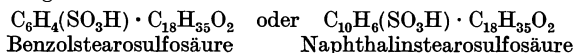
Häufig werden aber das Saponificatverfahren (1) und das Schwefelsäureverfahren kombiniert, indem die nach Spaltung im Autoklaven erhaltenen Fettsäuren nach Abscheidung des höherwertigen Glycerinwassers noch mit Schwefelsäure nachbehandelt werden.

3. Durch Erhitzen mit Wasser unter Hochdruck (15—18 atm). Dieses Verfahren wird nur noch ganz vereinzelt angewendet.

4. Durch Einwirkung von Twitchells Reagens, das durch Behandlung einer Lösung von Ölsäure in aromatischen Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich Naph-

¹⁾ F. Goldschmidt, Z. angew. Chem. 25, 812 (1912); derselbe, Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie 5, 434 (Fettsäuren).

thalin, mit überschüssiger Schwefelsäure hergestellt wird. Die entstehenden Oxy-stearinschwefelsäureester und aromatischen Sulfosäuren bilden mit dem Fett bei Gegenwart von Wasser eine starke Emulsion und bewirken dadurch gute Spaltung des Fettes in verhältnismäßig kurzer Zeit. Die von Twitchell selbst für sein Reagens aufgestellten Formeln



bedürfen noch der Aufklärung.

Nach neueren Arbeiten¹⁾ sind α - und β -Naphthalinsulfosäure, ebenso Oxy-stearinschwefelsäure, Oxystearinsäure und Gemische dieser sulfurierten Säuren ohne erheblichen Effekt im Vergleich zum Twitchell-Reaktiv, das als ein im Naphthalinkern sulfuriertes Additionsprodukt von Naphthalin an die Doppelbindung der Ölsäure angesehen wird. Eine Verbesserung der Farbe der bei der Spaltung erhaltenen Fettsäuren ergab der sog. Pfeilingspalter der Verein. Chem. Werke Charlottenburg [Connstein und v. Schönthan²⁾], der durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf hydriertes Ricinusöl und Naphthalin hergestellt wurde.

Am meisten eingeführt haben sich die zuerst von G. S. Petroff aufgefundenen, von Sudfeldt & Co. in Melle hergestellten „Kontaktfettspalter“, die sulfurierte Erdölbestandteile enthalten³⁾. So besteht z. B. ein Fettspalter von W. Hap-pach und Sudfeldt & Co.⁴⁾, aus den beim Behandeln von Erdöl oder dessen Destillaten mit Schwefelsäure entstehenden Sulfosäuren. Dieses Reaktiv spaltet die Fette bereits bei Zusatz von 0,5—1% in 5—10 h bei 100° zu mehr als 90%, spaltet besser als das Twitchell-Reaktiv und liefert hellere Fettsäuren.

Die Wirkung der verschiedenen Fettspalter beruht auf ihrer emulgierenden Eigenschaft und der Abspaltung von Wasserstoffionen⁵⁾.

5. Durch fermentative Fettspaltung. Das im Ricinussamen enthaltene Ferment vermag nach Connstein, Hoyer und Wartenberg⁶⁾ mit Wasser emulgierte Fette in Fettsäure und Glycerin zu spalten. Seit längerer Zeit wird nicht mehr der gemahlene Samen, sondern ein durch Zentrifugieren bereiteter Extrakt desselben, dem 0,2% Manganosulfat als Aktivator zugesetzt werden, als Spaltnittel benutzt. Es entsteht eine untere wäßrige Glycerinlösung, eine Mittelschicht, aus Eiweißstoffen, Öl und Glycerinwasser im emulgierten Zustande bestehend, und eine obere, klare Fettsäureschicht von hellen Fettsäuren. 6—7 T. Ferment auf 100 T. Fett ergeben nach 1—2 Tagen bei 40—45° 90—95% Spaltung.

Höher als bei 45° schmelzende Fette, wie Talg, können nur unter Zusatz leichter schmelzender Fette, z. B. Cocosfett gespalten werden. Die erhebliche Zeit beanspruchende weitere Abtrennung der Mittelschicht und die Abscheidung des Fettes aus derselben sowie störende Verunreinigungen des Glycerins ließen das Verfahren weniger bei größeren Schnellbetrieben als in kleineren und mittelgroßen Betrieben angebracht erscheinen. Neuerdings gelang es aber, die störenden

¹⁾ A. E. Sandelin, Ann. Acad. Scientiarum Fennicae A, 19, Nr. 4 durch Z. Öl- u. Fettind. 42, 496 (1922). Auch nach E. Trepka und A. Szaniawski, d. Chem. Umsch. 29, 255 (1922) wirken α - und β -Naphthalinsulfosäure und die 4 Naphthalindisulfosäuren (1,5; 2,7; 1,6; 2,6) ohne Kuppelung mit Fettsäure-komplexen, wie Türkischrotöl, nicht fettspaltend. Dagegen hatten Sulfurierungs-produkte einzelner Erdölfractionen von Grosny bedeutenden Spalteffekt!

²⁾ D.R.P. 298 773; vgl. Steffan, Seifensiederztg. 40, 550 (1913); 41, 311 (1914); J. Davidsohn, ebenda 40, 1167 (1913); Chem.-Ztg. 39, 329 (1915).

³⁾ König, Seifensiederztg. 42, 93 (1915).

⁴⁾ D.R.P. 310 455, Seifensiederztg. 46, 81 (1919).

⁵⁾ L. Ubbelohde und W. Roederer, Z. Öl- u. Fettindustrie 38, 425, 449, 475 (1918).

⁶⁾ D.R.P. 145 413, 188 511; Ber. 35, 3988 (1902); 37, 1436 (1904); D.R.P. 145 413 u. 188 429.

Verunreinigungen des Glycerins weitgehend zu beseitigen, so daß damit das Verfahren einen wesentlich größeren Aktionsradius erlangt hat¹⁾.

6. Nach dem Kребitzverfahren²⁾. Die Fette werden mit Kalk verseift; die Kalkseifen werden in hohen Türmen mit Wasser berieselt, um das Glycerin rein heranzuschaffen, und dann mit Sodalösung in Natronseife und CaCO_3 übergeführt.

Saponificatstearin und -olein. („Stearin“ und „Olein“ sind wissenschaftlich unkorrekte, aber in der Praxis eingebürgerte Bezeichnungen der durch Fettspaltung erhaltenen technischen Stearin- und Ölsäure.) Die nach 1. hergestellten Fettsäuren sind bei reinen Fetten häufig so hell, daß sie schon durch Pressen zunächst bei niederer, später bei höherer Temperatur (behufs Entfernung der flüssigen Säuren) rein weißes Kerzenmaterial, „Saponificatstearin“, liefern. Dieses besteht im wesentlichen aus Stearin- und Palmitinsäure neben sehr geringen Mengen noch nicht abgepreßter Ölsäure. Saponificatstearin aus gehärteten Fetten enthält auch Isoölsäure, die sich beim Härten aus Ölsäure bildet, und hat deshalb höhere Jodzahlen. Die aus den Pressen ablaufende flüssige Säure bildet das „Saponificatolein“ (s. S. 641).

Destillatstearin und Destillatolein (Verfahren 2 und 4). Die nach diesen Verfahren erhaltenen Rohfettsäuren sind gewöhnlich dunkel und werden vor dem Pressen mit überhitztem Dampf destilliert. Destillatstearin hat infolge des Gehalts an Isoölsäure (Schm. 44—45°) niedrigeren Schm. und *ep*, dagegen in der Regel höhere J.-Z. als Saponificatstearin, gewöhnlich 15—30 (reine Isoölsäure hat wie Ölsäure J.-Z. = 90). Über Destillatolein s. S. 641.

Destillatstearin hat *ep* = 54°, Saponificatstearin *ep* = 55,6—56,7° und J.-Z. von nur wenigen Einheiten³⁾, wenn es nicht aus gehärteten Ölen resultierte (s. oben).

Saponificate haben einen milden, Destillate einen strengeren Geruch. Der Spaltungsgrad der ersteren liegt zwischen 88 und 98%, zumeist bei 90—95%; sie enthalten also 5—10% Neutralfett, weitergehende Spaltung beeinträchtigt die Güte des Materiales. Destillate sind frei von Neutralfett, enthalten aber oft mehr Unverseifbares als das ursprüngliche Fett.

II. Analytische Arbeiten der Stearinindustrie.

1. Wertbestimmung der Rohfette.

Maßgebend sind Gehalt an Wasser, Reinfetten und Nichtfetten (S. 542 ff.), Ausbeute an festen Säuren (Jodzahl und namentlich *ep* der Fettsäuren), ferner die Farbe, weil die Säuren aus dunklen Fetten meistens noch destilliert werden müssen. Seltener werden freie Säure, Hehnerzahl und Glyceringehalt bestimmt.

a) Erstarrungspunkt der Fettsäuren, sog. Talgtiter ist nach S. 41 oder 561 zu ermitteln; von ihm hängt die Ausbeute an Kerzenmaterial ab.

Titertest der für die Kerzenfabrikation wichtigsten Fette:

Fettsäuren aus	Titertest °C
Rindstalg	38—46
Hammeltalg	41—48
Knochenfett	36—42
Palmfett	36—45
Chinesischem Talg	45—53

¹⁾ D.R.P. Anmeldung d. Verein. Chem. Werke Charlottenburg.

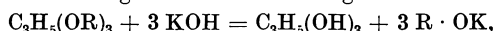
²⁾ D.R.P. 155 108; vgl. a. Seifensiederztg. 40, 1217 (1913).

³⁾ Lewkowitsch, Analysis 5. Aufl., II, 627 u. 644.

b) Gehalt an freier und gebundener Säure ist nach S. 544ff. zu ermitteln. Von dieser Bestimmung ist nicht nur die Ausbeute an Fettsäuren und Glycerin, sondern auch die zur Verseifung nötige Menge an Kalk und Magnesia bzw. Schwefelsäure oder Twitchells Reagens abhängig. Palmfett enthält z. B. gelegentlich fast 100% freie Fettsäuren (s. S. 601).

c) Gehalt an Ölsäure ist aus der Jodzahl des Fettes zu berechnen (reine Ölsäure: J.-Z. = 90). Je niedriger die Jodzahl, desto geeigneter ist das Material zur Kerzenfabrikation.

d) Glycerinbestimmung. Ungefähre Bestimmung: Die Verseifung der Glyceride durch Kali erfolgt nach der Gleichung:



(R = Fettsäureradikal); 3 · 56,11 g Kalihydrat entsprechen 92,08 g Glycerin oder 1 g Kalihydrat 0,547 02 g Glycerin.

Ist also die Esterzahl (s. S. 568) eines Fettes a , so beträgt der Glyceringehalt in 100 g Fett $a \cdot 0,054 702$ g. Diese Berechnung ist nur anwendbar, wenn die Esterzahl lediglich durch Triglyceride bedingt wird, dagegen nicht bei Gegenwart von Wachsen und lactonhaltigen Fetten.

Genauere Methoden zur Glycerinbestimmung s. S. 651ff.

e) Verfälschungen der Rohmaterialien werden durch Ermittlung der in Tab. 142—148 angegebenen Kennzahlen (s. 7. Kap., XX) nachgewiesen. In Mischung mit Talg und Knochenfett kommen hauptsächlich in Betracht: Cocosnuß- und Palmkernfett, Baumwollstearin, destilliertes Wollfettstearin, Harz, Paraffin, Ceresin, Carnaubawachs. Erstere erhöhen die V.-Z. und R.-M.-Z., und erniedrigen die J.-Z.:

	V.-Z.	J.-Z.	R.-M.-Z.
Talg	192—200	35—46	—
Knochenfett	191—203	46—56	—
Cocosnußfett	246—268	8—10	7—8,4
Palmkernfett	242—255	10—17,5	5—6,8

Cottonölstearin verrät sich durch die Halphensche und die Salpetersäurereaktion (S. 551ff.), destilliertes Wollfettstearin durch die Liebermannsche und Hager-Salkowskische, Harz durch die Morawskische Reaktion, pflanzliche Fette generell durch die Phytosterinacetatprobe (S. 545ff.). Palmfett wird kaum verfälscht; etwa zugesetztes Palmkernfett würde die J.-Z. erniedrigen, die V.- und die R.-M.-Z. erhöhen. Bei Gegenwart von Carnaubawachs lassen sich aus dem Unverseifbaren mit Essigsäureanhydrid höhere Alkohole ausziehen. Paraffin und Ceresin werden im Unverseifbaren nachgewiesen.

2. Bestimmung des Spaltungsgrades.

a) Bei bekannten Fetten ist der Spaltungsgrad unmittelbar aus der Säurezahl zu berechnen. Bei einem reinen Cottonöl z. B. (Neutralisationszahl der Fettsäuren 204) entspricht eine Säurezahl des Spaltungsproduktes von 187,6 einem Spaltungsgrad von 91,96% freier Fettsäure, entsprechend der Gleichung:

$$204 : 100 = 187,6 : x.$$

Der Rest von 8,04% ist Neutralfett.

b) Bei unbekanntem völlig verseifbaren Fetten oder Fettgemischen¹⁾: 2 g des Spaltungsproduktes werden in 20 cm³ absol. Alkohol gelöst und mit alkoholischer $n/2$ -Kalilauge (Alkohol 96%₀ig) bei Gegenwart von Phenol-

¹⁾ Davidsohn, Öl- u. Fettztg. Berlin 1914, 325 u. Seifenindustriekalender 1924, S. 156.

phthalein auf Rot titriert. Man läßt noch so viel Kalilauge hinzufließen, daß die Gesamtmenge 25 cm³ beträgt, und verseift $\frac{1}{2}$ h lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler; dann wird der Laugenüberschuß mit $\frac{n}{2}$ -Salzsäure zurücktitriert.

Beispiel 14,1 cm³ KOH sind zum Titrieren der freien Säuren verbraucht; nach Zusatz von 10,9 cm³ KOH wurde mit 10,2 cm³ $\frac{n}{2}$ -HCl zurücktitriert (25 cm³ KOH = 26,5 cm³ $\frac{n}{2}$ -HCl); mithin sind

zum Verseifen verbraucht, ber. als cm³ $\frac{n}{2}$ -HCl, 26,5—10,2 = 16,3 cm³

„ Titrieren der freien Säuren verbraucht (14,1 cm³ KOH) = 14,9 cm³ $\frac{n}{2}$ -HCl.

Der Spaltungsgrad beträgt nach der Gleichung:

$$16,3 : 100 = 14,9 : x$$

91,6% freie Fettsäure. Voraussetzung ist, daß das Fett keine fremden unverseifbaren Bestandteile hat, sonst werden diese nach Spitz und Hönig (S. 246) ermittelt und bei der Berechnung des Spaltungsgrades berücksichtigt.

Fettsäuren, die durch Spaltung der Fette mit konzentrierter Schwefelsäure oder durch Nachbehandlung mit dieser erhalten werden, enthalten Lactone (Stearo-, Behenolacton), die ebenfalls eine Esterzahl zeigen. Bei Destillatfettsäuren, die kein Neutralfett enthalten können, kann eine Esterzahl direkt auf Lacton umgerechnet werden.

Bei nichtdestillierten Fettsäuren verfährt man zur Bestimmung des Lactongehalts wie folgt¹⁾: Man bestimmt V.-Z. *A* und Säurezahl *B*. $A - B = C$ entspricht Neutralfett + Lacton. Hierauf verseift man 20—30 g Fettsäure, scheidet aus der Seife die Fettsäuren wieder ab und bestimmt deren V.-Z. (*A*₁) und Säurezahl (*B*₁). $A_1 - B_1 = C_1$ ist dann die Esterzahl der glyceridfreien Säuren, auch als „konstante Esterzahl“ bezeichnet und entspricht dem Gehalt an Lactonen.

Neben den echten Lactonen finden sich aber in nichtdestillierten Fettsäuren gewöhnlich noch andere innere Ester von Oxyfettsäuren [sog. Polyoxyfettsäuren oder Estolide (s. S. 706)], die beim Verseifen aufgespalten, aber beim Zerlegen der Seife mit Mineralsäure nicht oder erst nach sehr langem Erhitzen regeneriert werden. In solchen Fällen kann man das Glycerid-Neutralfett nur durch Bestimmung des Glycerins mit Sicherheit quantitativ ermitteln²⁾.

Enthält das Spaltungsprodukt keine Mono- und Diglyceride, so ergibt sich aus dem Glyceringehalt *a* des gespaltenen und dem Glyceringehalt *b* des ungespaltenen Fetts der Neutralfettgehalt aus der Formel $x = 100 a/b$ in %.

3. Untersuchung der Kerzenmassen.

Die fertigen Kerzenmassen werden auf Schm. im Capillarrohr, *ep* (s. S. 41 u. 561 ff.), Gehalt an Neutralfett, bei unbekannter Herkunft auf Carnaubawachs, Paraffin, Ceresin usw. geprüft.

Neutralfett kann infolge unvollständiger Verseifung oder als ab-sichtlicher Zusatz zugegen sein.

Die Bestimmung erfolgt durch Neutralisieren der ätherisch-alkoholischen Lösung des Fettes mit alkoholischer $\frac{n}{10}$ -Natronlauge, Versetzen mit Wasser, bis die untere Schicht 50%ig alkoholisch wird, und Ausziehen mit leicht siedendem Benzin nach Spitz und Hönig.

Carnaubawachs erhöht den Schm. des Stearins und ist ebenso wie andere Wachse durch Abscheidung und Kennzeichnung der höheren Alkohole leicht nachzuweisen.

¹⁾ Stiepel, Seifenfabrikant **32**, 233 (1912).

²⁾ A. Grün, Lunge-Berl, 7. Aufl. **3**, 658.

Paraffin und Ceresin sind durch die qualitative Verseifungsprobe leicht nachweisbar.

Über das für die Struktur der Kerze wichtige Verhältnis von Palmitin- und Stearinsäure geben Sehm. (S. 485) und Molekulargewichtsbestimmung (Stearinsäure 284, Palmitinsäure 256) Aufschluß. Zum Pressen bestimmte Säuren werden auf ihre Krystallisationsfähigkeit geprüft. Fettsäuren unbekannter Herkunft werden einem Preßversuch unterworfen, wozu eine Laboratoriumsversuchspresse dient ¹⁾.

4. Handelsoleine

sind gelbe bis dunkelbraune, klare oder teilweise trübe, vom Stearin abgepreßte flüssige Fettsäuren, die hauptsächlich Ölsäure, geringere Mengen stark ungesättigter Säuren, wechselnde Mengen fester Fettsäuren und Neutralfett bzw. Lactone enthalten und zur Seifenfabrikation, zum Einfetten der Wolle vor dem Verspinnen, sowie zur Herstellung wasserlöslicher Öle verwendet werden.

Man unterscheidet im Handel ²⁾: Saponificatolein, erhalten aus hellen Talgfettsäuren und gebleichtem Palmfett, gespalten im Autoklaven, fermentativ oder nach Twitchell, frei von Kohlenwasserstoffen, aber erhebliche Mengen Neutralfett enthaltend; Destillatolein, nach dem Schwefelsäure- oder gemischten Verfahren oder auch aus dunklen Fettsäuren nach einem der Saponificatverfahren gewonnen und nach der Spaltung destilliert, frei von Neutralfett, aber Isoölsäure, Oxysäuren, Lactone und unverseifbare Stoffe enthaltend. Das sog. weiße Olein ist dunkelgelbes bis gelblichweißes doppelt destilliertes Olein, frei von Neutralfett und Kohlenwasserstoffen. Die innere Jodzahl der aus Talg, Knochenfett, Palmfett abgepreßten Oleine liegt wenig über 90, aus Cottonölstearin abgepreßte Oleine haben J.-Z. 110 bis 112.

a) Gehalt an Kohlenwasserstoffen: Die qualitative Probe (S. 78) läßt bei geringem Gehalt an Unverseifbarem häufig im Stich, da die natürlichen unverseifbaren Stoffe (bis zu 10%) stark ungesättigt und daher in verdünnter alkoholischer Seifenlösung merklich löslich sind.

Sicher werden selbst kleine Mengen solcher Stoffe durch Verseifen von etwa 20 g Olein und Ausziehen der Seifenlösung nach S. 246 mittels Petroläthers erkannt. Man erhält so äußerlich vollkommen mineralölartige, bisweilen infolge von Paraffinausscheidung teilweise erstarrende Produkte, die sich von zugesetztem Mineralöl durch hohe J.-Z. (62—69), hohes Drehungsvermögen ($[\alpha]_D = +4,8$ bis $+9,6^\circ$) und Farbenreaktionen beim Behandeln mit Acetanhydrid und Schwefelsäure unterscheiden ³⁾. Kocht man 6—8 Tropfen Öl mit 5 cm³ alkohol. n/2-Kalilauge 2 min lang im Reagensglas und setzt dann 15 cm³ Wasser hinzu, so ist bei reinem Olein durch die entstehende geringe Trübung hindurch Fettdruck noch deutlich lesbar, bei Verfälschung mit Mineralöl oder Harzöl ist die Trübung so stark, daß Fettdruck nicht mehr lesbar ist ⁴⁾.

b) Neutralfettnachweis: a) Qualitativ: 2 cm³ Olein werden in etwa 6 cm³ absol. Alkohol in der Wärme gelöst und mit 1—2 cm³ verdünntem Ammoniak versetzt; eine eintretende Trübung zeigt Neutralfett an, falls sie beim Kochen mit alkohol. n/2-Kalilauge verschwindet. Eine auch im letzteren Falle bestehende Trübung deutet auf Mineralöl.

β) Quantitativ: Der Gehalt an Neutralfett ist aus der Esterzahl A des Oleins nur annähernd zu berechnen, weil diese Zahl (s. oben) nur die Summe von Neutralfett (Glycerid) und etwa vorhandenen, erst durch Verseifen spaltbaren Lactonen (inneren Anhydriden der Fettsäuren) anzeigt. Die Kenntnis dieser Zahl genügt im allgemeinen für die technische Prüfung der Oleine, da es bei deren Verwendung

¹⁾ Dubovitz, Seifensiederztg. 37, 627 (1910).

²⁾ Rosauer, Chem. Umsch. 18, 28 (1911).

³⁾ Marcusson, Chem. Umsch. 12, 2 (1905).

⁴⁾ Derselbe, Laboratoriumsbuch 1911, S. 112.

in der Textilindustrie im wesentlichen auf den Gehalt an freien, durch Soda auszuwaschenden Fettsäuren ankommt. Ist der wahre Gehalt an Neutralfett (Glycerid) besonders zu bestimmen, so geschieht dies am besten durch Ermittlung des Glyceringehalts nach der von Steinfels modifizierten Bichromatmethode (S. 651). Diese ist mit 0,1% Fehler behaftet, so daß auf den Gehalt an Neutralfett etwa 1% Fehler entfällt. Die Differenz der hiernach (s. oben) ermittelten Esterzahl für das Neutralfett *B* und der Gesamtesterzahl *A* ergibt einen Maßstab für den Gehalt an Lactonen.

c) Verseifbarkeit (vgl. S. 545): Der Gehalt an Gesamtverseifbarem läßt sich aus der V.-Z. nach S. 246 berechnen, wenn man die Neutralisationszahl des Oleins zu 200 annimmt. Diese Bestimmungsweise ist aber nur dann zugänglich, wenn es sich um ein wirkliches Olein handelt, und nicht etwa um Fettsäuren, die z. B. aus Tran gewonnen unter dem Namen Olein in den Handel kommen.

d) Feste Fettsäuren werden nach S. 523ff quantitativ bestimmt.

e) Stark ungesättigte flüssige Säuren, die ein Olein als Wollpickmittel unbrauchbar machen, werden durch die J.-Z. und nach S. 528ff. erkannt. Die J.-Z. normal zusammengesetzter Destillat- und Saponificatoleine übersteigt nicht 85.

Oleine aus Wollfett s. S. 757.

III. Stearinpech¹⁾.

1. Technologisches.

Stearinpech, -goudron, Kerzenteer ist der pechartige Rückstand der Destillation der Fettsäuren (s. S. 638). Er enthält neben Asphaltene Neutralfett, freie Fettsäuren mit hohem Gehalt an Oxyssäuren und deren Derivaten (Anhydriden, Lactonen, inneren Estern), Ketone, Kohlenwasserstoffe, Fettalkohole, Kupfer- und Eisenseifen. Die Fettpeche werden als Bitumen für unbesandete Dachpappen, zur Gewinnung von Heißwalzenfetten, Kabelisolierstoffen und Kautschukersatzstoffen benutzt.

2. Analytisches.

Die Fettpeche unterscheiden sich von anderen Pechen durch ihren Gehalt an Neutralfett, der beim Erhitzen der Peche zur Bildung von Acrolein Veranlassung gibt, das an seinem Geruch und der Reduktion ammoniakalischer Silberlösung erkenntlich ist (s. S. 648).

Die sonstigen Unterscheidungsmerkmale gegenüber anderen Pechen s. S. 327.

Die Trennung der verseifbaren und unverseifbaren Einzelbestandteile läßt sich in diesen Pechen nach Spitz und Hönig (s. S. 246) nur unvollkommen durchführen, da die Alkaliseifen der in diesen Pechen enthaltenen Säuren z. T. benzollöslich sind. Daher muß man zur Abtrennung der unverseifbaren Stoffe nach der Verseifung des Peches (5 g) mit 25 cm³ alkoholischer n/1-Lauge unter Zusatz des gleichen Volumens Benzol 50 cm³ 96%igen Alkohol hinzufügen, mit Salzsäure neutralisieren, die Lösungsmittel unter Zusatz von Sand bis zur Trockne verdampfen und aus dem Rückstand das lösliche Unverseifbare mit Aceton im Soxhlet extrahieren. Im Rückstand verbleiben Asphaltene und Seifen, die durch mehrmaliges Auskochen mit 50%igem Alkohol zu trennen sind²⁾. Die Asphaltene werden durch Benzol von Sand und Alkalichloriden getrennt. In Stearinpechen wurden so 24 bis 87% verseifbare und 13—76% unverseifbare Stoffe festgestellt. Das Verseifbare bestand hauptsächlich aus Anhydriden. Die abgeschiedenen Gesamtsäuren waren zum großen Teil petrolätherunlöslich.

¹⁾ J. Marcusson, Z. Öl- und Fettind. **41**, 225 (1921).

²⁾ Marcusson, loc. cit.

Tabelle 156.
Lieferungsbedingungen von Eisenbahnverwaltungen für Talg und Kerzen¹⁾.

Material	Staat	Äußere Erscheinungen	$d_4^{15} \times 1000$	Schm. °C	cp °C	Säuregehalt ber. als % Ölsäure	Sonstige Eigenschaften
Talg (Rindertalg)	Preußen 1907	gelblichweiß, frischer, nicht ranziger Geruch	—	—	33/40	höchstens 7	Frei von Mineralsäuren, fremdartigen Beimengungen, Haut- und Fleischteilen, in Äther klar und ohne Rückstand löslich.
	Bayern 1900	ziemlich fest, gelblichweiß, fast geruchlos	980/940	über 45	über 38	höchstens 2,45	Aus reinem Rindertalg, keine fremdartigen Bestandteile, mecha- nische Verunreinigungen höchstens 0,5%.
	Sachsen 1902	—	—	—	—	säurefrei	Rein, frei von fremdartigen Beimengungen, im geschmolzenen Zustande klar.
	Württemberg 1904	fest, hell, möglichst weiß, nahezu geschmack- und geruchlos	943/953	über 42	über 37	höchstens 3,0	Reines Rindertalg, frei von anderen Fetten und fremdartigen Bestand- teilen, Verunreinigungen höchstens 1%, beim Erwärmen kein Schaum, noch übler Geruch und Bodensatz. In siedendem Alkohol 0,822 bzw. Äther vollkommen löslich.
Baden 1910	—	—	—	über 37, Fettsäuren über 43,5	höchstens 1,4	Reiner Rindertalg, frei von anderen Fetten, fremdartigen Bestand- teilen und Mineraltalg, Verunreinigungen höchstens 1%. In siedendem Alkohol bzw. Äther vollkommen löslich.	
Kerzen	Preußen 1908	rein weiß, glatt und glänzend, nicht krümlig oder fettig	—	über 52	—	frei von Ölsäure	Stearinlichte in bestimmten Abmessungen, beim Aneinanderschlagen heller, harter Klang, frei von Neutralfetten (Cocosöl, Talg usw.) und Paraffin, hell brennend, nicht rubend, nicht tropfend. Docht gleich- mäßig und fest.
	Sachsen 1902	rein weiß, glatt, glänzend, nicht flockigderschuppig	—	—	—	—	Reines Stearin, frei von Talg, Paraffin usw., beim Aneinanderschlagen heller, harter Klang, nicht leicht zerbrechend, Docht gleichmäßig fest und stark, mit heller, ruhig stehender, nicht rufiger Flamme brennend, wobei der Docht sich krümmen muß. An der glühenden Spitze keine Asche oder Kohle, darf nicht tropfen und der Docht beim Auslösen nur einige sec nachglühnen. Länge ohne Spitze 120 mm, Stärke 20 mm.
	Württemberg 1904	weiß, glänzend, hart	1000 bei 11° (?)	über 53	—	—	Aus Stearinsäure, frei von fremden Beimengungen, Paraffin und Talg, höchstens 1%, Docht muß zentral liegen, gleichmäßig stark sein und des Putzens nicht bedürfen. Papier, auf der Kerzenober- fläche gerieben, darf nicht fettig werden.
Baden 1910	weiß, glänzend, bei gewöhnlicher Tem- peratur hart	—	—	—	—	—	

Die Bedingungen von Bayern enthalten keine Bestimmungen über Kerzen.

¹⁾ Anfang 1913 gültig und auch zur Zeit noch nicht geändert.

D. Glycerin¹⁾.

I. Technologisches.

Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$, das mit Fettsäuren verestert in allen verseifbaren Ölen und festen Fetten, an Phosphorsäure, Cholin u. a. gebunden in den Lecithinen des Eidotters, der Nerven- und Gehirnschicht (siehe S. 484) vorkommt, wird technisch fast ausschließlich als Nebenprodukt der Seifen- und Stearinfabrikation aus den glycerinhaltigen Seifenunterlaugen und den übrigen Glycerinwässern gewonnen, in Zeiten der Glycerinknappheit auch durch Vergärung von Zuckerlösungen (Protolverfahren). Durch Vorbehandlung und Eindampfen werden die Glycerinwässer auf Rohglycerine verarbeitet, die nach ihrem Gehalt an Reinglycerin und Asche bewertet werden. Durch chemische Reinigung und Entfärbung entstehen die raffinierten Glycerine. Werden die Rohglycerine Destillationsprozessen unterworfen, so entstehen die einfach und doppelt destillierten Glycerine.

Über die nach ihrer Herkunft unterschiedenen glycerinhaltigen Unterlaugen und Glycerinwässer (s. S. 636) ist folgendes zu sagen:

1. Seifensiederunterlaugen enthalten 5—10% Reinglycerin, d. s. etwa 80% des durch Verseifung gewonnenen Glycerins. Sie sind durch anorganische Salze und organische Stoffe (Extraktivstoffe, Seifen usw.) stark verunreinigt.

2. Autoklaven-Glycerinwässer sind die reinsten glycerinhaltigen Flüssigkeiten, gewöhnlich etwa 10%ig.

3. Twitchell-Wässer mit 12—16% Reinglycerin sind meist ziemlich rein.

4. Fermentglycerinwässer, ebenfalls relativ rein, enthalten 12 bis 19% Glycerin, jedoch ziemlich viel Eiweiß aus dem Ferment (s. aber S. 637).

5. Kребitzwässer entstehen beim Auslaugen der Kalkseifen mit Wasser, daher stark kalkhaltig, 6—8% Glycerin.

6. Acidifikationswässer werden durch Fettsäurespaltung mit Schwefelsäure in Stearinfabriken, vor allem in Holland, gewonnen, haben hohen Gehalt an Fremdstoffen und können nach dem Eindampfen nur durch Destillation auf Reinglycerin, daher „Destillationsglycerin“, verarbeitet werden.

7. Protolschlempen (in Österreich Fermentol-) wurden nach dem Protol (= Propantriol-) Verfahren²⁾ durch Vergärung von Zucker erhalten, nachdem es zu gleicher Zeit auf wissenschaftlichem³⁾ wie technischem⁴⁾

¹⁾ Literatur: Einheitsmethoden (1910) S. 74 ff. — H. Stadlinger, Industrie des Glycerins, im Seifen-Industrie-Kalender 1923, S. 82 ff. — A. Grün, Fettindustrie, in Lunge-Berl, Untersuchungen, Bd. 682, 3 (1923). — Deitelkellner, Das Glycerin (1923).

²⁾ D.R.P. 298 593—298 596 (1915 u. 1916) u. 347 604, Ver. Chem. Werke Charlottenburg.

³⁾ C. Neuberg, E. Faerber, Bioch. Z. 78, 238 (1916). — C. Neuberg und E. Reinfurth, *ibid.* 89, 365 und 92, 234 (1918). — C. Neuberg, Ber. 52, 1677 (1919).

⁴⁾ W. Connstein und R. Lüdecke, Seifenfabr. 39, 310 (1919); Ber. 52, 1385 (1919).

Wege gelungen war, beim Gärungsprozeß in alkalischem Medium, am besten durch Zusatz von Natriumsulfit, eine gesteigerte Bildung von Acetaldehyd und Glycerin (bis 30% vom Zucker) unter entsprechender Abnahme der Kohlensäure- und Alkoholmenge zu erreichen. Die vergorenen Maischen (Würzen) wurden entgeistet und eingedickt; die so erhaltenen Schlempen waren, namentlich anfangs, sehr unrein und ungleich im Glyceringehalt, der schließlich bis zu 20% angereichert werden konnte. Die Schlempen wurden, meist unter großen Schwierigkeiten, gereinigt und auf Rohprotol verarbeitet. Das, wie bemerkt, nur in Zeiten besonders hohen Glycerinbedarfs Bedeutung erlangende Protolverfahren entzieht den Ernährungszwecken beträchtliche Mengen Zucker. Auch in Amerika will man Gärungsglycerin durch Vergärung von Black-strap-Melassen aus Porto-Rico gewonnen haben ¹⁾ (20–25% Ausbeute vom Zucker).

Glycerinpech: Bei der Destillation des aus Fetten gewonnenen Glycerins wie auch bei derjenigen des Protolglycerins verbleibt als Rückstand ein dunkles hygroskopisches Glycerinpech (Protolpech), welches u. a. noch Polyglycerine enthält und ähnlich wie Glycerin mit Bleiglätte oder Bleimennige erhärtende Kitte gibt. Glycerin bildet hierbei mit Bleioxyden den Alkoholaten entsprechende feste Bleiglycerate, die als gute Kitte für optische Instrumente usw. benutzt werden. Die Kitte aus Glycerinpech sind im Gegensatz zu denen aus Glycerin nicht wasserbeständig, aber gegen Öle widerstandsfähig. Kitte aus Glykol und Bleiglätte s. S. 716.

Glycerinsurrogate: Eine Anzahl von Glycerinsurrogaten ist von der Technik je nach den Eigenschaften, in denen sie dem Glycerin nahekommen, in verschiedene Verwendungsgebiete eingeführt worden, als Schmier- und Füllmittel (Gasuhren, hydraulische Pressen, Bremsen usw.), für medizinische und kosmetische Zwecke u. a. Hierher gehören konzentrierte Zuckerlösungen, schleimige Algenextrakte, Lösungen von milchsaurem Natrium („Perglycerin“) und Kalium („Perkaglycerin“)²⁾. Dem Glycerin am nächsten kommt das auch chemisch verwandte Glykol, $C_2H_4(OH)_2$ ($d_4^{20} = 1,107$; Kp. 198° , *ep* — 30°)³⁾.

II. Anforderungen.

Die verschiedenen Arten der Roh- und Reinglycerine und ihre im Handel geforderten Eigenschaften sind in den folgenden Tabellen 157 und 158 zusammengestellt ⁴⁾.

¹⁾ R. Eoff, Chem. Trade Journ. **64**, 385 (1919); d. Chem. Zentralbl. **90**, IV, 460 (1919).

²⁾ C. Neuberger und E. Reinfurth, Ber. **53**, 1783 (1920); Pharm. Zentralh. **57**, 525 (1916); D.R.P. 303 991; s. a. P. Pannwitz und A. Beythien, Pharm. Zentralh. **59**, 357 (1918).

³⁾ Im Handel als „Tego-Glykol“ von Th. Goldschmidt A.-G., Essen. D.R.P. 305 192, 307 791, 309 011. Über Eigenschaften vgl. O. Neuß, Kunststoffe 1919, 260; Chem. Umsch. **26**, 180 (1919). — H. Wolff, Z. Öl- u. Fettind. **40**, 245 (1920).

⁴⁾ Auf Grund der Tabellen von H. Stadlinger, Seifen-Industrie-Kalender 1923.

Tabelle 157.
Handelsrohglycerine (Eigenschaften und Anforderungen).

Bezeichnung	Herkunft Verarbeitung	Aussehen	Geruch	Geschmack	Reaktion	d_{15}^{15}	Glycerin o/o	Asche o/o	Org. Rück- stand %	Bemerkungen
Unter- laugen- glycerin	Seifen- sieder- Unter- laugen meist auf De- stillate	gelb bis braun, nicht schwarz klar	nicht unange- nehm, frei von Tri- methyl- amin	süß, salziger Beige- schmack, nicht laugen- haft oder lauchartig	schwach alkalisch	$\geq 1,3$	75—82 (möglichst > 80)	< 10	≤ 3	Asche vorwiegend NaCl, keine Soda; Eisen Spuren; Hyposulfit < 0,3%; keine Sulfide und Arsenverbindungen. Möglichst wenig Fett u. Harz, kein Zucker; Glycerin u. Wasser (1:1) mit HCl soll 2 h klar bleiben. Asche möglichst wenig Mg, Zn oder Ca, Spuren Eisen. Keine Fettsäuren und Harze, kein Zucker. Mit Wasser (1:3) und HCl keine Trübung. Mit Bleiessig nur geringer Niederschlag. Für 1,24 Ware Kp. 138° am Rückfluß (Gerlach).
Saponi- ficat- Roh- glycerin	Auto- klaven-, Twit- chell-, Krebitz-, Ferment- spaltung Raffinate und De- stillate	hellgelb bis braun klar	nicht unan- genehm	süß	möglichst neutral	1,24	85—90	$\leq 0,5$	≤ 1	
Destilla- tions- (Acidi- fications-) Roh- glycerin	Schwefel- säure- spaltung (saure Verseifung) nur auf Destillate	gelb bis braun, meist dunkel durch- sichtig	wider- wärtig	unan- genehm bitter, zu- sammen- ziehend	möglichst neutral	1,24	80—85	$\leq 3,5$, bessere Muster 0,4—1,5	bis 2	Mit HCl weißliche Trübung. Mit Bleiessig voluminöser Niederschlag. Durch Kno- chenkohle schwer entfärb- bar. Für 1,24 Ware meist Kp < 125°.
Gärungs- Roh- glycerin	Protol- verfahren Destillate	rotbraun, oft dunkel trübe	unan- genehm	süß, unan- genehm	schwach alkalisch	ungleich	bis 80	bis 20	ungleich	Sehr unrein; Asche viel Ne- triumsulfat, Chloride, Lactat, Acetat u. a. Nebenprodukte der Gärung. Kein Natriumsulfid und -sulfid. Für Glycerinbe- stimmung empfiehlt sich Probe- destillation.

Tabelle 158. Raffinierte (industrielle) und destillierte Glycerine (Eigenschaften und Anforderungen).

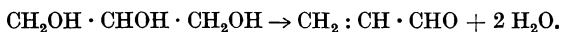
B e z e i c h n u n g		Aussehen	Geruch ¹⁾	Reaktion	d_{15}^{15}	Glycerin %, ₁₀	Asche %, ₁₀	Gesamt- Rückstd., % ₁₀	B e m e r k u n g e n
Raffinate (ohne weitere Destillation auf chemi- schem oder mechani- schem bzw. adsorptivem Wege gereinigt)	Ia weiß (deparatum album)	farblos, blank	nicht ganz geruchlos, nicht un- angenehm	möglichst neutral	meist 1,19 bis 1,23	etwa 89 und darüber	< 0,4	< 1	kalkfrei
	IIa	bis gelblich, blank	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
	IIIa	bis gelb, blank	desgl.	desgl.	meist 1,12 bis 1,19	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Destillate	Einmal destil- liertes Glycerin (Glycerinum purum album)	farblos bis gelblich, blank	höchstens schwach, nicht un- angenehm	neutral	1,23 bis 1,26	bis 99	< 0,2	< 0,3	Chloride nur Spuren, eben- so Arsen: Glycerin, mit Am- moniak gerade alkalisch ge- macht, u. Silbernitratlösung darf keine Trübung geben. Die Angaben entsprechen dem „Nobeltest“; oft gelten beson- dere Vereinbarungen zwischen den Interessenten mit nicht ganz so hohen Bedingungen. Chloride < 0,01% (als NaCl ber.); Feuchtigkeit < 1,5%; Ammoniak- Silbernitratprobe negativ ²⁾ .
	Dynamitglycerin (einfach destil- liert)	hell, möglichst farblos	bei 100° nicht un- angenehm	desgl.	$d_{15,5}^{15,5}$ nicht < 1,262	$\geq 98,5$ Öster- reich 97 (Acetin- meth.)	< 0,05	< 0,25	Frei von Arsen, Schwermetallen, Schwefelsäure, Chloriden, Oxa- liden, Kalk-, Magnesia- und Eisensalzen. Kein Zucker und keine reduzierenden Stoffe (Acro- leolin), Ammoniumsalze, Fett- säureester, Schönungsmittel und Leimsbstanzten. Vgl. die Bestimmungen der einzelnen Pharmakopöen. (In Deutschl. D.A.B. V.)
	Dopp. destil- liertes Glycerin (chemisch rein) (Glycerinum puriss. albiss.) (D.A.B. V.)	farblos, klar, sirup- artig	beim Ver- reiben zwischen den Hän- den kein Geruch	desgl.	1,225 bis 1,235 (doch auch 1,24 bis 1,262)	84—99,5	$\leq 0,005$	< 0,03	

¹⁾ Alle reinen Handelsglycerine müssen rein süßen Geschmack besitzen.

²⁾ Je 10 cm³ Glycerinlösung, Ammoniakwasser und Silbernitratlösung (alle 10%₁₀ig) werden zusammen auf 60° erhitzt, 10 min der Dunkelheit ausgesetzt und dürfen dann keine Reduktion von Silber zeigen.

III. Qualitative Prüfungen.

Glycerin und damit auch die Gegenwart von verseifbarem Fett wird in Wachsen u. dgl. qualitativ durch die Acroleinprobe nachgewiesen. Beim Erhitzen für sich oder besser mit Kaliumbisulfat entsteht unter Wasserabspaltung aus dem Glycerin Acrolein, das durch einen äußerst stechenden Geruch charakterisiert ist:



Bei Vorhandensein von wenig Fett verseift man die Probe in der üblichen Weise, scheidet durch Mineralsäurezusatz die Fettsäuren ab, filtriert und dampft das Filtrat nach Neutralisation mit Soda ein. In dem Rückstand prüft man durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf Glycerin. Eine scharfe Reaktion auf Acrolein in wäßriger Lösung ist die Reduktion einer ammoniakalischen Silbernitratlösung zu metallischem Silber unter Spiegelbildung¹⁾.

Nach Wagenaar²⁾ kocht man die Probe mit alkoholischer Kalilauge, säuert an, filtriert, macht das Filtrat alkalisch, setzt Kupfersulfat zu, kocht 1 min lang und filtriert nochmals; Blaufärbung verrät Glycerin.

Der Nachweis kleiner Mengen Glycerin (bis herab zu 3 mg) erfolgt durch Oxydation mit Natriumhypochloritlösung und Kochen der entstehenden Glycerose-lösung mit Salzsäure und Orcin, wobei eine violette oder grünblaue Färbung auftritt³⁾.

Glykol gibt ebenfalls die Farbenreaktionen des Glycerins, unter Umständen auch die Acroleinprobe. Zur Unterscheidung stellt man einen alkoholischen Auszug der Glycerinlösung her, den man mehrmals filtriert, eindampft und wieder aufnimmt, zuletzt unter Zusatz von trockenem Äthyläther. Falls nicht andere alkoholätherlösliche Substanzen vorliegen, gibt die Refraktion $n < 1,428$ die Anwesenheit von Glykol, $n > 1,464$ von bloßem Glycerin, ein Zwischenwert das Bestehen von Mischungen an⁴⁾.

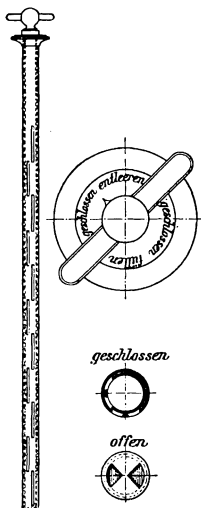


Abb. 164. Musterzieher für Glycerin.

IV. Quantitative Prüfungen.

Die Bestimmung der Glycerinausbeute eines Fettes ist von Bedeutung für die Bewertung der Produkte in der Kerzen- und Seifenfabrikation; sie kommt für die analytische Unterscheidung der Fette nur in Frage, wenn es sich z. B. um den Nachweis von Fetten in Wachsen und ähnlichen Produkten handelt, die keine Glycerinester sind. Da die Glyceridfette bei der Hydrolyse im Durchschnitt etwa 10% Glycerin liefern (der Glycerinrest in den Fetten = etwa 5%), kann aus dem Glycerin-gehalt die Menge des Neutralfettes angenähert berechnet werden.

Rohglycerin⁵⁾.

Probeentnahme von Rohglycerin. Der in Fig. 164 abgebildete Musterzieher vermeidet die Nachteile des früher zum Musterziehen benutzten Glasrohrs, mit dem man nicht aus allen Höhen der

¹⁾ Jaffé, Chem.-Ztg. 14, 1493 (1890).

²⁾ Wagenaar, Chem. Zentralbl. (1911) I, 1765; II, 103.

³⁾ Mandel und Neuberg, Bioch. Z. 71, 214 (1915).

⁴⁾ H. Wolff, Chem. Umsch. 24, 119 (1917).

⁵⁾ In Anlehnung an die „Internationalen Standardmethoden“, London 1911, die im wesentlichen mit den Bestimmungen der „Einheitsmethoden 1910“ übereinstimmen.

Glycerinschicht und vor allem nicht von der Menge des abgesetzten Salzes ein annähernd richtiges Durchschnittsmuster erhielt. Der Probennehmer besteht aus zwei genau ineinandergewandten Messingröhren. Eine Anzahl Schlitzlöcher in jeder Röhre ergeben einen zusammenhängenden Schlitz, welcher gestattet, Muster aus allen Lagen des Fasses zu ziehen, da das Glycerin fast momentan in das Innere des Musterziehers tritt. Auch an dessen Boden sind Schlitzlöcher angebracht, die ermöglichen, Teile des Salzes vom Boden des Fasses zu entnehmen. Durch eine einfache Drehung des oben angebrachten Griffes können alle Schlitzlöcher gleichzeitig geschlossen werden. An einem Zeiger erkennt man, ob der Musterzieher geöffnet oder geschlossen ist. Bei größeren Musterziehern (von 25 mm Durchmesser) kann man durch eine dritte Drehung nur die Bodenschlitzlöcher öffnen und schließen. Beim Gebrauch wird der Musterzieher geschlossen in das Faß eingeführt; sobald er den Boden berührt, wird er 1—2 sec geöffnet und sodann wieder geschlossen. Enthält das Faß abgesetztes Salz, so muß der Musterzieher geöffnet werden, ehe er durch das Salz gestoßen wird, damit das abgesetzte Salz in genügender Menge in die Röhre des Musterziehers gelangt. Es wird aber in diesem Falle beinahe unmöglich, ein genaues Muster zu ziehen, deshalb sollte das Muster stets sofort nach der Füllung der Fässer entnommen werden.

1. Freies Ätzalkali. 20 g des Glycerinmusters werden in einem 100 cm³ Meßkölbchen mit 50 cm³ frisch ausgekochtem destilliertem Wasser verdünnt. Nach Zusatz eines Überschusses von neutraler Chlorbariumlösung und 1 cm³ Phenolphthaleinlösung füllt man bis zur Marke auf und schüttelt kräftig durch. Man pipettiert 50 cm³ der klar abgesetzten Flüssigkeit ab und titriert mit Normalsalzsäure; den Alkaligehalt berechnet man als $\frac{1}{100}$ Na₂O.

2. Asche¹⁾ und Gesamtalkali. 2—5 g des Glycerinmusters werden in einer Platinschale²⁾ langsam abgeraucht. Die Temperatur muß möglichst niedrig (unter 400°) gehalten werden, um Bildung von Sulfiden und Verflüchtigung von Alkalien zu vermeiden. Die verkohlte Masse wird mit heißem destilliertem Wasser extrahiert, filtriert und gewaschen. Rückstand und Filter verascht man in der Platinschale. Filtrat und Waschwasser werden in derselben Schale auf dem Wasserbade eingedampft und so vorsichtig gegläht, daß die Masse nicht ins Schmelzen kommt. Den gewogenen Rückstand löst man in Wasser und titriert das Gesamtalkali entweder in der Kälte mit Methylorange oder in der Siedehitze mit Lackmus als Indicator.

3. Als Carbonat vorhandenes Alkali. 10 g des Glycerinmusters werden mit 50 cm³ destilliertem Wasser verdünnt und mit genügend n/1-Säure, um das bei „2“ gefundene Gesamtalkali zu neutralisieren, am Rückflußkühler 15—20 min gekocht; das Kühlrohr wird mit kohlenstofffreiem, destilliertem Wasser abgespült und der Säureüberschuß unter Zusatz von Phenolphthalein mit n/1-Natronlauge zurücktitriert. Man berechnet den Prozentgehalt an Na₂O und zieht die $\frac{1}{100}$ Na₂O, nach „1“ ab. Die Differenz entspricht dem Gehalt an Carbonat, als Na₂O berechnet.

4. An organische Säuren gebundenes Alkali. Die Summe der $\frac{1}{100}$ Na₂O, welche bei „1“ und „3“ gefunden sind, wird von den bei „2“ gefundenen $\frac{1}{100}$ Na₂O abgezogen. Die Differenz entspricht den an organische Säuren gebundenen Alkalien.

5. Säurebestimmung. 10 g des Glycerinmusters werden mit 50 cm³ kohlenstofffreiem, destilliertem Wasser verdünnt und unter Zusatz von Phenolphthalein mit n/1-Natronlauge titriert.

Als Maß der vorhandenen Säuremenge wird die Menge Na₂O in g angegeben, welche 100 g des Glycerinmusters zu neutralisieren vermögen.

6. Gesamtückstand bei 160°. Um einen Verlust an organischer Säure zu vermeiden, wird das Rohglycerin mit Soda schwach alkalisch gemacht. Jedoch

¹⁾ Mitunter wird in der Technik auch die bequemere „Sulfatasche“ durch Abrauchen einer Probe Glycerin mit Schwefelsäure nach Richmond, J. Soc. Chem. Ind. 8, 7 (1889), bestimmt, deren Werte etwa 25% höher liegen als die bei normaler Veraschung erhaltenen. Vizern, Chem.-Ztg. 13, Rep. 339 (1889), hält die Umrechnungsformel „Asche = 0,8 × Sulfatasche“ für unzuverlässig.

²⁾ Statt der Platingeräte können auch solche aus Nickel oder Porzellan benutzt werden; dann ist jedoch stets die Bestimmung des Leergewichtes notwendig.

darf man, um die Bildung von Polyglycerinen zu verhindern, eine Alkalität von 0,2% Na_2O nicht überschreiten.

10 g des Musters werden in einem 100-cm³-Kölbchen mit etwas Wasser verdünnt und mit der notwendigen Menge $n/1$ -Salzsäure oder Soda versetzt, um die richtige Alkalität zu erreichen. Dann wird auf 100 aufgefüllt, der Inhalt durchgeschüttelt und 10 cm³ davon in eine gewogene Petrischale mit flachem Boden von 6 cm Durchmesser und 12 mm Tiefe gegeben. Bei Rohglycerinen mit abnorm hohem organischen Rückstand muß eine geringere Menge abgedampft werden, so daß das Gewicht des organischen Rückstandes 20—40 mg nicht wesentlich überschreitet.

Das Abdampfen des Glycerins erfolgt zunächst auf einem Wasserbad, dann in einem Trockenschrank von 30 × 30 × 30 cm, dessen Boden aus einer Eisenplatte von 2 mm Stärke besteht, und der in halber Höhe einen mit Asbeststreifen belegten Zwischenboden enthält, auf den man die Petrischale mit der Glycerinlösung stellt. Wenn die Temperatur des Trockenschrankes bei geschlossener Tür auf 160° reguliert ist, so kann eine Temperatur von 130—140° unschwer bei halboffener Tür erhalten werden; wenn das Glycerin fast ganz verflüchtigt ist, so daß nur noch schwache Dünste abziehen, bringt man nach dem Erkalten durch 0,5—1 cm³ Wasser den Rückstand möglichst vollständig in Lösung. Die Schale wird dann wieder auf das Wasserbad oder auf den oberen Deckel des Trockenschrankes gestellt, bis das überflüssige Wasser nach 2—3 h verdunstet ist. Man beläßt die Schale 1 h lang im Trockenschrank von 160°, behandelt den Rückstand nach dem Abkühlen mit Wasser wie vorher und dunstet das Wasser wiederum ab. Der Rückstand wird nochmals 1 h lang bei 160° getrocknet, die Schale in einem Exsiccator abgekühlt und alsdann zur Wägung gebracht. Die Behandlung mit Wasser usw. wird so lange wiederholt, bis ein konstanter Verlust von 1—1,5 mg in 1 h eintritt.

Korrekturen: Bei sauren Glycerinen ist eine Korrektur für das zugesetzte Alkali anzubringen. 1 cm³ $n/1$ -Alkali entspricht einer Gewichtszunahme von 0,022 g; bei alkalischen Rohglycerinen muß eine Korrektur für die zugegebene Säure angebracht werden. Man subtrahiert die Gewichtszunahme, welche aus der Umwandlung des NaOH und Na_2CO_3 in NaCl hervorgeht. Das korrigierte Gewicht mit 100 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt des Gesamtückstandes bei 160°. Der Gesamtückstand ist für die Bestimmung der nichtflüchtigen acetylierbaren Verunreinigungen aufzuheben.

7. Die Differenz zwischen dem Gesamtückstande bei 160° und der Asche ist der organische Rückstand. Da die Alkalisalze der organischen Säuren beim Glühen in Carbonate umgewandelt werden, ist das so entstehende CO_2 nicht im organischen Rückstand enthalten.

8. Feuchtigkeit. Die Bestimmung beruht darauf, daß Glycerin bei längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid völlig vom Wasser befreit wird.

2—3 g sehr reiner voluminöser Asbest, mit Säuren gereinigt, gewaschen und bei 100° getrocknet, werden in einem kleinen Wägegias (15 cm³) im Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure bei einem Druck von 1—2 mm Quecksilber bis zum konstanten Gewicht getrocknet. 1—1,5 g des Glycerins werden auf den Asbest getropft, so daß sie von diesem vollständig absorbiert werden. Das Gläschen mit Inhalt wird gewogen und dann bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator unter 1—2 mm Druck gestellt. Bei 15° ist Gewichtskonstanz in etwa 48 h erreicht, bei tieferen Temperaturen dauert es länger. Die Schwefelsäure im Exsiccator muß öfters erneuert werden.

9. Glyceringehalt. Hierfür steht eine Reihe von Methoden zu Gebote¹⁾. Das jetzt gebräuchlichste, auch in den J.St.M. 1911 anerkannte Verfahren ist die von Steinfels angegebene Modifikation der Hehnerschen Glycerinbestimmung²⁾ mit Bichromat. Die Angaben Davidsohns³⁾, Normanns und Hugels⁴⁾ sowie

¹⁾ K. Löffl, Z. angew. Chem. 30, I 197, (1917); P. Verbeek, Seifensiederztg. 46, 706 (1919).

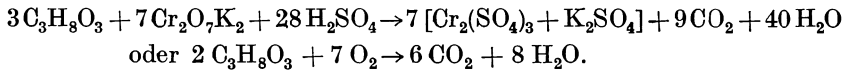
²⁾ Hehner und Legler, J. Soc. Chem. Ind. 8, 4 (1889).

³⁾ Seifensiederztg. 41, 1194, 1301 (1914). ⁴⁾ Chem. Umsch. 23, 45 (1916).

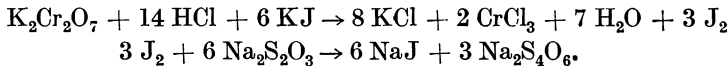
die Verbreitung in der Technik bestätigen ihre Zweckmäßigkeit; Lewkowitzsch ¹⁾ empfiehlt allerdings mehr das umständlichere Acetinverfahren.

a) Bichromatverfahren.

Das Verfahren beruht auf der Oxydation von Glycerin in saurer Lösung durch Bichromat zu Kohlensäure und Wasser gemäß der Gleichung



Mit einer $n/_{10}$ -Thiosulfatlösung, deren Titer mittels Jods oder genau hergestellter Kaliumbichromatlösung eingestellt ist, wird der Überschuß des Oxydationsmittels zurücktitriert:



a) Methode Hehner-Steinfels ²⁾. 10 g Seifenunterlage oder etwa 2 g Rohglycerin werden in einem 200-cm³-Meßkolben eben alkalisch gemacht, etwas verdünnt, mit frischbereitetem Silbercarbonat (zweimal dekantierter Niederschlag aus 140 cm³ 0,5%iger Silbersulfatlösung + 4,9 cm³ $n/_{10}$ -Sodalösung) versetzt und unter öfterem Umschwenken 10 min stehen gelassen. Dann wird mit überschüssiger Bleiglätte 1 h gekochte, heiß filtrierte 10%ige Bleiacetatlösung (gewöhnlich etwa 5 cm³) hinzugefügt, bis gerade kein Niederschlag mehr auftritt. Bei Rohglycerinen mit sehr wenig Chlorgehalt genügen $1/5$ der Silbercarbonatmenge und 0,5 cm³ Bleiessig. Nachdem die Mischung bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt und der Niederschlag nach dem Durchschütteln abgestanden ist, wird ein Teil der überstehenden Flüssigkeit durch ein lufttrockenes Filter in einen trockenen Kolben filtriert. Vom Filtrat, das mit Bleiessig keine Fällung mehr geben darf, werden 20 cm³ in einen 250 cm³ fassenden reinen Erlenmeyerkolben abpipettiert, mit einigen Tropfen Schwefelsäure (wie unten) zur Fällung des Bleiüberschusses und mit genau 25 cm³ Hehnerscher Lösung (74,564 g analysenreines Kaliumbichromat + 150 cm³ konz. Schwefelsäure, mit Wasser auf 1 l verdünnt) versetzt. Endlich spült man die Wandungen des Erlenmeyerkolbens mit 50 cm³ Schwefelsäure (31,1% ig) ³⁾ nach, stülpt ein umgekehrtes Bechergläschen auf den Kolben und erwärmt 2 h im siedenden Wasserbade. Die abgekühlte Flüssigkeit wird quantitativ auf 500 cm³ mit Wasser aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Zur Messung des nicht zur Oxydation verbrauchten Bichromats läßt man 50 cm³ der im Meßkolben befindlichen Flüssigkeit zu 2 g festem Kaliumjodid und 25 cm³ 20% iger Salzsäure fließen, verdünnt mit Wasser auf etwa $1/2$ l und titriert mit Thiosulfat unter Verwendung löslicher Stärke das ausgeschiedene Jod zurück.

1 cm³ $n/_{10}$ -Thiosulfat entspricht 0,000 657 57 g Glycerin. Ein blinder Versuch kann bei genau hergestellter Bichromatlösung im allgemeinen entbehrt werden. Bei wesentlicher Abweichung der Temperatur der Lösungen von 15° ist die Titeränderung zu berücksichtigen:

¹⁾ Chem. Ztg. 13, 659 (1889).

²⁾ Seifenfabrikant 25, 1265 (1905); 30, 505 (1910). Seifensiederztg. 41, 1257 (1914); 42, 721 (1915).

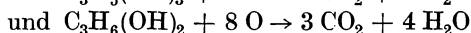
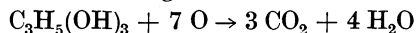
³⁾ Nach Kellner muß die Schwefelsäure gerade $d = 1,23$ (statt 1,175 bei Steinfels) zeigen, Z. Öl- u. Fettind. 41, 751 (1921); 42, 345 (1922); 44, 13 (1924).

Temperatur der Bichromatlösung	Titer der Thio- sulfatlösung von 15°	Temperatur der Bichromat- lösung	Titer der Thio- sulfatlösung von 15°
° C	cm ³	° C	cm ³
11	50,10	18	49,93
12	50,07	19	49,90
13	50,05	20	49,87
14	50,02	21	49,85
15	50,00	22	49,82
16	49,98	23	49,80
17	49,95		

Um Fehler wegen der starken Adhäsion der Bichromatlösung zu vermeiden, verwendet Steinfels zu deren Abmessung keine Pipetten, sondern kleine enghalsige, auf Einguß geeichte Kölbchen von 25 cm³, die nach dem Entleeren mehrmals mit einem Teile der nachzugebenden verdünnten Schwefelsäure ausgespült werden.

β) Modifikation von S. Fachini und S. Somazzi zur gleichzeitigen Bestimmung des Glycerin- und Trimethylenglykolgehaltes¹⁾. In der Ausführung α des Bichromatverfahrens wird die

Gesamtmenge des verbrauchten Bichromatsauerstoffs (Oxydationswert) auf Glycerin umgerechnet. Das fast stets, selbst in Reinglycerinen, als oxydable Verunreinigung vorhandene Trimethylenglykol CH₂OH · CH₂ · CH₂OH (Kp. 216°) täuscht also zu 138,3% seiner Menge Glycerin vor (bei der Acetinmethode entsprechend 80,69%). Da die Oxydation beider Stoffe nach folgenden Gleichungen



verläuft, wird nach der neuen Methode β die Möglichkeit gegeben, aus der Verschiedenheit des Sauerstoffverbrauchs und der Gleichheit der entwickelten Mengen Kohlensäure bei der Oxydation die im zu prüfenden Glycerin vorhandenen Einzelmengen Glycerin und Trimethylenglykol zu ermitteln. Man berechnet aus der festgestellten Kohlensäuremenge die dem scheinbaren Glyceringehalt (Glycerin + 121,03% Trimethylenglykol) entsprechende Menge Bichromat und findet aus der Differenz dieses Wertes gegenüber der wirklich verbrauchten (größeren) Bichromatmenge die zur Oxydation des Trimethylenglykols benötigte Menge Bichromat.



Abb. 165. Apparat zur Glycerinbestimmung nach Fachini und Somazzi.

¹⁾ L'Industria degli Olii e dei Grassi 3, 49, 81 (1923); Z. Öl- u. Fettind. 44, 109 (1924).

Ausführung der Bestimmung. 4—5 Tropfen Reinglycerin, genau abgewogen, oder die nach α abgenommene aliquote Menge glycerinhaltiger Flüssigkeit, welche aus der Vorreinigung von etwa 10 g Unterlauge bzw. 2 g Rohglycerin entstanden ist, werden in einen etwa 20 g Wasser enthaltenden tarierten Rundkolben (50 cm³) gebracht. Nachdem noch etwa 1,5 g analysenreines Kaliumbichromat genau hinzugewogen worden sind¹⁾, wird das weithalsige Kölbchen mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den ein Zu- und Ableitungsrohr und ein Tropftrichter gehen (s. Abb. 165). Bei geschlossenem Zuleitungsrohr läßt man in den mit einem System von Absorptionsröhren verbundenen Kolben langsam etwa 9 cm³ konz. Schwefelsäure aus dem Trichter hineintropfen. Die entweichende Kohlensäure streicht durch das Ableitungsrohr, das zur Wasserdampfkondensierung mit einem Zweikugelrohr und einem Rückflußkühler versehen ist, durch ein U-Rohr, welches durch konz. Schwefelsäure befeuchtete Glasperlen enthält, und durch drei weitere, mit Chlorcalcium (durch Kohlensäureüberleiten vorbehandelt) beschickte in einen gewogenen Kaliapparat. Mit diesem zusammen ist ein kleines Chlorcalciumrohr gewogen, in dem die evtl. aus dem Kaliapparat entweichende Feuchtigkeit absorbiert wird. Den Abschluß bildet ein Chlorcalciumrohr zum Schutz gegen die äußere Luftfeuchtigkeit.

Nachdem die Gasentwicklung im Reaktionskolben nachgelassen hat, erwärmt man das Kölbchen 2 h im gelinde siedenden Wasserbad. (Etwa vorhandene Spuren Essigsäure, von der Reinigung mit Bleiacetat herrührend, stören nicht, da sie unterhalb 120° nicht oxydiert werden.) Darauf leitet man, ohne zunächst, etwa 15 min lang, das Erhitzen abubrechen, 45 min lang einen schwachen Luftstrom, der durch 2 Waschflaschen mit Kalilauge (1 : 1) und einen Natronkalkturm geht, durch die Apparatur.

Die Wägung des Kaliapparates ergibt die entwickelte Kohlensäuremenge. Das Oxydationsgemisch wird aus dem Rundkölbchen in einen 500-cm³-Meßkolben gespült und in 50 cm³ des Reaktionsgemisches der Bichromatüberschuß wie unter α beschrieben zurücktitriert.

Berechnung.

Als Versuchsdaten ergeben sich:

Einwage an Glycerinprobe (g)	<i>A</i>
„ „ Bichromat (g)	<i>B</i>
Entstandenes Kohlendioxyd (g)	<i>C</i>
$n/_{10}$ -Thiosulfat zur Rücktitration (cm ³)	<i>T</i>

Aus der Kohlendioxydmenge berechnet sich

ein scheinbarer Glyceringehalt (g)	$G = C \cdot 0,69745$
und eine diesem äquivalente Menge Bichromat (g) $B_1 = G \cdot 7,4564$	

Die Differenz aus der reduzierten Bichromatmenge (g) $B_2 = B - T \cdot 0,004903$

und B_1 bildet den zur Oxydation des vorhandenen Trimethylenglykols verbrauchten Bichromatüberschuß; da 16 Teile mehrverbrauchten Sauerstoffs (entsprechend 294,2/3 Teilen Bichromat) 76,064 Teilen Trimethylenglykol entsprechen, ergibt sich

Gehalt an Trimethylenglykol (g)	$y = (B_2 - B_1) \cdot 0,7748$
---------------------------------	--------------------------------

Den auf Glycerin umgerechneten Glykolgehalt zieht man vom scheinbaren Glyceringehalt G ab und erhält

den wahren Glyceringehalt (g)	$x = G - y \cdot 1,21036$.
-------------------------------	-----------------------------

Führt man die Versuchsdaten in die Formeln für x und y ein, so ist

$$x = \alpha \cdot C - \beta \cdot B + \gamma \cdot T$$

$$y = \lambda \cdot B - \mu T - \nu \cdot C$$

(Die Logarithmen der Koeffizienten sind: $\log \alpha = 0,61266$; $\log \beta = 0,97210 - 1$; $\log \gamma = 0,66256 - 3$; $\log \lambda = 0,88919 - 1$; $\log \mu = 0,57965 - 3$; $\log \nu = 0,60523$).

¹⁾ Bequemer wäre es, 20 cm³ einer vorrätig gehaltenen 2 n-Bichromatlösung zu pipettieren, so daß man auch die vorherige Zugabe von 20 g Wasser spart.

Die Gewichtsmengen x und y werden umgerechnet auf:

$$\% \text{ Glycerin} = \frac{x \cdot 100}{A}$$

$$\% \text{ Trimethylenglykol} = \frac{y \cdot 100}{A}$$

b) Acetinverfahren von Benedikt und Cantor¹⁾.

Diese vom Internationalen Komitee 1911 als genaueste empfohlene Methode steht an Einfachheit der Ausführung hinter der Hehner-Steinfelsschen zurück und soll nach neueren Untersuchungen²⁾ selbst bei reinem Glycerin zu niedrige Werte geben. Sie ist nur anwendbar, wenn der Glyceringehalt 50% übersteigt, und beruht auf der Acetylierung des Glycerins und Bestimmung der Alkalimenge, die zur Verseifung des entstandenen Triacetins nötig ist.

Erforderliche Reagenzien.

Reines Acetanhydrid, darf nach der Esterifizierung bei einem blinden Versuch nicht mehr als 0,1—0,2 cm³ n₁-Natronlauge verbrauchen, nach Zugabe des Natriumacetats beim Kochen am Rückflußkühler in 1 h sich nur sehr schwach färben.

Reines, geglühtes und entwässertes Natriumacetat.

Das käufliche Salz wird in einer Platin-, Quarz- oder Nickelschale unter Vermeidung von Verkohlungen geschmolzen, schnell pulverisiert und in einer Stöpsel- flasche im Exsiccator aufbewahrt. Es muß unbedingt wasserfrei sein.

Carbonatfreie, ungefähr normale³⁾ Ätznatronlauge für Neutralisationszwecke: Man löst reines Natriumhydroxyd in der gleichen Menge Wasser, läßt absitzen und filtriert durch Asbest oder Glaswolle. Die klare Lösung wird mit kohlenstofffreiem Wasser auf die gewünschte Konzentration gebracht.

n₁-Ätznatronlauge, carbonatfrei, wie oben hergestellt und sorgfältig eingestellt. Laugen, welche nach dem Kochen eine Gehaltsabnahme zeigen, sind zu verwerfen.

n₁-Säure.

Phenolphthaleinlösung. 1/2%ige alkoholische neutralisierte Lösung.

Das zu verwendende destillierte Wasser muß vorher ausgekocht sein.

Analyse.

1,25—1,5 g Rohglycerin werden so rasch wie möglich in einen enghalsigen trockenen Kolben von etwa 120 cm³ Inhalt gewogen und mit 3 g wasserfreiem Natriumacetat und 7,5 cm³ Acetanhydrid etwa 1 h lang im Acetylierungskolben mit eingeschliffenem Rückflußkühlrohr gekocht. Durch wiederholtes Umschütteln sorgt man dafür, daß die Salze nicht an den Wänden des Kolbens eintrocknen. In den etwas abgekühlten Kolben gibt man vorsichtig durch das Rückflußrohr 50 cm³ destilliertes Wasser von etwa 80°, ehe der Inhalt des Kolbens ganz erstarrt. Der Inhalt des Kolbens wird so lange — jedoch nicht über 80° — erwärmt, bis Lösung eintritt; diese ist häufig durch einige dunkle, aus organischen Verunreinigungen des Rohglycerins stammende Flocken getrübt. Nach dem Erkalten wird das Innere und das Ende des Kühlrohres mit destilliertem Wasser

¹⁾ Z. angew. Chem. 1, 460 (1888).

²⁾ M. Tortelli und A. Ceccherelli, Chem.-Ztg. 37, 1505, 1573 (1913); 38, 3, 28, 36 (1914); s. a. G. Fachini und S. Somazzi, Z. Öl- u. Fettind. 44, 109 (1924).

³⁾ E. Schlenker, Seifensiederztg. 50, 539 (1923), empfiehlt die Laugen zur Neutralisation nicht stärker als 3%ig zu nehmen.

in den Kolben abgespült. Alsdann filtriert man durch ein mit Säure extrahiertes Filter in einen Kolben aus Jenaer Glas von etwa 1 l, wäscht mit kaltem destilliertem Wasser gut nach, fügt 2 cm³ Phenolphthaleinlösung hinzu und neutralisiert vorsichtig, zuletzt tropfenweise mit Ätznatronlösung, bis eine schwach rötlich-gelbliche Färbung auftritt. Aus einer Bürette läßt man einen genau gemessenen Überschuß (50 cm³ oder mehr) von n/1-Natronlauge zufließen und hält den Inhalt unter Rückfluß 15 min in schwachem Sieden. Man kühlt so schnell wie möglich ab und titriert ohne weiteren Indicatorzusatz den Überschuß an n/1-Lauge mit n/1-Säure, bis die rötlichgelbliche Färbung oder die gewählte Endfarbe wieder erhalten wird.

Aus der verbrauchten Menge n/1-Natronlauge berechnet man den Glycerin-gehalt unter Berücksichtigung der Korrektur für den weiter unten beschriebenen blinden Versuch. 1 cm³ n/1-Natronlauge = $0,09206/3 = 0,03069$ g Glycerin. Der Ausdehnungskoeffizient der Normallösungen beträgt ungefähr 0,00033 für 1 cm³ und 1°.

a g Subst. verbrauchen b cm³ Natronlauge (korrig.) · Glyceringehalt $\frac{3,069 \times b}{a}$ ‰.

Blinder Versuch: Da das Acetanhydrid und das Natriumacetat Verunreinigungen enthalten können, welche das Resultat beeinflussen würden, ist ein blinder Versuch erforderlich, bei dem dieselben Mengen Acetanhydrid und Natriumacetat angewendet werden wie bei der Analyse. Nach Neutralisation der Essigsäure sind nicht mehr als 5 cm³ des n/1-Alkali zuzusetzen, da dies dem Überschuß von Alkali entspricht, der meistens nach der Verseifung des Triacetins bei der Glycerinbestimmung übrig bleibt.

Bestimmung des Glycerinwertes der acetylierbaren Verunreinigungen. Der durch Erhitzen auf 160° erhaltene Gesamtrückstand wird in 1 oder 2 cm³ Wasser gelöst, in einen kleinen Acetylierkolben von 120 cm³ gespült und wieder eingedampft. Dann setzt man wasserfreies Natriumacetat hinzu und verfährt genau wie bei der Glycerinbestimmung. Man berechnet das Resultat auf Glycerin.

Analyse des Acetanhydrids. In eine abgewogene Stöpselflasche gibt man 10—20 cm³ Wasser und etwa 2 cm³ Anhydrid, setzt den Stopfen auf, wägt und läßt unter gelegentlichem Schütteln während einiger h stehen, bis das Anhydrid gänzlich hydrolysiert ist. Darauf wird auf 200 cm³ verdünnt, Phenolphthalein zugesetzt und mit n/1-Natronlauge titriert. Hieraus ergibt sich die Gesamtsäure an freier Essigsäure und Säure, die aus dem Anhydrid entstanden ist. In ein Wäggläschen mit Stopfen, das ein bekanntes Gewicht an frisch destilliertem Anilin (etwa 10—20 cm³) enthält, werden 2 cm³ Acetanhydrid gegeben, kräftig durchgeschüttelt, gekühlt und dann gewogen. Der Inhalt wird darauf in etwa 200 cm³ kaltes Wasser gespült und wie oben titriert. Hieraus ergibt sich die Acidität der ursprünglich vorhandenen Essigsäure plus die Hälfte der Säure, die aus dem Anhydrid stammt (die andere Hälfte ist zur Acetanilidbildung verbraucht); das zweite Resultat wird von dem ersten abgezogen (beide auf 100 g berechnet), und diese Differenz verdoppelt, ergibt die cm³ n/1-Natronlauge, welche 100 g der Acetanhydridprobe erfordern. 1 cm³ Natronlauge entspricht 0,051 g Anhydrid.

Vorschriften zur Berechnung des wirklichen Glyceringehaltes.

1. Man bestimmt den scheinbaren Prozentgehalt des Musterns an Glycerin mittels des Acetinverfahrens. Sollte das Glycerinmuster acetylierbare Verunreinigungen enthalten, so sind diese im Resultat eingeschlossen.

2. Man bestimmt den Gesamtrückstand bei 160°.

3. Man bestimmt den Acetinwert des Rückstandes unter „2“, auf Glycerin bezogen.

4. Man subtrahiert das unter „3“ erhaltene Resultat von dem unter „1“ erhaltenen Prozentgehalte und gibt diese so korrigierte Zahl als Glyceringehalt an. Wenn flüchtige acetylierbare Verunreinigungen vorhanden waren, so sind sie in dieser Zahl enthalten.

Bemerkungen.

Erfahrungsgemäß sind in einem guten Rohglycerin die Summe von Wasser, Gesamtrückstand bei 160° und korrigiertem Glyceringehalt innerhalb einer Fehlergrenze von 0,5% gleich 100. Bei solchen Rohglycerinen stimmt das Bichromatresultat mit dem unkorrigierten Acetinresultat bis auf 1% überein.

Größere Differenzen deuten auf Verunreinigungen wie Polyglycerine oder Trimethylenglykol. Letzteres ist flüchtiger als Glycerin, läßt sich daher durch fraktionierte Destillation isolieren. Eine annähernde Bestimmung der vorhandenen Menge Trimethylenglykol erhält man aus der Differenz der Acetin- und Bichromatuntersuchungsergebnisse solcher Destillate. Trimethylenglykol zeigt nach der ersten Methode 80,69% und nach der zweiten 138,3%, auf Glycerin berechnet, an. Zur Bewertung des Rohglycerins für manche Zwecke ist die Bestimmung des annähernden Gehaltes an Arsen, Sulfiden, Sulfiten und Thiosulfaten erforderlich.

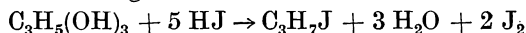
Sollte der nichtflüchtige organische Rückstand bei 160° in Unterlaugenglycerin über 2,5% betragen — d. h. ohne Korrektur für die Kohlensäure in der Asche —, so ist dieser Rückstand nach der Acetinmethode zu untersuchen, und ein etwa gefundener Glyceringehalt, der 0,5% überschreitet, ist von der Acetinzahl in Abzug zu bringen. Bei Saponificat-Destillat und ähnlichen Glycerinen ist der organische Rückstand dann außer acht zu lassen, wenn er 1% nicht überschreitet. Sollte das Muster mehr als 1% enthalten, so muß der organische Rückstand acetyliert und das gefundene Glycerin (nach Abzug von 0,5%) von der Acetinzahl abgezogen werden.

Noch zuverlässiger¹⁾ als die beschriebenen Methoden ist das

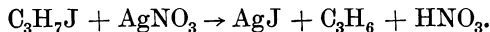
c) Isopropyljodidverfahren²⁾,

das jedoch zeitraubend und kostspielig ist und in der Industrie außer in österreichischen Fabriken kaum benutzt wird. Für wissenschaftliche Untersuchungen wird es vielfach herangezogen.

Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Glycerin bildet sich nach der Gleichung



Isopropyljodid, das mit Silbernitrat unter Bildung von Jodsilber und Propylen reagiert:



a) Versuchsausführung nach Zeisel-Fanto: 20 g Fett werden mit alkoholischer Lauge verseift; nach dem Verdampfen des Alkohols säuert man mit Essigsäure (nicht Salz- oder Schwefelsäure) an und scheidet die Fettsäuren in bekannter Weise ab. Einen Teil der so erhaltenen Glycerinlösung (nicht mehr als 5 cm³, da sonst die Jodwasserstoffsäure zu sehr verdünnt wird) wägt oder mißt man in das Kochkölbchen A des Apparates (Abb. 166) und fügt ein Stückchen Bimsstein sowie 15 cm³ wäßrige Jodwasserstoffsäure (Dichte 1,9 = etwa 68%) hinzu. Von Unterlaugen werden 20 cm³ mit Wasser verdünnt (1:3), mit der ihrem Chlorgehalt entsprechenden Menge Silbersulfat versetzt, erwärmt und geschüttelt; mit heißer Bariumacetatlösung wird die Schwefelsäure gefällt; Filtrat und Wasser werden nach dem Einengen auf 100 cm³ gebracht und davon 5 cm³ (entsprechend 1 cm³ Unterlauge) eingewogen. Bei Untersuchung wasserfreier Substanzen (bei diesen ist die Einwage so zu bemessen, daß nicht mehr als 0,4 g AgJ entsteht) genügt eine 57%ige Säure von der Dichte 1,7. Nun setzt man das Kölbchen sofort

¹⁾ Den günstigen Urteilen von Fahrion, Verbeek [loc. cit.] und F. Schulze [Chem.-Ztg. 29, 976 (1905)] steht einzig Lewkowitsch, Analysis I, 311—314, entgegen.

²⁾ Zeisel und Fanto, Z. Landw. Versuchswesen Öst. 5, 729 (1902); Z. angew. Chem. 16, 414 (1903).

an den Apparat, beginnt gleichzeitig mit dem Einleiten von Kohlensäure durch das Ansatzrohr *a* (3 Blasen in 1 sec) und destilliert bei mäßigem Sieden unter Benutzung eines Glycerinbades. Das Destillat passiert im Aufsatz B etwa 5 cm³ einer Aufschlammung von 0,5 g rotem Phosphor (dieser ist vorher durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff, Äther, Alkohol und Wasser von Verunreinigungen zu befreien) in Wasser, die zur Entfernung von Jod und Jodwasserstoffdämpfen aus dem Destillat dient. Das so gereinigte Isopropyljodid gelangt in einen mit 45 cm³ alkoholischer Silbernitratlösung (40 g geschmolzenes Silbernitrat werden in 100 cm³ Wasser gelöst, mit absolutem Alkohol auf 1 l gebracht und nach 24 h, evtl. auch vor dem Gebrauch, filtriert) beschickten Erlenmeyerkolben C, in dem die Umsetzung unter Bildung von Jodsilber erfolgt. Zur Sicherheit ist noch ein kleines, mit 5 cm³ Silberlösung beschicktes Kölbchen D vorgelegt.

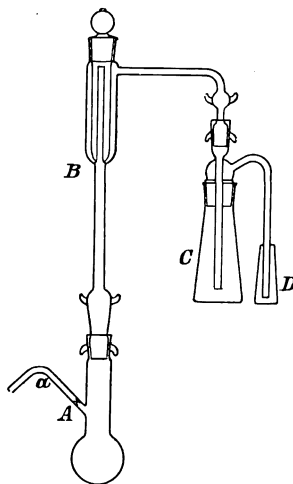


Abb. 166. Apparat zur Glycerinbestimmung nach Zeisel und Fanto.

Merkliche Mengen von Schwefelverbindungen, Alkohole, Ester und Äther, soweit sie durch wäßrige Jodwasserstoffsäure flüchtige Jodide liefern, stören die Bestimmung und müssen tunlichst vorher durch Destillation oder Behandeln mit geeigneten Lösungsmitteln entfernt werden. Sulfate werden durch Behandeln mit Bariumacetat unschädlich gemacht. Bei Protolschlempen, die neben Glycerin auch Trimethylenglykol enthalten, ist die Methode nicht anwendbar, da 1% Trimethylenglykol 2,42% Glycerin vortäuscht¹⁾.

β) Die Modifikation nach Willstätter und Madinaveitia²⁾ vermeidet die Nachteile der Zeisel-Fantoschen Methode (Benutzung von großen Mengen Substanz und Jodwasserstoffsäure, Verwendung von alkoholischer Lauge und damit durch Alkohol bedingte Fehlerquelle).

Die Probe (etwa 0,2 g) wird im Zersetzungskolben des Zeisel-Fantoschen Apparates abgewogen und mit 10 cm³ Jodwasserstoffsäure (1,8) versetzt. Man erwärmt dann zunächst auf 100—115° (Badtemperatur), bis die Reaktion eintritt, die sich durch starke Jodausscheidung und Fällung der vorgelegten Silberlösung zu erkennen gibt. Man hält die Temperatur noch so lange konstant (20 bis 40 min), bis die Silberlösung sich wieder geklärt hat und die Zersetzung so gut wie beendet ist. Dann wird die Badtemperatur auf 130—140° gesteigert und das Erhitzen noch mindestens 1 h lang fortgesetzt.

Die Zahlen, die Willstätter erhält, fallen ein wenig niedriger aus als nach dem Zeisel-Fantoschen Verfahren.

¹⁾ C. A. Rojahn, Ber. 52, 1454 (1919). ²⁾ Ber. 45, 2825 (1912).

d) Extraktionsverfahren von A. A. Shukoff und P. J. Schestakoff¹⁾

hat sich in der Technik teilweise, nämlich bei Glycerinwasser und Seifenunterlaugen, gut bewährt²⁾, weniger gut bei Roh- und Reinglycerin. Gegenüber der Acetinmethode fallen die Ergebnisse wiederholt um 1—2⁰/₁₀ zu hoch aus, wenn sich auch in den meisten Fällen gute Übereinstimmungen zeigen³⁾. Ein Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß das Glycerin in Substanz gewonnen wird⁴⁾.

Die bei Temperaturen unter 80° zur Sirupdicke eingedampfte Glycerinlösung (mit 1 g Glyceringehalt) wird, mit entwässertem Natriumsulfat gemischt, im Soxhlet mit Aceton ausgezogen.

Der Apparat darf nur Schliffverbindungen haben; das Aceton muß mit geglühter Pottasche getrocknet und destilliert sein. Nach vierstündiger Extraktion wird das Lösungsmittel abdestilliert (unter 80°) und das zurückbleibende Glycerin gewogen.

[e) Destillationsmethoden.

Um den störenden Einfluß organischer Verunreinigungen, der bei allen beschriebenen Methoden unsichere Resultate bedingt, zu beseitigen, ist vorgeschlagen worden, den Glyceringehalt durch eine Probedestillation zu ermitteln.

Bei den älteren Verfahren⁵⁾ wird im Luftstrom und Vakuum destilliert, so daß Zersetzungen die Ergebnisse beeinträchtigen. Auch die

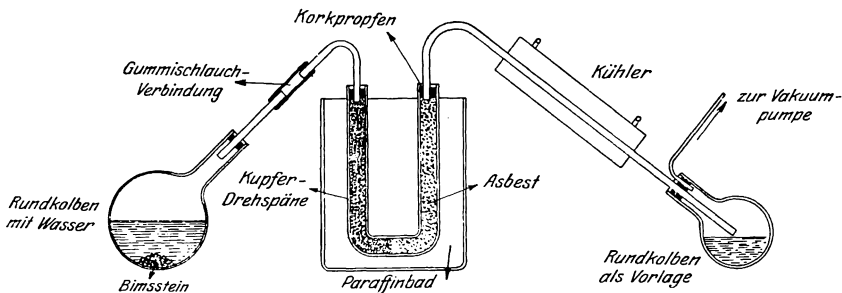


Abb. 167. Destillationsapparat zur Glycerinbestimmung nach Janssens.

im folgenden beschriebene, in Amerika⁶⁾ übliche Destillationsprobe wird von Kellner als nicht genügend genau angesprochen, wohl deshalb, weil sie ohne genügende Kondensationsvorlagen arbeitet.

In einem Paraffinbad (Abb. 167) befindet sich ein U-Rohr, das Kupferdrehspäne und die in Asbest aufgesaugte Substanz enthält. Bei der Badtemperatur 200° wird ein Wasserdampfdestillat von der etwa 20fachen Menge des erwarteten

¹⁾ Z. angew. Chem. 18, 294 (1905).

²⁾ Dynamit A. G. in Schlebusch, *ibid.* 18, 1656 (1905).

³⁾ W. Landsberger, Chem. Umsch. 12, 150 (1905).

⁴⁾ Marcusson, Ubbelohde-Goldschmidt I, 259.

⁵⁾ Jaffé, Ber. 23, 123 (1893); Heller, Seifenfabr. 13, 453 (1893); Chem.-Ztg. Rep. 1894, 28.

⁶⁾ Janssens, Seifensiederztg. 33, 286 (1906).

Glycerins übergetrieben und darin der Glyceringehalt aus dem spezifischen Gewicht oder nach einer chemischen Methode bestimmt.

In neuerer Zeit, als bei der Untersuchung der meist trimethylenglykolphaltigen Protolschlempen selbst die Isopropyljodidmethode ver-

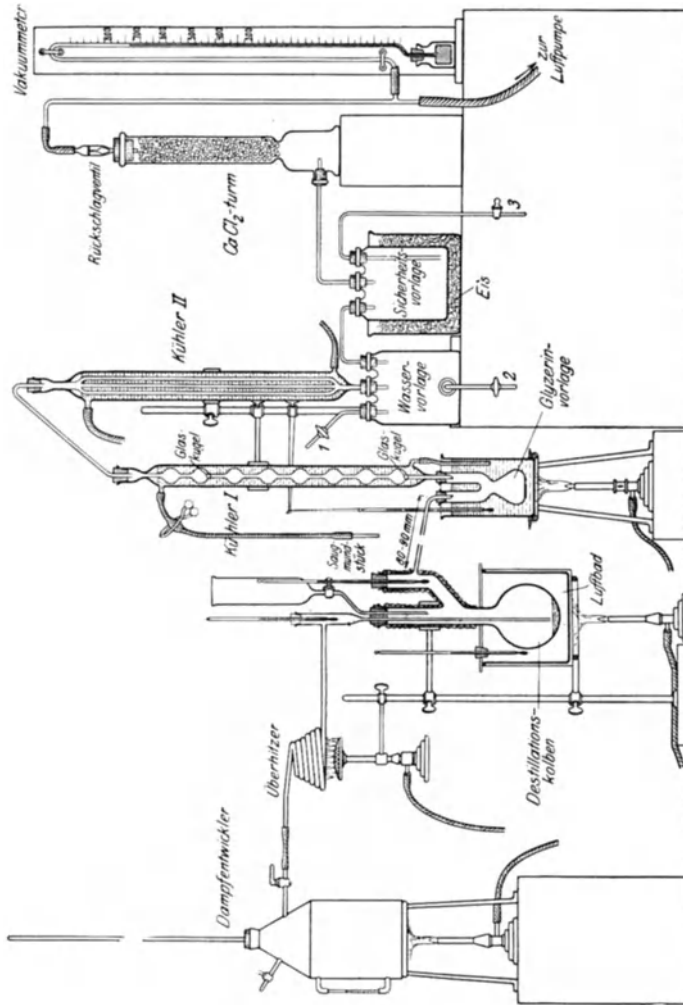


Abb. 168. Glycerindestillationsapparat der Chemisch-Technischen Reichsanstalt.

sagte, hat die Chemisch-Technische Reichsanstalt (früher Militärversuchsanstalt) unter Beachtung österreichischer Vorschläge eine brauchbare Probedestillation¹⁾ ausgearbeitet, die obigen Mangel ver-

¹⁾ Seifenfabr. 40, 373 (1920).

meidet und in der vorstehend abgebildeten Apparatur (s. Abb. 168) ausgeführt wird.

Eine etwa 20 g Reinglycerin enthaltende Substanzmenge wird in den Claisenkolben eingewogen und unter Vakuum (20—40 mm) und allmählichem Anwärmen des Luftbades (auf 150—170°) entwässert. Das Wasserbad mit der Glycerinvorlage wird dabei auf 50—60° gehalten und hieraus gleichzeitig der Kugelhühler gespeist. In knapp 1 h ist die Hauptmenge des Wassers übergetrieben (erkennbar an der Trockenheit der an den Glaswänden sitzenden Salzausscheidungen); dann wird das Glycerin mit überhitztem Wasserdampf (bis 280°) übergetrieben und das Luftbad auf 250° erhitzt. Sobald sich am seitlichen Ansatz des Claisenkolbens schwach gelbliche Zersetzungsprodukte zeigen (normal nach 1 h), ist alles Glycerin in die Vorlage destilliert; Reste, die im Kugelhühler sitzen, werden durch Kondenswasser herabgespült, indem man noch 5 min lang Dampf durchleitet und in den Kugelhühler kaltes Wasser eingibt. Zur Konzentrierung des Glycerinwassers wird die Wasserdampfdestillation abgebrochen, das Wasserbad der Vorlage zum Sieden gebracht, siedendes Wasser durch den Kugelhühler geleitet und das im Vakuum abgetriebene Wasser in den folgenden Vorlagen aufgefangen. Nach 10—20 min Trockenzeit kann die Glycerinausbeute in der ersten, evtl. auch in der zweiten Vorlage (falls das Kondensat süß schmeckt) durch Wägung und Dichte- oder Bichromatbestimmung festgestellt und der Destillationsrückstand gewogen werden.

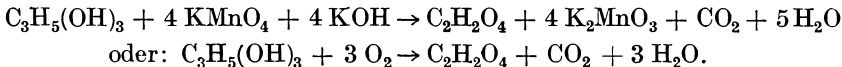
Die Methode bietet neben der quantitativen Gewinnung des Glycerins und der genügenden Anpassung an den technischen Destillationsvorgang den Vorzug der Ausschaltung der organischen Fremdstoffe, von denen das Trimethylenglykol tiefersiedend fortgeht¹⁾. Über Verbesserungen und Ausgestaltung des Verfahrens zu einer allgemeinen Bestimmungsmethode für alle Glycerinwässer wird in der Chemischen Reichsanstalt zur Zeit noch von Dr. Pleus gearbeitet²⁾.

Reinglycerin.

Für die Bestimmung des Gehalts an Reinglycerin kommen alle vorher beschriebenen Verfahren in Betracht, ferner

a) Die Permanganatmethode nach Benedikt und Zsigmondy³⁾,

die auf der Oxydation des Glycerins zu Oxalsäure und Kohlendioxyd durch Einwirkung von Permanganat in alkalischer Lösung beruht, entsprechend der Gleichung



2—3 g Fett werden mit Kalihydrat und reinem Methylalkohol verseift. Aus der Seife werden die Fettsäuren nach S. 545 abgeschieden und gut ausgewaschen. Die vereinigten mineralischen Wässer werden durch Filtrieren geklärt, man wäscht

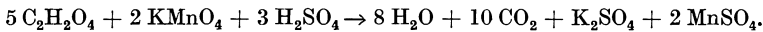
¹⁾ Die Destillationsmethode wird z. B. bei den Ver. Chem. Werken, Charlottenburg, sowie bei der Schiedsstelle „Hessische chem. Prüfungsstation f. d. Gewerbe, Abt. Glycerin“, Darmstadt, in erster Linie benutzt; Privatmitteilung von Dr. Altenburg, V. Ch. W.

²⁾ Privatmitteilung von Dr. Pleus; die Ergebnisse sollen demnächst veröffentlicht werden.

³⁾ Wanklyn und Fox, Chem.-Ztg. 9, 66 (1885); Benedikt und Zsigmondy, Chem.-Ztg. 9, 975 (1885).

nach, neutralisiert mit Kalilauge, setzt noch 10 g Ätzkali in 300 cm³ Wasser hinzu und läßt in der Kälte unter Umschütteln so viel einer 5%igen Permanganatlösung zufließen, bis die Flüssigkeit blau oder schwärzlich gefärbt ist. Nach 1/2 stdg. Stehen wird Wasserstoffsperoxyd unter Vermeidung eines größeren Überschusses zur Zersetzung überschüssigen Permanganats hinzugefügt, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit farblos geworden ist. Das überschüssige Permanganat wird zu MnO₂ reduziert. Man füllt in einem Literkolben bis zur Marke auf, filtriert 500 cm³ ab, kocht zur Zerstörung des Wasserstoffsperoxyds 1/2 h, kühlt auf etwa 60° ab und titriert die Oxalsäure unter Zusatz von Schwefelsäure mit n/10-Permanganatlösung.

2 Mol. Permanganat entsprechen 5 Mol. Glycerin, denn die Oxydation der Oxalsäure erfolgt in saurer Lösung nach folgendem Schema:



Das Verfahren liefert nur genaue Ergebnisse, falls außer Glycerin keine in alkalischer Lösung zu Oxalsäure oxydierbaren Stoffe zugegen sind¹⁾.

b) Physikalische Prüfung.

Im allgemeinen genügt bei reinen, wäßrigen Glycerinen die Ermittlung der physikalischen Konstanten (s. Abschnitt V, S. 662ff.).

c) Probenitrierung für Dynamitglycerin nach Heller²⁾.

20 g des Glycerins läßt man aus einer Bürette tropfenweise in ein Becherglas von 12 cm Höhe und 8 cm Breite fließen, das mit 150 g Nitriersäure (1 Gwtl. rauchende Salpetersäure 1,5 und 2 Gwtl. reine konz. Schwefelsäure 1,845) gefüllt ist. Die Temperatur soll 20° möglichst nicht überschreiten, keinesfalls aber bis 30° steigen. Nach Beendigung der Nitrierung wird das Reaktionsgemisch in einen trockenen graduierten Scheidetrichter übergeführt und beobachtet, ob die Scheidung der zunächst trüben Emulsion in eine obere blanke Nitroglycerinschicht und in eine untere Säureschicht schnell oder spätestens innerhalb 10 min vor sich gegangen ist, und ferner, ob sich die Trennungsfäche von Säure und Nitrat spiegelnd blank zeigt oder nicht. Beim Auftreten einer wolkigen Zwischenschicht von Flocken und Schleiern ist das Glycerin unbrauchbar. Die Säure wird abgezogen, das Nitroglycerin mit Wasser von 30–40° und 20%iger Sodalösung gewaschen und 1/2 h stehen gelassen. Das Volumen der oberen Schicht, mit dem spez. Gew. (d_{15}^{15} 1,6009) multipliziert, ergibt die Ausbeute an Nitroglycerin, die mindestens 207–210% betragen soll. Die theoretische Ausbeute von 246,7% kann wegen der Löslichkeit des Trinitrats in der Nitriersäure und der gleichzeitigen Bildung von Mono- und Dinitrat nicht erreicht werden.

Das erzeugte Nitroglycerin muß mit größter Vorsicht abgezogen und zerstört werden. Hierzu wird es ebenso wie die Säure in mehreren Portionen in mit viel Kieselgur gefüllte Porzellanschalen eingelassen, vorsichtig mit dem Glasstab gemischt und im Freien angezündet, wo die Mischung gefahrlos versprüht.

Ein in Sprengstoffabriken viel benutzter Nitrierapparat ist der von Nowak verbesserte Schlegelsche Apparat³⁾.

¹⁾ Willstätter und Madinaveitia, Ber. 45, 2825 (1912).

²⁾ Einheitsmethoden S. 89; s. a. H. Kast, Spreng- und Zündstoffe in Posts Chem. Techn. Analyse II, 920 (1920) und Lunge - Berl, Bd. II, S. 1221.

³⁾ Lunge - Berl, Bd. II., S. 1222.

V. Physikalische Konstanten des reinen Glycerins.

Tabelle 159.

Spezifisches Gewicht und Brechungsexponent wäßriger Glycerinlösungen nach Gerlach und Skalweit¹⁾.

Glycerin %/o	d_{15}^{150}	n_D^{150}	Glycerin %/o	d_{15}^{150}	n_D^{150}	Glycerin %/o	d_{15}^{150}	n_D^{150}	Glycerin %/o	d_{15}^{150}	n_D^{150}
100	1,2653	1,4742	75	1,1990	1,4369	50	1,1290	1,3996	25	1,0620	1,3647
99	1,2628	1,4728	74	1,1962	1,4354	49	1,1263	1,3981	24	1,0594	1,3633
98	1,2602	1,4712	73	1,1934	1,4339	48	1,1236	1,3966	23	1,0568	1,3620
97	1,2577	1,4698	72	1,1906	1,4324	47	1,1209	1,3952	22	1,0542	1,3607
96	1,2552	1,4684	71	1,1878	1,4309	46	1,1182	1,3938	21	1,0516	1,3594
95	1,2526	1,4670	70	1,1850	1,4295	45	1,1155	1,3924	20	1,0490	1,3581
94	1,2501	1,4655	69	1,1822	1,4280	44	1,1128	1,3910	19	1,0466	1,3568
93	1,2476	1,4640	68	1,1794	1,4265	43	1,1101	1,3896	18	1,0441	1,3555
92	1,2451	1,4625	67	1,1766	1,4250	42	1,1074	1,3882	17	1,0417	1,3542
91	1,2425	1,4610	66	1,1738	1,4235	41	1,1047	1,3868	16	1,0392	1,3529
90	1,2400	1,4595	65	1,1710	1,4220	40	1,1020	1,3854	15	1,0368	1,3516
89	1,2373	1,4580	64	1,1682	1,4205	39	1,0993	1,3840	14	1,0343	1,3503
88	1,2346	1,4565	63	1,1654	1,4190	38	1,0966	1,3827	13	1,0319	1,3490
87	1,2319	1,4550	62	1,1626	1,4175	37	1,0939	1,3813	12	1,0294	1,3477
86	1,2292	1,4535	61	1,1598	1,4160	36	1,0912	1,3799	11	1,0270	1,3464
85	1,2265	1,4520	60	1,1570	1,4144	35	1,0885	1,3785	10	1,0245	1,3452
84	1,2238	1,4505	59	1,1542	1,4129	34	1,0858	1,3771	9	1,0221	1,3439
83	1,2211	1,4490	58	1,1514	1,4114	33	1,0831	1,3757	8	1,0196	1,3426
82	1,2184	1,4475	57	1,1486	1,4099	32	1,0804	1,3743	7	1,0172	1,3414
81	1,2157	1,4460	56	1,1458	1,4084	31	1,0777	1,3729	6	1,0147	1,3402
80	1,2130	1,4444	55	1,1430	1,4069	30	1,0750	1,3715	5	1,0123	1,3390
79	1,2102	1,4429	54	1,1402	1,4054	29	1,0724	1,3701	4	1,0098	1,3378
78	1,2074	1,4414	53	1,1374	1,4039	28	1,0698	1,3687	3	1,0074	1,3366
77	1,2046	1,4399	52	1,1346	1,4024	27	1,0672	1,3674	2	1,0049	1,3354
76	1,2018	1,4384	51	1,1318	1,4010	26	1,0646	1,3660	1	1,0024	1,3342

Tabelle 160.

Ausdehnung wäßriger Glycerinlösungen nach Gerlach.

(Durch Interpolation ergeben sich die Korrekturen für Dichtebestimmungen im Bereich 0—30°).

Glycerin %/o	Vol. bei 0° C	Vol. bei 10° C	Vol. bei 20° C	Vol. bei 30° C
0	10 000	10 001,3	10 016,0	10 041,5
10	10 000	10 010	10 030	10 059
20	10 000	10 020	10 045	10 078
30	10 000	10 025	10 058	10 097
40	10 000	10 030	10 067	10 111
50	10 000	10 034	10 076	10 124
60	10 000	10 038	10 084	10 133
70	10 000	10 042	10 091	10 143
80	10 000	10 043	10 092	10 144
90	10 000	10 045	10 095	10 148
100	10 000	10 045	10 100	10 150

¹⁾ Gerlach, Chem. Ind. 7, 277 (1877); Skalweit, Rep. d. anal. Chem. 5, 18. Nach Grün und Wirth, Z. angew. Chem. 32, I, 59 (1919), sind Gerlachs Werte

Tabelle 161.
Korrekturen der Brechungsexponenten¹⁾.

d_{15}^{15}	Für je 1° Temperaturzunahme
1,00000	0,00008
1,11463	0,00021
1,16270	0,00022
1,19296	0,00023
1,24049	0,00025
1,25350	0,00032

Tabelle 162.
Viscosität wäßriger Glycerinlösungen²⁾.

Prozente Glycerin	d_4^{15}	E_{24}	Prozente Glycerin	d_4^{15}	E_{24}
100	1,2653	105,00	84	1,2238	7,90
99	1,2628	77,00	83	1,2211	7,20
98	1,2602	64,75	82	1,2184	6,50
97	1,2577	53,75	81	1,2157	5,90
96	1,2552	45,00	80	1,2130	5,40
95	1,2526	38,00	79	1,2102	5,00
94	1,2501	32,35	78	1,2074	4,62
93	1,2476	27,65	77	1,2046	4,28
92	1,2451	23,50	76	1,2018	3,95
91	1,2425	20,00	75	1,1990	3,65
90	1,2400	17,00	74	1,1962	3,40
89	1,2373	14,70	73	1,1934	3,15
88	1,2346	12,85	72	1,1906	2,95
87	1,2319	11,30	71	1,1878	2,75
86	1,2292	10,00	70	1,1850	2,61
85	1,2265	8,90			

der spez. Gewichte am genauesten. Die Refraktionen sind der Skalweitschen Tabelle entnommen.

¹⁾ Nach Grün, Fettindustrie, in Lunge - Berl, III, 692 (1923).

²⁾ Aus Deite-Kellner, Das Glycerin (1923), S. 375.

Tabelle 163.

Siedepunkte und Dampfspannungen wäßriger Glycerinlösungen¹⁾.

Gewichts- teile Gly- cerin in 100 Teilen der Lösung	Kp_{760} mm	Spannkraft der Dämpfe von Glycerinlösungen bei 100° C		Gewichts- teile Gly- cerin in 100 Teilen der Lösung	Kp_{760} mm	Spannkraft der Dämpfe von Glycerinlösungen bei 100° C	
		Verminderte Spannkraft gegen Wasser- dampf mm	Spannkraft mm			Verminderte Spannkraft gegen Wasser- dampf mm	Spannkraft mm
100	290	696	64	78	119	341	419
99	239	673	87	77	118,2	330	430
98	208	653	107	76	117,4	320	440
97	188	634	126	75	116,7	310	450
96	175	616	144	74	116	300	460
95	164	598	162	73	115,4	290	470
94	156	580	180	72	114,8	280	480
93	150	562	198	71	114,2	271	489
92	145	545	215	70	113,6	264	496
91	141	529	231	65	111,3	227	553
90	138	513	247	60	109	195	565
89	135	497	263	55	107,5	167	593
88	132,5	481	279	50	106	142	618
87	130,5	465	295	45	105	121	639
86	129	449	311	40	104	103	657
85	127,5	434	326	35	103,4	85	675
84	126	420	340	30	102,8	70	690
83	124,5	405	355	25	102,3	56	704
82	123	390	370	20	101,8	43	717
81	122	376	384	10	100,9	20	740
80	121	364	396	0	100	0	760
79	120	352	408				

E. Seifen.

I. Technologisches²⁾.1. Haus- und Toiletteseifen³⁾.

Seifen, d. h. die Alkalisalze der höheren Fett- bzw. Harzsäuren, werden durch Versieden oder kalte Verseifung von Fetten, Fett- bzw. Harzsäuren mit starken Laugen bzw. Soda und Pottasche gewonnen. Seit langer Zeit wird die Gewinnung aus den Fettsäuren bevorzugt, weil die hierzu nötige vorhergehende Spaltung der Fette im Autoklaven, nach Twitchell, oder durch Enzyme (s. S. 636ff.) durch die gleichzeitige Gewinnung eines verhältnismäßig reinen Glycerins lohnender wurde. Beim Kребitz-Verfahren, das zur Herstellung sehr heller,

¹⁾ Nach Gerlach, loc. cit.²⁾ Ubbelohde - Goldschmidt, Bd. 3, S. 396ff.; F. Goldschmidt, Fettsäure, Glycerin und Seifen in R. O. Herzogs „Chem. Technologie der org. Verbindungen“, Heidelberg 1912, Verl. C. Winter; W. Schrauth, 5. Aufl. von Deites Seifenfabrikation, 1921. ³⁾ Unter Mitwirkung von J. Davidsohn.

völlig neutraler Toiletteseifen dient, werden aus den Fetten durch Verseifen mit Ätzkalk hergestellte Calciumseifen nach Auslaugen des Glycerins durch Wasser mit Natriumcarbonat in Natriumseifen umgesetzt.

Als Rohmaterial zur Seifenfabrikation dienen fast alle pflanzlichen und tierischen Fette, jedoch, abgesehen von Fetten für Toilette- und medizinischen Seifen, meistens nur billigere Fette und Harze; auch gehärtete Öle (S. 627 ff.) werden in steigendem Maße zu diesem Zwecke herangezogen. Je niedriger die Jodzahl eines Fettes ist, um so geeigneter ist es zur Kernseifenbereitung; je höher die Jodzahl, um so geeigneter ist das Fett zur Schmierseifenfabrikation, insbesondere für sog. glatte Schmierseifen (Leinöl und Sojabohnenöl). Ein Gehalt an Oxysäuren macht Fette ungeeignet für die Kernseifenfabrikation, da die Alkaliseifen der Oxysäuren sich schwer aussalzen lassen und in der Unterlage verbleiben.

Zur Zeit der Fettknappheit wurden auch geringwertige Abfallfette, z. B. Fettschlamm aus Fettfängern, aus Bleicherde extrahierte Ölreste u. dgl. nach Abspaltung des Glycerins zu Seifen verarbeitet. Harz (Kolophonium) wird Hausseifen in Mengen bis zu 20% und darüber, Toiletteseifen gelegentlich auch in kleineren Mengen zur Verbesserung des Schaumvermögens und Verbilligung der Seife zugesetzt.

Das Verseifen der Fette erfolgt in großen schmiedeeisernen Kesseln. Aus diesen gelangt die Seife in Kühlkästen oder in Kühlpressen. In ersteren (Seifenformen) erstarrt die flüssige Seife in 12—20 Tagen, in letzteren in 30—45 min. Die erstarrten Blöcke werden durch drahtbespannte Rahmen in einzelne Platten und Riegel zerschnitten, die durch abermalige Teilung in die üblichen Handstücke verwandelt werden. Besonders verarbeitet werden noch die feineren Toiletteseifen, die sog. „pilierten Seifen“. Die Grundseife wird dazu in feinen Spänen getrocknet, mit Parfüm, Farbstoffen und medikamentösen Zusätzen vermischt und durch Walzenmaschinen (Piliermaschinen, Broyeusen) zu feinen Blättern gewalzt, die in einer Strangpresse (Peloteuse) in kompakte Riegel gepreßt werden.

Weiche Seifen, sog. Schmierseifen, sind Kaliseifen, sie enthalten noch das gesamte abgespaltene Glycerin, sofern sie aus den Fetten selbst und nicht aus Fettsäuren hergestellt sind, ferner überschüssige Lauge oder Fett, Salze und alle Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien und sind typische „Leimseifen“ (s. unten). Das vielfach bevorzugte gekörnte Aussehen der Schmierseifen ist auf Kristallisation von stearinsäurem und palmitinsäurem Kali zurückzuführen. Bei den „Silberseifen“, die größere Mengen fester Fettsäuren enthalten, wird zum Verseifen ein Gemenge von Kali- und Natronlauge genommen, wodurch sich in der Schmierseife die seidenartig glänzenden Natronseifen ausscheiden. Feste Kaliseifen erhält man bei Verwendung hochschmelzender Fette und Wachse (Japanwachs, Walrat, chinesisches Wachs, Bienenwachs). Die für reine Schmierseifen angegebene Definition verlangt für diese einen Mindestgehalt von 38% Fettsäure (als Hydrat berechnet).

Harte oder Natronseifen werden entweder durch kaltes Rühren der einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzten Fette (für Toiletteseife besonders Cocos- und Palmkernfett) mit starker Natronlauge oder durch Kochen der Fette mit Natronlauge bzw. der Fettsäuren mit Soda gewonnen. Die im Leim erstarrten sog. Leimseifen, ebenso die sog. gefüllten, größtenteils aus Cocosfett gewonnenen Seifen enthalten mehr Wasser als die durch Aussalzen mit Kochsalz gewonnenen Kernseifen, welche in der Regel einen Wassergehalt von 20—30% haben, und auch Kernseife, „auf Unterlage gesotten“ heißen. Hierher gehört z. B. die Berliner Oberschalseife. Die kalt gerührten Seifen enthalten im Gegensatz zu den Kernseifen stets noch Glycerin (bei Verarbeitung von Neutralfetten), überschüssiges Alkali und Verunreinigungen, häufig Füllstoffe.

Die häufigere Art der Herstellung der Kernseife, besonders wenn sog. Leimfette wie Cocosfett usw. mitverarbeitet werden, z. B. auch bei der Verarbeitung von hellem neutralfetthaltigem „Soapstock“, geschieht auf „Leimniederschlag“, d. h. es wird nach dem Verseifen mit Natronlauge weniger Kochsalz zugefügt, als zum völligen Aussalzen der Seife erforderlich ist. Dadurch bildet sich eine in der Wärme flüssige „Kernseife auf Leimniederschlag“. Der Leimniederschlag

wird zur Rückgewinnung des Alkaliüberschusses „ausgestochen“, d. h. mit Fettsäure durchgesotten; die entstehende Seife wird meist schon durch die vorhandene Elektrolytmenge ausgesalzen, evtl. nach Erhöhung der Salzkonzentration.

Unter „Schleifen“ der Seifen, das im Effekt der vorstehend beschriebenen Art der Seifenherstellung ähnlich ist, versteht man das Verdünnen der mit der ausgesalzenen Seife in Berührung befindlichen salzhaltigen Siedelauge bis zu dem Punkte, daß ihre aussalzende Wirkung gemildert wird und sie beim Erkalten eine Gallerte darstellt (Leimniederschlag). Auf diesem setzt sich die fertige Kernseife ab. Während diese vorher infolge koagulierender Elektrolytwirkung körnigklumpig war, wird sie durch das „Schleifen“ makroskopisch homogen und hat, erkalte, ein glattes, nicht fleckiges Aussehen. Die üblichen Hausseifen, z. B. die Oranienburger Kernseife, glatte weiße Kernseife, venetianische Seife und „Sulfurölseife für technische Zwecke“ sind „geschliffene“ Kernseifen. Das Schleifen bezweckt also ein Glätten der rauhen Kernseife.

Nach der früheren Definition¹⁾ war „Kernseife“ eine aus festen oder flüssigen Fetten oder Fettsäuren mit oder ohne Harzzusatz gesottene reine, von irgendwelchen Füllstoffen freie Seife, die wenigstens 60% Fettsäuren einschließlich Harzsäuren (als Hydrat berechnet) enthält.

Kolloidchemisch²⁾ versteht man unter Kernseifen „die durch Koagulation des Seifenleims unter Aufhebung der Homogenität der räumlichen Verteilung in der Lösung entstehenden (festen) Seifen“. Sie sind also ihrer Bildung nach Gele, die (nach Goldschmidt) Adsorptionsverbindungen von fettsaurem Salz mit Wasser und dem Elektrolyt (Mineralsalz) sind.

Bisher waren nur feste Kernseifen mit Natrium als Metallbasis bekannt. Neuerdings gelang es aber, durch Aussalzen von Kalileimseifenlösungen mittels Kaliumacetat feste, Silberfluß — nach Leimdörfer das charakteristische Kennzeichen der Kernseifen — aufweisende Kernseifen von hoher Reinheit herzustellen³⁾. Wegen der hohen Schaumkraft dieser Seife, ihrer milden Wirkung auf das zu reinigende Objekt, ihrer leichten Löslichkeit und Emulgierfähigkeit und der nunmehr durch die Kernseifenstruktur bedingten hohen Reinheit wird die Bedeutung dieser Seifen für die Medizin, Kosmetik, Textilindustrie, z. B. Sericinentfernung aus Seide, hervorgehoben.

Die Grundseifen für Toiletteseifen werden besonders sorgfältig aus dem besten Rohmaterial hergestellt und sind in der Regel ganz neutral. Enthalten sie einen sehr geringen Überschuß an freiem Alkali, so schadet dieser nicht, weil er beim nachfolgenden Trocknen der Späne durch die Kohlensäure der Luft unschädlich gemacht wird (sog. Carbonisation).

Einzelne Toiletteseifen werden mitunter überfettet, d. h. sie enthalten bis 10% unverseiftes Fett, gewöhnlich Lanolin (Lanolinseife). Durch diesen Zusatz wird der Einfluß des beim Waschen hydrolytisch abgespaltenen freien Alkalis gemildert. Denselben Zweck erreicht man durch Zusatz von Casein.

Für Waschseifen sind solche Zusätze natürlich nicht angebracht, während sie auf die Haut günstig wirken.

Schwimmseifen (Badeseifen) werden durch Einrühren von Luft in die halbfeste Seife erhalten, wodurch ein schaumiges, auf Wasser schwimmendes Produkt erzielt wird.

Marmorierte Seife erhält man, wenn die auf recht konzentrierter Unterlage hergestellte Kernseife bei möglichst tiefer Temperatur aus dem Kessel gebracht wird; die in bedeutender Menge adsorbierten Salze geben dann beim Erkalten Homogenitätsstörungen, da die erkaltete Seife bereits zu viscos ist, um sich noch in zwei scharfe Schichten trennen zu können. In ähnlicher Weise entsteht in den Eschweger oder Halbkernseifen, einem Seifenleim von 50% Fettsäuregehalt, durch den Elektrolytgehalt erst beim Erkalten der Seife in der Form durch partielle Aussalzung eine charakteristische Inhomogenität. Die Marmorierung der Eschweger Seife wird durch Farbstoffe besonders hervorgehoben, z. B. Ultramarin u. dgl.

¹⁾ Seifensiederztg. 40, 741 (1913); vgl. a. S. 669.

²⁾ Th. Legradi, Chem.-Ztg. 46, 784 (1922).

³⁾ Ders. Z. Öl- u. Fettind. 41, 809 (1921) und Seifensiederztg. 49, 237 (1922).

Transparentseifen, sog. Glycerinseifen, sind Leimseifen, bei denen durch Zusatz von Alkohol oder Zucker einer Vergrößerung der Kolloidteilchengröße entgegengewirkt und die Krystallisation gehemmt wird, so daß die Seife durchsichtig bleibt.

Medizinische Seifen sind meistens pilierte Seifen (s. oben), denen auf der Walzenmaschine die medikamentösen Zusätze zugesetzt werden; diese dürfen nicht mit den Seifen in Reaktion treten.

Ein Verfahren von Leimdörfer zur Herstellung von harten Kern-, Halbkern- und Leimseifen aus Fetten und Fettsäuren bzw. einem Gemenge beider, in welchem neben gewöhnlichen Fetten und Fettsäuren oxydierte, polymerisierte, Halogen oder Säureradikale enthaltende Fettsäuren vorkommen, hat sich auch zur Erzielung einer besseren Schaumkraft der Seifen bewährt¹⁾. Denselben Effekt bezweckt ein D.R.P. Nr. 275 171, nach welchem den aus harten Fetten hergestellten fertigen Seifen 5–15% Ricinusölfettsäure oder Fettschwefelsäure oder oxydierte geblasene Fettsäuren zugesetzt werden²⁾. Durch diese Zusätze soll die schädliche reduzierende Wirkung, welche auf oxydierende, der Seife zugesetzte Medikamente bzw. kosmetische Stoffe, wie Perborate, Superoxyde, Quecksilberoxycyanid usw., von der Seife ausgeübt wird, verhindert werden, wodurch die kosmetischen Eigenschaften der Seife erhöht werden. Durch ähnliche Zusätze werden nach D.R.P. Nr. 275 172 von Schrauth bei gleichzeitiger Gegenwart von im Benzolkern substituierten Kresolen dauernder wirksame Phenolseifen erzeugt.

Kaliseifen schäumen gut; der Schaum ist kleinblasig und hält lange an. Wegen der Hygroskopizität der Kaliseife trocknet die obere Seifenschicht nur langsam ein. Von Natronseifen schäumen die des Cocosfetts und Palmkernfetts am besten, aber der Schaum ist großblasig und von kurzer Dauer. Dann folgen Ricinusöl (kalt verseift und nicht ausgesalzen), Olivenöl, Kürbiskern-, Sonnenblumen-, Knochenöl, Knochen-, Schweine-, Pferdefett, Talg, halbtrocknende und trocknende Öle, Stearin, chinesischer Pflanzentalg, gehärtete Öle, Rüböl.

Die Natronseife des Ricinusöls ist gegen Elektrolyte sehr unempfindlich und läßt sich nur durch Natronlauge aussalzen. Verhältnis von NaOH im Kerne zu NaOH in Unterlauge = 65 : 100; die hohe Elektrolytkonzentration verhindert aber das Schäumen der Seifen, das auf einer Quellung der Seifenteile beruht³⁾. Letztere nehmen Wasser auf und gehen unter Volumenvermehrung in eine Gallerte über. Kommt diese mit einem Gas, z. B. Luft, unter Stoß oder Reibung zusammen, so bildet sie den Seifenschaum, in dem die Seifenteilchen Kugelgestalt annehmen. Je härter das Seifenstück und je niedriger die Quellungstemperatur, um so größer ist der Krümmungsradius. Deshalb geben die weicheren Schmierseifen kleinblasigeren, dickwandigeren und damit haltbareren Schaum. Die Wand der Seifenblase ist um so viscoser und haltbarer, je rascher die Quellung erfolgt. Die Geschwindigkeit der Quellung mißt man, indem man einen 1 cm breiten Seifenwürfel 1 h in Wasser von 10–12° hängt und die Gewichtsvermehrung bestimmt; ihr ist die Schaumkraft proportional.

2. Textilseifen⁴⁾.

Diese Seifen dienen zur Wollwäscherei, zum Walkprozeß, zur chemischen Wäscherei, Färberei und Druckerei der Baumwolle, Wolle, Seide usw.

a) Seifen für Wollwäscherei dienen zur Entfernung des Wollschweißfetts und des Schmutzes aus der mit Wasser vorgewaschenen Schafwolle in dem sog. „Leviathan“, einem speziellen automatisch waschenden Maschinen-Komplex, und sind gewöhnlich reine Kaliseifen oder Kali-Natronseifen, die in Rücksicht

¹⁾ Bergo, Seifensiederztg. **41**, 140 (1914).

²⁾ Schrauth, ebenda **40**, 1298 (1913).

³⁾ J. Leimdörfer, Seifensiederztg. **46**, 273, 295, 317, 339 (1919).

⁴⁾ Ubbelohde - Goldschmidt, Bd. 3, S. 726ff.; Herbig, Die Öle und Fette in der Textilindustrie. Stuttgart 1923, S. 100ff.

auf die Empfindlichkeit der obersten Schuppenschicht der Wolle kein freies Ätzalkali enthalten dürfen. Schon Sodalösung greift die Wollfaser an.

Entsprechend der Anforderung, daß sich diese Seifen leicht in Wasser lösen, einen niedrigen Trübungspunkt und gutes Schaumvermögen haben sollen, und daß sie sich leicht aus der Wollfaser herauswaschen lassen müssen, sind am geeignetsten Oleinkali- oder auch Sulfurölseifen (aus Sulfuröl rein oder mit gleicher Menge Olein und Arachisöl). Feste Kaliseifen sind ebenfalls bereits in großer Zahl, nach verschiedenen Prinzipien hergestellt (s. oben), in Gebrauch.

Ferner werden seit längerer Zeit Mischungen von organischen Fettlösungsmitteln, wie gechlorten Kohlenwasserstoffen oder hydrierten Kohlenwasserstoffen (Tetralin, Dekalin) bzw. Phenolen (Hexalin, Methylhexalin, s. S. 430) mit Seifenlösungen zur Reinigung der Wolle empfohlen¹⁾. Hexalin und Methylhexalin sind wegen ihres Alkoholcharakters nicht mehr alkali-, aber seifenlöslich, so daß z. B. Oleinalkaliseife mit 25% Wasser beliebige Mengen Hexalin löst²⁾. Hexalin und Methylhexalin lösen auch Kalk- und Magnesiaseifen, so daß die mit diesen Lösungsmitteln hergestellten Seifen auch in kalkhaltigem Wasser völlig löslich sind und deshalb für Textilzwecke besonders empfohlen werden, zumal die Seifen auch Mineralöle leicht lösen.

Das Schaumvermögen der Seifen wird erst durch größere Zusätze der genannten Alkohole und wahrscheinlich dadurch beeinträchtigt, daß sie als Alkohole die Hydrolyse zurückdrängen.

Obwohl die genannten neuen Waschmittel, z. B. auch Lanadin, eine 87% Trichloräthylen enthaltende alkoholische Seifenlösung, von verschiedenen Seiten³⁾ empfohlen werden, wird auf die Giftigkeit mehrerer der genannten Fettlösungsmittel, insbesondere der gechlorten Kohlenwasserstoffe hingewiesen⁴⁾, während von seiten der Produzenten dieser Mangel auf Grund von Sachverständigengutachten bestritten wird⁵⁾.

Herbig möchte ein endgültiges Urteil über die neuen Waschmittel noch nicht abgeben⁶⁾ und wirft noch die Frage auf, ob die stark riechenden gechlorten und hydrierten Lösungsmittel bis zur völligen Geruchlosigkeit des Waschgutes durch Nachspülen beseitigt werden können und wie sich ihre Rentabilität gegenüber der bisherigen Verwendung von Soda und Seife bei der Wollwäscherei stellt.

b) Die Seifen für den Walkprozeß sind dessen drei Phasen angepaßt. Für die Vorwäsche („Lodenwäsche“, „Entgerben“), in der das vom Spinnprozeß herrührende Schmalöl aus der Wolle gewaschen werden soll, sind ölsäure Alkali-seifen mit tiefem Trübungspunkt (unterhalb 10°) geeignet. Kammgarne behandelt man mit reinen Seifenlösungen, Streichgarn mit sodahaltigen. Die Walke selbst erfordert Seifen, die neben der Waschwirkung in erster Linie die Wolle verfilzende Eigenschaften zeigen. Die Seifenlösungen müssen bei der Walktemperatur (20 bis 30° bei der Kaltwalke, höher bei der Warmwalke) möglichst viscos, halb feste Massen (Schlichten) darstellen und werden daher vorwiegend aus festen Fetten (Talg, Knochenfett, Walkfett, Palm- oder Palmkernfett u. a.) hergestellt. Für bestimmte Zwecke benutzt man noch feste Natrontalgseifen, neuerdings jedoch hauptsächlich feste Kaliseifen, z. B. Ökonomie-seife⁷⁾ oder Natron-Kaliseifen. Der Gehalt an unverseifbaren Stoffen kann zu unangenehmen Folgen beim Färben (Flecken-, Wolkenbildung) führen; auch Tran- oder Leinölfettsäuren sind im Ansatz zu vermeiden, da es meist sehr schwer ist, in der Nachwäsche den unangenehmen Geruch aus dem Walkgut zu bringen. Alkalität der Seifen ist möglichst zu vermeiden; nur für nicht vorgewaschenes Material, in der sog. Fettwalke, werden

¹⁾ W. Schrauth, Z. angew. Chem. **35**, 25 (1922); Z. Öl- u. Fettind. **41**, 129 und 587 (1921); Welwart, Chem.-Ztg. **47**, 727 (1923).

²⁾ Hueter, Z. Öl- u. Fettind. **41**, 534 (1921).

³⁾ Herbig, loc. cit., Z. f. d. gesamte Textilind. 1921, S. 224, 434 und Krings, Seifensiederztg. **49**, 190, 205 (1922).

⁴⁾ L. Lewin, Z. Öl- u. Fettind. **40**, 421, 439 (1920).

⁵⁾ Herbig, ebenda **41**, 790 (1921).

⁶⁾ Die Öle und Fette in der Textilindustrie S. 108.

⁷⁾ Vgl. H. Liebe, Seifensiederztg. **37**, 700 (1910).

stärker alkalische Seifen verwandt. Für die Nachwäsche, also zum Herauswaschen der Walkseifen, kommen wieder ähnliche Seifen wie bei der Vorwäsche in Frage.

c) In der chemischen Wäscherei sind außer Marseiller Seifen¹⁾, d. s. auf Leimniederschlag oder Unterlage gesottene Kernseifen aus Olivenöl, Palmkernfett, Arachis-, Cottonöl u. a., Schmierseifen und Türkischrotölseifen in steigendem Maße mit Fettlösungsmitteln versetzte Seifen (Benzinseifen, Tetrapol u. dgl., s. S. 710) in Gebrauch. Für besondere Zwecke, so zum Waschen empfindlicher Wolle und Seide, werden Gallseifen²⁾ und Saponinlösungen (s. S. 698) bevorzugt.

Wegen des schwierigen, in Gewebe und Färbung wechselnden Arbeitsgutes müssen die Seifen sorgfältig dem jeweiligen Zweck angepaßt sein. Besonders geeignet sind die Benzinseifen³⁾, d. s. durch Zusatz alkoholischer Ölsäurelösung benzinlöslich gemachte Alkali- (auch Ammoniak-) Seifen von flüssiger bis fester Konsistenz. Der Seifenzusatz beseitigt zugleich auch die elektrische Erregbarkeit des Waschbenzins (s. S. 129). Als weitere Beimischungen sind Essigester, Tri-, Tetra-, auch Anilin zu nennen.

Fleckwasser sind meist Gemische von Fettlösungsmitteln mit Ammoniak, zuweilen aber auch mit ölsauerm Alkali (namentlich Ammoniak) versetzt.

d) Seifen für Baumwoll- und Seidenfärberei und -druck erfüllen die verschiedensten Funktionen [Beizen, Avivieren, Erzeugung der Echtheit (Reibechtheit) der Färbung, Auswaschen u. a.]; in der Wollfärberei sind sie von geringerer Bedeutung. Neben Marseiller Seifen (s. o.) und Türkischrotölseifen (s. S. 704 ff.) sind auch Ökonomieseife, Schmierseifen u. dgl. in Gebrauch.

Zum Entbasten der Seide dienende Marseiller Seife soll alkalifrei ($< 0,03\%$ Na_2O) sein und möglichst kein Unverseifbares und unverseiftes Fett enthalten. Auch ein Harzgehalt führt leicht zu fehlerhaften Färbungen⁴⁾.

II. Geschäftsbedingungen für den Handel mit Seife.

Die nachstehenden Bedingungen sind in Anlehnung an bestehende Handelsgebräuche vom Fachausschuß für Seifen und Parfümerien der Handelskammer zu Berlin am 6. Oktober 1922 entworfen worden. Ihre endgültige Eignung für den Handelsgebrauch soll durch die Praxis ermittelt werden.

§ 1. Unter der Bezeichnung „Seife“ oder unter einer das Wort „Seife“ mit anderen Worten verbindenden Bezeichnung sind nur solche Reinigungsmittel zu verstehen, welche fettsaure, einschließlich harzsaure Salze in einer für den Waschvorgang oder die technische Verwendung wirksamen Menge enthalten.

§ 2. Unter der Bezeichnung „Kernseife“ oder unter einer das Wort „Kernseife“ enthaltenden Wortverbindung ist nur solche Seife zu verstehen, welche mindestens 60% Fettsäurehydrat enthält. Bei Berechnung des Fettsäurehydrats wird zwischen Fettsäuregehalt und Harzsäuregehalt nicht unterschieden.

§ 3. Bei Seifenpulvern muß der Fettsäuregehalt angegeben werden.

§ 4. Unter der Bezeichnung „reine Schmierseife“ sind nur solche Seifen zu verstehen, die mindestens 38% Fettsäurehydrat enthalten und in denen der überwiegende Teil der darin enthaltenen verseiften Fettsäure an Kali gebunden ist. Zwischen Harzsäuregehalt und Fettsäuregehalt wird nicht unterschieden.

¹⁾ F. Goldschmidt, Seifensiederztg. **37**, 487 (1910); **38**, 26 (1911); J. Davidsohn, ebenda **42**, 432 (1915).

²⁾ H. Meyer, ebenda **42**, 479 (1915); vgl. a. Z. Öl- u. Fettind. **40**, 683 (1920).

³⁾ Eisenstein, Seifenfabr. **25**, 997 (1905); R. Wegener, Seifensiederztg. **44**, 233 (1917).

⁴⁾ Seifen aus Sulfurölen sollen einen natürlichen Harzgehalt (bis 15% der Sulfurölfettsäuren) aufweisen; A. Besson, Chem.-Ztg. **36**, 814 (1912); R. Schwarz, ebenda **37**, 752 (1913); vgl. a. Welwart, Seifensiederztg. **41**, 615 (1914).

Tabelle 164.
Lieferungsbedingungen der Staatsbahnen¹⁾.

Material	Staat	Äußere Erscheinungen	Gehalt an Fettsäuren mindestens %	Sonstige Eigenschaften
Schmier- seife	Preußen 1903	Klar und durchscheinend, geruchlos	40	(Braune oder grüne Seife) soll frei von Kieselsäure, kiesel-sauren Salzen, Ton, Stärkemehl und sonstigen Füllmitteln bzw. fremdartigen Zusätzen und so fest sein, daß sie bei 25° sich nicht zersetzt. Tran und übelriechende Fette dürfen zur Seife nicht ver-wandt werden. Zusatz von Harz ist bis zu 5% des verwendeten Fettes zulässig.
	Bayern 1900	Hellbraun, an den Kanten hell durchscheinend, Kon-sistenz auch im Sommer noch dicksalbenartig, zähe	35	Muß reinste harzfreie Ölseife sein, soll keine fremdartigen, nament-lich ätzenden Bestandteile sowie Beschwerungsmittel haben und Putz- und Schmierzwecken entsprechen. Wasser darf 45% /o Asche (Kali) 10% /o, Verunreinigungen 3,85% /o nicht übersteigen. Unverseiftes Fett sowie freies Alkali dürfen nicht vorhanden sein. Beim Lagern dürfen sich keine flüssigen Ausscheidungen bilden.
	Sachsen 1902	Dickschmierig	45	Muß aus Leinöl hergestellt, frei von schädlichen Stoffen sein.
	Württemberg 1904	Dicksalbenartig, zähe, hell- braun, an den Kanten durchscheinend	35	Reinste, harzfreie Ölseife, darf keine fremdartigen, namentlich ätzenden Bestandteile, Stärkemehl, Erdmetalloxyde enthalten. Muß Putzwecken und, im Wasser gelöst, Schmierzwecken dienen und in lauem Wasser sich gleichmäßig verteilen. Farben aus-geschlossen. Mineralöl und unverseiftes Fett sind unzulässig. Aschengehalt (abgesehen von gebundenem Alkali) unter 5% /o. Spuren von freiem Alkali.

Schmier- seife	Baden 1910	Dicksalbenartig, zähe, hell- braun, an den Kanten durchscheinend	35	Reinste, harzfreie Ölseife, ohne fremde Beimischung und Be- schwerungsmittel, desgl. frei von Mineralöl, Mineralfetten und unverseiftem Fett, nur geringen Gehalt an freiem Alkali be- sitzend. Beim Lagern dürfen sich keine flüssigen Ausscheidungen bilden. Aschengehalt nicht über 5 ⁰ / ₀ .
	Reichslande 1912	Klar und durchscheinend, darf keinen schlechten Ge- ruch besitzen	40	(Grüne) aus Leinöl ohne Beimengung von Tran, Harz usw. Frei von Verunreinigungen, fremden Zusätzen, Farbstoffen. Darf beim Lagern nicht zerfallen, kein Wasser abscheiden, nicht flüssig werden und nicht aus altem, ranzigem Öl hergestellt sein. 8 ⁰ / ₀ Kali enthaltend.
Weiße Seife (Kernseife)	Preußen 1906	Darf keinen besonders auf- fälligen Geruch besitzen, d. h. weder überreichend noch künstlich wohl- riechend	60	Soll neutrale Kernseife sein. Frei von Harz, Kieselsäure, kiesel- sauren Salzen, Ton, Stärkemehl und sonstigen fremdartigen Zusätzen. Beim Waschen ausreichend schäumend. Sie muß trocknen sein, 5 Tage lang der Luft bei 20° ausgesetzt, höchstens 5 ⁰ / ₀ ihres ursprünglichen Gewichtes verlieren.
	Württemberg 1904	—	60	(Kernseife) soll rein, frei von Harz, Kieselsäure und Verun- reinigungen und trocken sein, Wassergehalt nicht über 25 ⁰ / ₀ .
	Baden 1910	Muß fest, nicht schmierig und von nicht zu dunkler Farbe sein	60	Muß ungefüllt sein, frei von fremden Beimengungen und un- verseiftem Fett, höchstens Spuren von freiem Alkali. Wasser- gehalt höchstens 30 ⁰ / ₀ . Olein- und Harzseife nicht zulässig.
	Reichslande 1912	Nicht schmierig, weiß, hart	60	Muß neutrale Kernseife, frei von Unreinigkeiten, gut ausgesalzen sein, 7,5 ⁰ / ₀ Natron, höchstens 30 ⁰ / ₀ Wasser; kein freies Natron oder freie Fettsäure.
Die Bedingungen von Bayern und Sachsen enthalten keine Bestimmungen über weiße Seife.				

1) Anfang 1913 gültig und auch zur Zeit, soweit die Reichsbahnen in Betracht kommen, noch nicht aufgehoben; neue Bedingungen der Reichsbahn werden zur Zeit ausgearbeitet.

Von den älteren Begriffsbestimmungen des Verbandes der Seifenfabrikanten Deutschlands¹⁾ weichen die vorstehenden Festsetzungen insofern auffällig ab, als der Begriff der von Füllmitteln freien „reinen Kernseife“ fallen gelassen ist und auch Leimseifen mit hohem Fettgehalt (60%) im Gegensatz zu der bisherigen technologischen Begriffsfeststellung als „Kernseifen“ angesprochen werden können.

Ganz neuerdings²⁾ wurde bis zur endgültigen Regelung der Angelegenheit der strittige § 2 der obenstehenden Geschäftsbedingungen durch folgenden Passus aus den Begriffsbestimmungen von 1913 ersetzt:

„Unter der Bezeichnung „Kernseife“ dürfen nur in den Handel gebracht werden alle lediglich aus festen oder flüssigen Fetten oder Fettsäuren mit oder ohne Zusatz von Harz hergestellten, technisch reinen Seifen, die im frischen Zustande einen Gehalt von wenigstens 60% seifebildenden Fettsäuren einschließlich Harzsäuren aufweisen. Zusätze von Salzen, Wasserglas, Mehl oder ähnlichen Füllmitteln sind nicht gestattet.“

III. Kolloidale Natur und Hydrolyse wäßriger Seifenlösungen³⁾.

Unter Mitwirkung von W. Bachmann.

Bereits in einer Reihe älterer Arbeiten⁴⁾ hatte sich die Auffassung von der kolloidalen Natur, insbesondere der wäßrigen Seifenlösungen den Weg gebahnt. Die kolloidchemische Betrachtungsweise derartiger Systeme sollte späterhin gefördert werden, namentlich durch die Untersuchungen F. Goldschmidts und seiner Mitarbeiter⁵⁾. Zur Gewißheit wurde der Kolloidcharakter von Seifenlösungen dann auf Grund zahlreicher Arbeiten neuerer Zeit⁶⁾, die abschließend bestätigen, daß die Salze der höheren und mittleren Fettsäuren etwa vom Heptylat bzw. Caprylat an aufwärts in wachsendem Maße kolloide Eigenschaften aufweisen. Bei letzterem läßt sich nach der Goldzahlmethode⁷⁾ bereits eine Schutzwirkung (stabilisierende Wirkung auf Goldhydrosol) nachweisen. Auch beginnt bei ihnen die für die eigentlichen Seifen charakteristische Waschwirkung, welche übrigens schon beim capronsäuren Kalium merklich ist.

Die wäßrigen Seifenlösungen sind demnach nicht als sog. „echte“, homogene Lösungen anzusehen, sondern sie enthalten die „gelöste“

¹⁾ Anhang zu den „Einheitsmethoden 1910“.

²⁾ Sitzung des Fachausschusses für Seifen usw. der Handelskammer zu Berlin, 31. 3. 1924; d. Seifensiederztg. 51, 325 (1924).

³⁾ Merklen, Die Kernseifen, übersetzt von F. Goldschmidt, Halle 1907. — Th. Richert, Über das Aussalzen von Seifen, Inauguraldissertation, Karlsruhe 1911. — Ubbelohde - Goldschmidt, Handbuch Bd. 3.

⁴⁾ Franz Hofmeister, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 25, 6 (1888). — F. Krafft und Wiglow, Ber. 28, 2573 (1895).

⁵⁾ F. Goldschmidt, Koll. Ztschr. 2, 193, 227 (1908).

⁶⁾ F. Goldschmidt und L. Weißmann, Koll. Ztschr. 12, 18 (1913). — J. Leimdörfer, Koll.-chem. Beihefte 2, 343 (1911). — F. Botazzi und C. Victorow, Koll. Ztschr. 8, 220 (1911). — W. Bachmann, Koll. Ztschr. 11, 145 (1912). — C. F. Müller v. Blumencron, Z. Öl- u. Fettind. 42, 101, 139, 155, 171 (1922).

⁷⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchem. 1918, S. 173.

Substanz in Form einer hochgradig feinen Zerteilung, als Submikronen oder Micellen, die eben infolge ihrer Kleinheit mit gewöhnlichen optischen Hilfsmitteln (Lupe, Mikroskop) nicht wahrgenommen werden können, sondern eine homogene Lösung vortäuschen. Erst im Ultramikroskop erweisen sich solche Systeme als nicht optisch leer, als heterogen; sie zeigen in den mittleren Gliedern der Fettsäurereihe (bis etwa zum Caprinat einschl.) submikroskopische Teilchen und die Andeutung einer amikroskopischen dispersen Phase (diffuse Zerstreung), während sich bei den Seifen der höheren Fettsäuren oft auch Mikronen beobachten lassen.

Insbesondere gehören die Seifen zu den Emulsoiden, d. h. denjenigen Kolloiden, die sich zu zwei zusammenhängenden, tropfbaren Flüssigkeitsschichten koagulieren lassen. Aus der kolloidalen Lösung kann als Gel Seife durch Zusatz von Elektrolyten koaguliert werden, was beim Aussalzen der Kernseifen praktisch verwertet wird; die Gele zeigen das typische Verhalten koagulierter Kolloide, Teile des zum Ausfällen benutzten Elektrolyten zu adsorbieren. Die Seifen der Fettsäuren homologer Reihen sind mit um so weniger Elektrolyt aussalzbare, je höher das Molekulargewicht ist; je ungesättigter eine Säure ist, um so mehr Elektrolyt braucht die Seife zum Aussalzen; bei den natürlichen Fetten richtet sich die Elektrolytkonzentration nach dem Mischungsverhältnis, in welchem die Fettsäuren vorliegen. So wird z. B. das viel Laurinsäure enthaltende Cocosfett schwer ausgesalzen, während dies beim stearinsäurereichen Talg viel leichter gelingt. Die Konzentration des Elektrolyten, welche eine Wiederauflösung der Seife verhindert, die sog. Grenzlauge, ist nicht nur für alle Fette eine charakteristische Konstante, sondern auch von den vorhandenen Ionen des Elektrolyten abhängig. Die Natronsalze haben ein stärkeres Aussalzvermögen als die Kalisalze, und bei beiden stuft sich die aussalzende Wirkung in derselben Reihenfolge ab; sie ist am stärksten bei den Hydroxyden, wenig schwächer bei den Chloriden, viel schwächer bei den Carbonaten. Gemäß dem Charakter der Seifenlösungen als hydrophiler (emulsoider) Kolloide sind zum Aussalzen derselben erheblich höhere Elektrolytkonzentrationen erforderlich, als man zur Koagulation hydrophober (suspensoider) Kolloide benötigt. Die Elektrolytempfindlichkeit hydrophiler Systeme ist bekanntlich weit geringer als diejenige hydrophober Kolloide.

Die durch das Aussalzen abgesetzte Seife enthält außer Wasser noch sonstige Bestandteile der Unterlauge, Elektrolyte und Glycerin, adsorbiert; die Menge der adsorbierten Bestandteile ist von der Konzentration der Lösung abhängig, derart, daß aus einer konzentrierten Salzlösung mehr Salz und weniger Wasser aufgenommen wird, als aus einer verdünnteren Lösung.

Der Einfluß von Elektrolyten auf Viscosität und Leitvermögen von wäßrigen Lösungen von Ammoniakseifen wurde besonders untersucht ¹⁾. Ähnliche Messungen ²⁾ sind an den Kalisalzen der Laurinsäure, Ölsäure und Myristinsäure vorgenommen worden.

Ein Zusatz von Kalilauge erniedrigt zunächst die Viscosität der Seifenlösungen, ein größerer Zusatz erhöht sie bis zur Gelatinierung. Ein Gemisch von Kalilauge und Seife zeigt eine hinter dem berechneten Wert erheblich zurückbleibende Leitfähigkeit, welche bei höheren Konzentrationen der Kalilauge unter die Leitfähigkeit der reinen Lauge sinkt. Nach den Arbeiten Mc Bains ³⁾ und seiner Mitarbeiter

¹⁾ F. Goldschmidt und Weißmann, Z. Chem. u. Ind. d. Kolloide **12**, 18 (1913).

²⁾ J. Kurzmann, Kolloidchemische Beihefte **5**, 427 (1914).

³⁾ Mc Bain und Taylor, Ber. **43**, 321 (1910); Z. physik. Chem. **76**, 179 (1911); J. Chem. Soc. **99**, 191 (1911); **101**, 2042 (1912); Kolloid-Z. **12**, 256 (1913). — Bunbury und H. E. Martin, J. Chem. Soc. **105**, 417 (1914). S. a. Pick, Seifenfabr. **35**, 255, 279, 301, 323 (1915). — Mc Bain und H. E. Martin, J. Chem. Soc. **105**, 957 (1914); Frl. Laing, ebendort **113**, 435 (1918); Mc Bain und Bolam, ebendort **113**, 825 (1918); Mc Bain, Frl. Laing und Titley, ebendort **115**, 1279

Tabelle
Äquivalentleitfähigkeit von

Konzentration Mol/1000 g Wasser	1,0	0,75	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01
K a l i s a l z e								
Stearat . . .	113,4	112,6	113,9	100,0	96,0	101,7	124,9	147,7
Palmitat . . .	124,2	127,9	127,0	111,0	107,0	110,8	133,2	171,6
Myristat . . .	136,2	—	135,4	130,8	121,8	136,6	181,6	242,3
Laurat . . .	143,3	142,6	146,0	144,2	159,7	195,6	—	233,0
Caprinat . . .	145,9	—	156,3	180,9	200,6	211,9	—	232,4
Caprylat . . .	148,7	—	168,5	191,0	205,2	219,2	—	239,5
Capronat . . .	149,5	—	177,7	201,2	216,5	227,7	—	245,9
Acetat	176,9	183,9	196,6	221,2	236,5	249,5	262,6	270,4

sind Kalium- und Natriumseifen in ihrem Leitfähigkeitsverhalten sich überaus ähnlich, erstere weisen die Leitfähigkeitsanomalien der Natronseifenlösungen in verstärktem Maße auf; man trifft vom Kaliumstearat bis herab zum Kaliumlaurat wohl ausgeprägte Minima der Äquivalentleitfähigkeit an. Bereits das capronsäure Kalium zeigt, wie erwähnt, ein merkliches Waschvermögen und hinsichtlich der Dichte, des Aussehens und des Leitvermögens der Lösungen Andeutungen jener Anomalien gegenüber dem Acetat, die beim Fortschreiten in der homologen Reihe rasch und regelmäßig zunehmen und schließlich den höheren Seifen ihr charakteristisches Gepräge geben.

Die Äquivalentleitfähigkeit von fettsäuren Kalium- und Natriumsalzen bei 90° zeigt obige Tabelle 165.

Der Hydrolysegrad der wäßrigen Seifenlösungen, welcher u. a. elektrometrisch mit Hilfe einer Wasserstoffelektrode bestimmt werden kann, ist bei 90° nur sehr gering, beträgt in verdünnten Lösungen etwa 7% und ist in konzentrierteren Lösungen noch weit geringer. Einige Werte des Hydrolysegrades von Palmitatlösungen bei 90° sind in nachfolgender Tab. 166 angeführt.

Tabelle 166.
Hydrolysegrade von Alkalisifen.

Mol. in 1000 g Wasser	% Hydrolyse- grad	Mol. in 1000 g Wasser	% Hydrolyse- grad
Natriumpalmitat		Kaliumpalmitat	
0,996	0,20	1,007	0,08
0,749	0,20	0,754	0,31
0,4994	0,37	0,502	0,63
0,2996	0,50	0,2003	0,64
0,1000	1,28	0,1001	1,25
0,0500	2,22	0,0500	2,02
0,01000	6,6	0,02000	5,6
		0,01000	6,8

(1919); Mc Bain und Fr. Taylor, ebendort 115, 1300 (1919); Salmon, ebendort 117, 530 (1920); Mc Bain und Salmon, J. Amer. Chem. Soc. 42, 426 (1920); Proc. Roy. Soc. London 97, A, 44 (1920).

165.

fettsauren Alkalisalzen.

1,5	1,0	0,75	0,50	0,35	0,20	0,10	0,05	0,01
N a t r o n s a l z e								
81,5	88,3	—	76,1	—	77,4	76,0	78,0	125,9
84,5	84,66	87,48	89,48	87,04	82,38	82,51	88,61	137,7
84,8	94,9	97,6	99,2	—	95,2	96,5	110,4	191,7
96,2	104,2	—	109,5	—	113,4	125,5	152,0	193,9
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
(bei 9,75°)	129,7	138,6	154,0	—	178,9	195,0	207,8	228,2

Die Zuverlässigkeit der auf elektrometrischem Wege gewonnenen Messungsergebnisse des Hydrolysengrades wird bewiesen durch die Resultate einer anderen Bestimmungsmethode. Der Hydrolysengrad von wäßrigen Seifenlösungen ist auch kinetisch, nämlich durch Bestimmung der katalytischen Zersetzung von Nitrosotriacetamin zu ermitteln ¹⁾, die der OH'-Ionen-Konzentration proportional ist ²⁾. Auch nach diesen Messungen sind beispielsweise die Natrium- und Kalium-palmitatlösungen nur in sehr geringem Maße hydrolytisch dissoziiert; in Übereinstimmung mit den früher erwähnten elektrometrischen Messungen wurde die Konzentration des Hydroxylions bei etwa $n/1000$ gefunden. Diese geringe Alkalität wäßriger Seifenlösungen fällt noch mit sinkender Temperatur.

Ein eingehendes Studium widmeten Mc Bain und Salmon ³⁾ auch dem osmotischen Verhalten der wäßrigen Seifenlösungen, um dasselbe mit ihren Leitfähigkeitsmessungen in Vergleich setzen zu können. Da die Siedepunktmethode sich bei diesen Untersuchungen als ungeeignet zur Ermittlung der osmotischen Eigenschaften erwies, arbeiteten die beiden Autoren eine sog. Taupunktmethode aus.

Diese Methode bestand kurz darin, die Temperaturen zu messen, bei denen sich Wasserdampf einmal über einer Seifenlösung, zum anderen aber über reinem Wasser mit sinkender Temperatur auf einer hochpolierten Silberfläche als Tau niederschlug bzw. bei welchen dieser Tau mit steigender Temperatur wieder verdunstete. Durch den Vergleich der osmotischen und Leitfähigkeitsmessungen erhielten Mc Bain und Salmon ein Bild von der Konstitution bzw. der physikalisch-chemischen Struktur der Seifenlösungen, d. h. sie konnten angenähert den Gehalt an den verschiedenen Molekülarten in den Seifenlösungen errechnen. Weiterhin ergab sich, daß bei konzentrierten Lösungen der Seifen höherer Fettsäuren (etwa von C₁₂ an aufwärts) die osmotische Wirksamkeit der Micellen, sowohl der nicht dissoziierten wie der Kolloidionen, gegenüber der Aktivität der Kalium- oder Natriumionen zu vernachlässigen ist; letztere sind als der einzige krystalloide Bestandteil konzentrierter Seifenlösungen anzusehen.

Was die Konzentration an Kolloid anlangt, so wächst dieselbe mit fallender Temperatur beträchtlich, wobei man gleichzeitig auch eine zunehmende Hydratation des Kolloids anzunehmen hat.

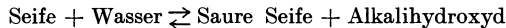
Die geringen Hydrolysengrade der wäßrigen Seifenlösungen widerlegen die Annahme von Kahlenberg und Schreiner ⁴⁾, daß die Leitfähigkeit der Seifen-

¹⁾ J. W. Mc Bain und T. R. Bolam, loc. cit.; Dtsch. Seifensiederztg. **46**, 118 (1919).

²⁾ Francis, J. Chem. Soc. **101**, 2358 (1912); **103**, 1722 (1913); **107**, 1651 (1915).

³⁾ Mc Bain und Salmon, Proc. Roy. Soc. London, **97**, A, 44 (1920); J. Amer. Chem. Soc. loc. cit. ⁴⁾ Z. physik. Chem. **27**, 552 (1898).

lösungen im wesentlichen auf das freie Alkali zurückzuführen sei. Da die Siedepunkterhöhung von Seifenlösungen nicht größer ist, als den anwesenden Alkalitionen allein entspricht, können gewöhnliche Palmitationen nicht zugegen sein; Mc Bain nimmt deshalb eine neue Art von elektrizitätsführenden, hochgeladenen Aggregaten (Micellen) an, deren Beweglichkeit mit derjenigen der wahren Ionen vergleichbar sei. Der Anstieg der Leitfähigkeit beim Verdünnen beruht auf Aufspaltung komplexer oder kolloider Ionenaggregate in einfache Palmitationen. Durch Zusatz von freier Palmitinsäure zu Palmitatlösungen wird die Hydroxylionenkonzentration nur verhältnismäßig sehr wenig herabgesetzt, selbst bei Gegenwart von 1 Mol Palmitinsäure auf 1 Mol Alkalipalmitat bleibt die Lösung noch merklich alkalisch. „Saure Seife“ ist nach Mc Bain und Taylor nicht eine nach konstanten Verhältnissen zusammengesetzte chemische Verbindung; die Existenz einer solchen sauren Verbindung ist möglich, jedenfalls spielt die Sorption dann eine so bedeutende Rolle, daß der sich abscheidende Bodenkörper fast jede beliebige Zusammensetzung annehmen kann. Im wesentlichen handelt es sich um feste Lösungen derart, daß bei allmählichem Zusatz von Palmitinsäure stets ein Gleichgewicht vom Typus



erhalten bleibt. Durch geringen Zusatz von freiem Natriumhydroxyd wird dagegen die Hydrolyse des Palmitats praktisch vollständig zurückgedrängt. Bei stärkeren NaOH-Zusätzen findet ein weiteres Verschwinden von freiem Alkali nicht mehr statt, weshalb eine Bildung „basischer“ Seifen, wie früher vermutet, wenigstens in merklichem Maße, nicht auftritt. Koagulationsfördernde Einflüsse (z. B. NaCl) erhöhen der Regel nach die Alkalität von Seifenlösungen, weil sie die Bildung undissoziierter saurer Seife begünstigen.

Die Hydrolyse von Seifenlösungen wird vollständig, wenn eine Komponente der Lösung entzogen wird; so kann man die gesamte freie Palmitinsäure aus 1 g Natriumpalmitat gewinnen, wenn man eine Lösung in 400 g Wasser mit heißem Toluol auszieht ¹⁾.

IV. Hydrolyse alkoholischer Seifenlösungen.

Durch Zusatz von starkem Alkohol wird die Hydrolyse der Seife in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur aufgehoben; schon in 40 Vol.-% Äthylalkohol ist die Hydrolyse ²⁾ titrimetrisch scheinbar nicht mehr nachweisbar; ein Zusatz von 15% Amylalkohol soll die gleiche Wirkung haben.

Es sind aber beachtenswerte hydrolytische Abspaltungen freier Fettsäure bei 50 Vol.-% Alkohol als Lösungsmittel bemerkbar ³⁾, wenn man die neutralisierte Seifenlösung mit Benzin oder Benzol ausschüttelt, weil das Verteilungsverhältnis für die hydrolytisch abgespaltene Fettsäure zwischen Benzin und wäßrigem Alkohol stets zugunsten der Lösungsmittel (Benzin, Äther usw.) liegt. Es gehen dann noch merkliche, durch Titrierung nachweisbare Mengen freier Säure bzw. sauren Salzes in die Benzinlösung. Bei Verwendung von 80 Vol.-% Alkohol ist hydrolytische Spaltung kaum noch nachweisbar.

Wenn man also alkoholische Seifenlösungen für analytische Zwecke, z. B. zur Abscheidung unverseifbarer Öle, mit Benzin, Äther oder Benzol ausschüttelt oder überschüssiges Alkali in dunklen, in Benzol gelösten Ölen zwecks Bestimmung der Verseifungszahl zurücktitriert oder freie Fettsäure in konsistenten Fetten

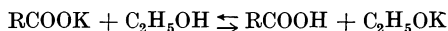
¹⁾ Krafft und Wiglow, Ber. 28, 2566 (1895).

²⁾ Kanitz, Ber. 36, 403 (1903). ³⁾ Holde, Z. Elektrochem. 12, 436 (1910).

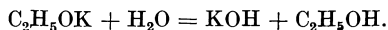
ermittelt, ist auf die erwähnten hydrolytischen Spaltungen der alkoholisch-wäßrigen Seifenlösungen Rücksicht zu nehmen, da sonst erhebliche Analysenfehler entstehen können. Die beim Ausschütteln der Seifenlösung hydrolytisch abgespaltene Säuremenge nimmt mit der Menge des Benzins und der Häufigkeit des Ausschüttelns zu.

Die hydrolytische Spaltung nimmt mit steigendem Molekulargewicht der Fettsäuren zu ¹⁾, während Ölsäure sich als stärkere Säure erweist, d. h. geringere Hydrolyse als gesättigte Säuren zeigt. Zur Zurückdrängung der Hydrolyse genühten bei laurinsäurem Natrium 67% Alkohol, bei myristinsäurem Natrium 75% Alkohol, bei palmitinsäurem Natrium 84%₁₀, bei stearinsäurem Natrium 95% Alkohol.

Beim Kochen einer neutralen 95%igen alkoholischen phenolphthaleinhaltigen Seifenlösung findet aber noch starke Rötung statt ²⁾, was durch eine Alkoholyse der Seife zu erklären sein soll ³⁾. Holde hat diese Versuche unter Abschluß von Kohlensäure durch ein Natronkalkrohr bestätigt. Goldschmidt ⁴⁾ nimmt auch in diesem Fall Hydrolyse an; es soll sich zunächst ein Gleichgewicht nach dem Schema



bilden, bei dem aber wegen der großen Löslichkeit der Fettsäure in Alkohol die Gleichgewichtskonstante bald erreicht sein dürfte. Die alkalische Reaktion tritt dann sekundär ein durch Zersetzung des gebildeten Äthylats durch geringe Mengen Wasser:



Die Hydrolyse ist selbst bei hoher Alkoholkonzentration nicht von der Hand zu weisen (s. die oben angeführten Versuche von Holde und v. Schapringer), da die hydrolysenbegünstigende Wirkung der höheren Temperatur bekannt ist; so steigt z. B. die Dissoziation des Wassers beim Erwärmen von 0° bis 50° um das Siebenfache.

V. Wasch- und Desinfektionswirkung der Seifen.

Die Annahme, daß die Waschwirkung der Seifen in der Hauptsache auf das Vorhandensein des in wäßriger Lösung hydrolytisch abgespaltenen Alkalis zurückzuführen ist, wurde durch die Untersuchungen Mc Bains (s. oben) hinfällig, weil die festgestellte Konzentration des freien Alkali-hydroxyds eine viel zu geringe ist, um in der verdünnten Lösung z. B. Neutralfett irgendwie verseifen zu können. Besitzt doch sogar nach Reychler ⁵⁾ selbst eine freie Säure, die Cetylsulfonsäure, Waschwirkung. Wichtig ist vielmehr die Fähigkeit der wäßrigen Seifenlösungen, Fette oder Mineralöle zu emulgieren und dadurch von der Faser zu entfernen.

Seifen sind Stoffe von hoher Oberflächenaktivität. Sie selbst bzw. Bestandteile ihrer Lösungen, so namentlich die hydrolytisch abgespaltenen Fettsäuren oder sauren Seifen haben das Bestreben, sich in den Oberflächen oder Grenzflächen anzureichern. Ihre Benetzungsfähigkeit ist eine außerordentlich große. Vermöge derselben verdrängen sie jeden anderen Stoff von den Oberflächen, auf welchen er haftet. Dieses Prinzip der Adsorptionsverdrängung ist es neben der Fähigkeit der Seifen,

¹⁾ v. Schapringer, Dissertation, Karlsruhe 1911.

²⁾ R. Hirsch, Ber. **35**, 2874 (1902).

³⁾ Schmatolla, ebenda S. 3905; Chem.-Ztg. **28**, 212 (1904).

⁴⁾ Chem.-Ztg. **28**, 302 (1904).

⁵⁾ Z. Chem. u. Ind. d. Kolloide **12**, 277 (1913); **13**, 252 (1913).

in hohem Maße emulgierend zu wirken, welches die Waschwirkung erklärt. Alle anderen Theorien über die Reinigungswirkung der Seife dürften sich nicht halten können. Die Adsorptionsverdrängung hat Geppert¹⁾ als maßgebend für die Reinigungswirkung der Seifen hervorgehoben und auch durch Versuche sinnfällig gestützt. Die Adsorptionsverdrängung als wichtigster Faktor bei der Waschwirkung schließt aber keineswegs die Annahme aus, daß der durch die Seife von der Oberfläche abgedrängte Schmutz vermöge des starken Emulgierungsvermögens derselben entfernt und von anderen Teilen des Waschgutes abgehalten wird. Daneben können auch noch Wirkungen wie die Adsorptionskraft der Kolloidmicellen gegenüber dem Schmutz den Waschvorgang unterstützen. Steht doch die reinigende Wirkung fein verteilter fester Stoffe durch adsorptive Bindung des Schmutzes außer Frage. Es sei hier nur erinnert an die zeitweise vielfach gebrauchten Tonwaschmittel.

Die Erniedrigung der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl durch Seifenlösung wurde experimentell bestimmt²⁾ und bei n_{300} -Lösungen ein Optimum der Emulgierungsfähigkeit festgestellt. Die Oberflächenspannung³⁾ beträgt bei Seifenlösungen nur 40% von der des reinen Wassers; Wasser steigt in Capillaren 2,6mal so hoch als Seifenlösung; beim Ausfließen aus dem Stalagmometer, einer Tropfenzählbürette (s. S. 37), bildet Seifenlösung 2,6mal so viel Tropfen wie Wasser.

Das Schäumen der Seifen⁴⁾ beruht auf dem gleichzeitigen Vorhandensein wassergelöster Seife neben freier Fettsäure oder saurer Seife; es entstehen aus der Seifenlösung und der durch sie in feiner Verteilung gehaltenen freien Fettsäure dehnbare Membranen, die Luft umhüllen und so den Schaum bilden⁵⁾.

Kalisalze der gesättigten Fettsäuren besitzen beträchtlichen Desinfektionswert⁶⁾, Salze ungesättigter Säuren kommen für diese Wirkung nicht in Betracht; die Desinfektionskraft der Seifen ist jedenfalls stärker, als der Konzentration des freien Alkalis allein entsprechen würde. Die Wasch- und Desinfektionswirkung der Seifen gehen nach Bechhold⁷⁾ im Reagensglas parallel und beruhen auf den gleichen Ursachen: Umhüllung der Schmutzteilchen und Bakterien mit einer Schicht hydrolytisch abgespaltener Fettsäure bzw. sauren fettsauren Alkalis.

Trotzdem es Seifen gibt, die im Reagensglas erhebliche Desinfektionswirkung zeigen, kann man die Hände durch solche Seifen nicht in genügend kurzer Zeit (10 min) desinfizieren. Die Keimzahl der Handoberfläche wird durch Waschen mit Seife scheinbar erhöht, und die kräftigsten Desinfektionsmittel werden in Form von Seifen mehr oder weniger der Haut gegenüber wirkungslos. Dies hat wiederum seinen Grund in der vorherrschenden Oberflächenaktivität der Seifen bzw. ihrer hydrolytischen Spaltungsprodukte (Fettsäure, saures fettsaures Alkali), die aus

¹⁾ J. Geppert, Z. angew. Chem. **30**, 85 (1917); Dtsch. med. Wochenschr. **44**, Nr. 51 (1918).

²⁾ Donnan und Potts, ebenda **7**, 208 (1910).

³⁾ Plateau, Pogg. Ann. **141**, 44 (1870). — Quincke, Ann. d. Phys. **35**, 592 (1888).

⁴⁾ Stiepel, Seifensiederztg. **35**, 331, 396, 420 (1908).

⁵⁾ W. Spring, Z. Chem. u. Ind. d. Kolloide **4**, 161 (1909); **6**, 11, 109, 164 (1910).

⁶⁾ Reichenbach, Z. Hyg. u. Infektionskrankh. **59** (1908); Seifensiederztg. **35**, 617, 641 (1908).

⁷⁾ Z. Hyg. u. Infektionskrankh. **77**, 436 (1914).

Grenzflächen jeden anderen Stoff, also auch die Desinfektionsmittel verdrängen. Letztere erreichen demnach gar nicht das zu entkeimende Substrat, da sich dieses sofort mit den hydrolytischen Spaltungsprodukten der Seife umhüllt, die Hüllen aber ein Zudiffundieren der Desinfizienten stark behindern oder ganz unmöglich machen.

VI. Prüfung der Seifen¹⁾.

(Unter Mitwirkung von J. Davidsohn.)

1. Probeentnahme.

Zur Prüfung dient eine gute, mit einem weiten Korkbohrer entnommene Durchschnittsprobe aus dem Innern der Seife, da diese an der Oberfläche beim Liegen austrocknet; man schneidet die Enden des Probestückes ab. Soll die durchschnittliche Zusammensetzung im Zeitpunkt der Analyse und nicht im schnittfrischen Zustande ermittelt werden, so werden die Enden nicht entfernt. Wegen ihres hygroskopischen Charakters müssen die Seifenproben möglichst schnell zerkleinert und gewogen, sowie in Schliffflaschen aufbewahrt werden.

Schmierseifen werden vor dem Probeziehen möglichst mit dem Spatel gut gemengt.

2. Wasser und andere bis 105° flüchtige Stoffe.

a) Konventionsmethode²⁾: 5 g Seife werden mit 15 g ausgeglühtem Sand (oder Bimsstein) zur Verhütung des Zusammenschmelzens gemengt, 1 h bei 60–70° getrocknet, mit dem bei der Schale gewogenen Glasstab zerdrückt und bei 100–105° bis zur Gewichtskonstanz weitergetrocknet.

Ein Zusatz von Alkohol (25 ccm) vor dem Trocknen wird empfohlen³⁾ und erübrigt das Zerdrücken.

Stark saure oder alkalische Seifen geben beim Erhitzen mit Sand keine einwandfreien Resultate⁴⁾.

b) Schnellmethode⁵⁾: 2–4 g Seife und die drei- bis fünffache Menge auf 120° erhitztes Elain werden im Glühchälchen mit fächernder Flamme vorsichtig erwärmt, bis die Seife im Elain klar gelöst ist. Sie darf dabei nicht anbrennen. Füllmittel, die mit der Ölsäure reagieren können, vor allem Carbonat, wirken störend.

c) Verfahren von Marcussen: Falls andere flüchtige Stoffe außer Wasser (Terpentinöl, Benzin, Alkohol, Glycerin u. a.) zugegen sind, wird das Wasser nach dem Xylolverfahren ermittelt (s. S. 75) und zur Vermeidung des starken Schäumens eine erhebliche Menge trockenen Kochsalzes oder gleichviel Elain, Oliven- oder Türkischrotöl⁶⁾ zugesetzt.

An Stelle von Xylol nimmt man vorteilhaft das niedriger siedende Benzol oder auch ein unter 170° siedendes Petroleumdestillat⁷⁾.

Bei alkoholhaltigen, sog. Transparentseifen, findet sich der größte Teil des Alkohols in der unter dem Xylol (Benzol, Petroleum) abgesetzten Wasserschicht; durch Bestimmung des spez. Gewichtes wird mit Hilfe der Tab. 187, S. 773 der Alkoholgehalt und nach dessen Abzug der richtige Wassergehalt ermittelt (s. a. S. 300, 301). Es empfiehlt sich, die Xylolschicht nochmals mit Wasser zu waschen.

¹⁾ Einheitsmethoden 1910; A. Grün, „Fettindustrie“ in Lunge - Berl III (1923); W. Herbig, Öle und Fette in der Textilindustrie (1923); J. Davidsohn, Seifen-Industrie-Kalender 1923 u. 1924; Deite-Schrauth, Die Seifenfabrikation (1922). — Italienische Einheitsmethoden, L'Industria degli Olii e dei Grassi 4, 12 ff. (1924).

²⁾ Sog. „Konventionsmethoden“ sind die den „Einheitsmethoden 1910“ entnommenen, als solche bezeichneten Verfahren.

³⁾ Gladding, Chem.-Ztg. 7, 568 (1883).

⁴⁾ Fahrion, Muspratts Chemie, I. Erg.-Bd.

⁵⁾ Derselbe, Z. angew. Chem. 19, 385 (1906); von Grün als hinreichend genau ($\pm 0,5\%$) empfohlen, loc. cit.

⁶⁾ R. Hart, J. Ind. Eng. Chem. 1918, 598, durch Seifensiederztg. 46, 32 (1919).

⁷⁾ A. Besson, Seifensiederztg. 46, 32 (1919).

Bei Seifen, die Benzin und andere Lösungsmittel enthalten, werden diese gemäß S. 300 bestimmt.

d) Durch Differenzanalyse läßt sich ebenfalls der Wassergehalt ermitteln; dies ist bei Anwesenheit von flüchtigen Zusatzstoffen (s. unter c) und von Silicaten empfehlenswert¹⁾.

3. Quantitative Bestimmung des Gesamtfettes.

Unter Gesamtfett (vielfach „Gesamtfettsäuren“ genannt) versteht man bei Seifen die Summe der fettartigen Bestandteile, nämlich Fett-, Oxy- und Harzsäuren, Neutralfett und fettartiges Unverseifbares.

Die Bestimmung des Gesamtfettes in der Seife erfordert in jedem Fall eine Zersetzung mit Mineralsäure zur Abscheidung der Fettsäuren.

Bei stark mit Ton, Stärke od. dgl. gefüllten Seifen kann die Gesamtfettbestimmung nur im alkoholischen Extrakt der Seife vorgenommen werden, weil Ton beim Ausäthern der mit Mineralsäure zersetzten Seife erheblich Fettsäuren zurückhält. Man kocht 2 g Seife am Rückflußkühler 2–3mal mit je 30 cm³ Alkohol aus und dekantiert die Lösung durch ein Filter.

a) Goldschmidtsches Ausätherungs-Verfahren.

Das Gesamtfett wird gemäß der Vorschrift S. 545 mit einer gemessenen Menge (für 5 g Seife etwa 40 cm³) n₁-Schwefelsäure abgeschieden und weiterbehandelt. Für exakte Untersuchungen ist der Korrekturwert für die wasserlöslichen Fettsäuren zu bestimmen (s. u.).

b) Neutralisationsmethoden (gleichfalls Ausätherungsverfahren). Bei diesen werden die infolge der Leichtflüchtigkeit der Cocos- und Palmkernfettsäuren (vgl. S. 542) entstehenden Fehler vermieden und zugleich der Wert des gebundenen Alkalis als Äquivalent der Gesamtfettsäuren bestimmt (s. S. 686).

Die nach a erhaltene ätherische Gesamtfettlösung, welche nicht getrocknet zu sein braucht, wird nach dem Abtreiben der halben Äthermenge und Zusatz von 50 cm³ neutralem 99%igem Alkohol mit alkoholischer n₂-Kalilauge titriert (Phenolphthalein).

Aus dem Titrationsergebnis (*a* cm³) und den in einer Vorprobe zur Neutralisation einer kleinen Menge *c* (etwa 2 g) des nach a abgeschiedenen Gesamtfettes verbrauchten *b* cm³ KOH berechnet sich der Gesamtfettgehalt als der Quotient beider Alkalimengen. Dieses Verfahren²⁾ ist für schnelle Betriebskontrollen, namentlich bei mehreren gleichen Fettansätzen, empfehlenswert.

Berechnung: *b* cm³ KOH neutralisieren *c* g Gesamtfettsäuren

$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ cm}^3 \text{ KOH} & \text{,,} & \frac{c}{b} \text{ g} \quad \text{,,} \\ a \text{ cm}^3 \text{ KOH} & \text{,,} & \frac{a \cdot c}{b} \text{ g} \quad \text{,,} \end{array}$$

Für genauere Anforderungen destilliert man den Alkohol ab, dampft die Seifenlösung in einem mit Glasstäbchen gewogenen Becherglase auf dem Wasserbade ein und trocknet den Rückstand nach mehrmaligem Aufnehmen mit Wasser schließlich bei 100°. Aus der Menge (*K*) der Kaliseife und den verbrauchten Kubikzentimetern n₂-Kalilauge (*l*) ergibt sich der Gesamtfettgehalt (= $K - 0,01905 \cdot l$)³⁾.

¹⁾ Vgl. a. Italienische Einheitsmethoden, loc. cit.

²⁾ F. Goldschmidt, Seifenfabr. **24**, 201 (1904); *ibid.* **40**, 407 (1920) bezeichnet seine unter a angeführte Methode als ausreichend und stellt die maßanalytische zurück.

³⁾ Hefelmann und Steiner, Z. öff. Chem. **4**, 393 (1898); Fendler und Frank, Z. angew. Chem. **22**, 255 (1909).

c) Die volumetrisch-gravimetrischen Methoden der Ausätherung

geben, ohne Anspruch auf größere Genauigkeit, für die Fabrikpraxis, in der sie vielfach benutzt werden, brauchbare Werte. Sie beruhen auf der Zersetzung der Seifenlösung und Ausätherung in graduierten Gefäßen und der gravimetrischen Bestimmung der Fettsäuren in einem aliquoten Teile des Ätherauszuges [Apparate von Huggenberg¹⁾, Stadlinger und Huggenberg²⁾, Lüring³⁾ sowie Röhrig⁴⁾].

d) Kuchenmethode.

Dieses handliche Verfahren⁵⁾ der Gesamtfettermittlung, bei dem auch das Arbeiten mit dem kostspieligen und feuergefährlichen Äther umgangen wird, ist bei Weiteruntersuchung der Fettsäuren, ebenso für Seifen mit wasserlöslichen Fettsäuren und unlöslichen oder beim Zersetzen mit Mineralsäure unlöslich werdenden Füllstoffen (Kieselsäure aus Wasserglas) unbrauchbar, weil die unlöslichen Stoffe zum Teil im Kuchen verbleiben.

In eine mit Glasstab und etwa 5–10 g Paraffin oder Ceresin gewogene Schale gibt man 5 g Seife und erwärmt mit destilliertem Wasser auf dem Wasserbade, bis die Seife gelöst und die Masse nach dem Zersetzen mit 10–20 cm³ 10%iger Salzsäure klar ist. Nach dem völligen langsamen Erkalten hebt man mit dem Glasstab den Fettkuchen hoch, gießt das Wasser ab, schmilzt den Kuchen abermals mit Wasser auf und läßt wieder erkalten, wodurch er vollständig mineralsäurefrei wird. Man hebt den Kuchen hoch, gießt das Wasser ab und erwärmt die Schale mit dem Kuchen auf dem Wasserbade unter Zusatz von Alkohol so lange, bis alles Wasser verdampft ist. Hierauf wird gewogen.

e) Korrektur für wasserlösliche Fettsäuren⁶⁾. Bei der Bestimmung des Gesamtfettes geht, wenn Cocos- oder Palmkernfettseifen vorliegen, selbst bei der Äthermethode ein Teil der wasserlöslichen Säuren in das Sauerwasser (s. S. 545). Während er bei der gewöhnlichen Analyse nicht ins Gewicht fällt, wird er für exaktere Bestimmungen zur Korrektur des Gesamtfettes und Gesamtalkalis folgendermaßen ermittelt:

Das Sauerwasser wird mit $n/1$ -Lauge neutralisiert, zur Trockene verdampft und der Rückstand im Trockenschrank bei 105° getrocknet. Dann wird er viermal mit je 30 cm³ kochendem absol. Alkohol ausgezogen; die filtrierten Lösungen geben, eingedampft, die etwa vorhandenen fettsauren Alkalisalze, die bei 105° getrocknet, gewogen und nach der Veraschung in wäßriger Lösung mit $n/10$ -Schwefelsäure titriert werden (Methylorange). Die gefundene Menge Na₂O wird auf Ölsäure umgerechnet (S. 72).

f) Freie Fettsäuren. Nur in schlecht hergestellten und in den sog. sauren Seifen⁷⁾, die Ricinusöl im Fettansatz (meist Talg) und zur Erhöhung der Schaumkraft 2–5% Ricinusölsäure enthalten, findet sich freie Säure. Man bestimmt sie bei negativem Ausfall der Alkalitätsprobe (s. S. 687).

¹⁾ Z. öff. Chem. 4, 163 (1898); s. a. Einheitsmeth. S. 50.

²⁾ Seifenfabr. 32, 653 (1912); Besson, Chem.-Ztg. 38, 645, 686 (1914).

³⁾ Seifensiederztg. 33, 509 (1906). ⁴⁾ Z. angew. Chem. 23, 2162 (1910).

⁵⁾ Krüger, Chem.-Ztg. 30, 123 (1906); vgl. H. Nördlinger, Chem. Umsch. 18, 6 (1911) und G. Knigge, ibid. 18, 224 (1911); nach letzterem geben weiches Wachs oder Stearinsäure ebenfalls brauchbare, Paraffin jedoch ungenaue Werte.

⁶⁾ Vgl. Herbig, loc. cit. S. 135.

⁷⁾ W. Schrauth, Seifensiederztg. 41, 991 (1914); Steffan, ibid. 42, 24 (1915).

10 g Seife werden in 60%igem Alkohol gelöst und mit n_{10} alkoholischer Kalilauge titriert (Phenolphthalein). Der Alkaliverbrauch wird auf % Ölsäure umgerechnet.

4. Untersuchung des Gesamtfettes.

Die nähere Identifizierung des Gesamtfettes erstreckt sich auf die Prüfung der Fettgrundlage sowie auf die Einzelbestimmung der Fett-, Oxy- und Harzsäuren, des unverseiften Neutralfettes und Unverseifbaren. Wenn nicht besonders angegeben, geschieht dies in aliquoten Mengen des nach 3 a erhaltenen Gesamtfettes.

a) Unverseiftes Fett und Unverseifbares. Das in Form der Kaliseifen erhaltene bzw. zunächst mit alkoholischer $n_{1/2}$ -Kalilauge neutralisierte Fett wird in etwa 50%iger alkoholischer Lösung nach Spitz und Hönig mit Petroläther (vgl. S. 246) ausgezogen. Der eingedampfte Rückstand des Petrolätherauszuges (unverseiftes Neutralfett + fettartiges Unverseifbares) wird gewogen, mit überschüssiger $n_{1/2}$ alkoholischer Kalilauge verseift und abermals nach Spitz und Hönig behandelt.

Die Differenz zwischen dem so erhaltenen Unverseifbaren und der Summe Neutralfett + Unverseifbares ergibt den Gehalt an unverseiftem Neutralfett.

Wachsalkohole (z. B. Wollfettalkohole in Lanolinseifen) erschweren die Ausschüttelung des Unverseifbaren durch hartnäckige Emulsionsbildungen¹⁾. Man fällt dann die verseifte Masse (oder 10 g Seife in wässriger Lösung) mit Chlorcalcium bei 70° unter lebhaftem Umrühren, trocknet die Kalkseife, ohne vorher auszuwaschen, bei 60° (am besten im Vakuum) und extrahiert mit Aceton. Im Rückstand (Lanolin + übriges Unverseifbares des Gesamtfettes) ermittelt man aus der Hydroxylzahl den Lanolingehalt.

Zur Feststellung der tierischen oder pflanzlichen Herkunft des Fettes ist in den Fällen, in denen die Kennzahlen der Fettsäuren keine sicheren Schlüsse zulassen, Abscheidung der höheren Alkohole (Cholesterin bzw. Phytosterin) mittels Digitonin und Prüfung des Schm. der Acetate nach S. 545 erforderlich.

b) Fett- und Oxysäuren. Aus der vom 1. Petrolätherauszug gemäß a abgeschiedenen Seifenlösung werden die Fettsäuren durch Mineralsäure abgeschieden und die petrolätherunlöslichen Oxysäuren von den normalen petrolätherlöslichen Fettsäuren getrennt (s. S. 545); die letzteren werden untersucht, um Rückschlüsse auf die Art des Fettansatzes zu machen (s. S. 549ff.).

Zur näheren Bestimmung der Menge der Cocos- und Palmkernfettsäuren ist die Reichert-Meißl- und Polenske-Zahl heranzuziehen²⁾. Schätzungsweise läßt sich das Verhältnis von Kern- und Leimfetten aus der Neutralisationszahl des Gesamtfettes (vgl. 3 b) ableiten. Auf Tran prüft man mit der Dekabromidprobe nach S. 557.

c) Harz erkennt man qualitativ in dem Gesamtfett oder unmittelbar in der Seife durch die Morawskische Harzreaktion (s. S. 239). Diese kann auch bei Fettsäuren von Seifen aus grünen Sulfurölen auftreten³⁾, ohne daß Harz vorliegt, weshalb in solchen Fällen noch Jodzahl und Refraktion zur Entscheidung heranzuziehen sind.

Die quantitativen Methoden welche auf der bloßen Veresterung der Fettsäuren und Abscheidung der unverestert bleibenden Harzsäuren

¹⁾ W. Herbig, Dinglers Polyt. Journ. **297**, Heft 6 (1895) und loc. cit. S. 74.

²⁾ R. Jungkunz, Seifensiederztg. **47**, 163, 927, 949 (1920); Arnold, ebenda 571; G. Knigge, Z. Öl- u. Fettind. **40**, 147 (1920).

³⁾ A. Besson, Seifenfabr. **31**, 202 (1911).

beruhen ¹⁾, sind mit wesentlichen Fehlerquellen behaftet, da sich stets ein Teil der Fettsäuren, besonders der Oxy Säuren, nicht verestert. Auch die zweimalige Veresterung behebt diesen Mangel nicht genügend ²⁾. Genaue Ergebnisse liefert das kombinierte Verfahren ³⁾, bei dem sich an die Twitchellsche Veresterung des Harzfettsäuregemisches die Überführung in die Silbersalze nach Gladding ⁴⁾ anschließt.

a) Kombiniertes Verfahren Twitchell-Gladding.

Veresterung der Säuren.

Etwa 5 g der gesamten aus der Seife abgeschiedenen Fett- und Harzsäuren (Gewicht *a*) werden in 50 cm³ absolut alkoholischer Lösung bis zur Sättigung mit trockenem Salzsäuregas unterhalb + 10° behandelt (Kühlung mit Eiswasser). Nach 1–2 h Veresterung und 1/2 h Stehen der Lösung bei Zimmertemperatur kocht man diese mit der fünffachen Menge Wasser 15 min unter Rückfluß. Nach dem Erkalten äthert man mit 100, später mit je 50 cm³ Äthyläther aus, bis keine färbenden Bestandteile mehr ausgezogen werden. Oxy Säuren löst man nach Ablassen des Äthers in wenig Alkohol und gibt die Lösung dem Ätherauszuge zu. Die neutralisierte, auf 50 cm³ eingeeengte wäßrige Lösung wird angesäuert und dann ebenfalls mehrfach bis zum Farbloswerden des Äthers mit je 25 cm³ Äther ausgezogen, um die in den Schwässern löslichen Anteile des Kolophoniums zu gewinnen. Die Ätherextrakte schüttelt man mit 50 cm³ alkoholischer Kalilauge (10 g KOH, 10 g Alkohol, 100 g Wasser) aus ⁵⁾, wäscht mit Wasser nach, bis dieses farblos bleibt und wiederholt beide Operationen mit je 10 cm³ Kalilauge (2mal) und Wasser. Die wäßrig-alkalischen Auszüge werden mit 50 cm³ Äther ausgeschüttelt und, nachdem die Ätherschicht nochmals mit 5 cm³ Kalilauge behandelt wurde, wird der gesamte Laugenauszug angesäuert. Die ausgeschiedenen Harzsäuren und unveresterte Fettsäuren werden erschöpfend ausgeäthert. Die saure wäßrige Lösung wird nach dem Neutralisieren möglichst weit eingedampft, angesäuert und mit Äther extrahiert. Die gesamten Ätherauszüge werden nach dem Trocknen (entwässertes Natriumsulfat) und Abtreiben des Äthers in gewogenem Kölbchen bis zur Klarflüssigkeit erwärmt und gewogen.

Entfernung der unveresterten Fettsäuren durch die Silbersalze.

0,4–0,6 g dieses Säuregemisches (Gewicht *b*) löst man im graduierten Schüttelzylinder von 100 cm³ in 20 cm³ 95⁰/₁₀₀igem Alkohol ⁶⁾. Die Lösung neutralisiert man eben unter Zusatz eines Tropfens Phenolphthaleinlösung (bei sehr dunklen Lösungen 2–3 Tropfen Alkaliblauf 6 B) tropfenweise unter lebhaftem Umschwenken mit konzentrierter Natronlauge (1 Teil NaOH, 2 Teile H₂O). Den lose verschlossenen Zylinder erwärmt man kurze Zeit im Wasserbade, läßt abkühlen, füllt mit Äther auf 100 cm³ auf, schüttelt durch und fällt mit 1 g gepulvertem und getrocknetem Silbernitrat die Silbersalze, indem man dabei 15–20 min schüttelt. Von dem aus fettsaurem Silber bestehenden Niederschlag wird nach völligem Absitzen (eventuell über Nacht) ein aliquoter Teil (etwa 70 cm³) der darüberstehenden

¹⁾ Twitchell, J. Chem. Soc. **59**, 804 (1891); H. Wolff, Farbenztg. **16**, 323 (1910), Chem.-Ztg. Rep. **35**, 119 (1911), Chem.-Ztg. **38**, 369, 382, 430 (1914); Fahrion, Chem. Umsch. **18**, 239 (1911), Chem.-Ztg. Rep. **36**, 63 (1912).

²⁾ Fahrion, Farbenztg. **18**, 1227 (1911/12).

³⁾ Holde und Marcusson, Mitteilungen **20**, 46 (1902).

⁴⁾ Williams, Analyst **15**, 169 (1890).

⁵⁾ Die zwischen Äther und Laugschicht sich ausscheidenden braunen Harzseifen läßt man mit der Lauge ab; sie scheiden sich an der Zwischenschicht nach dem Gibbsschen Konzentrationsgesetz ab und lösen sich in mehr Wasser auf.

⁶⁾ Hat man weniger als 0,4 g Säuren erhalten, so benutzt man entsprechend weniger der im nachfolgenden angegebenen Alkohol- und Äthermengen. Bei größeren Mengen Säuren löst man in so viel Alkohol, daß 20 cm³ Lösung, die abpipettiert werden, etwa 0,5 g Säure enthalten.

Flüssigkeit in einen graduierten Scheidetrichter von 100 cm³ übergeführt, nötigenfalls unter Zuhilfenahme eines Faltenfilters. Aus diesem Anteil scheidet man mit 20 cm³ verd. Salzsäure (1 : 2) die Harzsäuren ab, äthert sie wiederholt aus und wäscht die ätherischen Auszüge zwecks Entfernung der Salzsäure mit 20 cm³ Wasser. Der von Äther nach Trocknung des letzteren befreite Rückstand, welcher nahezu reine Harzsäure enthält, wird im gewogenen Kölbchen getrocknet und gewogen (Gewicht *c*).

Berechnung.

Waren nun in 70 cm³ abgehobener Alkoholätherlösung *c* g Harzsäuren enthalten, so waren in 100 cm³, d. h. in *a* g angewendeter Substanz $100 \cdot c/70$ g oder in 100 g Ausgangssubstanz $100 \cdot c/70 a\%$ Harzsäuren vorhanden. Von dieser Menge (*d*) sind noch durchschnittlich 0,4% für unverestert gebliebene Fettsäuren abzuziehen.

Für die bei vorstehendem Prozeß nicht berücksichtigten unverseifbaren Anteile des Harzes ist bei dem Wert ($d - 0,4$)% noch eine Korrektur von +8% anzubringen, wenn weniger als 20% Harz gefunden wurden. Die endgültige Menge zugesetztes Harz betrug also $= 100 (d - 0,4)/92\%$.

Bei Gegenwart größerer Mengen Harz als 20% werden die unverseifbaren Bestandteile gesondert bestimmt.

β) Harzbestimmung nach Wolff¹⁾ durch Veresterung mit Methylalkohol und Schwefelsäure.

Einmalige Veresterung (titrimetrisch für schnelle Betriebskontrollen usw.).

2–5 g Substanz werden in 10–20 cm³ absol. Methyl- oder Äthylalkohol gelöst und mit 5–10 cm³ einer Mischung von 1 Rtl. Schwefelsäure und 4 Rtl. Methylalkohol 2 min am Rückflußkühler gekocht. Nach Zusatz der 5–10-fachen Menge 7–10%iger Kochsalzlösung wird mit Äther ausgeschüttelt, die wäßrige Schicht abgelassen und noch 1–2mal mit Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit Kochsalzlösung mineralsäurefrei gewaschen und nach Zusatz von Alkohol mit n/2 alkoholischer Kalilauge titriert. Aus der Anzahl *a* cm³ Lauge und der Substanzmenge *m* soll sich der angenäherte Harzsäuregehalt zu ($a \cdot 17,76/m$) – 1,5 berechnen lassen, wenn 160 als mittlere Säurezahl der Harzsäuren und 1,5% als Korrektur für unveresterte Fettsäuren angenommen wird.

Der gefundene Harzgehalt soll mit 1,07 auf Kolophonium umgerechnet werden, wobei 6,5% durchschnittlich als Unverseifbares des letzteren angenommen wird.

Nachveresterung (gravimetrische Bestimmung für genauere Anforderungen).

Nach Zugabe von noch 1–2 cm³ alkoholischer Kalilauge wird die ätherische Lösung von Versuch 1, welche die veresterten Fettsäuren enthält, mit Wasser mehrmals waschen; Waschwasser und Seifenlösung, welche die unveresterten Harz- und Fettsäuren als Kalisalze enthält, werden auf ein kleines Volumen eingedampft, angesäuert und nach Zufügen der gleichen Menge konz. Kochsalzlösung 2–3mal mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wird mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und eingedampft, der Eindampfungsrückstand nach dem Erkalten in 10 cm³ absolutem Alkohol gelöst und auf Zusatz von 5 cm³ einer Mischung von 1 Rtl. Schwefelsäure und 4 Rtl. Alkohol 1¹/₂–2 h bei Zimmerwärme stehen gelassen, wodurch die beim ersten Male noch unverestert gebliebenen Fettsäuren quantitativ verestert werden sollen (?). Nach Zusatz der 7–10fachen Menge 10%iger Kochsalzlösung wird 2–3 mal ausgeäthert. Die Ätherauszüge wäscht man nach Neutralisation mit alkoholischer Kalilauge mehrfach mit

¹⁾ loc. cit. u. Chem. Ztg. 41, 369, 382, 430 (1917) sowie Chem. Umsch. 31, 87 (1924).

Wasser, dem einige Tropfen Kalilauge zugesetzt sind. Den vereinigten wäßrig-alkoholischen Extrakten werden nach Verjagen des Alkohols, Ansäuern und Kochsalzzusatz die Harzsäuren durch mehrfaches Ausäthern entzogen und die vereinigten Ätherauszüge nach zweimaligem Waschen mit verdünnter Kochsalzlösung und Trocknen mit geschmolzenem Natriumsulfat eingedampft.

d) Naphthensäuren. In Rußland kommen mit Alkalisalzen der Naphthensäuren versetzte Seifen in den Handel. Falls nicht schon der Geruch die Naphthensäuren verrät, können zum Nachweis die S. 73/74 und 301 beschriebenen Reaktionen herangezogen werden, ferner auch der Fruchtgeruch der Äthyl- oder Methylester¹⁾. Wegen der schon erwähnten Mängel aller dieser Prüfungen wird neuerdings folgende Modifikation der Charitschkoffschen Probe (vgl. S. 301) empfohlen²⁾:

3 g des auf Naphthensäuren zu prüfenden, vom Unverseifbaren befreiten Säuregemischs werden nach Hazura (s. S. 529) mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiert (30 min). Die ungesättigten Fettsäuren werden in Oxysäuren verwandelt, deren Kupfersalze gleich denen der gesättigten Fettsäuren benzinunlöslich sind. Das Oxydationsgemisch wird zur Lösung des Braunsteins mit verdünnter Schwefelsäure und Bisulfit behandelt und mit Äther extrahiert. Dieser Extrakt wird mit alkoholischer KOH neutralisiert, von Äther-Alkohol befreit, in Wasser gelöst, mit 10%iger Kupfersulfatlösung gefällt und mit Leichtbenzin extrahiert, in dem sich nur das naphthensaure Kupfer mit grüner Farbe löst.

5. Berechnung der Ausbeute einer Seife

für die Betriebskontrolle auf Grund des Fettsäuregehaltes der Seife³⁾.

Die Menge Seife, welche man aus 100 kg Fettansatz erhält, die sog. Ausbeute (A) der Seife, läßt sich aus dem ermittelten Fettsäuregehalt (einschl. Harzsäuren) des Fettansatzes (Fa) und der Seife (Fs) berechnen:

$$A = Fa \cdot 100 / Fs$$

Beispiel: Bei einem Fettansatz von 2200 kg mit 96,2% Gesamt Fettsäuren und einem Fettsäuregehalt der Seife von 63,5% beträgt die Ausbeute

$$A = 96,2 \cdot 100 / 63,5 = 151,5\% \text{ (bez. auf Ansatzmenge),}$$

d. h. 2200 kg Fettansatz geben $2200 \cdot 151,5 / 100 = 3333$ kg fertige Kernseife.

Ein Gehalt an Oxysäuren in einem Fettansatz ist dann von dem Fettsäuregehalt Fa abzuziehen, wenn das Fett zu Kernseife verarbeitet wird, weil die Alkaliseifen dieser Säuren schwer aussalzbar sind⁴⁾.

Bei kalkseifenhaltigen, mit Benzin od. dgl. extrahierten Knochenfetten ist als Kalkseife gebundene Fettsäure ebenfalls von den Gesamtfettsäuren Fa abzusetzen, wenn das Fett nicht vor der Verarbeitung zur Zerstörung der Kalkseife mit Mineralsäure zersetzt wird.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1892, I, 1191; Petroleum 2, 480 (1907).

²⁾ Tütünnikoff, Seifensiederztg. 50, 591, 603 (1923). D. Holde u. W. Kroß, unveröffentlichte Versuche.

³⁾ J. Davidsohn, Seifensiederztg. 49, 813 (1922) oder Seifen-Ind.-Kal. 1923, S. 151.

⁴⁾ Derselbe, Seifensiederztg. 43, 165, 189 (1916); ebenda C. Stiepel, 44, 616 (1917); Fahrion 41, 1150 (1914); 44, 667 (1917); J. Grosser 49, 635 (1922); vgl. a. S. 545.

6. Gesamtalkali.

Unter „Gesamtalkali“ versteht man in der Seifenanalyse vereinbarungsgemäß die Summe des freien und an Fettsäuren sowie andere schwache Säuren (CO_2 , SiO_2 , H_3BO_3) zu alkalisch reagierenden Salzen gebundenen Alkalis.

5–10 g Seife werden in wäßriger Lösung unter Methylorangezusatz mit $n/2$ -HCl bis zur Rotfärbung titriert. Aus dem Verbrauch an HCl wird das Gesamtalkali berechnet, bei harten Seifen in der Regel als Na_2O , bei weichen als K_2O . 1 cm^3 $n/2$ -HCl entspricht 0,0155 g Na_2O oder 0,0235 g K_2O .

Hat man gemäß S. 545 bereits die Gesamtfettsäuren mit einer gemessenen Menge überschüssiger Mineralsäure, z. B. $n/2$ -HCl, abgeschieden und den Überschub bei Gegenwart von Methylorange zurücktitriert, so erübrigt sich vorstehende nochmalige Ermittlung der zum Binden der Gesamtkalimenge benötigten Menge HCl, und man berechnet in diesem Fall die Menge des Gesamtkalis wie folgt:

Beispiel: 5,1021 g Seife mit 100,0 cm^3 $n/2$ -HCl versetzt
zurücktitriert 29,5 „ $n/2$ -HCl

zum Binden des Alkalis 70,5 cm^3 $n/2$ -HCl benötigt.

Mithin Gesamtalkali - % = $\frac{0,0155 \text{ (bei Kaliseifen } 0,235) \cdot 100,}{5,1021} = 21,45 \%$
ber. als Na_2O .

7. An Fettsäure bzw. Harzsäure gebundenes Alkali.

Diese Alkalimenge ergibt sich bei der Titration der Gesamtfettsäuren, die gemäß S. 680 nach der Ausätherungsmethode aus einer gewogenen Seifenmenge erhalten wurden, mit $n/2$ alkoholischem Kali. Abzuziehen ist von dieser Alkalimenge, die bei harten Riegelseifen und Seifenpulvern als Na_2O , bei Schmierseifen als K_2O berechnet wird, die auf etwa im freien Zustand vorhanden gewesene Fettsäuren entfallende Alkalimenge. Bei der Titration empfiehlt es sich, in alkoholischer Lösung zu arbeiten und wegen der Möglichkeit der Anhydrid- bzw. Lactonbildung mit einem Überschub von alkoholischem Kali zu verseifen und den Überschub mit Salzsäure zurückzutitrieren (wie bei Bestimmung der Verseifungszahl).

Beispiel: Zur Verseifung der isolierten, vorher gebunden gewesenen Fettsäuren von 6,3745 g wurden 30,05 cm^3 $n/2$ -Lauge (1 $\text{cm}^3 = 0,0155$ g Na_2O oder 0,0235 K_2O) verbraucht.

$$\text{Mithin } \frac{30,05 \cdot 0,0155 \cdot 100}{6,3745} = 7,31\% \text{ Na}_2\text{O}.$$

Die auf 1 g abgeschiedener Fettsäuren beim Titrieren mit $n/2$ -Lauge verbrauchten mg KOH stellen die Neutralisationszahl (Säurezahl) dar:

Beispiel:

Isolierte Fettsäuren 2,8541 g verbrauchen 22,4 cm^3 $n/2$ -Lauge.

$$1 \text{ g verbraucht } \frac{22,4 \cdot 0,028 \cdot 1000}{2,8541} = 219,7.$$

Das gebundene Alkali wird auch öfter als $\text{Na} - 1$ bzw. $\text{K} - 1$ berechnet, also 1 cm^3 $n/2$ -Lauge = 0,011 g $\text{Na} - 1$ bzw. 0,019 g $\text{K} - 1$.

Die Neutralisationszahl gibt auch Anhaltspunkte für die Zusammensetzung des Fettansatzes. Normalerweise, d. h. bei Abwesenheit von sog. Leimfett wie Cocos- und Palmkernfett liegt sie nahe bei 200, bei Gegenwart von Leimfetten zwischen 250 und 260, bei Abwesenheit von Unverseifbarem, Neutralfett, Harzsäuren ist sie erheblich < 195.

8. Freies Alkali.

Ein irgendwie erheblicher Alkaliüberschuß ist bei feineren Toilette- und Hausseifen sowie Waschseifen für Wolle und Seide zu vermeiden, da freies Alkali die tierischen Fasern anrauhet und Festigkeit und Glanz beeinträchtigt. Seidenfärbereien lassen z. B. nur 0,03% freies Alkali ber. als Na_2O in der Seife zu, während Walkseifen zum Waschen und Walken starker wollener Tuche 1—1½% freies Alkali enthalten dürfen.

Qualitative Prüfung. Ein Stückchen Seife wird in 60%igem Alkohol, der sorgfältig bis zur Rosafärbung des zugesetzten Phenolphthaleins neutralisiert wurde, heiß gelöst und die Lösung mit Bariumchlorid versetzt. Der Seifenniederschlag bzw. mit niedergefallenes Bariumcarbonat wird filtriert. Tritt stärkere Rötung der Lösung ein und bleibt sie beim Abkühlen bestehen, so war freies Alkali zugegen. Verschwindet die Rotfärbung des Alkohols aber beim Zusatz der Seife, so war freie Fettsäure zugegen.

Quantitative Prüfung: Die direkte Titration des freien Alkalis in der alkoholischen Seifenlösung ist für feinere Messungen nicht genügend scharf, man arbeitet daher wie folgt¹⁾:

5 g Seife werden im Kölbchen mit 100 cm³ 60%igem Alkohol auf dem Wasserbad unter Dephlegmationsrückfluß bis zur Lösung der Seife erhitzt. Unlösliche Füllmittel bleiben unbeachtet. Man gibt hierauf so viel 10%ige Bariumchloridlösung hinzu, bis keine Fällung (Bariumseife, Bariumcarbonat) mehr entsteht. Nunmehr wird, ohne zu filtrieren, mit n_{10} -Salzsäure unter Zusatz von Phenolphthalein das vorhandene Alkali unter fortwährendem Schütteln der Lösung langsam titriert.

Berechnung:

5 g Seife verbrauchen zum Neutralisieren des freien Alkalis

$$10,55 \text{ cm}^3 n_{10}\text{-HCl} = 10,55 \cdot 0,0040 = 0,0422 \text{ g NaOH}$$

100 g Seife verbrauchen zum Neutralisieren des freien Alkalis

$$\frac{0,0422 \cdot 100}{5} = 0,844\% \text{ NaOH} = 1,182\% \text{ KOH.}$$

Nach einer anderen Ausführungsform²⁾ vorstehenden Verfahrens wird an Stelle des 60%igen 50%iger Alkohol genommen, um Gelatinieren der zu konzentrierten Seifenlösungen in der Kälte zu verhindern. Die Fällung der Bariumsalze wird nur kalt mit 20 cm³ 10%igen Bariumchlorids vorgenommen, da ein größerer Zusatz die Hydrolyse der Bariumseife begünstigen soll, ein geringerer Zusatz aber die Bariumseife feiner ausfallen läßt und hierdurch das freie Alkali besser der Einwirkung der Salzsäure aussetzt. Die Titration erfolgt schließlich mit n_{40} alkoholischer Stearinsäurelösung unter Zusatz von 2—5 cm³ Naphtholphthalein (0,1 g in 150 cm³ Alkohol + 160 cm³ Wasser), bis die grünliche Färbung in farblos rötlich umschlägt. Bei dunklen Seifen wird ein Stearinsäureüberschuß zugegeben und mit alkoholischer Lauge zurücktitriert.

¹⁾ Davidsohn und Weber, Seifensiederztg. 1907 Nr. 3; Seifen-Industriekalender 1923, S. 139. Das Verfahren ist eine Verbesserung des in der Textilindustrie noch heute benutzten Heermannschen Verfahrens (Chem.-Ztg. 28, 53 [1904]), bei dem 5—10 g Seife in 300—400 g Wasser gelöst, mit 15 cm³ neutraler konzentrierter Bariumchloridlösung heiß gefällt, die durch Erhitzen zusammengeballte Bariumseife abfiltriert und das Filtrat mit n_{10} -Salzsäure titriert wird. Davidsohn vermeidet die bei schärferen Analysen störende Hydrolyse der Bariumseife durch Arbeiten in alkoholischer Lösung.

²⁾ Boßhard und Huggenberg, Z. angew. Chem. 27, 11 und 456 (1914); s. a. Heermann, ebenda 135, sowie A. Grün, Lunge-Berl III, 674 (1923).

9. Kohlensaures Alkali.

a) Bei Abwesenheit von Boraten und Silicaten¹⁾:

5 g Seife werden im Kölbchen in 50 cm³ 60%igem Alkohol siedend heiß unter Rückfluß gelöst, rasch und stark (auf 0 bis + 5°) abgekühlt, bei etwaigem Gelatinieren nochmals mit 50 cm³ Alkohol verdünnt und mit n/10-Salzsäure bei Gegenwart von Phenolphthalein bis zum Verschwinden der Rotfärbung, d. h. bis zur völligen Bildung von doppeltkohlensaurem Alkali aus dem vorhandenen Alkali-carbonat titriert.

Beispiel: 5 g Seife verbrauchen 19,85 cm³ n/10-Salzsäure
 hiervon ab für freies Alkali 10,55 „ n/10- „ (obiges Beispiel)
 9,30 cm³ n/10-Salzsäure.

Da einem Äquivalent, d. h. 1 Molekül HCl 1 Molekül, d. h. 2 Äquivalente Alkali-carbonat bei dieser Reaktion entsprechen, die für Na₂CO₃ = 0,0053, für K₂CO₃ = 0,0069 g betragen, so entsprechen 9,3 cm³ n/10-HCl 9,3 · 2 · 0,0053 Na₂CO₃ und 9,3 · 2 · 0,0069 K₂CO₃ = 0,09858 g Na₂CO₃ und 0,12834 g K₂CO₃.

In 100 g Seife mithin

$$\frac{0,09858 \cdot 100}{5} \text{ g} = 1,972\% \text{ Na}_2\text{CO}_3 \text{ oder } \frac{0,12834 \cdot 100}{5} = 2,567\% \text{ K}_2\text{CO}_3.$$

β) Bei Gegenwart von Boraten und Silicaten.

Man bestimmt den Kohlensäuregehalt direkt im Finkenerschen²⁾ oder Geisler-schen Apparat.

10. Kaliumgehalt.

Viele Waschmittel sind infolge ihres hohen Kaliumgehaltes (meist Pottasche und Ätzkali im Ansatz) durch gutes Schäumen und Geschmeidigkeit ausgezeichnet. So ist für Rasierseifen die Hälfte der zum Verseifen nötigen Lauge Kalilauge. Eine Einzelbestimmung des Kaliums wird folgendermaßen vorgenommen³⁾:

Aus 5 g Seife wird das Gesamtfett nach S. 680 mit Salzsäure abgeschieden und das Sauerwasser in eine Porzellanschale filtriert, siedend heiß mit 2 cm³ salz-saurer Bariumchloridlösung (10 g BaCl₂, 5 cm³ konz. HCl, 100 cm³ H₂O) versetzt und, falls eine Trübung oder Fällung entsteht, nochmals filtriert. Das Filtrat fällt man mit 25 cm³ Überchlorsäure (*d* = 1,12), dampft es auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Salzsäuregeruchs und Auftreten von Überchlorsäure-dämpfen ein und zerreibt den Rückstand nach dem Erkalten mit etwa 20 cm³ 96%igem Alkohol. Die nach kurzem Absitzenlassen über dem Kaliumperchlorat stehende Flüssigkeit wird durch ein bei 105° getrocknetes, gewogenes Filter bzw. einen Goochtiegel filtriert, der Rückstand zweimal mit 96%igem Alkohol, der 0,1–0,2% Überchlorsäure enthält, zerrieben, filtriert und auf dem Filter mit 96%igem Alkohol nachgewaschen. Filter mit Niederschlag werden bei 70–80° getrocknet und gewogen. Wenn die freie Überchlorsäure nicht sorgfältig ausge-waschen ist, verkohlt das Filter teilweise. Der Kaliumgehalt wird in Prozenten K₂O, KOH oder K₂CO₃ ausgedrückt:

138,56 g KClO₄ entsprechen 47,10 K₂O; 56,11 KOH; 69,10 K₂CO₃.

11. Ammoniumsalze

kommen zuweilen, insbesondere in Waschpulvern, vor und sind leicht beim Erhitzen der Probe mit konzentrierter Natronlauge am Ammoniak-geruch zu erkennen.

¹⁾ Davidsohn und Weber, Seifensiederztg. **33**, 770 (1906).

²⁾ Mitteilungen **7**, 156 (1889). ³⁾ Davidsohn, Seifenfabr. **35**, 231 (1915).

Quantitative Bestimmung¹⁾: 10 g rasch abgewogene Substanz werden im 200-cm³-Meßkolben in Wasser gelöst und durch 10%ige Schwefelsäure zersetzt. Die bis zur Marke aufgefüllte, mit 1 g geglähter Kieselgur versetzte, gut durchgeschüttelte Lösung wird filtriert und das Ammoniak aus 100 cm³ Filtrat nach Zusatz von 20 cm³ 40%iger Natronlauge in eine Vorlage überdestilliert, welche überschüssige n/10-Schwefelsäure enthält. Der nach vollständigem Übertreiben des Ammoniaks verbleibende Rest an n/10-Schwefelsäure wird zurücktitriert (Methylorange).

1 cm³ verbrauchter n/10-Säure entspricht 0,001704 g NH₃.

12. Bestimmung der Füllstoffe.

a) Qualitativer Nachweis.

Die meisten Füllstoffe (Kochsalz, Carbonate, Glaubersalz, Wasserglas, Sand, Talkum, Kartoffelmehl usw.) sind in Alkohol unlöslich, worauf ihr Nachweis beruht.

Ein wenig der zerkleinerten Seife wird im Kolben am Rückflußkühler mit etwa 30 cm³ absolutem Alkohol unter wiederholtem Schütteln gekocht. Nur bei Gegenwart von Füllmitteln bleibt bei Haus- und Toiletteseifen nach völliger Auflösung der Seife ein Rückstand. Bei Schmierseifen hinterbleibt, auch wenn diese nicht gefüllt sind, ein kleiner Rückstand, der von Pottasche herrührt, die zur Erzielung der erforderlichen Konsistenz mitverarbeitet wird.

b) Quantitative Bestimmung der Gesamtfüllstoffe.

5 g feingeschnittene Seife bzw. Schmierseife werden im Erlenmeyerkölbchen zuerst bei 50–60°, dann bei 105–110° getrocknet, hierauf mit 100 cm³ absolutem Alkohol am Rückflußkühler bis zur völligen Auflösung der Reinseife gekocht. Man filtriert auf bei 105° getrocknetem gewogenem Filter, wäscht mit heißem absolutem Alkohol erschöpfend nach und wägt das mit Rückstand getrocknete Filter wiederholt. Aus der Rückstandsmenge ergibt sich durch Multiplikation mit 20 der Prozentgehalt an Füllstoff.

c) Bestimmung des Wasserglases.

a) Qualitativ.

Bei Abwesenheit von in Wasser unlöslichen Füllstoffen wie Talkum, Mehl u. dgl. wird die wäßrige Lösung mit Salzsäure auf dem Wasserbad zersetzt, bis die Fettsäuren sich genügend an der Oberfläche abgeschieden haben. Dann setzt man etwas Paraffin hinzu, erwärmt nochmals, läßt erkalten, durchsticht den Fettkuchen mit dem Glasstab und zieht die saure wäßrige Lösung ab. Sind in dieser Flocken von der charakteristischen Beschaffenheit frisch gefällter Kieselsäure vorhanden, so ist Wasserglas zugegen gewesen. Da aber auch Kieselsäure, ohne Ausscheidungen zu bilden, in der sauren Flüssigkeit gelöst sein kann, so wird diese zur Trockne verdampft und der Rückstand heiß mit Wasser behandelt. Bleibt ein unlöslicher Rückstand, so war Wasserglas zugegen.

Waren in der Seife in Wasser unlösliche Füllstoffe vorhanden, so mußte die vorstehende Operation erst nach Abfiltrieren dieser Füllstoffe vorgenommen werden.

β) Quantitative Bestimmung:

Die wäßrige Lösung einer gewogenen Menge Seife bzw. das wäßrige Filtrat (falls die Seife wasserunlösliche Füllstoffe enthält), wird mit Salzsäure zersetzt und die Fettsäuren usw. ausgeäthert. Die saure Lösung wird eingedampft und wiederholt mit Salzsäure befeuchtet zur Trockne gebracht. Der trockene Rückstand wird mit heißem Wasser aufgenommen, die unlösliche Kieselsäure auf einem quantitativen Filter abfiltriert und nach Veraschen des letzteren im Porzellantiegel gewogen.

¹⁾ Jungkunz, Seifensiederztg. 50, 513 (1923).

Berechnung:

$$4 \times 60,06 \text{ SiO}_2 \text{ entsprechen } 302,24 \text{ g Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \text{ (trockenes Wasserglas)}$$

$$= 334,44 \text{ g K}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \quad \text{,,} \quad \text{,,}$$

$$1 \text{ g SiO}_2 \text{ entspricht } 1,257 \text{ g Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \text{ (1,390 K}_2\text{Si}_4\text{O}_9)$$

$$= 3,921 \text{ g flüssigem Normalwasserglas } ^1).$$

Beispiel: 10 g Seife geben

$$0,7660 \text{ g SiO}_2 = \frac{0,766 \cdot 1,257}{10} \text{ g trockenes und}$$

$$\frac{0,766 \cdot 3,921}{10} \text{ g flüssiges Normalwasserglas.}$$

100 g Seifen enthielten hiernach 9,638% wasserfreies oder 29,30% flüssiges Wasserglas 1,346 (38° Bé).

Handelt es sich um Kaliwasserglas, so ist der Umrechnungsfaktor 1,390 für trockenes $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ anzubringen.

d) Bestimmung des Kochsalzes und Chlorkaliums.

a) Qualitativ.

Das nach Zersetzung der Seife mit verdünnter Salpetersäure erhaltene, von den Fettsäuren abfiltrierte Sauerwasser wird mit verdünnter Silbernitratlösung versetzt. Ein weißer käsiger Niederschlag deutet auf Gegenwart von Chloralkalien.

β) Quantitativ:

Das nach α erhaltene salpetersaure Sauerwasser einer abgewogenen Seifenmenge wird mit $n/2$ -NaOH bis eben zur neutralen Reaktion gegen Lackmuspapier versetzt. Die Lösung wird hierauf mit $n/10$ -Silbernitratlösung unter Benutzung verdünnter wäßriger Kaliumchromatlösung als Indicator titriert, bis nach der anfänglichen Bildung einer immer wieder verschwindenden rötlichen Zone beim Eintropfen der Silberlösung die ganze Lösung schwach rötlichbraun (Silberchromat) gefärbt ist.

Berechnung: 1 cm³ $n/10$ -Silbernitratlösung = 0,00585 g NaCl oder 0,00745 g KCl.

Beispiel: 4,4201 g Seife erfordern 26,5 cm³ $n/10$ -Silbernitratlösung.

$$100 \text{ g Seife} = \frac{26,5 \cdot 0,00585 \cdot 100}{4,4201} = 3,50\% \text{ Kochsalz}$$

$$= \frac{26,5 \cdot 0,00745 \cdot 100}{4,4201} = 4,47\% \text{ Chlorkali.}$$

e) Bestimmung von Borax.

a) Qualitativ:

Die Asche von etwa 5 g Seife wird in verdünnter Salzsäure gelöst; mit der salzsauren Lösung wird ein Streifen Curcumapapier befeuchtet und bei 105° getrocknet. War Borsäure oder Borax zugegen, so färbt sich das Papier braunrot, und die Färbung geht durch Ammoniak in Blauschwarz über. Freie Borsäure färbt die Gas- oder Weingeistflamme grün; borsäure Salze zeigen, mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, die gleiche Reaktion am Platindraht in der Gasflamme oder in der Alkoholfamme.

β) Quantitativ:

Die quantitative, ziemlich komplizierte Bestimmung kommt in Seifen selten in Frage und wird gegebenenfalls bei einer vollständigen Analyse der Seife aus der Differenz der Summe der ermittelten Bestandteile gegen 100 abgeleitet werden.

¹⁾ Dieses ist nach Henkel Wasserglas von 1,346 (38° Bé) und enthält 7,7% Na_2O , 25,5% SiO_2 (Rest H_2O).

f) Bestimmung des Talkums und anderer wasserunlöslicher anorganischer Füllstoffe:

a) Qualitativ:

Ist die Seife im Wasser nicht ganz löslich, so enthält sie in der Regel anorganische wasserunlösliche Füllstoffe (z. B. Talkum) oder Mehl bzw. Kartoffelstärke. Zeigt die im Porzellantiegel verglühte Asche keinen wasserunlöslichen Rückstand, so kommen nur organische Füllstoffe in Frage, anderenfalls aber Talkum usw.

β) Quantitativ:

In der Regel genügt die Ermittlung der Gesamtmenge der anorganischen Füllstoffe, deren Menge sich durch Verglühen von 4–5 g Seife im Porzellantiegel, Ausziehen des Rückstandes mit heißem Wasser, Filtrieren des Unlöslichen auf quantitativem Filter, Verglühen und Wägen der unlöslichen Asche ergibt. Falls die Kenntnis der Einzelbestandteile erwünscht ist, wird eine qualitative bzw. quantitative Analyse vorgenommen.

g) Organische (alkoholunlösliche) Füllstoffe.

Die Menge der bei der Extraktion mit Alkohol nicht in Lösung gegangenen organischen Substanzen (Stärke, Kartoffelmehl, Dextrin, Zucker, Gelatine u. a.) ergibt sich aus der Differenz des nach 12 b erhaltenen Rückstandes und der Asche dieses Rückstandes.

α) Dextrin wird aus dem kalt hergestellten, wäßrigen Extrakt des alkoholunlöslichen Rückstandes (s. b) vorsichtig in einem gewogenen Becherglase mit Alkohol gefällt. Bei kräftigem Umrühren legt sich das Dextrin an die Glaswand, wird mit Alkohol gewaschen, dekantiert, bei 100° getrocknet und gewogen. Mitgefällte anorganische Salze werden durch Veraschen ermittelt und abgezogen.

β) Stärke wird als Kartoffelmehl zur Streckung von Schmierseifen vielfach benutzt (z. B. für Elainseifen).

Qualitativer Nachweis: Durch Betupfen des alkoholunlöslichen Rückstandes mit alkoholischer Jodlösung (oder Jodjodkaliumlösung) entsteht bei Gegenwart von Stärke Blaufärbung.

Quantitative Bestimmung¹⁾: Diese beruht auf der Unlöslichkeit der Stärke in alkoholischer Kalilauge, während sich Fett, Seife, Eiweiß, Casein u. dgl. lösen. 5–10 g Seife werden mit 60–80 cm³ n/2-alkoholischer Kalilauge im Erlenmeyer (Rückfluß) auf dem Wasserbade erhitzt. Hat sich das fettsaure Alkali gelöst, so wird heiß filtriert, drei- bis viermal mit je 50 cm³ siedendem Alkohol gewaschen, bis das Lösungsmittel nicht mehr alkalisch reagiert, und das Filter mit Inhalt in den Kolben zurückgebracht. Auf dem kochenden Wasserbade wird mit 60 cm³ 60/100iger wäßriger Kalilauge unter öfterem Schütteln 30 min erhitzt, nach dem Erkalten mit Essigsäure schwach angesäuert (Phenolphthalein) und bei 15° auf 100 cm³ aufgefüllt. Die Flüssigkeit wird umgeschüttelt, 2–3mal durch Watte filtriert, bis ein schwach opaleszierendes Filtrat entsteht. Je nach dem Stärkegehalt werden davon 25 oder 50 cm³ mit 2–3 Tropfen Essigsäure und unter Umrühren mit 30 oder 60 cm³ 96/100igem Alkohol versetzt. Nach längerem Stehen setzt sich die Stärke ab und wird durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, mit 50/100igem Alkohol so lange gewaschen, bis das Filtrat ohne Rückstand verdampft, dann mit absolutem, schließlich mit Äther nachgewaschen und bei 100–105° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Stärke ist dann vollkommen ausgefällt, wenn zu ihrer wäßrigen Lösung eine gleiche Menge 96 gewichtsproz. Alkohol zugesetzt wurde, so daß die Mischung etwa 50/100igen Alkohol enthält.

¹⁾ J. Mayrhofer - Huggenberg, Seifenfabr. 27, 625 (1907).

Würde bei gleichzeitiger Stärke- und Wasserglasfüllung der Seife etwas Kieselsäure in den Stärkeniederschlag gelangen, so könnte dieser Fehler durch Veraschung des mit Inhalt gewogenen Filters und Abzug der Asche berücksichtigt werden.

Zur Umrechnung auf Kartoffelmehl vermehrt man den gefundenen Stärkegehalt um 25%, da Kartoffelmehl im Durchschnitt aus 80% reiner Stärke und 20% Fremdstoffen (Feuchtigkeit, Stickstoffsubstanzen, Asche usw.) besteht.

γ) Zucker, früher namentlich bei Transparentseifen zugesetzt, heute kaum noch vorkommend, ist im wäßrigen Auszug des alkoholunlöslichen Rückstandes polarimetrisch oder nach dem Invertieren (15 min Kochen mit Salzsäure) mit Fehlingscher Lösung an der Ausscheidung von rotem Kupferoxydul zu ermitteln. Die quantitative Bestimmung erfolgt besser im aliquoten Teile des nach S. 680 erhaltenen Sauerwassers, da Zucker in Alkohol nicht ganz unlöslich ist, und zwar gravimetrisch (Invertieren, Fehlingsche Lösung) oder polarimetrisch. Man polarisiert vor und nach dem Invertieren (mit 5 cm³ Salzsäure, 1,125) und erhält unter Berücksichtigung der verschiedenen Konzentrationen beide Drehungswerte im Verhältnis 100 rechts : 31,7 links, wenn nur Rohrzucker vorhanden ist. Geringere relative Linksdrehung verrät die Anwesenheit anderer Zuckerarten.

δ) Kommen Stärke und Zucker nebeneinander vor, so dürfte wohl folgendes Verfahren zum Ziel führen:

Man bestimmt den Stärkegehalt nach β. Ferner löst man in einer Schale 10 g Seife in 50 cm³ Wasser unter Erwärmen auf, scheidet mit verdünnter Schwefelsäure das Gesamtfett ab, hebt den erkalteten Kuchen nach dem Umschmelzen heraus und spült ihn gut ab. Das Sauerwasser enthält nach dem Invertieren den aus Stärke und Zucker entstandenen Gesamtinvertzucker, der mit Fehlingscher Lösung bestimmt wird. Der Rohrzuckergehalt errechnet sich dann zu

$$z = 0,95 \left(a \cdot 0,005 - \frac{y}{0,9} \right),$$

worin a die Anzahl Kubikzentimeter Fehlingscher Lösung, 0,005 das Äquivalent Invertzucker zu 1 cm³ Fehlingscher Lösung, y die Stärkemenge und 0,95 (0,9) die Umrechnungsfaktoren für Invertzucker auf Rohrzucker (Stärke) sind.

ε) Eiweißstoffe (Casein, Eigelb u. dgl.) finden sich öfters in pilierten Seifen.

Qualitativer Nachweis durch die Biuretprobe: Eine frische Seifenschnittfläche zeigt, mit Kupfersulfatlösung und Kalilauge betupft, nach dem Abspülen mit Wasser Violettfärbung.

Quantitative Bestimmung erfolgt annähernd durch Ermittlung des Stickstoffgehaltes nach Kjeldahl in einer feingeschabten Seifenprobe. Die gefundene Stickstoffmenge, eventuell um den Ammoniakstickstoff (nach S. 689) vermindert, gibt mit 6,25 multipliziert den Eiweißgehalt.

Gelatine läßt sich im heißen wäßrigen Extrakt des Alkoholunlöslichen mit Tannin fällen.

ζ) Über Nachweis von Schleimstoffen, Carrageenschleim usw. vgl. S. 302 u. 701.

h) Glyceringehalt.

Im alkoholischen Extrakt der Seife wird nach Abtreiben des Alkohols und Abscheiden der Fettsäuren mit H₂SO₄ (S. 680) Glycerin gemäß S. 648 ff bestimmt. Aus dem Glyceringehalt lassen sich gewisse Schlüsse auf die Herstellung der Seife ziehen. Eine nicht ausgesalzene Leimseife aus Neutralfett enthält immer Glycerin; eine Leimseife aus Fettsäuren oder eine Kernseife enthalten kein Glycerin.

Enthält die Seife neben Glycerin auch Zucker (Dextrin), so wird im Sauerwasser der Zucker mit Kalk als Saccharat gebunden. Mit gleicher Menge Sand dampft man das Gemisch zum Sirup ein und extrahiert den gepulverten Rückstand mit 50%igem Alkohol. Im Auszugsrückstand wird das Glycerin bestimmt.

i) Mit Wasserdampf flüchtige organische Zusätze.

In Betracht kommen hier Alkohol (für Transparent- und flüssige, z. B. medizinische Seifen), Benzin, Benzol, gechlorte Kohlenwasserstoffe (zur Erhöhung der Waschwirkung zugesetzt), Teerprodukte: Carbonsäure, Kresole, Resorcin, Naphthole (für medizinische bzw. Desinfektionszwecke); ätherische Öle für Parfümierungszwecke oder als Reinigungsmittel, z. B. Terpentinöl¹⁾. Ferner kommen als Zusätze Tetralin, Dekalin (s. S. 431) und die Hydrierungsprodukte der Phenole, Hexalin und Methylhexaline (s. S. 430) in Betracht.

Wasserdampfdestillation:

30–40 g Seife werden in 150 cm³ destilliertem Wasser gelöst, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) versetzt. Hierauf werden nach Zusatz von etwas Bimsstein mit Wasserdampf die flüchtigen Zusätze in einen Kolben mit graduierem Hals übergetrieben, in welchem sich das Gesamtvolumen der flüchtigen wasserunlöslichen Stoffe ablesen läßt²⁾.

α) Alkohol wird im wäßrigen Teil des Destillats gemäß S. 300/301 qualitativ mittels der Jodoformprobe und quantitativ durch Bestimmung des spez. Gewichts ermittelt, sofern nicht andere wasserlösliche Bestandteile, z. B. Phenole zugegen sind. In diesem Fall muß das wäßrige Destillat nochmals unter vorheriger Abstumpfung mit überschüssigem Alkali destilliert werden.

β) Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Tetralin, sowie die wasserunlöslichen Hexaline, die sich im Hals des Meßkolbens ansammeln, werden an der Hand ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften voneinander getrennt und gekennzeichnet (s. z. T. S. 300).

γ) Riechstoffscheidung (ätherische Öle und Präparate nach Mann³⁾). 20 g Seife werden in 150 cm³ Wasser und 20 g 90^o/igem Alkohol gelöst, die Lösung wird nur bis zur schwachen Opalisierung angesäuert, mit Kochsalz übersättigt, 1,5 g Tannin zugesetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird wieder ausgesalzen, mit 50 cm³ Rhigolen, (Kp. 20 bis 25^o), ausgeschüttelt und das Volumen des Auszuges auf 50 cm³ ergänzt; 25 cm³ (entsprechend 10 g Seife) werden eindunsten gelassen und der Rückstand gewogen. Das Rückstandsgewicht multipliziert mit 10 gibt den Prozentgehalt der Seife an flüchtigen Riechstoffen.

(Hierbei dürfte allerdings vorausgesetzt sein, daß gewöhnliches Benzin, Benzol, Tetralin, Dekalin, Hexalin usw. fehlen, da diese auch vom Rhigolen ausgezogen würden. Der Verf.)

Die Natur der Riechstoffe ermittelt man, sofern sie nicht schon vorher durch den Geruch der auf dem Wasserbad geschmolzenen, vorher fein geschabten Seife festgestellt wurde, durch Auflösen des Verdunstungsrückstandes des Rhigolenauszugs mit wenig Alkohol auf und läßt Proben der Lösung auf Papierstreifen oder einem Uhrglas über einem mit siedendem Wasser gefüllten Kolben verdampfen. Da bei dieser Prüfung der Alkoholdampf durch rasche Ermüdung stört, bedient man sich besser der sog. Dispersionsmethode: Die staubfein zerriebene völlig trockne Seife (oder der Riechstoffauszug) wird mit Magnesiumcarbonat oder Talkum gemischt, durch ein Emailsieb getrieben und nach 1/2 h Stehen auf Geruch geprüft.

Im Destillationsrückstand verbleiben die harzartige Stoffe (Benzol, Styrax, Tolubalsam u. a.), die Rückstände der tierischen Riechstoffe (Ambra, Moschus, Zibeth) der Iriswurzel, synthetische Präparate (Cumarin, Vanillin, Nerolin, künstlicher Moschus u. a.), schwerere Kohlenwasserstoffe u. dgl., die nach dem Ausfällen der Seife mit Kalkmilch durch Äther oder spezifische Lösungsmittel ausgezogen werden.

¹⁾ R. Jungkuntz, Seifensiederztg. 50, 514 (1923).

²⁾ Helwart. Chem. Ztg. 48, 477 (1924) empfiehlt die Fällung der Fettsäuren als Kalksalze und beschreibt eine Methode zur Hexalinbestimmung.

³⁾ Arch. d. Pharm. 240, 149, 161 (1902).

δ) Bestimmung der Phenole (z. B. in medizinischen Seifen):

100 g Seife werden in warmem Wasser gelöst und mit 10%iger Natronlauge neutralisiert. Mit Äthyläther werden etwa vorhandene Teerkohlenwasserstoffe entfernt. Die alkalische Flüssigkeit behandelt man mit starker Kochsalzlösung¹⁾, wäscht die ausfallende Seife mit Salzwasser aus, dampft das Filtrat auf ein geringes Volumen ein, spült in einen Meßzylinder und setzt so viel festes Kochsalz hinzu, daß ein Teil desselben ungelöst bleibt. Dann säuert man mit Schwefelsäure an und liest das Volumen der abgeschiedenen Carbonsäure bzw. Phenole ab²⁾.

Enthält eine Seife aber nicht aussalzbare Oxyssäuren, so muß man letztere besonders nach S. 545 bestimmen und von der gefundenen Phenolmenge abziehen.

Auch als Tribromphenol läßt sich Carbonsäure aus dem Filtrat einer mit Chlorcalcium oder Magnesiumsulfat gefällten, wäßrigen 5%igen Seifenlösung abscheiden (s. a. S. 371).

Für die Kresolbestimmung im Liquor cresoli saponatus (offizinell) ist die D.A.B.-Vorschrift in der Abänderung von Herzog und Kleinmichel³⁾ maßgebend.

ε) Nachweis von Formaldehyd.

Dieser wird gelegentlich als Desinfektionsmittel zugefügt und wie folgt nachgewiesen:

Man fällt die in Wasser gelöste Seife mit Bariumchlorid, säuert das Filtrat mit Phosphorsäure an, destilliert einen Teil des Filtrats und prüft das Destillat mit fuchsinschwefliger Säure. Tritt Rötung auf, die auf Formaldehyd hinweist, so kontrolliert man diesen Befund durch Eindampfen des Filtratrestes mit überschüssigem Ammoniak und Identifizieren des hierbei entstehenden Hexamethylen-tetramins, dessen in Alkohol schwerlösliches Chlorid Schm. 188–189° zeigt.

13. Beispiel einer Seifenanalyse.

Wasser und bei 105° flüchtige Stoffe	38,70%
Gesamtfettsäurehydrat	36,21 „
Gebundenes Alkali (Na – 1)	3,24 „
Reinseife 39,60%	„
Kaliumcarbonat	3,93 „
Wasserglas (Na ₂ Si ₄ O ₉)	13,20 „
Glycerin	4,01 „
Indifferente Salze usw. (Differenz)	0,71 „
	<hr/>
	100,00%

14. Gebrauchswert der Seifen.

Außer der chemischen Identifizierung der Seifen ist oft eine Prüfung ihrer Eigenschaften nötig, die einen Rückschluß auf den Gebrauchswert ermöglicht, besonders für Vergleichswerte.

a) Schaumzahl.

Die Schaumfähigkeit einer Seife ist ein Maß ihrer Waschkraft⁴⁾ und wird z. B. im Stiepelschen⁵⁾ Apparat (Fig. 169) wie folgt bestimmt:

¹⁾ J. Meyer schlägt Aussalzung mit festem Kochsalz vor; Chem. Umsch. 27, 65 (1920).

²⁾ Vgl. E. Schmidt, Pharmazeut. Chem. 1896, 913.

³⁾ Apoth.-Ztg. 29, 402 (1914).

⁴⁾ Vgl. M. Steffan, Seifensiederztg. 42. Heft 1–7 (1915).

⁵⁾ Seifensiederztg. 41, 347 (1914).

Eine Lösung von Seife mit 0,6 g Fettsäure in 100 cm³ ausgekochtem Wasser wird ohne Schaumbildung in den Kolben gegeben, dieser umgekehrt und nach 2 min der Flüssigkeitsstand abgelesen. Nach 30 sec kräftigem Schütteln wird wie soeben 3 min stehen gelassen und abgelesen. Die Differenz, d. i. die in Schaum übergegangene Seifenlösung, ist die Schaumfähigkeit. Man unterscheidet je nach der Versuchstemperatur noch einen Warmtest (50–55°) und einen Kalttest (20°).

Zu beachten ist neben der Schaumkraft die Fähigkeit der Seife, Wasser zu enthärten. Z. B. ist bei Cocosseifen die eigentliche Schaumfähigkeit sehr groß; es wird aber viel Seife zur Enthärtung verbraucht.

b) Waschwirkung

wird nach Schiewe und Stiepel¹⁾ durch eine praktische Prüfung im „Waschtestapparat“ festgestellt (Abb. 170). Es ist dies ein mit einem Rührwerk versehener Glaszylinder von 3 l Inhalt, in welchem das zu reinigende Tuch an einem Gestell in Form eines Zylindermantels befestigt wird. Auf das zuvor gewogene Tuch wird eine Benzinlösung von 5% Mineralöl und 5% Lindenkohle mit einem Pinsel

bis auf 4 cm vom oberen und 2 cm vom unteren Rande gleichmäßig aufgetragen und nach dem Trocknen abermals gewogen. Man gibt dann die 1/2%ige Seifenlösung von etwa 45–50° in den Apparat, wäscht etwa 20 min, entfernt die Waschlauge und spült dreimal je 5 min lang mit warmem Wasser unter gleichmäßigem Drehen des Rührwerks wie beim Waschversuch. Der Wascheffekt wird durch Inaugenscheinnahme wie durch Rückwägung des getrockneten Tuches festgestellt.

Statt Ruß oder Lindenkohle wird für Waschversuche auch eine wäßrige Indigosuspension, chemisch reiner künstlicher Indigo 1 : 1000 Wasser, weil dieser in gleichmäßiger Beschaffenheit überall erhältlich ist, benutzt²⁾.

Im übrigen sei auf die neuere Literatur über dieses noch nicht abgeschlossene Thema der reinigenden Wirkung von Seifen hingewiesen³⁾.

c) Spinnfähigkeit⁴⁾.

Beim Walken ist eine Seife um so geeigneter, je mehr sie bei der entsprechenden Walktemperatur eine gewisse, die Verfilzung des Wollhaares fördernde Viscosität zeigt.

Man löst 10 g Seife in 100 cm³ heißem Wasser, kühlt allmählich ab und beobachtet, bei welcher Temperatur der Seifenleim Faden zieht, d. h. „spinnt“ (34° bei einer Talgkernseife, deren Fettsäuren bei 43,5° schmelzen, 4° bei einer Marceller Seife vom Schm. der Fettsäuren 20°).

Soda- oder Kochsalzzusatz erhöht die Spinntemperatur.

¹⁾ Seifenfabr. **36**, 737, 754 (1916); vgl. a. O. Röhm, *ibid.* **38**, 49 (1918).

²⁾ Heermann, *Mitteilungen* 1921, Heft 1, 65.

³⁾ Herbig, *Seifenfabr.* **37**, 52 (1917); **40**, 18 und 743 (1920).

⁴⁾ Morawski und Demski, *Dinglers Polyt. Journ.* **259**, 530 (1886).

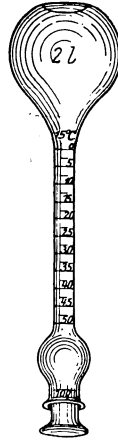


Abb. 169.
Schaumzahl-
kolben
nach Stiepel.

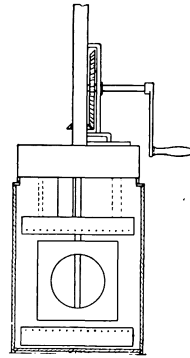


Abb. 170.
Waschtestapparat nach
Schiewe und Stiepel.

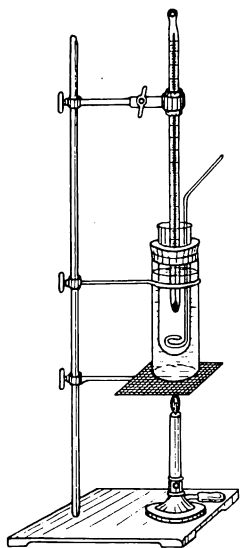


Abb. 171. Apparat zur Bestimmung des Trübungspunktes.

d) Trübungspunkt ¹⁾.

Je höher die Temperatur liegt, bei der eine Seifenlösung infolge Ausscheidung fettsaurer Salze sich zu trüben beginnt, um so leichter kann sie, namentlich wenn kalt gespült wird, das Fasergut verschmieren und z. B. das Färben oder Appretieren stören. Die Bestimmung dieses Punktes ist daher wichtig und wird wie folgt vorgenommen:

Im abgebildeten Apparat (s. Abb. 171) wird 1 g Seife (Durchschnittsmuster) im inneren Gefäß in 49 cm³ Wasser (bis zur Marke *a*) unter Rühren und Erwärmen gelöst, langsam erkalten gelassen, ohne das Rühren zu unterbrechen, bis sich die erste Trübung zeigt. Da die Trübungstemperatur mit der Konzentration der Seifenlösung steigt, müssen die Wassergehalte der zu diesen Prüfungen gelangenden Seifenproben tunlichst gleich hoch sein, da andernfalls leicht große Abweichungen vorkommen. Dieser Bedingung wird in der Regel am besten genügt, wenn man zur Probeentnahme die Rinden der Riegel entfernt, die erhaltenen Kerne schnell in kleine Würfel schneidet und von diesen nach Durchschüttelung in einer geräumigen Flasche eine Durchschnittsprobe entnimmt.

F. Seifenpulver.

(Unter Mitwirkung von J. Davidsohn.)

Die Seifenpulver stellen ein für manche Zwecke der Wäschereinigung geeignetes Waschmittel dar, dessen Hauptbestandteil Soda neben kleineren Mengen Seife und Wasser ist. Mitunter enthalten sie daneben die fremden Füllstoffe der Seife, z. B. Wasserglas.

Die Untersuchung der Pulver erfolgt nach dem Vorgang der Seifenanalyse, macht jedoch in Rücksicht auf den häufigen Gehalt dieser Pulver an Bleichmitteln eine Bestimmung des aktiven Sauerstoffs nötig. Als sauerstoffentwickelnde Substanzen kommen Perborate und Percarbonate, seltener Persulfate und Natriumsuperoxyd in Betracht.

Prüfung auf aktiven Sauerstoff.

Qualitativ gibt sich aktiver Sauerstoff meistens schon beim Auflösen einer Probe des Pulvers in warmem Wasser durch Gasblasen zu erkennen.

Die Probe wird mit Wasser, verdünnter Schwefelsäure und Chloroform durchgeschüttelt und die saure wäßrige Schicht abgehoben. Man überschichtet sie mit peroxydfreiem (!) Äther, fügt einige Tropfen einer verdünnten Kaliumbichromatlösung zu und schüttelt durch. Bei Gegenwart sauerstoffabspaltender Substanzen ist der Äther durch Überchromsäure blau gefärbt.

Persulfate, bei deren Gegenwart die vorstehende Reaktion versagt, werden im abfiltrierten Sauerwasser der Lösung von 2 g Seifenpulver in verdünnter Salzsäure mit Jodzinkstärkelösung (allmähliche Blaufärbung durch O) und Chlorbariumlösung (SO₄'') nachgewiesen.

¹⁾ W. Herbig, Z. Öl- u. Fettind. **42**, 393 (1922).

Die quantitative Bestimmung kann nach α erfolgen, außer bei Anwesenheit von Persulfat. Den Vorzug verdient allgemein Methode β , namentlich bei seifenhaltigen Waschpulvern, bei denen erstere keinen scharfen Umschlag und meist zu hohe Werte gibt.

α) Permanganatmethode (konventionell). 2–3 g Substanz werden in kaltem Wasser gelöst und in einer Stöpselflasche mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die saure Lösung wird mit 5–10 cm³ Chloroform oder Tetra gehörig durchgeschüttelt und nach dem Absetzen der Chloroformschicht mit n/10-Permanganatlösung bis zur Rosafärbung titriert. — 1 cm³ n/10-Permanganat entspricht 0,0008 g aktivem Sauerstoff.

β) Jodometrische Bestimmung¹⁾. 0,2 g Substanz werden in wäßriger Lösung mit 10 cm³ 20%iger Schwefelsäure und 5 cm³ Tetra geschüttelt; die untere Schicht wird abgezogen und die wäßrige Lösung mit Tetra gewaschen, in einem Becherglase mit 2 g Jodkalium versetzt und nach 30 min Stehen mit n/10-Thio-sulfatlösung titriert. — 1 cm³ n/10-Thiosulfat entspricht 0,0008 g aktivem Sauerstoff (= 7,704 mg NaBO₃ · 4 H₂O = 3,9 mg Na₂O₂ = 11,92 mg Na₂S₂O₅).

Untersuchungsgang eines von aktivem Sauerstoff freien handelsüblichen Seifenpulvers.

In einer gewogenen Menge wird durch Trocknen bei 105° bis zur Konstanz der Wassergehalt ermittelt. Das getrocknete Pulver wird in Wasser gelöst, mit einer gemessenen Menge n/2-Salzsäure zersetzt, und durch die Ausätherungsmethode werden die Gesamtfettsäuren der im Seifenpulver enthaltenen Seife bestimmt. Scheidet sich beim Ansäuern aus vorhandenem Wasserglas Kieselsäure ab, so wird die wäßrige Schicht aus dem Scheidetrichter durch ein Filter abgelassen und die Kieselsäure mit Äther nachgewaschen, da sie leicht Fettsäure mit niederreißt. Die gewogenen Fettsäuren werden in Alkohol gelöst und mit n/2-Natronlauge titriert, wodurch das gebundene Alkali — und somit auch die Reinseife — festgestellt wird.

In der nach dem Ausäthern der Fettsäuren verbliebenen Lösung wird das Gesamtalkali (auf Na₂O berechnet) durch Rücktitration des Säureüberschusses mit n/2-Natronlauge bestimmt. In der neutralisierten Lösung wird die Kieselsäure des Wasserglases unter Berücksichtigung der bereits abfiltrierten, in üblicher Weise durch Eindampfen mit Salzsäure ermittelt (s. S. 689).

Berechnung: Vom Gesamtalkali wird die Menge des an Fettsäure und an Kieselsäure gebundenen Alkalis abgezogen und der Rest auf Na₂CO₃ berechnet.

Folgende, dieser Sodabestimmung ähnliche Arbeitsweise hat sich bei Handelsanalysen bewährt:

2–3 g Seifenpulver werden in wäßriger Lösung mit n/2-Salzsäure (Methylorange) heiß titriert, wobei Soda, Seife und Wasserglas umgesetzt werden. Unter Zugrundelegung eines Durchschnittsmolekulargewichts der vorhandenen Fettsäuren von 300 ist 1% derselben = 0,18% Na₂CO₃ und 1% Wasserglas (Na₂Si₄O₉) = 0,35% Na₂CO₃.

Beispiel: Abgewogen 2,4501 g Pulver.

Ermittelt 10,1 % Fettsäuren = 1,82% Na₂CO₃

„ 2,10% Wasserglas (Na₂Si₄O₉) = 0,73% Na₂CO₃

Demnach vorhanden calc. Soda (Na₂CO₃)

$$\frac{40,10 \cdot 0,0265 \cdot 100}{2,4501} - (1,82 + 0,73) = 40,82\%$$

¹⁾ Jungkunz, Seifensiederztg. **41**, 4, 26 (1914); A. Grün und J. Jungmann, Seifenfabr. **36**, 53 (1916); **39**, 69 (1919).

Beispiel einer vollständigen Analyse eines von aktivem Sauerstoff freien Seifenpulvers:

Wasser	44,86%
Gesamtfettsäurehydrat	8,70 „
Gebundenes Alkali (Na — 1)	0,67 „
Reinseife 9,37%	
Natriumcarbonat	39,77 „
Trockenes Wasserglas	4,18 „
Differenz (neutrale Salze, Verunreinigungen usw.)	1,82 „
	<u>100,00%</u>

Alkalibestimmung bei Gegenwart von aktiven Sauerstoff abgebenden alkalischen Salzen.

Handelt es sich um Perborate, so wird die Kohlensäure direkt im Finkenerschen Apparat bestimmt. Dasselbe gilt für Natriumsuperoxyd, obwohl dieses wegen seiner leichten Zersetzlichkeit kaum noch in Seifenpulvern vorkommen dürfte.

Bei Gegenwart von Natriumpercarbonat berücksichtigt man den darin enthaltenen Gehalt an Kohlensäure in der Weise, daß man für 1% des vorher ermittelten aktiven Sauerstoffs etwa 4,4% Natriumcarbonat setzt.

G. Saponine¹⁾.

I. Anwendung.

Saponine und saponinhaltige Pflanzenteile finden wegen ihrer hohen Schaumkraft in wäßriger Lösung Anwendung als Waschmittel und Zusatz (1—3%) zu seifenfreien oder seifenarmen Waschmitteln, Haarwässern, Shampoos, Zahnpasten u. dgl.²⁾ Wegen ihrer neutralen Reaktion (die sauren Saponine kommen als schwer wasserlöslich für Waschzwecke nicht in Frage) besteht ihre reinigende Wirkung in erster Linie in der Herabsetzung der Oberflächenspannung des Waschwassers und in der Einküllung und mechanischen Fortschaffung des Schmutzes durch den Schaum, während ihnen die Alkaliwirkung der Seifen und damit ein stärkerer Angriff auf sehr fettigen Schmutz abgeht. Allerdings kommt den Saponinen die Fähigkeit, Fette zu emulgieren, zustatten, die auch z. B. in Amerika, bei der Herstellung von Ricinusöl und Lebertranemulsionen sowie zum Emulgieren von Harzen und Teerpräparaten mittels Saponin zunutze gemacht wird.

Die Schaumwirkung der Saponine besteht noch in 10 000facher Verdünnung; 0,1%ige Lösungen schäumen wie Seifenwasser. Alkoholzusatz vernichtet die Schaumbildung, Alkali begünstigt sie, ist aber in den Fällen der Saponinanwendung meist unangebracht.

Der Vorzug der Anwendung von Saponinlösungen besteht u. a. darin, daß auch sehr alkaliempfindliche Woll- und Seidenstoffe sowie Farben (türkische, persische Teppiche) von Saponin nicht angegriffen werden.

¹⁾ Vgl. R. Kobert, Abderhaldens Handbuch, Aufl. 1910, II, 970 und Chem. Ind. 39, 120 (1916); Sieburg in Abderhaldens Handbuch Abt. I, Teil 7 (1921); A. Meyer, Z. Öl- u. Fettind. 41, 536 (1921).

²⁾ K. L., Seifensiederztg. 43, 383, 401 (1916); R. Kobert, ibid. 44, 532 (1917).

II. Herstellung.

Als Ausgangsmaterial für die Saponingewinnung kommen die Wurzeln von Saponariaarten (z. B. *Saponaria officinalis*), die getrocknete Rinde von *Quillaiia saponaria* (Panamarinde), Guajacrinde, Früchte des Seifenbaumes (*Sapindus*), Roßkastanien, Preßrückstände des Cottonöls, Mowrahmehl, Zellstoffflauge u. a. in Betracht. Das zerkleinerte, aufgeschlossene und evtl. mit Benzin entfettete Material wird mit Wasser, Methyl- oder verdünntem Äthylalkohol extrahiert und im abfiltrierten alkoholischen Extrakt z. B. sämtliche Saponinsubstanz (saure, neutrale) mit Äther gefällt.

Um saure und neutrale Saponine zu trennen, fällt man im wäßrigen, neutralisierten Dekokt die sauren Saponine mit neutralem Bleiacetat, im Filtrat die neutralen Saponine mit Bleiessig; die Niederschläge werden in wäßriger Suspension durch Schwefelwasserstoff zerlegt. In ähnlicher Weise erhält man auch durch Fällung mit Bariumhydroxyd und Zerlegen mit Kohlensäure verhältnismäßig reine, aber zum Teil veränderte Saponine.

III. Chemischer Charakter.

Ihrer chemischen Natur nach sind die Saponine Glucoside, deren Formel mit $C_nH_{2n-8}O_{10}^1$ ($n = 17$ bis 24) angegeben wird.

In Wasser, Methylalkohol und verdünntem Äthylalkohol sind sie meist leicht kolloidal löslich, fast unlöslich dagegen in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, die amorphen auch in absolutem Alkohol. Die weißen bis braunen, meist hygroskopischen Pulver oder Krusten haben einen süßlichen, später unangenehm kratzenden, vielfach auch stark bitteren Geschmack und sind in trockenem Zustande äußerst niesreizend. Als starke Blutgifte — sie lösen rote Blutkörperchen — rufen sie leicht Eiterungen hervor; Guajacsaponine und nach dem Barytverfahren gereinigte Saponine sind verhältnismäßig ungiftig.

IV. Untersuchung der Handelssaponine.

1. Qualitative Kennzeichnung.

a) Mit Millons Reagens (salpetrigsaurer Lösung von Mercurinitrat) geben die meisten Handelssaponine intensive Rotfärbung, die wahrscheinlich auf stets anhaftende Verunreinigungen (Salicylsäurederivate oder Eiweißstoffe) zurückzuführen ist.

b) Rosollsche Reaktion. Beim Verreiben von Saponinen mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Uhrglas entsteht Rotfärbung.

c) Sieburgsche Reaktion. Alkoholische Saponinlösung und 1 Tropfen 1%iger alkoholischer Furfurolösung wird mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet; es treten farbige Ringe (blau, violett, grün u. a.) auf.

d) Nach Kobert kann auch die hämolytische Wirkung der Saponine zum Nachweis herangezogen werden. Kleine Fische sterben in Saponinlösungen (1:100000).

e) Geben kleine Mengen isolierten Saponins mit konzentrierter Salzsäure Rosarotfärbung, so liegt große Wahrscheinlichkeit für Sapindussaponin vor.

¹⁾ Kobert, loc. cit.; s. a. Weiß, D. Parf.-Ztg. **2**, 199 (1916); A. Flückiger, Arch. d. Pharm. **210**, 532 (1877), gibt für eine andere Reihe Saponine die Formel $C_nH_{2n-10}O_{18}$ an.

2. Für die Beurteilung der Saponine ist neben den toxikologischen Eigenschaften die nach S. 695 zu bestimmende Schaumkraft von Wichtigkeit ¹⁾).

H. Harzleim.

I. Technologisches.

Um das Papier für die zum Schreiben oder Bedrucken benutzte Flüssigkeit (Tinte, Tusche oder Farbe) undurchdringlich zu machen, oder dem nicht zum Beschreiben benutzten Papier größere Widerstandsfähigkeit, besseren Griff und schönere Farbe zu verleihen, wird es geleimt. Man benutzte hierzu vor 1914 fast ausschließlich Harzleim, der — gewöhnlich ein Gemisch von Harzalkaliseife und freiem Harz — durch Kochen von Kolophonium mit einer zur völligen Verseifung unzureichenden Lösung von Soda oder Natriumhydrat gewonnen wird. Zur Leimung des Papiers setzt man dem Papierzeug im Holländer den in Wasser gelösten bzw. emulgierten Harzleim zu und fällt nachher mit einer wäßrigen Lösung von Alaun oder Aluminiumsulfat in Wasser unlösliches harzsaures Aluminium aus, das gemeinsam mit dem mitausgefallenen freien Harz die Leimfestigkeit des Papiers bedingt. Zur Zeit sind in Deutschland zum Leimen des Papiers an Stelle von Harzseifen auch verseiftes Montanwachs, ameisensaures Aluminium usw. getreten.

II. Analytisches.

Prüfungsgang für normal zusammengesetzte, nur aus freiem Harz, Harzseife und Wasser bestehende Harzleime ²⁾:

2—3 g des vorsichtig bis zur Leichtflüssigkeit erwärmten und gut durchgemischten Harzleims werden in etwa 20 cm³ heißem Wasser gelöst und im Scheidetrichter mit 50 cm³ n/10-Schwefelsäure versetzt. Man schüttelt das ausgeschiedene Harz mit Äther aus, läßt die untere saure Schicht ohne Verlust in einen zweiten etwas größeren Scheidetrichter ab, wäscht die Ätherlösung noch zweimal mit Wasser und gibt die Waschwässer zu der zuerst erhaltenen wäßrigen Lösung. Die gesamte saure wäßrige Lösung schüttelt man dann noch einmal mit Äther aus, läßt sie in einen Kolben ab und titriert die unverbrauchte überschüssige Schwefelsäure mit n/10-Natronlauge zurück. Sind hierzu n cm³ Alkali verwendet, so sind $50-n$ cm³ Säure zur Neutralisation des in der Harzseife enthaltenen Alkalis verbraucht. Die Zusammensetzung der Seife berechnet sich dann, wie folgt:

$(50-n) \cdot 0,0031$ = Gehalt an Alkali, berechnet als Na₂O in Gramm.

$(50-n) \cdot 0,0302$ = Gehalt an gebundener Harzsäure (Mol. 302), berechnet als Hydrat.

$(50-n) \cdot 0,0293$ = Gehalt an gebundener Harzsäure, berechnet als Anhydrid.

Zur Ermittlung der freien Harzsäure und der unverseifbaren Harzbestandteile werden die vereinigten ätherischen Lösungen bei Gegenwart von Phenolphthalein mit alkoholischer n/10-Lauge titriert. Sind zum Titrieren des Gesamtharzes m cm³ verbraucht, so ist, weil erfahrungsgemäß 1 cm³ n/10-Lauge 0,034 g Harz (Harzsäuren + Unverseifbares) entspricht:

$m \cdot 0,034$ = Gehalt an Harzsäuren + Unverseifbarem (Gesamtharz).

{ $m \cdot 0,0302$ = Gehalt an freien Harzsäuren.

$m \cdot (0,034 - 0,0302) = m \cdot 0,0038$ = Gehalt an unverseifbarem Harz.

$0,0302 (m + 50 - n) = m$ = Gehalt an freier und gebundener Harzsäure.

¹⁾ Vgl. a. L. Kofler, Z. Nahr.- u. Genußm. 43, 278 (1922); Chem.-Ztg. 48, 165 (1923).

²⁾ G. Dalén, Chemische Technologie des Papiers, Leipzig 1911.

Die Gesamtzusammensetzung ergibt dann: Gebundenes Alkali (ber. als Na_2O), Harz gebunden (ber. als Anhydrid), Harz frei (Säure + Unverseifbares), Wasser und Verunreinigungen. Das Wasser kann man entweder aus der Differenz berechnen oder nach S. 75 durch Destillation mit Xylol bestimmen.

Da es bei Harzleim für feinere Papiere, die nicht vergilben sollen, vorkommt, daß neben Harzseife auch Fettseife (Öl- und Stearinsäureseife) vorhanden ist, so muß in diesem Fall das Harz gewichtsanalytisch nach S. 683 ff. bestimmt werden.

Der vorstehend angegebene Prüfungsgang ist nicht anwendbar, wenn neben Harz und Harzseife noch andere leimend wirkende Stoffe zugegen sind, wie z. B. tierischer Leim (Tischlerleim, Glutin), Pflanzenleim (Kleber), Casein, Albumin, Stärke, Dextrin, Gummi arabicum, Viscose, Pflanzenschleim. Man prüft alsdann die Löslichkeit des Harzleims in Alkohol und verfährt folgendermaßen ¹⁾:

Normal zusammengesetzter Harzleim löst sich schon in der Kälte in Alkohol glatt auf. Die oben genannten Zusatzstoffe sind sämtlich in Alkohol unlöslich und auf diese Weise leicht quantitativ abzutrennen. Das Alkoholunlösliche prüft man auf Asche, da manchmal auch anorganische Beschwerungsmittel wie Ton, Schwespat usw. zugesetzt werden. Das aschefreie Material untersucht man qualitativ nach S. 79 auf Gegenwart von Stickstoff; ist es stickstofffrei, so sind tierischer Leim, Albumin, Casein nicht zugegen. Stärke identifiziert man mikroskopisch durch ihre charakteristisch geschichtete Form und durch die intensive Blaufärbung bei der Behandlung mit Jodlösung. Von Dextrin und Gummi arabicum kann man Stärke, sofern es sich nicht um lösliche Stärke handelt, durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser trennen. Lösliche Stärke kommt kaum in Frage. Zur Unterscheidung von Dextrin und Gummi arabicum dient ihr verschiedenes Verhalten gegen Bleiessig; Gummi arabicum wird als klumpiger Niederschlag gefällt, Dextrin bleibt in Lösung und ist leicht an seiner starken Rechtsdrehung zu erkennen ($[\alpha]_D = +216^\circ$). Viscose (Alkalicellulosexanthogenat) wird beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren unter Abscheidung von Schwefelwasserstoff und Cellulosehydrat zersetzt. Pflanzenschleime (Leinsamenschleim, Salepschleim, Gummi, Tragasol) werden dem Harzleim nur selten zugesetzt; sie bilden beim Abscheiden mit Alkohol fadenartige oder flockig sich zusammenballende, durchscheinende Massen, die in wässriger Lösung mit Bleiessig gallertartig gefällt werden. Durch die mit 5%iger Tanninlösung erhaltenen Niederschläge sind sie von Gummi arabicum zu unterscheiden, das zwar auch durch Bleiessig, nicht aber durch Tannin gefällt wird.

Ist das Alkoholunlösliche des Harzleims stickstoffhaltig, so kommt in erster Linie tierischer Leim in Frage, der aus wässriger Lösung weder in der Kälte noch in der Hitze durch Essigsäure gefällt wird; mit Tannin bildet Leim eine unlösliche Doppelverbindung (s. S. 77). Beim Erwärmen mit alkalischer Bleioxydlösung findet keine Abscheidung von Schwefelblei statt, wie sie für Pflanzenleim, Albumin und Casein charakteristisch ist. Albumin ist in kaltem Wasser löslich, fällt beim Erhitzen und auf Zusatz von Essigsäure aus. Pflanzenleim (Kleber) und Casein lösen sich nur als Alkaliverbindung in Wasser und werden auf Zusatz von Essigsäure wieder ausgefällt. Casein ist besonders durch seinen beträchtlichen Phosphorgehalt (0,8%) und seine Fällbarkeit durch Lab charakterisiert.

Sind stickstoffhaltige Verbindungen nachgewiesen, so können daneben auch stickstofffreie Klebstoffe, wie Stärke, Dextrin und Gummi arabicum zugegen sein. Stärke kann man mit Hilfe der Jodreaktion leicht identifizieren, und auf Dextrin und Gummi arabicum prüft man, nachdem man die stickstoffhaltigen Leime durch Tannin ausgefällt und abfiltriert hat.

¹⁾ Marcussen, Prüfung auf Füllstoffe in Seifen. Mitteilungen **31**, 457 (1913); s. a. S. 302 u. 691.

I. Wollschmälzöle.

I. Technologisches¹⁾.

„Wollöle“, „Wollspicköle“ oder „Wollschmälzöle“ nennt man die von Wollkämmereien und Wollwebereien zum Einfetten (Schmälzen) der Wolle vor dem Krempeln, Spinnen und Weben oder auch zum Anfeuchten der Lumpen vor dem Zerreißen benutzten Öle. Da die Wolle nämlich durch Waschen mit reinen oder sodahaltigen Seifenlösungen vom überriechenden Wollfett befreit wird, muß sie vor dem Krempeln- und Spinnprozeß zur Erhöhung der Schlüpfrigkeit wieder eingefettet werden; für Kammgarn setzt man 2—3%, für Streichgarn 10—15% Öl hinzu. In Betracht kommen fette Öle, Ölsäure, Emulsionen von Öl und Ölsäure mit geringen Mengen Ammoniak oder Soda und Wasser, ferner Türkischrotöle und Seifen. Die fetten Öle werden manchmal mit Mineralölen verschnitten. Minderwertige Wollöle sind die Wollfettöle, welche viel Unverseifbares enthalten (s. S. 757), und sog. wasserlösliche Mineralöle (s. S. 296ff.).

II. Anforderungen.

Gute Wollöle müssen leicht auswaschbar sein und sollen sowohl beim Lagern als auch bei der Verarbeitung des mit ihnen eingefetteten Materials möglichst wenig Wärme entwickeln; den fertigen Waren dürfen sie keinen schlechten Geruch verleihen. Sie sollen sich zu einer haltbaren Emulsion verarbeiten lassen, so daß eine gleichmäßige Fetzung und damit Sparsamkeit im Verbrauch gewährleistet wird.

Die besten Wollschmälzöle sind nichttrocknende fette Öle, wie Olivenöl, Schmalzöl und Knochenöl, die ebenso wie Ölsäure („Olein“) in der Walke leicht zu entfernen und nicht feuergefährlich sind. Ölsäure greift aber die Häkchen der Streichmaschinen an, wodurch in dem Gewebe leicht Flecke entstehen.

Mineralöle, Harze und Harzöl sind in der Walke schwer entfernbar und veranlassen deshalb Streifen- und Fleckenbildung. Das gleiche gilt von halbtrocknenden und trocknenden fetten Ölen, die sich außerdem leicht selbst entzünden oder doch beim Verarbeiten auf der Streich- und Kratzmaschine infolge Wärmeentwicklung das Material beschädigen.

Öle, die bei niederer Temperatur erstarren oder feste Ausscheidungen geben, machen die Faser starr und sind ungeeignet (z. B. Cottonöl).

III. Prüfung auf Feuergefährlichkeit.

Namentlich Öle mit hoher J.-Z. rufen durch Autoxydation Wärmersteigerungen in dem geschmälzten Textilmaterial und damit leicht Selbstentzündungen hervor. Ein Überschuß an Öl verursacht, wahrscheinlich wegen der Kühlwirkung, in geringerem Maße Selbstentzündung, ebenso zu wenig Öl wegen der herabgesetzten Oxydationsmöglichkeit.

¹⁾ Näheres s. Herbig, Öle und Fette in der Textilindustrie, S. 159ff. (1923).

Die Gegenwart geringer Mengen Feuchtigkeit soll die Entzündlichkeit erhöhen.

Die Feuergefährlichkeit wird einerseits gegenüber Zündflammen nach der Höhe des Flamm- bzw. Brennpunktes (s. S. 42, 143 ff.), andererseits gegenüber Luftsauerstoff nach der Temperaturerhöhung beurteilt, welche durch spontane Oxydation der auf Baumwolle verteilten Öle hervorgerufen wird.

a) Verfahren von Mackey ¹⁾. Der Entzündlichkeitsprüfer (s. Abb. 172) besteht aus einem Metallluftbad *L*, das durch einen mit Thermometer versehenen Deckel verschlossen und durch ein Wasserbad *W* heizbar ist. Durch den Deckel führen die Röhren *A* und *B* Luft ab und zu. In *L* steht ein Drahtnetzzyylinder *C*, in den 7 g zerzupfte, mit 14 g Öl in einer flachen Porzellanschale gut getränkte Watte so hineingebracht werden, daß das Quecksilbergefäß des Thermometers rings mit Watte umgeben ist. Das Wasser in *W* wird nach Beschickung des Drahtzylinders und Aufsetzen des Deckels 1 h lang stark gekocht. Das Thermometer wird so befestigt, daß die zur Festlegung der Eintauchtiefe daran angebrachte rote Strichmarke gerade sichtbar ist, und fortgesetzt beobachtet.

Feuchtigkeit ist sorgfältig auszuschließen.

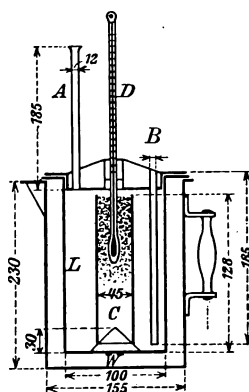


Abb. 172. Mackeyscher Entzündlichkeitsprüfer für Öle.

Tabelle 167.

Feuergefährlichkeit einiger Öle nach Mackey.

Substanz	Temperatur (° C) nach		
	1 h	1 h 15 min	1 h 30 min
9 Cottonöle	112—139	177—242	194—282
8 Olivenöle	97—99	100—102	101—104
4 Ölsäuren (Oleine)	98—103	99—115	100—102 (191)
50% Cottonöl + 50% Olivenöl .	102	117	—
25% „ + 75% „	99	105	112
10% „ + 90% „	99	102	105

Zeigt nach 1 h das Thermometer über 100° an, so ist das Öl feuergefährlich. Bei sehr gefährlichen Ölen steigt die Temperatur innerhalb 45 min rasch auf 200°. In solchen Fällen ist das Thermometer herauszuziehen, da die eingefettete Baumwolle sich leicht entzündet.

Die beschriebene Methode liefert nur Vergleichswerte; die Vorschriften müssen daher genau befolgt werden. Vor dem Versuch sind reines Olivenöl und Baumwollsamensöl als Beispiele gefahrloser und gefährlicher Öle zu prüfen.

Es wurde festgestellt, daß die Feuergefährlichkeit durch Beimischung von Metallseifen, die als Sauerstoffüberträger wirken, bedeutend vermehrt wird. Besonders gefährlich in dieser Hinsicht sind die Seifen von Kobalt, Mangan, Chrom und Blei.

¹⁾ Mackey und Ingle, J. Soc. Chem. Ind. 15, 99 (1896); 35, 454 (1916), Lieferant Reynolds und Brauson, Leeds in England.

β) Verfahren von Dennstedt¹⁾: Man leitet über 100 cm³ des fraglichen Stoffes, der sich in der kleinen Abteilung eines aus zwei Stücken bestehenden Messingrohres befindet, bei genau innezuhaltender Temperatur Sauerstoff, welcher in der größeren Abteilung des Rohres entsprechend vorgewärmt wird. Das ganze Messingrohr liegt in einem dem Volhardschen Petroleumofen nachgebildeten Bade, und man folgt mit der Temperatur dieses Bades vorsichtig, sofern sich der zu prüfende Stoff erwärmt, bis schließlich, natürlich in begrenzter Zeit, Entzündung eintritt. Man kann den Grad der Feuergefährlichkeit eines Stoffes ziemlich genau beurteilen, wenn man die Anfangstemperatur bestimmt, von der ausgehend unter den beschriebenen Umständen Selbstentzündung gerade in 30 min (bei Kohlen in 60 min) erfolgt. Die Anfangstemperatur liegt bei gefährlichen Ölen zwischen 70 und 90°.

IV. Analytische Untersuchung.

Im allgemeinen sind die Schmälzöle auf Wasser, Seifen, freie Fettsäuren, Neutralfett, Unverseifbares (Mineralöl, Wollfettalkohol), Harz, Ammoniak und Verdickungszusätze in Anlehnung an die Methoden der Seifenanalyse (s. S. 679 ff.) zu prüfen²⁾.

α) Bei der Bestimmung der freien Fettsäuren ist zu beachten, daß auch die an Ammoniak gebundenen Fettsäuren mittitriert werden, also der Ammoniakgehalt (auf Oleat umgerechnet) zu berücksichtigen ist.

β) Das Unverseifbare ist bei Anwesenheit von Wollfett wegen Emulsionsbildungen nach der Spitz-Hönig-Methode nicht immer zu isolieren und besser folgendermaßen zu erhalten:

Acetonverfahren³⁾. 10–12 g der Probe werden im Becherglas in 150 cm³ 50%igem Alkohol gelöst und mit alkoholischer n/2-Lauge verseift (s. S. 756). Mit Chlorcalciumlösung, die man bei 60° in dünnem Strahl unter lebhaftem Rühren einfließen läßt, fällt man die fettsauren Salze, filtriert die mit 100 cm³ Wasser verdünnte Lösung ab und trocknet die ausgewaschenen Kalkseifen im Vakuum. Diese werden mit reinem, wasserfreiem Aceton extrahiert; der getrocknete Extrakt (Neutralfett + Unverseifbares) wird gewogen und in ihm das Unverseifbare nach Spitz und Hönig ermittelt.

γ) Verdickungsmittel (Gummi, Agar-Agar, Tragant, Carrageenschleim u. a.) werden häufig als Emulsionsträger zugesetzt.

Man zerlegt 10 g Emulsion durch nicht allzu langes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, äthert aus und fällt im neutralisierten, auf 20–30 cm³ eingeeengten Sauerwasser mit dem 10fachen Volumen absolutem Alkohol die Verdickungsmittel (zusammen mit anorganischen Salzen). Nach 24 h wird dekantiert und die Rückstandsmenge nach dem Filtrieren und kurzem Auswaschen mit Wasser ermittelt.

K. Türkischrotöl⁴⁾.

I. Technologisches.

Türkischrotöl fand früher fast ausschließliche Verwendung als Beize für Alizarinrot (Türkischrot); seine Einführung verdrängte das

¹⁾ Die Chemie in der Rechtspflege, S. 207.

²⁾ Vgl. a. W. Herbig, Z. f. ges. Textilind. 1897/98, Nr. 46; F. Erban in Ubbelohde-Goldschmidt, Handbuch III; Welwart, Die Seifenind. (Wien), 1, Nr. 9, 10, 11 (1923).

³⁾ Herbig, Dingers Polyt. Journ. 297, Heft 6, 7 (1895).

⁴⁾ Spezialliteratur: W. Herbig, Öle und Fette in der Textilindustrie (1923), S. 186 ff.; Historisches s. a. Bulletin de la Soc. Industr. de Mulhouse (1909), S. 255 ff.

sehr langwierige „Altrotverfahren“ (Beizen mit Emulsionen ranziger Öle, z. B. Tournantöl) durch das „Neurotverfahren“, bei dem die Färbung bedeutend leichter und rascher, schon in 2 Tagen, gelingt. Später ist seine Wasserlöslichkeit und hydrotropische Wirkung, d. i. die Fähigkeit, Öle, Kohlenwasserstoffe, Terpentin u. a. mit Wasser zu emulgieren, zur Herstellung wasserlöslicher Öle, Monopoleseife, Appreturen usw. nutzbar gemacht worden (s. S. 296). Türkischrotölemulsionen mit Terpentin, Benzin, Tetralin und namentlich mit gechlorten Kohlenwasserstoffen (z. B. Tetrapol, Pertürköl) finden u. a. ausgedehnte Verwendung in der Textilwäscherei; selbst mineralöhlhaltige Schmälzöle lassen sich damit glatt auswaschen.

Zur Herstellung des Öles behandelt man Ricinusöl mit konzentrierter Schwefelsäure (15—35% des Ansatzes) bei Temperaturen unterhalb 35° und wäscht die überschüssige Schwefelsäure mit Wasser und Glaubersalzlösung (Kochsalz ist wegen Chlorwasserstoffentwicklung zu vermeiden) fort, sobald eine Probe in Wasser klar löslich ist. Je nachdem man neutrale oder saure Türkischrotöle haben will, neutralisiert man vollständig oder teilweise mit wäßrigem Ammoniak oder Sodasalösung. Das erhaltene, gelb bis gelbbraun gefärbte dicke Öl ist je nach Menge des vorhandenen Alkalis in Wasser klar oder unter Emulsionsbildung löslich.

Aus Olivenöl, Erdnußöl, Cottonöl sowie technischer Ölsäure durch Sulfurieren gewonnene Türkischrotöle gelten im allgemeinen als minderwertig. Auch aus Leinöl, Rüböl, Cocosfett und Fischtran hergestellte Präparate erwiesen sich als unbefriedigender Ersatz ¹⁾. Nach Herbig ²⁾ sollten zur Rotölerzeugung überhaupt nur Öle in Betracht gezogen werden, die reichlich Fettsäuren mit nur einer Doppelbindung oder Oxyfettsäuren von der Konstitution der Ricinusölsäure enthalten.

Unter den weiteren Surrogaten ist das Sulfurierungsprodukt eines fettähnlichen Öles erwähnenswert, das bei der Vakuumdestillation des Tallöles, eines bei der Zellstoffgewinnung aus Kiefernholz abfallenden flüssigen Harzes, erhalten wird ³⁾. Auch aus Naphthensäuren ⁴⁾ und Cumaronharz ⁵⁾ hat man Türkischrotölersatz herzustellen versucht.

Nach dem D.R.P. 260748 von A. Grün werden zur Darstellung hochwertiger Türkischrotöle Ricinusöl oder andere Ester der Ricinolsäure in Lösung oder Suspension mit Chlorsulfonsäure behandelt, worauf das Reaktionsprodukt in Wasser gelöst und neutralisiert wird. Dadurch werden Ricinusöl, auch saure Olivenöle (Tournantöle), in Türkischrotöle mit abnorm hohem Gehalt an Schwefelsäureestern übergeführt.

II. Chemischer Charakter ⁶⁾.

Hauptbestandteile des echten, aus Ricinusöl gewonnenen Türkischrotöls sind Alkalisalze der Ricinolsäure und der Ricinolschwefelsäure,

¹⁾ F. Erban und A. Mebus, *Z. Farbenind.* **6**, 169, 186 (1907); Lehnes Färberztg. 1907, 225; neuerdings wollen F. Scurti und A. Fubini geeignete Produkte aus Walfisch- und Dorschtran erhalten haben, *Z. Öl- u. Fettind.* **41**, 277 (1921).

²⁾ *Chem. Umsch.* **15**, 76 (1908); s. a. Erban, *Seifenfabr.* **35**, Heft 10, 22, 24 (1915).

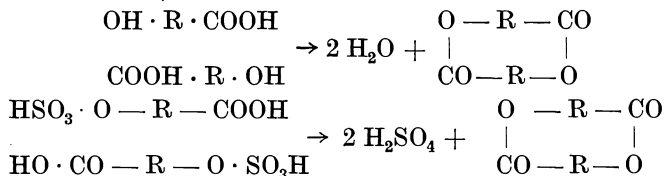
³⁾ R.D.P. 310 541 d. Chem. Fabr. Flörsheim; *Chem. Ztg. Rep.* **43**, 62 (1919).

⁴⁾ N. Chercheffsky, *Seifensiederztg.* **38**, 791 (1911); E. Pyhäälä, *Seifenfabr.* **35**, 142 (1915); J. Davidsohn, *Seifensiederztg.* **42**, 285 (1915).

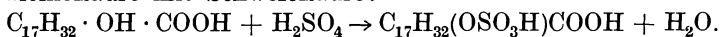
⁵⁾ Dubois und Kaufmann, *Z. Öl- u. Fettind.* **42**, 175 (1922).

⁶⁾ Ein abschließendes Urteil über den chemischen Charakter der Rotöle hat sich noch nicht gebildet, da die Erfassung der in den sulfurierten Produkten enthaltenen chemischen Individuen äußerst schwierig und noch nicht in jeder Beziehung gelungen ist (Herbig, *Öle und Fette in der Textilind.* [1923], S. 189/190).

daneben meistens noch etwas Neutralfett und vielleicht auch innere Ester aus einem oder mehreren Molekülen Ricinolsäure oder Ricinolschwefelsäure, z. B. ¹⁾)



Ricinolschwefelsäure entsteht durch Sulfurierung (Veresterung) der Ricinolsäure mit Schwefelsäure:



Sie ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar; die wäßrige Lösung schäumt wie Seifenlösungen. Kochsalz, verdünnte Salz- oder Schwefelsäure fallen aus der wäßrigen Lösung die Säure als schweres Öl ($d > 1$) aus.

Die aus einem Türkischrotöl abscheidbaren Säuren sind um so schwerer, je stärker das verwendete Ricinusöl sulfuriert war. Beim Schütteln mit Wasser bilden sie, ähnlich wie die sog. wasserlöslichen Mineralöle, haltbare Emulsionen (s. S. 296 ff.). Den Emulsionen kann durch Ausschütteln mit Äthyläther der die Trübung bedingende Anteil, die Ricinolsäure, entzogen werden.

Kochendes Wasser oder Alkali greift Ricinolschwefelsäure wenig oder gar nicht an; durch Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure wird sie leicht in die Komponenten gespalten (hierauf beruht zum Teil die Analyse des Türkischrotöles; s. S. 709). Die abgespaltene Ricinolsäure löst sich nicht in Wasser, ihr spez. Gewicht ist < 1 .

W. Fahrion ²⁾) nimmt, soweit Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf Ölsäure in Frage kommt, entsprechend den bisherigen Auffassungen über die Bildung von festen Fettsäuren aus Ölsäure als Primärprodukt Oxystearinschwefelsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{34} \cdot \text{OSO}_3\text{H} \cdot \text{COOH}$, an; Dubovitz ³⁾) hält für das Primärprodukt eine Säure, $\text{COOH} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{34} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{34} \cdot \text{COOH}$, weil bei der Reaktion keine Erhöhung der Säurezahl im ersten Reaktionsprodukt stattfindet. Wahrscheinlicher ist aber nach Fahrion die Bildung einer Verbindung von Oxystearinschwefelsäure mit Stearinsäure (Oxystearostearinschwefelsäure, $\text{HSO}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{34} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{34} \cdot \text{COOH}$), da diese sehr zur Umsetzung mit Wasser unter Bildung von Oxystearostearinsäure und freier Schwefelsäure neigt.

Der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Ricinolsäure schreibt Fahrion ⁴⁾) teilweise sulfurierende und teilweise wasserabspaltende Wirkung zu. Auf die erstere Wirkung ist die Bildung von Diricinolschwefelsäure, $(\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{O})\text{C}_{17}\text{H}_{32} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{32} \cdot \text{COOH}$, auf letztere die Bildung der im Türkischrotöl nachgewiesenen Polyricinolsäuren ⁵⁾). z. B. $\text{HOC}_{17}\text{H}_{32}\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{COOH}$, zurückzuführen. Diese dürften die wirksamen Bestandteile des Öles sein, da man mit nahezu schwefelsäurefreien Ölen dieselben technischen Effekte wie mit schwefelsäurereichen Türkischrotölen erzielen kann ⁶⁾). Die anhydrierende Wirkung, welche auch durch Untersuchungen Grüns ⁷⁾) dargelegt wurde, soll nach Herbig ⁸⁾) von ganz untergeordneter Bedeutung sein.

¹⁾ Tschilikin, Lehnes Färberztg. 1914, 419.

²⁾ Z. angew. Chem. 27, 596 (1914).

³⁾ Seifensiederztg. 35, 728 (1908). ⁴⁾ Seifenfabr. 35, 391 (1915).

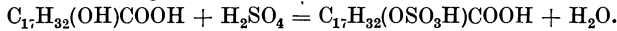
⁵⁾ P. Juillard und Scheurer-Kestner, Arch. des sciences phys. et nat. 1890, 134; Bull. de la Soc. Ind. de Mulhouse (1891), S. 53; C. r. 112, 158 (1891).

⁶⁾ Chem.-Ztg. 37, 1372 (1913).

⁷⁾ Ber. 39, 4400 (1906); mit M. Woldenberg, Chem. Zentralbl. 1909, I, 1749.

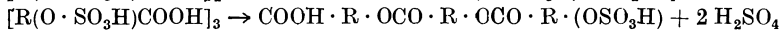
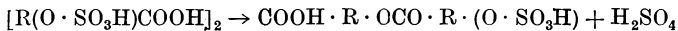
⁸⁾ Öle und Fette in der Textilindustrie S. 201, 209.

Nach M. Tschilikin¹⁾ entsteht unter bestimmten Bedingungen (Temperatur < 35°) ohne Zersetzung nur der Ester der Ricinolsäure:

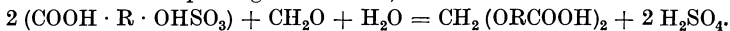


Die Struktur dieses Esters, der sich bei vorsichtiger Sulfurierung nach erfolgter Bildung und Stehen über Nacht auf 100° ohne Zersetzung erhitzen läßt, zeigt seine Fähigkeit zur Salzbildung. Mit wäßriger Salzsäure spaltet er neben Schwefelsäure Ricinolsäure und Polyricinolsäuren ab, wie die V.-Z. zeigt. Dagegen bleibt die J.-Z., also die doppelte Bindung, unverändert, diese wird aber bei Sulfurierung mit mehr als 1 Mol. H₂SO₄ zerstört, wobei sich ein Schwefelsäureadditionsprodukt der Polyricinolsäure bildet, das mit Wasser den angelagerten Schwefelsäurerest leicht gegen OH austauscht.

Weiterhin sollen sich nach Tschilikin bei der Sulfurierung die Schwefelsäureester der Di- und Triricinolsäure bilden:



2 Mol. des Ricinolschwefelsäureesters kondensieren sich mit Formaldehyd unter Schwefelsäureabspaltung zu Lizarol²⁾:



Die frei werdende Schwefelsäure lagert sich an die Doppelbindung an.

Die Monopoleife ist eine zu $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ neutralisierte sulfurierte Ricinolsäure, also eine saure Seife von ungewöhnlichem Emulsionsvermögen, die auch in harten Wässern ohne Trübung löslich ist. Ähnlich zusammengesetzte Präparate sind die besonders durch Säurefestigkeit ausgezeichneten Turkonöle³⁾.

Wichtig ist bei der Wirkung des Türkischrotöls nach Herbig⁴⁾ das Netzungsvermögen, das auf der Anwesenheit der Ricinolsäure, Ricinolschwefelsäure und deren Salzen beruht. Für Zwecke, wo es nur auf das Netzungsvermögen ankommt, wie beim Abkochen und Bleichen, Färben mit sauren und substantiven Farbstoffen, in der Apparatenfärberei, beim Mercerisieren, Schlichten usw. kann man zur Herstellung der sulfurierten Öle von den freien Fettsäuren ausgehen. Bei der eigentlichen Türkischrot- und Pararotfärberei dagegen scheint die Mitwirkung der Neutralfette zur Bildung eines guten Farblackes erforderlich zu sein.

Die Sulfurierung der freien Ricinolsäure geht schwerer vonstatten als die des neutralen Glycerids⁵⁾, bei ersterer ist der Gehalt an Sulfat, an organisch gebundener Schwefelsäure und die Diricinussäuremenge geringer bei gleich starker Sulfurierung, die Menge der freien Monoricinussäure dagegen größer als bei sulfuriertem Neutralöl.

Ricinolschwefelsaurer Kalk ist nach Pommeranz⁶⁾ in Wasser schwer löslich, das Magnesiumsalz dagegen löslich. Die Kalkseife bildet in Wasser eine anfangs kaum sichtbare, fein verteilte Emulsion, die sich erst nach längerer Zeit zu Boden setzt. Auf die ungenaue Beobachtung dieses Vorganges hatte sich die irrtümliche Meinung gegründet, daß alle aus ricinolschwefelsaurem Alkali bestehenden, der Monopoleife ähnlichen Seifen im Gegensatz zu gewöhnlichen Fettseifen mit gewöhnlichem Wasser bei Zimmertemperatur keine Niederschläge geben. Letzteres ist aber nur bei Monopoleife der Fall (s. oben). Die anderen, dieser Seife ähnlich zusammengesetzten Seifen geben bei Zimmertemperatur mit gewöhnlichem Wasser Niederschläge, die sich in heißem Wasser — dies ist allerdings der in der Technik in der Regel in Betracht kommende Fall — lösen. Starke Mineralsäuren fällen die Ricinolschwefelsäure und ihr saures Natriumsalz aus, dies tun nicht verdünnte Säuren; auch organische Säuren fällen das saure Salz nicht aus.

¹⁾ loc. cit. ²⁾ D.R.P. 226 222 der Höchster Farbwerke.

³⁾ Vgl. F. Erban, Seifenfabr. **37**, 44 (1917).

⁴⁾ Seifensiederztg. **42**, 186 (1915).

⁵⁾ Erban, Seifensiederztg. **43**, 309, 327, 342 (1916); Seifenfabrikant **36**, 86, 108 (1916).

⁶⁾ Monatsschr. Text-Ind. **31**, 33 (1916).

III. Prüfung.

1. Löslichkeit. Normales Türkischrotöl soll in wenig warmem Wasser klar löslich sein und auf Zusatz von 10 Vol. Wasser eine haltbare, nicht zu starke Emulsion bilden. Als Vergleichsprobe dient ein anerkanntes Handelsprodukt, z. B. Javalöl. Die Probe muß gegen Lackmus schwach sauer reagieren (andernfalls ist sie mit Essigsäure eben anzusäuern) und in verdünntem Ammoniak völlig löslich sein; diese Lösung soll auf Zusatz von viel Wasser klar bleiben.

a) Mit hartem Wasser geben Türkischrotöle gewöhnlich Trübungen, einige Präparate (s. a. oben) jedoch lösen sich darin ohne Fällung fettsauren Kalkes und bringen auch solche Fällungen, die beim Lösen gewöhnlicher Seifen in hartem Wasser entstehen, beim Erwärmen wieder in Lösung. Für die Prüfung dieses Verhaltens wird folgende Methode vorgeschlagen ¹⁾.

Je 100 cm³ einer 1-, 5- und 10%igen Lösung des auf 30% Fettgehalt eingestellten Türkischrotöles in destilliertem Wasser werden in einem Becherglas (Ø 6 cm; 12 cm hoch) genau mit n₁-Lauge neutralisiert (Phenolphthalein). Teile dieser Lösungen werden mit einem Wasser von 120° deutscher Härte (hergestellt aus Kalkwasser + Schwefelsäure) bei 20°, 50°, 90° C bis zur Trübung titriert. Als Endpunkt der Titration gilt die Trübungsstärke, bei der die 0,25 mm starken Striche eines unter das Becherglas gelegten Papiers verschwinden. Die verbrauchten Mengen Calciumoxyd, auf 10 g Öl umgerechnet, dienen als Vergleichswerte (am besten in graphischer Darstellung).

b) Das Verhalten der Türkischrotöle gegen konzentrierte Salzlösungen, wie sie bei der Herstellung von Appreturen in Betracht kommen, wird in Anlehnung an die in der Praxis üblichen Konzentrationen (z. B. 2—6%ige Bittersalzlösungen) folgendermaßen geprüft ²⁾:

Zu 500 cm³ Bittersalzlösung (60 g im Liter) fügt man 25 cm³ Türkischrotöls (mit 10% Gesamtfett) und beobachtet, ob nach ³/₄ h Schichtenbildung, Trübung oder flockige Ausscheidung eingetreten ist und welche Beschaffenheit die Schichten zeigen.

Leichte Trübung ist nicht zu beanstanden, wohl aber flockige Ausscheidung und Schichtung.

2. Wassergehalt. Das Trocknen einer Probe von 2—4 g Rotöl geschieht mit hinreichender Genauigkeit nach der Fahrionschen Schnellmethode (s. S. 679), und zwar bis zum Auftreten der ersten Dampfwölkchen und einer Hautbildung ³⁾.

3. Der Gesamtfettsäuregehalt ist ein sehr wichtiges Kriterium des Wertes eines Türkischrotöls; er umfaßt alle ursprünglich im Öl vorhandenen und aus Fettschwefelsäuren durch Erhitzen mit Mineralsäuren abscheidbaren Oxyfettsäuren und etwaige andere Fettsäuren sowie Neutralfett.

Während auch Herbig als Prozentigkeit eines sulfurierten Öles den Prozentgehalt an Gesamtfettsäure ansieht, hat sich der Verband deutscher Türkischrotölfabrikanten ⁴⁾ auf folgende Bewertung festgelegt:

Ein *p* (z. B. 50) %iges handelsübliches Türkischrotöl ist ein Produkt, bei dessen Herstellung auf 100 kg Fertigware *p* (z. B. 50) kg sulfuriertes, gewaschenes Ricinusöl („Sulfonat“) verwendet wurden. Bei einem durchschnittlichen Gesamt-

¹⁾ W. Herbig, Öle und Fette in der Textilindustrie (1923), S. 286; s. a. Erban, Anwendung von Fettstoffen in der Textilindustrie (1911).

²⁾ Herbig, ebenda S. 288. ³⁾ Herbig, Lehn's Färberztg. 1914, Nr. 9.

⁴⁾ Crefeld 1921; vgl. Chem.-Ztg. 45, 560 (1921); Herbig, Z. Öl- u. Fettind. 41, 633 (1921).

fettsäuregehalt ¹⁾ von 75% (Grenzen 72—76%) enthält ein solches Produkt also 75 · $p/100$ Gesamtfettsäure (im vorliegenden Beispiel also 37,5%, Grenzwerte 36—38%).

Die Bestimmung des Gesamtfettsäuregehaltes erfolgt am besten nach dem unten beschriebenen Ausätherungsverfahren ²⁾, da den übrigen Methoden (Kuchenmethode, volumetrische Methoden) ³⁾ nur ein bedingter Wert zukommt (s. S. 681).

5—10 g Öl werden mit 25 cm³ Wasser und 30 cm³ konzentrierter Salzsäure 10—15 min kochend zersetzt. Dann wird mit Äther im Scheidetrichter geschüttelt (Ätherschicht 200 cm³) und dreimal mit je 15 cm³ Wasser gewaschen. In den Washwässern werden die löslichen Fettsäuren und evtl. Glycerin bestimmt. In der Ätherlösung wird die wasserunlösliche Fettsäuremenge bestimmt (s. S. 545).

Von den erhaltenen Gesamtfettsäuren werden J.-Z. und A.-Z. ermittelt. Ist erstere nicht merklich unter 70, letztere 140 oder höher (Lewkowitsch gibt als unterste Grenze 125 an), so liegt reines Türkischrotöl aus Ricinusöl vor.

4. Bestimmung des Gesamt-SO₃-Gehaltes (SO₃ aus Alkalisulfat + Fettschwefelsäure). Im Sauerwasser, das bei der Gesamtfettsäurebestimmung nach 3. erhalten wird, wird nach Vertreibung der Ätherreste die Schwefelsäure als Bariumsulfat quantitativ bestimmt und daraus die Menge SO₃ berechnet.

5. An Alkali gebundene SO₃-Menge (vorwiegend als Natriumsulfat vorhanden) ⁴⁾. 10 g des Öles werden in 5 cm³ Benzol + 15 cm³ Äther gelöst, zuerst mit 15 cm³ schwefelsäurefreier, kaltgesättigter Kochsalzlösung und dann noch dreimal mit je 10 cm³ ausgeschüttelt. In den vereinigten Auszügen ermittelt man wie unter 4. die Schwefelsäure bzw. SO₃.

6. Der Gehalt an Fettschwefelsäure ergibt sich durch folgende Umrechnung:

Gesamt-SO ₃ [nach 4.]	$p\%$
Alkali-SO ₃ [nach 5.]	$p'\%$
Fettschwefelsäure-SO ₃ (Differenz) . . .	$p-p'\%$

Prozent-Gehalt an Ricinolschwefelsäure $x = 378 (p-p')/80$.

7. Neutralfett. 10 g Öl werden in 50 cm³ Wasser gelöst, mit 20 cm³ Ammoniak und 30 cm³ Glycerin versetzt und zweimal mit je 100 cm³ Äthyläther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wird vor dem Abdestillieren mit Wasser gewaschen, der Destillationsrückstand nach dem Trocknen bei 100° gewogen ⁵⁾.

8. Ammoniak- und Natron-Gehalt werden seltener festgestellt. Durch Ausziehen einer ätherischen Lösung von 10 g Öl mit verdünnter Schwefelsäure und Verarbeitung des Auszuges ermittelt man nach S. 689 den Ammoniakgehalt. Der Gehalt an Alkali ergibt sich wie in der Seifenanalyse (s. S. 686).

9. Die Bestimmung organischer Lösungsmittel in Türkischrotölpräparaten erfolgt durch Wasserdampfdestillation, der man 100—200% der mit Schwefelsäure angesäuerten Substanz unterwirft. Statt des Ansäuerns empfiehlt sich auch Fällung

¹⁾ Dies ist in Wirklichkeit dasjenige, was die Verbandsvorschrift als Fettsäurehydratgehalt bezeichnet; vgl. F. Erban u. J. Gärth, Seifensiederztg. 48, 430, 619 (1921); Herbig, Z. Öl- u. Fettind. 41, 633 (1921).

²⁾ Herbig, Chem. Umsch. 13, 243 (1906); vgl. a. Fahrion, ebenda 28, 115, 261 (1921).

³⁾ Derartige Methoden werden jedoch vom Verb. d. Türkischrotölfabrikanten, Krefeld, empfohlen; vgl. Z. Öl- u. Fettind. 41, 328 (1921).

⁴⁾ W. Herbig und H. Seyferth, s. Öle und Fette in der Textilindustrie, S. 272.

⁵⁾ Über das von Herbig zur Ermittlung des Neutralfettes (gleichzeitig auch der Fettschwefelsäuren und Ricinolsäure) vorgeschlagene Acetonverfahren sind die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen; s. Öle und Fette in der Textilindustrie, S. 273—276. Vgl. a. Lehnes Färberztg. 1914, Nr. 9; Seifensiederztg. 42, 164, 186 (1915).

der fettsauren Salze mit Chlorcalcium, namentlich wenn Alkalisalze flüchtiger Fettsäuren vorliegen. Im Wasserdampfdestillat ist zur Abtrennung der übergegangenen organischen Lösungsmittel vom Wasser mitunter eine Ausätherung nötig. Vgl. a. S. 693.

Es finden sich vor allem Benzin, Benzol, Terpentinöl, Tetralin, gechlorte Kohlenwasserstoffe u. a., z. B. in Tetrapol, Terpinopol, Penterpol, Lanadin u. dgl.

10. Die Säurebeständigkeit der Türkischrotöle ist von Belang bei der Färbung mit sauren Farbstoffen und wird durch die Menge SO_3 (in g) charakterisiert, die einer Lösung von 10 g Öl (mit 10 g Gesamtfettsäuregehalt) als $n_{/1}$ -Schwefelsäure bis zur Abscheidung von Fettsäuren und dabei auftretenden Trübung hinzugesetzt werden kann ¹⁾.

Man titriert eine Lösung von 2 g Öl in 198 cm³ Wasser, die mit Methylorange versetzt ist, tropfenweise mit $n_{/1}$ -Schwefelsäure stufenweise bis zur Rotfärbung, ersten und weiter bis zur starken Opalescenz und schließlich bis zu der Trübung, die analog 1 a festgestellt wird (s. dort auch die Art des Becherglases usw.). Die bei Zimmertemperatur, 30, 50, 70 und 90° ermittelten Werte werden für Vergleichszwecke graphisch zusammengestellt.

11. Probefärben: Diese Prüfung gibt nur in geübten Händen verlässliche Resultate: Man tränkt Baumwolle mit einer neutralen oder mit Ammoniak gerade geklärten Lösung von 1 T. Öl in 10–20 T. Wasser, trocknet, beizt schwach mit essigsaurer Tonerde und färbt in blautichigem Alizarin aus, oder man drückt Dampfrosa auf und macht die Farben in bekannter Weise durch Seifen, Avivieren usw. fertig. Zum Vergleich benutzt man wieder ein Öl von bekannter Güte.

L. Leinölfirnisse für Anstrich- und Druckfarben.

Unter Mitwirkung von H. Wolff.

I. Technologisches.

Die Bereitung der Leinölfirnisse erfolgt

1. durch mehrstündiges Erhitzen — „Kochen“ — von Leinöl unter Zugabe anorganischer Blei- oder Manganverbindungen (Bleiglätte, Mennige, Manganoxydhydrat, Mangandioxydhydrat, Braunstein, Manganborat) bei 200–260°. Die hierbei sich bildenden leinölsauren Metalle wirken als Sauerstoffüberträger.

2. Durch Lösen von 1–5% organischen Sikkativsalzen (harzsaures und leinölsaures Mangan, harzsaures Blei und Bleimangan) in Leinöl bei 120–150°, vielfach auch unter gleichzeitigem Einblasen von Luft. Diese Sikkative werden auch, in Terpentinöl, Testbenzin usw. gelöst, dem Leinöl kalt zugesetzt (sog. kalt bereitete Firnisse), zeigen jedoch häufig Nachgilben und Nachröten. Deshalb benutzt man neuerdings auch Kobaltlinoleat, Kobaltresinat, Kobaltacetat, die nicht nur die Trockenkraft erhöhen, sondern auch gleichzeitig die Firnisse bleichen. Für manche Zwecke verwendet man Zinkresinat, außerdem, allerdings selten, holzölsäure und perillaölsäure Salze.

3. Durch Einwirkung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff auf erhitztes Leinöl entstehen sikkativfreie sog. „ozonisierte Firnisse“.

4. Die sog. Lithographenfirnisse (Dicköl, Standöl, gebrannter Firnis) werden durch Erhitzen von Leinöl auf 250–300° unter Luftabschluß und ohne Zugabe von Trockenstoffen hergestellt. Mit der Dauer der Erhitzung steigen Dickflüssigkeit und spez. Gewicht (bis 0,99), während die Jodzahl sinkt (bis auf 85), zuletzt wird das Öl grünlich fluoreszierend. Je höher das Öl erhitzt wird, desto

¹⁾ W. Herbig und H. Seyferth, Z. Öl- u. Fettind. **42**, 646 (1922); s. a. Herbig, Öle u. Fette in d. Textilind. S. 283.

mehr wird die Trockenfähigkeit herabgemindert; während z. B. dünne Lithographenfirnisse etwa wie rohes Leinöl, d. h. bei Zimmerwärme in 4–6 Tagen bei der Glastafelprobe (s. unten) eintrocknen, trocknen Standöl und Dicköl bei gewöhnlicher Temperatur schwerer ein. Im Standöl sind die Glyceride größtenteils polymerisiert und haben nur wenig Sauerstoff aufgenommen¹⁾ (Gehalt an Oxyssäuren nach Marcusson 1–4%, höchstens 9%). Die Polymerisation verläuft bimolekular²⁾ und ist auch bei Leinöl polymolekular anzunehmen³⁾ (s. S. 503ff.). Neben der Polymerisation findet auch Spaltung der Glyceride statt, so daß die Säurezahl der Standöle erheblich höher liegt als die des Leinöls, zum Teil über 20 bis zu etwa 30. Durch das Erhitzen gehen die freiwerdenden Fettsäuren teilweise in Anhydride über. Je länger das Öl erhitzt ist, um so größer ist seine Haltbarkeit und sein konservierendes Vermögen.

Leinölfirnis wird mit Harz, Harzöl, Mineralöl, Tran und sonstigen Ölen versetzt oder verfälscht. Nach Festsetzungen der Handelskammer Berlin darf ein Firnis nicht als „Leinölfirnis“ oder „reiner Leinölfirnis“ verkauft werden, wenn sein Sikkativgehalt bei Verwendung von Resinaten 5% übersteigt. Als Zusatz zu Leinölfirnis kam früher in erster Linie Sojabohnenöl in Frage, jedoch ergibt nur ein Zusatz von höchstens 25% Sojafirnis im Leinölfirnis ein brauchbares Produkt.

II. Technologische Prüfung.

1. Trockenprobe. 1 Tropfen Firnis wird auf einer 5 × 10 cm großen Glasplatte mit dem Finger gleichmäßig verrieben. Guter Firnis für Anstrichfarben ist nach 12 h eingetrocknet, häufig noch schwach klebrig, nach 24 h völlig trocken.

Schlechte Trockenfähigkeit kann auf Verfälschung, auf Gegenwart von rohem Leinöl, aber auch auf den Zusatz von ungeeigneten Sikkativen zurückzuführen sein. Die Trockenprobe ist bei einer Temperatur von etwa 16–18° durchzuführen. Bei zu niedriger Temperatur, auch bei zu hoher relativer Luftfeuchtigkeit wird die Trocknung wesentlich verzögert.

Zur Vermeidung der subjektiven Fehler bei der Trockenprobe hat Stange⁴⁾ einen Apparat beschrieben, bei dem der Aufstrich mechanisch unter einem Trichter fortbewegt wird, durch den feiner Sand herabrieselt. Solange der Anstrich noch feucht oder klebrig ist, haftet der Sand auf ihm. Nach Beendigung des Versuches gibt dann die Länge der Sandschicht auf dem Anstrich das Maß für die Trockenzeit.

Einfacher erscheint ein Verfahren, das Wolff⁵⁾ aus dem ursprünglich von Bandow⁶⁾ herrührenden Vorschlag weiter ausgebildet hat: Auf den Anstrich wird in passenden Zeitabständen ein Stückchen schwach geleimtes Papier gelegt (zweckmäßig 2 : 2 cm), darauf wird ein Holzwürfel (Kantenlänge 2 cm) gesetzt und mit 20 g belastet. Nach 2 min wird die Belastung entfernt und das Papier mit Eisenoxyd eingestaubt. Durch Abschätzung der Färbung kann dann ein Maß für das Fortschreiten des Trocknens gewonnen werden. Bleibt kein Eisenoxyd am Papier haften und ließ sich dieses ohne zu kleben vom Anstrich entfernen, so kann man diesen Zustand des Anstriches als „Staubtrockenheit“ annehmen. Um das Durchtrocknen festzustellen, wird dann der Holzwürfel zunächst mit 200 g belastet und, wenn das Papier auch mit dieser Belastung nicht mehr klebt, mit 2000 g. Man hat so für das Durchtrocknen noch drei Stadien festgelegt: 1. Das Papier klebt nicht mehr mit 20 g, wohl aber mit 200 g. 2. Das Papier klebt nicht mehr mit 200 g, wohl aber mit 2000 g. 3. Das Papier klebt auch bei 2000 g Belastung nicht mehr am Anstrich. Diesen Punkt kann man als völlige Durchtrocknung ansprechen.

¹⁾ Lippert, Chem.-Ztg. **21**, 776 (1897).

²⁾ Marcusson, Z. angew. Chem. **33**, 232, 234 (1920).

³⁾ Wolff in Seeligmann-Ziecke, 3. Aufl., S. 204.

⁴⁾ Farbenztg. **13**, 973 (1906/07); Holde, V. Aufl. S. 654.

⁵⁾ Taschenbuch für die Lack- und Farben-Ind. 1924.

⁶⁾ Chem.-Ztg. **29**, 990 (1905).

Zur Regelung der Luftfeuchtigkeit und Temperatur hat Wolff einen einfachen Apparat beschrieben, der gestattet, die Trockenversuche bei beliebigen konstanten Bedingungen anzustellen, was für die Reproduzierbarkeit der Versuche von Wichtigkeit ist.

Die Art des Farbträgers und das Alter der Farbe sind auch von Einfluß auf die Trockendauer der damit angerührten Farbe. Erst etwa 6 Tage nach dem Mischen des Firnisses mit dem Farbstoff konnten bei Trockenversuchen übereinstimmende Werte gefunden werden.

2. Messung der Zähigkeit¹⁾. Die zur Herstellung der Farben für das graphische Gewerbe benutzten Firnisse besitzen, je nach dem Verwendungszweck, eine in sehr weiten Grenzen schwankende Zähflüssigkeit.

Leichte Firnisse, deren Zähflüssigkeit zum Teil nicht viel höher ist als die des gekochten Leinöls, finden vorwiegend Verwendung beim Kupferdruck, konsistentere Firnisse beim Steindruck und Buchdruck und schließlich besonders zähe Firnisse beim Druck mit Metallfarben (Goldblattfirmis). Strenge Grenzen lassen sich nicht ziehen; je nach der Besonderheit der Arbeit, der Beschaffenheit der Farbkörper werden auch innerhalb der einzelnen Sondergebiete der Drucktechnik Firnisse verwendet, deren Zähflüssigkeitsgrad gelegentlich soweit schwankt, daß sich die Übergänge verlieren.

Für den Einzelfall bleibt aber trotzdem die Feststellung der günstigsten Konsistenzverhältnisse der Bindemittel und deren dauernde Kontrolle von höchster Wichtigkeit für die Praxis. Daher wurde eine ganze Reihe von Prüfungsmethoden gefördert, die in mehr oder weniger vollkommener Weise dieses Ziel zu erreichen suchen.

Die Bestimmung nach Engler hat sich bei Firnissen nicht einbürgern können, weil, ganz abgesehen von der langen Dauer der Einzelversuche und manchen Schwierigkeiten der Handhabung (s. S. 22), in den meisten Firnissen winzige verdickte Teile vorhanden sind, die das glatte Ausfließen beeinträchtigen und somit das Resultat ganz unsicher gestalten.

Eine rohe Probe, die besonders während des Kochens angewendet wird, ist das subjektive Gefühl beim Verreiben eines Tropfens auf einer Glasplatte.

Bei einer weiteren einfachen Methode wird eine Standprobe und der zu prüfende Firnis in zwei gleich weite Proberöhrchen gleich hoch eingefüllt, darauf wird gekippt. Aus der Schnelligkeit des Herabfließens an der Glaswandung wird ein Schluß auf das Viscositätsverhältnis gezogen.

Schon vollkommener ist eine Reihe von Apparaten, die auf dem Prinzip der aufsteigenden Luftblase beruhen. Es wird die Zeit gemessen, die eine Luftblase von konstanter Größe braucht, um in einem mit Firnis gefüllten Rohr bis zu einer Marke aufzusteigen. Wenn auch bei nicht zu konsistenten Firnissen durch Häufung der Einzelversuche brauchbare Ergebnisse erreicht werden sollen, so versagt das Verfahren bei sehr konsistenten Firnissen. Eine wesentliche Fehlerquelle entspringt aus der leichten Veränderlichkeit der Blasenform beim Aufsteigen.

Die genauesten Resultate ergaben die Methoden, die auf Messung der Kugelfallgeschwindigkeit beruhen²⁾.

a) Der Apparat von Stange (s. S. 13), welcher in der Reichsdruckerei benutzt wird, dient für besonders exakte Feststellungen und ist wegen seiner Kostspieligkeit für allgemeinere Anwendung nicht geeignet.

¹⁾ In der 5. Aufl. bearbeitet von M. Stange.

²⁾ Einen der ersten Apparate dieser Art hat E. Valenta vorgeschlagen. Chem.-Ztg. 30, 583 (1906).

b) Apparat von Fischer¹⁾, abgebildet in untenstehender Abb. 173, als brauchbar geltend:

Eine Messingkugel oder für weniger viscosa Firnisse eine Aluminiumkugel läßt man in einem Rohr fallen, das von einem weiteren, mit Temperierflüssigkeit gefüllten umgeben ist (Liebig'scher, oben offener, mit Korkabschluß versehener Kühler). Die Zeit des Fallens, bis die Kugel auf einen Stift aufschlägt, wird gemessen. Bei dunklen Firnissen wird in diesem Moment ein elektrischer Kontakt durch die Kugel geschlossen und dadurch eine Lampe zum Aufleuchten gebracht.

c) Apparat von Wolff und Irinen²⁾: Bei diesem für die meisten Zwecke hinreichende Genauigkeit bietenden Apparat ist ein gläserner tropfenförmiger Fallkörper mit tiefliegendem Schwerpunkt vorgesehen, so daß ein gleichmäßiger Fall erzielt und die störenden Rotationsbewegungen kugelförmiger Fallkörper vermieden werden.

3. Spez. Gewicht bei +15° liegt bei normalen Firnissen zwischen 0,930 und 0,940. Mineralöle, Tran und andere fette Öle erniedrigen meistens, Harzöle erhöhen das spez. Gewicht. Standöle haben spez. Gewicht bis 0,99 und mehr.

4. Jodzahl. Die Jodzahl von Firnissen zu bestimmen hat nur bedingten Wert, da sie nach Art der Herstellung (Temperatur, Dauer des Erhitzens) außerordentlich, bei den meisten normalen Handelsfirnissen zwischen 150 und 170 schwankt. Bei Standölen geht sie bis 70 herab. Höhere Erhitzung bei der Herstellung drückt die Jodzahl herab und bewirkt dunklere Färbung des Firnisses.

5. Säurezahl. Normale Firnisse haben Säurezahlen zwischen etwa 4 und 10, Standöle auch höhere. Säurezahlen über 15 deuten bei Leinölfirnis auf zu hohen Kolophonium- bzw. Resinatgehalt hin. Harzbestimmung s. S. 684.

6. Verseifungszahl 187—195.

7. Unverseifbares. Der natürliche Gehalt des Leinöls an Unverseifbarem, 1—2%, wird durch Kochen zu Firnis nicht erhöht. Unverseifbare Öle werden gemäß S. 78 qualitativ und nach S. 246 quantitativ erkannt. In zweifelhaften Fällen wird durch die J.-Z. des Unverseifbaren, die bei den natürlichen unverseifbaren Anteilen (Phytosterin usw.) 60—70, bei Mineralölen aber nur wenige Einheiten bis maximal 15 (s. S. 544) beträgt, entschieden.

Die qualitative Probe auf Harzöl mittels der Morawskischen Reaktion oder durch Schütteln des Öles mit Schwefelsäure 1,62 ist bei Firnis nicht zugänglich, da auch reine Firnisse infolge des Resinatgehaltes, aber auch schon mit Oxyden gekochte, die gleichen oder ähnliche Farbenreaktionen geben.

Außer Harzöl und schwerem Mineralöl werden Firnissen bisweilen flüchtige Verdünnungsmittel (Testbenzin u. dgl.) zugesetzt. In diesem Falle würde man nach Spitz und Hönig infolge Verdunstung zu wenig Unverseifbares finden. Den richtigen Wert berechnet man aus der Verseifungszahl (s. S. 246). Außerdem läßt sich das flüchtige Öl durch Destillation mit Wasserdampf direkt bestimmen. Das in einen Meßzylinder übergeführte Destillat ist auf Terpentingöl, Benzin usw. durch Geruch, optisches Drehungsvermögen, Bromabsorption usw. gemäß S. 458 ff. zu prüfen.

8. Sikkativ- und Harzgehalt. 1. Qualitativ. Die Seifenbasis ermittelt man durch Ausschütteln einer Ätherlösung des Öles mit verdünnter Salpetersäure und Prüfung des sauren Auszuges oder durch Veraschung einer Probe und Untersuchung der Asche. Am häufigsten kommen Blei- und Mangansikkative vor, daneben ist auf Kobalt, Zink, Kalk u. dgl. zu prüfen. Resinatfirnisse haben



Abb. 173.
Viscosimeter
nach Fischer.

¹⁾ Seife 7, 483 (1922). Erbauer des Apparats Franz Hugerhoff, Leipzig.

²⁾ Chem. Umsch. 29, 373 (1922).

im allgemeinen höhere Refraktometerzahlen als harzfreie Firnisse ¹⁾, nämlich bei Gegenwart von

3%	Resinat	88,5— 92
5%	„	91,8— 94
10%	„	96,7—100
0%	„	86,2— 91.

Harzfreie, mit Oxyden, Oxydhydraten usw. hergestellte Firnisse können bei langer und hoher Erhitzung diese Werte auch erreichen, unter Umständen sogar übertreffen.

2. Quantitativ. Man bestimmt die Metalle in der Asche des Firnisses nach den üblichen Methoden, außerdem bei Resinatfirnissen die Harzsäuren, indem man aus dem verseiften Firnis Fettsäuren + Harzsäuren abscheidet und in diesem Gemisch nach S. 684 die Harzsäuremenge ermittelt. Aus den gefundenen Metallmengen berechnet man die zu ihnen gehörende Harzsäuremenge unter Zugrundelegung eines Molekulargewichts von rund 350 für letztere. Freies Harz ist in jedem Sikkativ enthalten, da auch beim Fällen neutraler Alkalisäure mit Schwermetallsäuren saure Produkte entstehen ²⁾. Außerdem scheinen beim heißen Auflösen der Bleiresinate im Leinöl Umsetzungen zu fettsaurem Blei und Glycerinestern der Harzsäuren stattzufinden, weshalb auf jeden Fall bei etwa notwendiger chemischer Analyse des Firnisses die Harzsäuren mit den Fettsäuren durch Verseifung abzuscheiden und dann nach S. 682 ff. zu trennen sind.

Bei der Prüfung von Standöl ist besonders zu berücksichtigen, daß das Öl gelegentlich mit Körperfarben angerieben zur Verdickung der Farbe (sog. „Stocken“) führt, namentlich mit basischen Farbkörpern (Zinkoxyd) und kolloidalen Ockern. Da diese Standöle durchaus nicht immer anormale Kennzahlen aufweisen, insbesondere auch nicht übermäßig hohe Säurezahlen, ist die Verträglichkeit des Firnisses mit Farbkörpern durch praktischen Versuch zu prüfen ³⁾.

Mindestanforderungen an Leinölfirnisse für Anstrichfarben und Lackfabrikation (gemäß Preisausschreiben des Reichsausschusses für Öle und Fette im November 1917).

1. Der Firnis muß in gleichmäßig dünner Schicht, auf einer Glasplatte aufgetragen, bei Zimmerwärme in längstens 48 Stunden so weit durchgetrocknet sein, daß er unter dem Druck des Fingers nicht nachklebt. Nach dem Trocknen darf er durch einen zweiten Anstrich nicht wieder weich werden.

2. Er muß mit allen Farbkörpern sich ohne wesentliche Veränderung des Farbtones mischen. Das Gemisch darf beim Stehenbleiben nicht dick werden. Die streichfertige Farbe soll sich gleichmäßig und leicht auch auf großen Flächen verstreichen lassen.

3. Die Anstriche müssen, auch wenn sie durch mehrmaliges Übereinanderstreichen hergestellt werden, nach dem Trocknen elastisch bleiben, dürfen beim Biegen eines gestrichenen Bleches nicht reißen und sich mit der Hand nicht abreiben lassen.

4. Die Anstriche müssen licht- und wetterbeständig sein, dürfen weder fleckig, noch matt oder blasig werden.

5. Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel dürfen nur die in der Lackindustrie gebräuchlichen Verwendung finden.

¹⁾ H. Wolff, Farbenztg. **16**, 268 (1910).

²⁾ Ellingson, Chem. Zentralbl. 1914, I, 1275; Wolff und Dorn, Chem.-Ztg. **45**, 1086 (1921).

³⁾ H. Wolff, Z. angew. Chem. **35**, 555 (1922).

Tabelle 168.
Lieferungsbedingungen für Firnis und Sikkativ¹⁾.

Material	Eisenbahn- verwaltung	Äußere Erscheinungen, Geruch und Geschmack	d_{40}^{150}	Sonstige Bedingungen
Firnis	Preußen 1901	—	—	Aus reinem Leinöl unter Zusatz von Mangan- oder Bleiverbind. herzustellen, frei von fremden Beimeng., bei längerem Lagern kein Bodensatz. In dünner Schicht auf Glastafeln bei 20° nach 18 h trockener, klebriger, nicht nachdunkelnder Überzug.
	Sachsen 1901	Klar	mind. 0,940	Doppelt gekocht, aus reinem, gutem, fettem Leinöl ohne Beimeng. von Harzölen und anderen vegetabil. Ölen hergestellt, keine englischen Marken, vollständig abgelagert, kein Bodensatz. Schnelles Trocknen!
	Württemberg 1904	Hell, Geruch und Geschmack leinölnählich, nicht brenzlich	0,935 bis 0,943	Aus reinem besten Leinöl, gut abgelagert, soll getrocknet Glanz behalten. Beim Stehen kein Bodensatz, Farbe je nach Anwendung von Oxydationsmitteln (Blei oder Braunsteinverbindungen) klar durchscheinend, rotgelb bis höchstens rötlichbraun. Nach 24 h anziehend, nach 48 h eingetrocknet. Frei von Harz, Harzöl, Hanföl, Rübol und Fischtran.
	Reichslande 1912	Hell und durchsichtig	—	Rein, frei von Schlamm und Bodensatz, gut gekocht und abgelagert. Auf Blechtafeln gestrichen in 24 h bei 15° trocken. Waterprooffirnis aus reinem Leinöl unter Zusatz von Bleimanganverbindungen hergestellt, frei von fremden Beimengungen (Harz, Harzöl, Hanföl, Tran), nach 15 h bei 15° eingetrocknet.
Sikkativ	Preußen 1901	—	—	In klarer Lösung, frei von fremdartigen Beimengungen zu liefern, beim Aufbewahren kein Bodensatz. Auf Glastafeln gestrichen bei 20° in 10 min klebfrei, nach 2 h voll- kommen hart.
	Sachsen 1901	Muß klares Aussehen haben und behalten	—	Aus reinem, fettem Leinöl und Terpentinöl ohne Beimisch. von Harzölen oder anderen vegetabil. Ölen hergestellt, abgelagert weder Bodensatz noch sonstige Bestandteile. In Vermischung mit Firnistarben schnell trocknend und fest auf Streichfläche haftend.
	Reichslande 1912	—	—	In 5 min bei 15° trocknend.

¹⁾ Die Bedingungen von Bayern, Württemberg und Baden enthalten keine Bestimmungen über Firnis und Sikkativ. Die vorstehenden Bedingungen, von den früheren „Reichslanden“ abgesehen, sind nach Mitteilung der chemischen Versuchsanstalt der Staatsseisenbahnen Brandenburg-West-Kirchmöser zur Zeit noch gültig.

M. Ölfarben und Kitte.

Unter Mitwirkung von H. Wolff.

I. Technologisches.

Die Ölfarben, besonders Lackfarben, sind Zusammenreibungen der anorganischen Farbträger (Bleiweiß, Zinkweiß, Lithopone, Eisenrot usw.) mit Bindemitteln wie Leinölfirnis, Mohnöl, Harzöl, fetten Lacken, Sikkativen, Terpentinöl oder deren Ersatzstoffen.

Glaserkitte¹⁾ sind Gemische von gut geschlämmter trockener Kreide mit ungekochtem Leinöl oder Leinölfirnis, frei von allen Ersatzprodukten. Dem Leinöl bzw. Leinölfirnis, wurde früher öfter Mineralöl beigefügt, um das Bindemittel zu verbilligen. Um den Ölgehalt herabsetzen zu können, wird auch ein Teil der Kreide durch Schwespat ersetzt. Bisweilen wird noch zur Färbung Graphit, Braunstein, Mennige usw. und zur Erzielung einer geschmeidigeren Beschaffenheit bei sog. Asphaltkitten Asphalt, direkt Naturasphaltstein²⁾, z. B. von Limmer und Vorwohle, mit 6–12% Bitumen hinzugefügt.

Zur Beschleunigung des Trocknens des Kitts mischt man Bleiglätte, Zinkweiß, borsaures Manganoxydul bei.

Pechmannscher Dachkitt, welcher früher hie und da benutzt wurde, enthält neben den Bestandteilen des Glaserkitts Paragummilösung, welche Elastizität und Widerstand gegen Feuchtigkeit bedingt.

Ein für optische Instrumente usw. häufig benutzter Kitt ist Bleiglycerat, entstehend aus mit Glycerin angeriebener Bleiglätte, die nach wenigen Stunden erhärtet (s. S. 645). Nach D.R.P. 302 852 Kl. 22 i v. 15. 4. 1917 erhärtet ein plastischer Kitt aus 75% Bleiglätte und 25% Glykol schon in 1–2 h, also früher als der entsprechende Glycerinkitt. Durch Verringerung des Glykolgehaltes läßt sich die Erhärtung noch weiter beschleunigen.

II. Analyse.

Bestimmung des Öls neben den anorganischen Stoffen in Ölfarben und Ölkitten:

Eine gewogene Probe (5–10 g) wird in reichlich Äther gleichmäßig verteilt. Nach dem Absitzenlassen gießt man die geklärte Ätherlösung durch ein Filter ab und behandelt den Rückstand bis zur Erschöpfung in der gleichen Weise. Sollte der Farbstoff so fein gemahlen sein, daß ein klares Absetzen der Ätherlösung nicht zu erzielen ist, so verwendet man statt des Äthers als Fettlösungsmittel Petroläther, der eher eine klare Lösung ergibt, oder man setzt zur Ätherlösung einige Tropfen Salzsäure (1,19), welche etwa aus basischen Farbkörpern gebildete, das Absetzen des Farbstoffs verhindernde Seifen zersetzt³⁾. Hinterher ist zum Lösen der Sikkative stets noch Äther zu verwenden, der sich dann klar absetzt. Eine klare Trennung des Öles von den anorganischen Bestandteilen erzielt man auch oft durch Zentrifugieren der Äthersuspension. Ist nur das Öl gesondert abzuscheiden, so kommt man schnell zum Ziel, indem man eine gewogene Menge der Farbe im Scheidetrichter mit Äther und überschüssiger verdünnter Salzsäure behandelt und (nötigenfalls unter Zusatz von wenig absol. Alkohol) absitzen läßt. Die abgezogene ätherische Lösung wird erforderlichenfalls filtriert. Die Ausschüttelung mit Äther wird wiederholt und die Säure mit Wasser oder Kochsalzlösung ausgewaschen.

¹⁾ Herstellung s. „Kunststoffe“ 7, 13 (1917). ²⁾ D.R.P. 154220 von Horn.

³⁾ H. Wolff, Farbenztg. 28, 930 (1923).

Der von Äther befreite ölige Rückstand enthält das Bindemittel einschließlich Harz oder Fettsäuren, welche durch Zersetzung von Sikkativen entstanden sind, und wird nach Kapitel 7, insbesondere S. 542 ff. näher geprüft.

Flüchtige Lösungsmittel (Terpentinöl u. dgl.) werden vor Abtrennung der anorganischen Bestandteile durch Wasserdampfdestillation angetrieben und für sich untersucht (S. 458 ff.). Der Rückstand wird durch Absaugen auf feuchtem Filter vom Wasser befreit und, wie oben angegeben, mit Äther behandelt.

Bei asphalthaltigen Kitten zieht man das nicht eingetrocknete Leinöl mit Lösungsmitteln aus, entfernt dann das unlösliche Asphaltbitumen mit heißem Chloroform und behandelt den Rückstand warm mit alkoholischer Kalilauge, welche das durch Oxydation des Leinöls gebildete ätherunlösliche Linoxyn in lösliche Verbindungen überführt. Die Prüfung der so erhaltenen Einzelbestandteile ergibt sich aus den früher beschriebenen Verfahren.

N. Lacke und deren Bestandteile

(flüchtige Lösungsmittel, fette Öle, Cellulosederivate, Harze).

Unter Mitwirkung von H. Wolff.

I. Technologisches.

Man unterscheidet flüchtige bzw. feine Industrielacke (Spritlacke, Zaponlacke usw.), die in einer Auflösung von Harzen oder Cellulosederivaten usw. in flüchtigen Lösungsmitteln bestehen¹⁾, und Öllacke, die außerdem noch trocknendes Öl enthalten. Der Ausdruck „fette Lacke“, der bisweilen auf die letzteren angewandt wird, bleibt besser den öreichen Lacken dieser Art vorbehalten im Gegensatz zu den (mageren) Öllacken mit niedrigem Ölgehalt.

Von den „feinen Industrielacken“ sind „Spritlacke“ Auflösungen von Naturschellack, gebleichtem Schellack, Sandarak, Manilakopal, Kolophonium und anderen natürlichen Harzen in Spiritus, Amylalkohol, Aceton, Holzgeist, auch Äther, welchen Lösungsmitteln auch Zusätze von Benzin, Benzol u. a. gemacht werden. Zusätze von Kunstharzen aus Phenol und Formaldehyd sind, seitdem natürliche Harze wieder in größeren Mengen verfügbar sind, wegen der S. 443 erwähnten Mängel, Phenolgeruch, Neigung zum Nachdunkeln usw., weniger beliebt. Weichharze, wie venezianisches und dickes Terpentin, Elemi, Ricinusöl, Leinölfettsäure, Copaivabalsam, Galipot und Mastix werden zur Erhöhung von Glanz und Elastizität beigegeben.

Bunte und goldfarbige transparente Spirituslacke — Metall-, Gold-, Brillant-, Emaille- und Glühlampenlacke werden durch Auflösen von Anilinfarben in Grundlacken hergestellt.

Spritlacke müssen in der Holz- und Möbelindustrie als Polituren, Politurlacke, Resonanzbodenlacke usw., in der Feinmetallindustrie als Schutzüberzüge, Mattierungen, Goldimitationen, in der Hutindustrie als Appreturen und Glanzlacke, in der Lederbranche als bunte, matte oder glänzende Überzüge, in der Korbwaren-, Maisch- und Gärindustrie rasch bei Zimmerwärme trocknen. Während des Trocknens tritt im Gegensatz zu den Firnissen eine chemische Veränderung (Sauerstoffaufnahme, Nachhärten) im allgemeinen nicht ein. „Vernis“ ist ein feiner farbloser Spritlack (Vernieren).

Zaponlacke sind Auflösungen von Nitrocellulose (Celluloid bzw. Kollodiumwolle) in Amylacetat, Aceton, Holzgeist, Äther usw. Cellonlacke sind Lösungen von Acetylcellulose in Aceton usw., die sich besonders als öl- und benzinunlösliche Imprägnierlacke für Flugzeugbespannungen durch ihre Widerstandskraft gegen starke mechanische Einflüsse (hohen Luftdruck) bewährt haben.

¹⁾ Fritz Zimmer, Z. Öl- u. Fettind. 42, 696 (1922).

II. Technologische Prüfung

(besonders für Öllacke).

Die wichtigsten Punkte sind neben der Feststellung des Aussehens (Klarheit, Färbung) folgende:

1. Streichbarkeit, Ausgiebigkeit,

die durch Auftrag mit Pinsel auf nicht zu kleine Flächen (zweckmäßig Tafeln, etwa 100 : 30 cm) zu prüfen ist, und zwar auf dem Material, für das der betreffende Lack bestimmt ist. Dabei ist der Verbrauch zu ermitteln, indem das mit Lack gefüllte Gefäß samt Pinsel vor und nach dem Streichen gewogen wird. Wägen der Probeplatten vor und nach dem Streichen ist nicht angängig, da auch bei raschem Arbeiten stets schon ein Teil des Verdünnungs- bzw. Lösungsmittels verdunstet und so ein zu niedriger Verbrauch erhalten werden würde. Die Ausgiebigkeit hängt in hohem Maße von dem zu streichenden Material ab. Die verschiedenen Holzarten haben je nach ihrer Porosität sehr verschiedenen Verbrauch an ein und derselben Farbe; Eisen weist ebenfalls recht verschiedenen Farbenverbrauch auf, je nachdem es glatt oder mehr oder weniger rau oder narbig ist. Hierauf ist bei Vergleichsanstrichen Rücksicht zu nehmen.

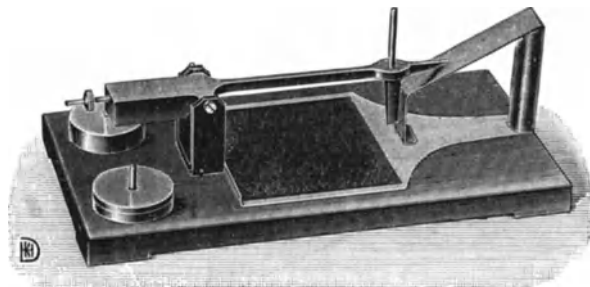


Abb. 174. Ritzhärteprüfer nach Clement.

2. Trocknung,

die wie bei Firnissen (S. 711) bestimmt werden kann. Der letzte Verlauf der Trocknung und die Härte wird entweder mit der Nagelritzprobe untersucht, wobei man mit dem Fingernagel die Ritzfähigkeit des Überzugs ermittelt, oder zwecks Erlangung zahlenmäßiger Angaben auf dem nebenan (Abb. 174) abgebildeten Ritzhärteprüfer von Clement¹⁾, wobei man die Ritzerscheinungen prüft, welche eine mit einem bestimmten Gewicht belastete, an einem Punkte aufsitzende Messerschneide auf der getrockneten, unter der Schneide entlang gezogenen Lackschicht hervorruft. Aus der Art der Ritzerscheinungen (Splittern usw.) sowie der Höhe der Gewichte wird die Beurteilung des Trockengrades abgeleitet. Harte elastische Lacke werden nur eingedrückt, elastische fette Lacke werden glatt durchgeschnitten unter Bildung von mehr oder weniger sichtbaren sich rollenden Spänen. Harte magere Lacke geben muschlige, bröcklige Splitter infolge Zerstörung des Aufstrichs.

3. Elastizität der Lacküberzüge,

die man durch Biegen von mit Lack überzogenen Blechen prüft, wobei die Entstehung eines Knickes zu vermeiden ist. Da es schwer ist, die Biegung gleichmäßig durchzuführen, werden im staatlichen Materialprüfungsamt die lackierten Bleche um Dorne mit verschiedenem Winkel gewickelt. Je spitzer der Dorn ist, um den sich das Blech noch ohne Risse in der Lackschicht wickeln läßt, um so elastischer ist der Lacküberzug.

¹⁾ Lieferant Hugo Keyl, Dresden-A.; s. a. Farbentz. **24**, 1919, Nr. 14.

Der Elastizitätsprüfer von H. Wolff¹⁾ besteht aus zwei Brettchen $e-e$ (siehe Abb. 175), von denen eines eine stark abgeschrägte Kante besitzt, um einen möglichst kleinen Biegungswinkel erzielen zu können. Auf dem anderen Brettchen, das durch Scharniere d an dem ersten befestigt ist, befinden sich zwei Leisten aa , zwischen denen eine Leiste c parallel zur Scharnierachse verschiebbar ist. Zur Prüfung werden lackierte Streifen, je nach Art des Lackes aus Papier (bei Etikettenlacken u. dgl.) oder aus Blech derart befestigt, daß das eine Ende mit einem Reißnagel dicht an der abgeschrägten Kante des einen Brettchens festliegt, während das andere Ende auf der beweglichen Leiste e befestigt wird. Die Befestigung wird vorgenommen, indem man die Brettchen in eine Ebene legt, wie bei Abb. 175. Nunmehr bewegt man die Brettchen gegeneinander in der Richtung, wie sie sich aus Abb. 175 ergibt. Zweckmäßig ist es, jedesmal, je nach der Elastizität, um 5° , bei elastischeren Lacken um 10° zu drehen und dann 15 Minuten zum Ausgleich der Spannungen in der betreffenden Lage stehen zu lassen. Als Maß gilt der mit einem Transporteur zu messende Winkel, den die Brettchen miteinander bilden, sobald eine Veränderung des Lackes bemerkbar wird (Sprünge, Risse, Ablättern usw.). Es ist empfehlenswert, für die Versuche nur Streifen zu verwenden, die ganz gleichmäßige Anstriche (Wägung!) aufweisen; man verschafft sie sich am besten durch Herausschneiden aus einer größeren lackierten Fläche, indem man alle ungleich ausfallenden Streifen verwirft.

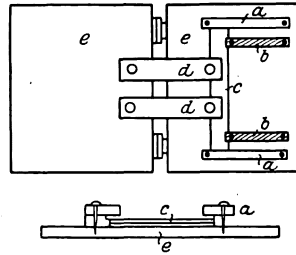


Abb. 175. Elastizitätsprüfer von Wolff.

Ein einfacher Apparat von H. Wolff²⁾ dient auch zur Ermittlung der Abreibbarkeit, deren Feststellung besonders bei Schleif- und Fußbodenlacken wichtig ist.

4. Säure- und Alkalibeständigkeit.

Einheitliche Prüfungsmethoden haben sich noch nicht herausgebildet. Am wichtigsten erscheint die Prüfung auf Sodabeständigkeit bei den sog. sodafesten Farben und Lacken.

Gute Farben dieser Art verändern sich wenig, wenn sie 3 h lang in eine auf 40 bis 50° erwärmte 5% ige Sodalösung getaucht werden. Die Begutachtung ist nach dem Trocknen auszuführen. Die anhaftende Sodalösung ist gut abzuspülen. Die Anstriche sollen nach dieser Behandlung nicht angegriffen erscheinen, auch nicht weich werden. Andere Stellen setzen die Farbanstriche während einiger Stunden der Einwirkung einer 10% igen Sodalösung bei Zimmertemperatur aus.

Alle Prüfungen sind nicht unmittelbar nach dem Trocknen auszuführen, sondern nach einem Zeitraum von mindestens 8 Tagen nach dem Auftrag. Außerdem sollte die Prüfung nach größeren Zeitabständen wiederholt werden, um die Veränderung der Farben und Lacke festzustellen.

5. Färbungsgrad,

der in technisch ausreichender und in der Praxis bewährter Weise durch die Färbungs-Skala nach Knauth und Weidinger³⁾ ermittelt werden kann (s. umstehende Abb. 176). Sie besteht aus zwei gleichartig konstruierten Blechgestellen mit je 9 Normal-Farbtönröhrchen gefüllt, die von farblos, blaßgelb, goldgelb, dunkelgoldgelb bis hellgelbbraun und schließlich bis dunkelgelbbraun führen. Das zu untersuchende Fabrikat wird in ein Vergleichsröhrchen gefüllt und

¹⁾ Farbenztg. **26**, 2587 (1920/21); Chem. Umsch. **29**, 217 (1922). Der Apparat ist von der Firma Dr. Schmiedel und Gunzert, Stuttgart, zu beziehen.

²⁾ Farbenztg. **26**, 3111 (1920/21). ³⁾ Lieferant Hugo Keyl, Dresden-A.

zwischen den es begrenzenden Farbtönen eingeordnet. Der Färbungsgrad ist so ziffermäßig bestimmbar. Eine Bemusterung von Lacken oder Ölen bzw. Lösungsmitteln in Substanz nach Farbton ist bei dieser Prüfung entbehrlich, da die Angabe der Farbtonzahl ausreicht.

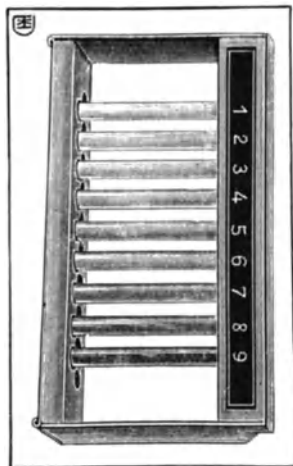


Abb. 176. Färbungsskala nach Knauth und Weidinger.

Flüchtige Lacke trocknen rasch und hart auf, während Öllacke lange Zeit weich bleiben und viel langsamer klebend trocknen, hart aber kaum vor Verlauf einiger Stunden werden, unter Umständen erst nach 24–48 Stunden.

6. Analyse der Lacke.

Die chemische Untersuchung der Lacke erstreckt sich im wesentlichen auf die Bestimmung der Art und Menge des flüchtigen Lösungsmittels, auf Art und Menge des Lackkörpers, d. h. der nichtflüchtigen Bestandteile, die im wesentlichen aus Harzen, Ölen und Trockenstoffen bestehen, sowie bei Zapon- und Zellonlacken aus Nitrocellulose und Acetylcellulose.

Je nachdem man einen flüchtigen Lack (d. h. einen solchen, der kein Öl oder nur als Elastizitätserhöher sehr wenig Öl enthält) vor sich hat oder einen Öllack, der trocknende Öle als einen Hauptbestandteil enthält, verfährt man verschieden bei der Untersuchung. Ob ein Öllack oder ein sog. flüchtiger Lack vorliegt, erkennt man leicht an der Art und Schnelligkeit des Trocknens einiger auf einer Glasplatte verriebener Tropfen des Lackes.

a) Isolierung und Prüfung des Lösungsmittels.

Bei flüchtigen Lacken, die häufig bei Spritlacken natürlich stets, wasserlösliche Lösungsmittel enthalten, destilliert man zweckmäßig aus einem Ölbad eine größere Menge des Lackes (50–100 g) und geht mit der Erhitzung, um eine Zersetzung des Lackkörpers zu vermeiden, nicht über 150° hinaus. Den Rest des Lösungsmittels treibt man dann am besten im Vakuum ab, wobei man die Temperatur für kurze Zeit bis 180° steigern kann.

Das abdestillierte Lösungsmittel schüttelt man mit Kochsalzlösung aus und trennt die sich ausscheidenden Kohlenwasserstoffe, höheren Alkohole und Ester ab. Geruch, Verseifungszahl, Acetylzahl, Dichte, Brechungsindex und Siedetemperaturen geben Anhaltspunkte für die Unterscheidung der Lösungsmittel. Die wäßrige Lösung wird nun nochmals destilliert, am besten unter Benutzung eines gut wirkenden Dephlegmators, bis die Dampftemperatur 100° erreicht ist. Im Destillat finden sich nun die wasserlöslichen Lösungsmittel. In erster Reihe kommen dabei Äthylalkohol, Methylalkohol und Aceton in Frage, die beiden letzten auch als Bestandteile von Holzgeist.

α) Qualitativer Acetonnachweis: Man löst ein Kryställchen Nitroprussidnatrium in $\frac{1}{2}$ cm³ des Destillates und macht dann mit Natronlauge (etwa n_{10} -normal) alkalisch. Bordeauxrote Färbung, die beim Ansäuern in Blaurot bis Violett umschlägt, zeigt die Gegenwart von Aceton an. Sehr geringe Färbungen deuten, besonders wenn auch geringe Mengen Methylalkohol zugegen sind, darauf hin, daß mit Holzgeist vergällter Sprit verwendet wurde.

β) Quantitative Acetonbestimmung: Je nach der vermuteten Acetonmenge mißt man mit Capillarpipette 0,1–1 cm³ ab, fügt 25 cm³ Wasser und 10 cm³ n_{10} -Natronlauge hinzu. Nun gibt man unter Umschütteln 50 cm³ n_{10} -Jodlösung hinzu und säuert nach 5 Minuten langem Stehen mit einem geringen Überschuß

von Schwefelsäure an. Das freiwerdende Jod wird mit $n/_{10}$ -Thiosulfat zurücktitriert (1 cm³ verbrauchter Jodlösung entspricht 0,967 mg Aceton). Die anzuwendende Menge an Destillat stellt man durch eine Vorprobe fest, indem man je 5 cm³ Normaljodlösung mit steigenden Mengen an Destillat versetzt und alkalisch macht. Man wendet dann zur Bestimmung diejenige Destillatmenge an, bei der sich nach Ansäuern ein Jodüberschuß ergab.

γ) Methylalkohol wird nach Authenrieth¹⁾ mittels des Parabrombenzoyl-esters nachgewiesen: Man versetzt 10 cm³ des Destillates mit 15 cm³ Natronlauge (10%ig) und erwärmt in einer geschlossenen Glasstöpselflasche auf 42—43°. Dann gibt man etwa 2 g Parabrombenzoylchlorid hinzu und schüttelt 5 min lang kräftig durch. Sollte die Reaktion dann nicht mehr alkalisch sein, so gibt man noch 5 cm³ Natronlauge hinzu und schüttelt wieder. Den sich ausscheidenden Methyl-ester krystallisiert man aus 50%igem Alkohol um. Schm. 75—79° und anisartiger Geruch kennzeichnen ihn (Verwechslung mit Äthylester ist unmöglich, da dieser flüssig ist.)

Über die Bestimmung von Methyl- neben Äthylalkohol durch Oxydation mittels Chromsäure s. Meyerfeld²⁾, auf refraktometrischem Wege s. W. Lange und G. Reif³⁾.

Äthylalkohol wird durch die Jodoformprobe (s. S. 300) erkannt; bei Gegenwart von Aceton muß dieses erst entfernt werden, indem es in der Kälte in Jodoform übergeführt wird, wie bei der quantitativen Acetonbestimmung (s. oben).

Bei Öllacken, die fast nur wasserunlösliche Lösungsmittel enthalten, wendet man besser die Destillation mit Wasserdampf, eventuell mit schwach gespanntem Dampf an. Zum Auffangen des Destillates benutzt man zweckmäßig eine Vorlage nach Art der sog. Florentiner Flasche, bei der man das Lösungsmittel in einem mit Teilung versehenen Rohr sich sammeln läßt. Man destilliert, bis die Menge des Lösungsmittels sich nicht mehr vermehrt. Die Analyse des Lösungsmittels kann nach Maßgabe der auf S. 458ff geschilderten Methoden vorgenommen werden. Es kommen vornehmlich in Betracht Terpentinöl, Kienöl, Benzin, Benzol, Tetralin, Dekalin.

b) Lackkörper.

a) Bei den flüchtigen Lacken prüft man die Löslichkeit des vom Lösungsmittel nach 1 befreiten „Lackkörpers“ in Benzin, Benzol, Äther, Alkohol (s. Tab. 169). Hier ist zu beachten, daß die Harze gegenseitige Löslichkeitsänderung bewirken können. Aus einer konzentrierten alkoholischen Lösung wird durch Eisessig von den hier in Betracht kommenden Harzen nur Manilakopal und Sandarak gefällt. Ferner kocht man den gepulverten Rückstand der Vakuumdestillation (s. o.) mit 5%iger Boraxlösung, wobei sich nur Schellack neben wenig anderen Harzen löst. Bei ungebleichtem Schellack tritt ein Umschlag der Farbe in bläuliches Rot ein. Gebleichter Schellack gibt Chlorreaktion. Säurezahlen und Verseifungszahlen geben weitere Anhaltspunkte (vgl. Tab. S. 724). Der sicherste Nachweis für Schellack ist durch Isolierung der Aleuritinsäure, derjenige von Akaroidharz durch Isolierung der Paracumarsäure zu erbringen.

Zum Nachweis der Aleuritinsäure verseift man 10—20 g des Lackkörpers mit alkoholischer $n/_{2}$ -Kalilauge (auf 1 g etwa 10 cm³ Lauge), verdünnt mit der 10 bis 15fachen Menge Wasser und säuert mit verdünnter Salzsäure eben an. Dann erhitzt man zum Sieden und filtriert durch einen Heißwassertrichter. Die schwer lösliche Paracumarsäure fällt aus, wird durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt und durch Schmelzpunkt und evtl. Säurezahl gekennzeichnet. Beim Ausfallen größerer Mengen von Säuren trennt man zweckmäßig die Paracumarsäure von etwa vorhandener Aleuritinsäure durch Schütteln mit Äther, in welchem die letztere schwer löslich ist. Paracumarsäure hat Schm. 206° und S.-Z. = 400, sie ist eine p-Oxyzimtsäure $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Das Filtrat schüttelt man nach Wolff mit Äther, wobei sich bei Gegenwart von Schellack an der Trennungslinie von Wasser und Äther stets etwas Aleuritinsäure

¹⁾ Arch. f. Pharm. 258, 1 (1920). ²⁾ Chem.-Ztg. 37, 649 (1913).

³⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. 41, 216 (1921).

säure absetzt, die abgesaugt und nach Umkrystallisieren aus wenig Essigester auf Schm. und S.-Z. geprüft wird. Ersterer beträgt bei reiner Aleuritinsäure 100 bis 102°, letztere 228.

β) Bei Öllacken verfährt man folgendermaßen: Die ätherische Lösung des Rückstandes der Wasserdampfdestillation wird zunächst mit alkoholischer Kalilauge neutralisiert und nach Zugeben eines geringen Überschusses von Kalilauge mit Wasser ausgeschüttelt. In die wäßrige Lösung gehen die Seifen der freien Harzsäuren und auch Fettsäuren über, die meistens nur in geringer Menge vorhanden sind, auch ein Teil der an Schwermetalle (Sikkativgrundlagen) gebundenen Harz- oder Fettsäuren, die aber nur einen kleinen Prozentsatz ausmachen. Die organischen Säuren werden durch Ansäuern der Seifenlösung mit Mineralsäure und Ausäthern isoliert, können gewogen und nach den unten stehenden Gesichtspunkten weiter geprüft werden.

Die von den freien Fett- und Harzsäuren befreite ätherische Lösung des Lackkörpers wird nunmehr mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, wobei die gehärteten Harze (Calcium- und Zinkresinat) und Sikkative zerlegt werden. Nach Auswaschen der Salzsäure extrahiert man wieder mit Kalilauge und Wasser, wobei die in Freiheit gesetzten organischen Säuren, vornehmlich aus Harzsäuren bestehend, in die alkalisch-wäßrige Lösung übergehen. Man erhält so die an anorganische Bestandteile gebundenen Harzsäuren, namentlich aus dem gehärteten Kolophonium und den Sikkativsalzen. Die ätherische Lösung, die dann noch die Neutralstoffe enthält, und zwar Harzester, Öle und unverseifbare Stoffe, verseift man und isoliert die unverseifbaren Stoffe nach üblicher Methode (S. 246). Die Seifen zersetzt man, wobei man bei Vorliegen von Phenolkondensationsharzen meistens (aber nicht immer) einen deutlichen Phenolgeruch wahrnimmt. Falls dieses zugegen ist, trennt man nach Abdestillieren des Phenols mit Wasserdampf die Fett- und Harzsäuren durch Veresterung der ersteren (s. S. 683). Brechungsindex und Kennzahlen der aus den Estern wiedergewonnenen Fettsäuren lassen auf die Art des Öles schließen, wobei man aber die beim „Lackkochen“ eingetretenen Veränderungen (Polymerisation und Oxydation) in Betracht ziehen muß. Auch die Harze erleiden durch das Schmelzen bei der Öllackbereitung starke Veränderungen.

Die Harzsäuren aus den verschiedenen Extrakten sind weiter auf das Vorhandensein von Kopalen und Bernstein zu prüfen durch Behandeln mit 80 bis 85%igem Alkohol, der Kolophonium völlig löst, von Kopalen und Bernstein aber stets einen größeren Anteil, oft fast alles ungelöst läßt. Kolophonium wird ferner erkannt durch positiven Ausfall der Storch-Morawski-Reaktion, sowie durch Bildung des gallertartigen kolloidalen Ammonsalses, wenn man eine Lösung des harzigen Rückstandes in Benzin mit einigen Tropfen Ammoniak schüttelt.

Sikkativgrundlagen und andere anorganische Bestandteile (Kalk, Zink) bestimmt man am besten in einem besonderen Teile der Probe, indem man etwa 10 g verascht und die Asche nach den üblichen Methoden untersucht.

Für genauere Angaben über die Analyse der Lacke sei auf das Laboratoriumsbuch von Wolff (l. c.) verwiesen.

7. Analyse der zur Lackherstellung benutzten Harze.

a) Natürliche Harze (Eigenschaften s. Tab. 169).

Kolophonium ist durch leichte Löslichkeit in kaltem Essigsäureanhydrid gut von Kopalen und Sandarak, weniger gut von anderen Harzen zu unterscheiden. Die kalt bereitete Lösung in Essigsäureanhydrid gibt auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure (1,53 im Gegensatz zu allen anderen Harzen die Kolophoniumreaktion (Violettärfärbung). Nur Benzoeharz ergibt eine ähnliche Reaktion.

Bestimmung der Säurezahl. Die für viele Harze charakteristische Säurezahl wurde früher durch Titrieren von Lösungen der Harze mit $n/_{10}$ -Lauge wie bei

Fetten bei Zimmertemperatur bestimmt. Das Verfahren K. Dieterichs, eine gewogene Menge Harz mit überschüssiger alkoh. Lauge zu versetzen und den Überschuß der letzteren zurückzutitrieren, gibt wegen des Gehalts von Anhydriden ¹⁾, Phenolsäuren und Lactonen ²⁾ in verschiedenen Harzen, je nach Einwirkungsdauer und Stärke der Lauge, wechselnde Resultate. Deshalb sind folgende Verfahren zu empfehlen:

a) bei Abwesenheit von Seifen³⁾:

3—4 g gepulvertes Harz werden in 200 cm³ eines Gemisches von Benzol und absol. Alkohol am Rückflußkühler gelöst und nach dem Erkalten, ohne etwa Ungelöstes abzufiltrieren, mit n/10-Lauge titriert. Als Indicator hat sich hierbei Alkaliblau 6B bewährt.

So geprüfte Proben Sansibarkopal und Dammarharz gaben S.-Z. 72,4 und 24,8, während nach erschöpfendem Extrahieren mit Alkohol durch Titration der Extrakte die fast gleichen Zahlen 72,8 und 24,8 ermittelt wurden.

β) Bei Gegenwart von Seifen:

Ist in Harzen (ebenso wie in wasserlöslichen Harzölen und Mineralölen) Ammoniakseife zugegen, so wird das Ammoniak nach S. 689 bestimmt. Aus diesem Betrag ergibt sich die an Ammoniak gebundene Harzsäure und aus der Titration der ursprünglichen Substanz die gesamte Harzsäure, aus der sich nach Abzug der gebundenen Säure die freie Säure berechnet.

Harzkalkseife ergibt bei Titration in Benzolalkohollösung mit Alkali basische Kalkseife, die, weil sie nicht in Benzol-Alkohol dissoziiert, auch nicht mit Phenolphthalein reagiert. Deshalb versetzt man zur Titration mit Wasser, so daß der Alkohol 50^o/ig wird, oder arbeitet von Anfang an nach S. 283.

Bei Gegenwart von Tonerde-, Eisen-, Mangan-, Bleiseifen usw. bilden sich beim Titrieren mit alkoholischer Lauge basische Salze, die aber auch bei Gegenwart von Wasser nicht mehr dissoziieren und gegen Phenolphthalein reagieren. Zur Bestimmung dieser Seifen wird eine gewogene Substanzmenge (10—20 g) in 50 cm³ Benzol gelöst und nach Abfiltrieren vom Ungelösten mit einer überschüssigen gemessenen Menge n/2-Salzsäure geschüttelt. Die wäßrige Lösung wird abgetrennt und die benzolische Lösung mit Wasser so oft gewaschen, bis dieses gegen Methylorange nicht mehr sauer reagiert. Die vereinigten wäßrigen Auszüge werden mit n/2-Natronlauge bei Gegenwart von Methylorange zurücktitriert. Die verbrauchte Salzsäure entspricht näherungsweise der in Benzol gelöst bleibenden Seifenmenge bzw. der auf diese entfallenden Fettsäuren. Wegen der Dissoziation der Schwermetallsalze ist die Bestimmung nicht genau. Die zurückgebliebene Benzollösung wird mit neutralisiertem absolutem Alkohol versetzt und mit n/10-Natronlauge unter Zusatz von Phenolphthalein bis zur Rotfärbung titriert. Aus der Differenz der jetzt verbrauchten Natronlauge und der auf die gelöst gewesene Seife bzw. deren Fettsäuremenge entfallenden Natronlauge läßt sich der Gehalt an freier Fettsäure berechnen.

Bernstein, ein fossiles Harz von *Pinus succinifera* Conv., enthält als Hauptbestandteil Bernsteinsäure-Succinoresinolester, daneben freie Succinoabietinsäure und einen Borneolester dieser Säure ⁴⁾. Spez. Gew. 1,05—1,096, Härte 2—3, Schm. 250—300^o.

Über die spezielle Prüfung von Bernsteinersatzmitteln ist folgendes zu bemerken ⁵⁾:

Celluloid ist durch starke Löslichkeit in Eisessig, hohen N-Gehalt und leichtere Brennbarkeit, Kolophonium durch leichte Löslichkeit in 70^o/igem Alkohol und Morawskische Reaktion nachzuweisen.

¹⁾ Henriques, Z. angew. Chem. **12**, 106 (1899).

²⁾ Fahrion, ebenda **14**, 1197, 1221 (1901).

³⁾ Marcusson und Winterfeld, Chem. Umsch. **16**, 104 (1909).

⁴⁾ Marcusson und Winterfeld, Kunststoffe **1**, 281 (1911).

⁵⁾ K. Dieterich, Analyse der Harze 1900, S. 95.

Tabelle
Übersicht über die Eigen-

Lauf. Nr.	Art des Harzes	Liebermann-Morawskische Reaktion in Acetanhydridlösung	Säurezahl des Harzes (direkt)	Esterzahl des Harzes	Verseifungszahl des Harzes	Jodzahl ²⁾	
1	Kolophonium ³⁾	Sofort stark blau- oder rotviolett	140—180	8—35	165—195	110 bis 200	
2	Schellack ⁴⁾	Kalt und warm gelöst, keine charakteristische Färbung	40—70 ⁵⁾	50,2 bis 163	185—220	10—20 [8 bis 9,6]	
3	Bernstein (Hauptbestandteil)	Kalt farblos bis kaum merklich rötlich, warm violettrot. Erhitzter Bernstein in der Kälte langsam rosa	15—35	70—110	85/145	50—75	
4	Kopale	Sansibarkopal (Hauptbestandteil Trachilolsäure)	Braun	35—95	10—25	60—100	—
		Kaurikopal	Rötlich	50—115	5—30	75—125	—
		Manilakopal	Braun	110—190	15—70	130—200	—
5	Dammar (Hauptbestandteil Dammarolsäure und Dammeresen)	Rot	20/55	10—20	10—20	—	
6	Sandarak (Hauptbestandteil Sandarakolsäure)	Braun	95—155	30/55	145—185	55—90	
7	Mastix (Hauptbestandteil Masticin)	Bräunlichrot	50/75	25—40	70/105	—	
8	Elemi	—	15—35	5—45	25/90	—	

¹⁾ S. a. Rebs (Chem. Umsch. **19**, 155 [1912]) über Löslichkeit von verschiedenen Harzen in konz. Essigsäure, Benzin, Salmiak usw.

²⁾ Die in eckige Klammern gesetzten Zahlen wurden erhalten, wenn die Jodzahl an dem in Alkohol löslichen und unlöslichen Teil des Harzes zusammen bestimmt wurde. Die übrigen Zahlen wurden nur an dem in Alkohol löslichen Teil erhalten.

³⁾ Extraktionsharze aus Fichtenscharrharz haben nach H. Salvaterra (Chem.-Ztg. **43**, 739 (1919): d_{15} 1,130—1,135, Asche 0,09—0,11%, Schm. 69—79°; nach Kraemer-Sarnow 58—68°, S.-Z. (direkt) 87,7—121; V.-Z. 113—143, Unverseifbares 12,6—14,7%, Acetyl-S.-Z. 90,3—112,8, Acetyl-V.-Z. 222—270.

⁴⁾ Nach C. Harries und W. Nagel besteht der Schellack im ätherunlöslichen Teil (Hauptmasse) im wesentlichen aus Aleuritinsäure, die sie als Trioxy-

169.

schaften von natürlichen Harzen¹⁾).

Löslichkeit in								Sonstige Beobachtungen
Alkohol		Äther	Essigsäure-anhydrid	Cajeputöl	Aceton	Petroläther	Terpeninöl	
70%	absol.							
lösl.	lösl.	lösl.	kalt leicht lösl.	—	lösl.	größtent. lösl.	lösl.	Säure mit alkohol. HCl nicht zu verestern
—	desgl. bis etwa 8% unlösl.	unlösl.	kalt sehr wenig, warm teilweise lösl.	—	fast unlösl.	unlösl.	fast unlösl.	Säuren im Gegensatz zu Nr. 1 sowie 3–7 mit alkohol. HCl esterifizierbar
unlösl.	fast unlösl.	wenig lösl.	kalt kaum, warm wenig lösl.	wenig lösl. ⁶⁾	wenig lösl.	wenig lösl.	teilweise lösl.	S.-Z. der abgeschiedenen Säuren 93
desgl.	natürl. unlösl., geschälter fast lösl.	teilweise lösl.	kalt kaum, warm teilweise lösl.	in der Hitze fast vollst. lösl. ⁷⁾	unlösl.	unlösl.	desgl.	—
—	—	leichter lösl. als Sansibarkopal	kalt wenig, in der Hitze fast völlig lösl., beim Erkalten wieder ausfallend	desgl. ⁷⁾	—	—	leichter lösl. als Sansibarkopal	—
—	—	desgl.	kalt wenig, warm fast vollständig lösl.	desgl. ⁷⁾	—	—	desgl.	Je nach Härte teilw. bis fast völlig lösl.
—	teilweise lösl. 19 bis 45%	lösl.	kalt wenig, warm teilweise lösl.	—	größtent. lösl.	lösl.	lösl.	In Eisessig fast unlösl.
—	lösl.	desgl.	kalt wenig, warm fast völlig lösl.	—	lösl.	—	—	In Benzol nurz. T. lösl. in Eisessig fast unlösl.
—	teilweise lösl.	desgl.	kalt kaum, warm zum großen Teil lösl.	—	teilw. lösl.	unlösl.	teilweise lösl.	In Benzol völliglöslich
—	lösl.	desgl.	—	—	lösl.	lösl.	lösl.	—

palmitinsäure erkannten (Chem. Umsch. **29**, 135 [1922]) und Schellolsäure, einer Dioxycarbonsäure der Formel $C_{15}H_{20}O_6$ [Ber. **55**, 3833 (1922)]. Beide Säuren scheinen in lactidartiger Bindung, aber nicht als Alkoholester vorhanden zu sein, da kein Alkohol zu isolieren war, aber die Säuren sich nicht in Soda, sondern nur in wäßrigen Ätzalkalien lösten.

Der ätherlösliche Stoff enthält nach Tschirch (Die Harze und Harzbehälter, 1906, S. 821) Wachs, Farbstoff und einen weiteren, nicht näher geprüften Stoff.

⁵⁾ Puran Singh, J. Soc. Chem. Ind. **29**, 1435 (1910).

⁶⁾ Stark abdestillierter Bernstein (40–45% abgetrieben), in warmem Cajeputöl leicht löslich, wird aus der Lösung durch bis 50° sied. Benzin nicht gefällt.

⁷⁾ Wird aus der Lösung durch bis 50° sied. Benzin gefällt.

Am ähnlichsten ist dem Bernstein der Kopal, insbesondere der sehr harte Sansibarkopal, ein fossiles Harz von Laubhölzern, den sog. Kopalbäumen (Familie der Leguminosen). Im Gegensatz zu Bernstein gibt Kopal beim Destillieren keine Bernsteinsäure, doch ist diese Prüfung zur Unterscheidung beider Harze, zumal Bernstein zwischen 3 und 8% schwankende Mengen Bernsteinsäure ergibt, etwas umständlich.

Besser ist die Unterscheidung durch Löslichkeit in Cajeputöl: Sansibarkopal ist zum größten Teil in diesem Öl löslich, Bernstein bis auf etwa 14% unlöslich. Dadurch, daß man zur Lösung noch Benzin hinzufügt, das bei Sansibarkopal deutliche Fällung, bei Bernstein nur leichte Trübung gibt, läßt sich die Probe noch verschärfen. Die Probe wird wie folgt ausgeführt:

2 g des feingepulverten Harzes werden mit 25 cm³ Cajeputöl 10 min lang am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten wird filtriert und zum Filtrat Schwerbenzin gesetzt. Bei Gegenwart von 10% Kopal tritt Fällung ein, und zwar bei Sansibar-, Kauri-, Manila-, Kongo-, Leone-, und Brasilkopal sowie St. Domingo-bernstein, der in Wirklichkeit ein echter Kopal ist. Geschmolzener Bernstein kann nicht auf diese Weise erkannt werden. Seine Gegenwart kann unter Umständen durch partielle trockene Destillation und Nachweis von Bernsteinsäure im Destillat ermittelt werden.

b) Gehärtetes Kolophonium und Harzester¹⁾.

Die Veredelung des gemeinen Harzes bezweckt, ihm einen höheren Schm. zu geben, so daß es nicht mehr bei Handwärme klebt. Die zu diesem Zweck hergestellten Salze, z. B. harzsaurer Kalk usw., und Ester (zuerst durch E. Schaal bekannt geworden) haben gegenüber dem unveränderten Kolophonium auch den Vorteil, daß sie sich nicht in trocknenden fetten Ölen, Terpentinöl usw. ausscheiden und auch mit Metallfarben, hauptsächlich Blei- und Zinkfarben, nicht hartwerdende Verbindungen geben.

Die Harzester¹⁾, aus Kolophonium mit Alkoholen, Phenolen, Naphtholen, Kohlenhydraten usw., praktisch fast ausschließlich mit Glycerin durch Wasserentziehung hergestellt, sind widerstandsfähig gegen Soda und lassen sich, je nach Bedarf, auch als Glycerinester in verschiedenen Härtestufen herstellen. Ihre allgemeine Anwendung wurde aber erst durch die gleichzeitige Benutzung des Holzöls ermöglicht. Besonders für Farbmischlacke sind Holzöl-Harzesterlacke von größter Bedeutung, zumal sie sehr witterungsbeständig sind.

c) Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden.

Diese Produkte finden in öllöslicher Form, wie sie z. B. die Firma Dr. Kurt Albert und Berend, Amöneburg, herstellen (sog. Kauri-Albertole) (s. S. 444), vielfach Anwendung, ohne daß sie ebenso wie andere ähnliche Fabrikate die natürlichen Kopale usw. voll ersetzen können. Weniger Eingang haben trotz mancher Verbesserungen die spritlöslichen, als Schellackersatz gedachten Kondensationsprodukte, z. B. „Bakelit“ der Bakelite G. m. b. H., Erkner bei Berlin, „Albertol-Schellack“ (Dr. Kurt Albert und Berend), „synthetischer Schellack“ des Konsortiums für elektrochemische Industrie München finden können.

Die Prüfung solcher Kunstharze ist weniger nach chemischen als nach technologischen Gesichtspunkten durchzuführen. Insbesondere ist die Löslichkeit in den für Lacke bzw. Kopal, Schellack usw. üblichen Lösungsmitteln, das Trocknungsvermögen und die Elastizität der getrockneten Aufstriche auf verschiedenen bei der Benutzung in Frage

¹⁾ Seeligmann-Zieck, Handbuch der Lack- und Firnis-Industrie 1923, S. 31, 148 ff., 296 ff.

kommenden Materialien wie Holz, Eisen usw., ferner etwaige Verfärbung (ein Hauptmangel vieler Kunstharze) zu prüfen. Weiterhin ist auch auf etwaige Löslichkeitsänderungen dieser Kondensationsprodukte beim Lagern zu achten, weil diese Harze beim Lagern zum Teil infolge Fortgangs der Kondensations-Reaktion zum Teil durch kolloidchemische Veränderung („Altern“) unlöslich werden können, was bei natürlichen Harzen nicht der Fall ist. (Näheres über Herstellung dieser Kunstharze s. S. 443).

O. Geblasene Öle.

I. Technologisches.

Durch Einblasen von Luft in auf 70—120° erwärmtes Rüböl oder Cottonöl erhält man sehr dickflüssige Produkte, die sich von Ricinusöl durch ihre Löslichkeit in Benzin und Mineralschmieröl, sowie ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol unterscheiden; sie heißen im Handel „Geblasenes Rüböl“, „Lösliches Ricinusöl“, „Blown Oil“, „Thickened Oil“ usw. und dienen in Mischung mit Mineralöl zu Schmierzwecken (sog. Marineöle); sie sind um so heller, je niedriger die Temperatur ist, bei der sie „geblasen“ werden. Beim Blasen wird durch den Luftsauerstoff ein Teil der ungesättigten Säuren der Öle in benzinunlösliche Oxysäuren umgewandelt, ein anderer Teil zerfällt in niedriger molekulare flüchtige Säuren; daneben tritt in erheblichem Maße Polymerisation und Lactonbildung ein. Daher steigen außer der Zähigkeit auch spezifisches Gewicht, R.-M.-Z., V.- und A.-Z. um so mehr, je länger und je heißer das Öl geblasen wurde. In gleichem Maße sinkt die J.-Z. (s. Tab. 170).

Tabelle 170.

Eigenschaften geblasener und ungeblasener Rüböle und Cottonöle.

Art der Probe	$d_4^{15} \times 1000$	J.-Z.	V.-Z.	R.-M.-Z.	Petroläther-unlösliche Oxysäuren etwa %
Reine ungeblasene Rüböle	913/917	94/106	170/179	0,3	0
Eingedickte Rüböle (Staatl. Material-Pr.-A.)	968/975	46,9/52,3	209,5/217,6	3,8/4,4	24/27,6
Eingedickte Rüböle (Lewkowitsch)	967/977	47,2/65,3	197,7/267,5 (175,1)	bis 8,8	20,74/24,5
Reine ungeblasene Cottonöle	922/925	108/110	191/198	—	0
Eingedickte Cottonöle (Lewkowitsch)	972/979	56,4/65,7	213,7/224,6	—	26,5/29,4

Nach neueren Untersuchungen¹⁾ findet beim Blasen der Öle keine erhebliche Erhöhung des Molekulargewichts statt, weil die gegenseitige Bindung der Molekülreste ungesättigter Säuren offenbar intramolekular verläuft. Nur die

¹⁾ Marcusson, Z. angew. Chem. **33**, 231 (1920).

Bildung von Oxysäuren wirkt auf das Molekulargewicht erhöhend, indessen wirken die durch Abbau entstehenden niederen Säuren wiederum dem entgegen.

Bimolekular verläuft die Reaktion aber beim Erhitzen von Leinöl zu Lithographenfirnis, Standöl und Dicköl, von Robbentran, von Holzöl, wobei die Molekulargewichte leicht auf das Doppelte und darüber steigen (s. S. 570).

Aus einem geblasenen Knochenöl wurde als unverseifbarer Bestandteil ein dickes Öl erhalten, aus dem Cholesterin nicht mehr durch Umkrystallisieren zu erhalten war. Durch Abkühlen der Benzinlösung des Unverseifbaren wurde zwar ein fester Körper erhalten, doch zeigte dieser nicht mehr die Krystallform von Cholesterin.

II. Analytisches.

1. Unterscheidung geblasener Öle voneinander.

Geblasene Öle sind beträchtlich schwieriger als die ungeblasenen Öle voneinander zu unterscheiden, da die Konstanten innerhalb außerordentlich weiter Grenzen schwanken und sich z. B. bei Rüböl und Cottonöl sehr nähern (s. Tab. 170). Farbenreaktionen lassen fast völlig im Stich. Geblasene Cottonöle geben zwar die Salpetersäurereaktion, doch weder die Halphensche noch die Milliausche Reaktion. Zur Unterscheidung des eingedickten Rüböls und Cottonöls dienen:

- a) Der Geruch, der dem der ungeblasenen Öle nahekommt.
- b) Konsistenz und Löslichkeit der Fettsäuren. Die petrolätherlöslichen Säuren des geblasenen Rüböls sind infolge ihres vorwiegend ungesättigten Charakters (Erucasäure, Ölsäure neben geringfügigen Mengen Palmitin-, Stearin- und Arachinsäure) ölig und zeigen nur geringe feste Abscheidungen; die Säuren des

Tabelle
Untersuchung von

Lfde. Nr.	E_{20}	E_{50}	d_4^{15} $\times 10^4$	Aufstieg im U-Rohr		f_p (P.-M.)	Bp.	Säure- zahl	Verseif- bares Fett etwa %
				bei °C	mm/min.				
1	28,2	5,7	9177	—3	19	164	255	2,24	26
				—5	0				
Öl klar									
2	49,0	7,6	9710	—15	20	177	252	1,30	15
				—20	10				
Öl klar									

geblasenen Cottonöls sind dagegen infolge Gegenwart erheblicher Mengen gesättigter Säuren (Palmitin- und Stearinsäure) talgartig fest (Schm. 54—59°). Dementsprechend lösen sich die Rübölbleiseifen in Äthyläther größtenteils auf, Cottonölbleiseifen nur teilweise. Hiernach werden beide Öle wie folgt unterschieden¹⁾.

Die abgeschiedenen Gesamtfettsäuren werden in petrolätherlösliche und petrolätherunlösliche getrennt. Von ersteren werden die Bleiseifen (s. S. 524) hergestellt; diejenigen von geblasenem Rüböl lösen sich in warmem Äther völlig auf (beim Erkalten scheiden sich nur Spuren aus). War Cottonöl zugegen, so bleiben 14—18% oder mehr ungelöst.

¹⁾ Marcusson, Chem. Umsch. 16, 45 (1909).

2. Mischungen von Mineralöl und geblasenen Ölen.

a) Löslichkeit der abgeschiedenen Fettsäuren in Petroläther: Die Fettsäuren aus unveränderten Ölen lösen sich mit Ausnahme der Säuren des leicht zu kennzeichnenden Ricinusöls in Petroläther ganz oder fast gänzlich auf. Säuren aus eingedicktem Öl geben entsprechend ihrem höheren Gehalt an Oxysäuren (Tab. 171) einen mehr oder weniger starken Niederschlag¹⁾, je nach der Zeitdauer und der Temperatur, bei welcher das betreffende Öl geblasen wurde.

b) Die Reichert-Meißl-Zahl zeigt die beim Blasen der Öle infolge oxydierender Spaltung gebildeten flüchtigen Säuren an (Tab. 171). Über ihre Bestimmung in Mischungen von Mineralöl und fettem Öl s. S. 574.

Außer geblasenen Ölen haben bekanntlich nur einige in Schmierölen sich kaum findende Fette wie Cocosnußöl, Palmkernöl und Butterfett sowie einige Trane höhere R.-M.-Z. (Tab. 142—148).

c) Aus der Zähflüssigkeit des Ölgemisches und des nach Spitz und Hönig abscheidbaren reinen Mineralöls kann man Schlüsse auf Gegenwart von eingedicktem fettem Öl ziehen. Die ungeblasenen fetten Öle haben, mit Ausnahme des Ricinusöls, E_{20} höchstens 15—20 (Cottonöl 9—10, Rüböl 11—15, meistens nahe bei 13). Beträgt also E_{20} eines Gemisches 30, der des abgeschiedenen reinen Mineralöls 20, so kann die Erhöhung um 10 nur durch geblasenes fettes Öl bedingt sein. Voraussetzung für diesen Schluß ist Fehlen von Verdickungsmitteln wie Seife, Kautschuk u. dgl.

d) Die Menge des geblasenen Öles in der Mischung wird gewichtsanalytisch nach Spitz und Hönig (S. 246) ermittelt. Die Berechnung aus der V.-Z. ist unsicher, da diese Konstante bei geblasenen Ölen in zu weiten Grenzen schwankt.

Tab. 171 zeigt die Eigenschaften zweier Mischungen von Mineralöl und geblasenem Rüböl.

171.

zwei Marineölen.

Mineralöl etwa %	Eigenschaften der abgeschiedenen Fettsäuren				Bleisalze der benzinlöslichen Fettsäuren in kaltem Äthyl- äther	Zusammensetzung
	J.-Z.	Mol.- Gew.	R.-M.-Z.	Petroläther- unlösliche Oxysäuren %		
74	80,7	272,7	8,05	15,3	völlig löslich	Etwa $\frac{3}{4}$ Mineral- maschinenöl und $\frac{1}{4}$ geblasenes Rüböl
85	75,9	272,4	5,04	15,6	desgl.	Etwa 85% Mineral- maschinenöl und 15% geblasenes Rüböl

e) Berechnung der Jodzahl des ursprünglichen Öles aus der Jodzahl des durch Einblasen von Luft eingedickten Öles: Man addiert²⁾ für das Anwachsen von $d_{15,5}^{15,5}$ der ursprünglichen Probe beim Blasen um je 0,001 zu der J.-Z. des geblasenen Öls je 0,8. Ist $d_{15,5}^{15,5}$ der ursprünglichen Probe unbekannt, so benutzt man das mittlere spezifische

¹⁾ Derartige Niederschläge erhält man auch bei Fettsäuren spontan oxydierter trocknender Öle wie Leinöl und Tran, doch ist die Anwesenheit dieser Öle meistens leicht festzustellen.

²⁾ Sherman und Falk, J. Amer. Chem. Soc. 27, 605 (1905).

Gewicht der in Frage kommenden Ölart. Im einzelnen geschieht die Berechnung, wie folgt:

Aus der J.-Z. der wasserunlöslichen Fettsäuren, die aus den Mischungen abgedehnt werden, wird die J.-Z. des in der Probe enthaltenen geblasenen Öles unter der Annahme berechnet, daß die geblasenen Öle etwa 90% wasserunlösliche Säuren enthalten. Die gefundene J.-Z. der wasserunlöslichen Fettsäuren ist also mit $\frac{9}{10}$ zu multiplizieren, um annähernd genau die J.-Z. des Neutralfettes zu erhalten.

Das unbekanntes spezifische Gewicht x des in der Mischung enthaltenen geblasenen Öles wird aus dem bekannten spezifischen Gewicht a der Mischung und demjenigen des aus ihr abgedehnten Mineralöls (b) sowie dem Gewichtsprozentgehalt an Mineralöl c , an fettem Öl d , wie folgt, berechnet: $100/a = c/b + d/x$, mithin ist $x = a \cdot b \cdot d / (100b - ac)$.

Als mittleres spezifisches Gewicht der Ölart, aus welcher das geblasene fette Öl gewonnen ist, wird 0,919 angenommen (Rüböl bei 15° 0,913—0,917; Baumwollsaatöl 0,922—0,925).

Aus dem so berechneten spezifischen Gewicht und der gefundenen Jodzahl i des geblasenen fetten Öles findet man die Jodzahl J des ungeblasenen Öles nach der Formel: $J = i + (x - 0,919) \cdot 0,8/0,001$.

Nach Marcusson lagen die nach Sherman und Falk bei Marineöl berechneten J.-Z. z. T. um 8—10 Einheiten unter der niedrigsten J.-Z. (96) von Rüböl. Da außerdem die niedrigste J.-Z. von Cottonöl (102) und die höchste von Rüböl (105) nahe beieinander liegen, so lassen sich Entscheidungen bei einer berechneten J.-Z. von über 100, insbesondere auch wenn Mischungen beider Öle vorliegen, nicht treffen. Das Verfahren von Sherman und Falk ist daher nur bedingt, d. h. zur Bestätigung des Bleiseifenverfahrens bei Marineölen oder zur Feststellung, daß nicht noch andere Öle zugegen sind, brauchbar.

P. Lederfette.

I. Technologisches.

Bei der Lederfettung kommt es darauf an, ob gegerbtes rohes Oberleder (sog. Fahlleder), Oberlederspalte, Blankleder usw. oder fertige Lederwaren zu fetten sind. Für die Fettung von Oberleder hat sich bisher Zusatz von Tran oder Degras (eine Emulsion von oxydiertem Tran mit Wasser, Talg, Soda) als unentbehrlich erwiesen, weil der Tran infolge seines Gehaltes an besonders stark ungesättigten Fettsäuren scheinbar eine gerbende Nachwirkung auf das Leder ausübt, welche für die Dauerhaftigkeit des Oberleders der Schuhe unentbehrlich ist.

Das Einfetten der rohen gegerbten Häute für Oberleder (Fahlleder) geschieht entweder im Handfettungs- oder im Heißwalkverfahren. Bei letzterem werden die gefetteten Häute in einer großen rotierenden Trommel mit heißer Luft behandelt, welche das Wasser fortnimmt und das Fett in die Haut einziehen läßt. Das Verfahren ist vorteilhafter als das Handfettungsverfahren, weil bei ihm auch festere Stoffe, z. B. Stearin, Ceresin, Paraffin eher in das Leder eindringen und Verwendung finden können.

In den Vereinigten Staaten ist neuerdings die Verwendung hoch sulfurierter wasserlöslicher Trane usw. zur Behandlung von Sohlleder mit anscheinend

gutem Erfolg aufgenommen worden¹⁾. Das Sohlleder wird durch diese Behandlung heller, elastisch und, da die sulfurierten Öle offenbar in der Haut eine unlösliche Verbindung bilden, genügend wasserdicht. Die Sulfurierung geht bis zu 6% als Schwefelsäure gebundenem Schwefel. Die Öle werden von der National Oil Products Co., Harrison N.-J. hergestellt. Auch in Deutschland ist die Verwendung sulfurierter Öle, am häufigsten Türkischrotöl aus Ricinusöl und Emulsionsöl auf dieser Grundlage oder sulfuriertem Tran mit wechselnden Zusätzen unverseifbarer Öle in der Vachelederzeugung als Zusatz im Faß, als Narbenöl, Appreturzusatz, als Fettungsmittel für Chromoberleder usw. gebräuchlich²⁾.

Außer dem Einfetten des gegerbten Rohleders ist noch das Nachfetten des unbearbeiteten, das Einfetten des fertigen Blankleders usw., das Fetten der Stiefel, des Geschirrleders usw. mit verschiedenen Ledercremes oder Lederfetten zu erwähnen; endlich das sog. Einbrennen von Paraffin oder Ceresin bei Ledermanschetten, Patronentaschen usw., bei denen die heiße Imprägnierung der geformten Rohware mit den genannten Stoffen eine Steifung derselben für die weitere Verarbeitung bezweckt.

Unter Degras oder Moëllon³⁾ versteht man die zum Einfetten von loh-garem oder chrom-garem Leder verwendeten, aus Tran gewonnenen Fette, welche ursprünglich als Tranabfallfette (Naturdegras), als Nebenprodukt aus den Sämschgerbereien kamen, jetzt aber meistens in besonderen Degrasfabriken aus Leimleder oder gegerbten Abfällen von Sämschleder, die mit Tran gewalkt und gehäuft der Oxydation überlassen werden⁴⁾, oder künstlich aus Tran durch Lufteinblasen gewonnen werden. Bei der Herstellung des Naturdegras tränkte man enthaarte und durch saure Gärung in einem Kleienbade geschwollene Schafhäute mit Tranen wie Waltran, Dorschlebertran oder Menhadentran, walkte sie 2—3 h, ließ sie dann ebensolange an der Luft liegen und wiederholte diese Operation so oft, bis die Haut vollständig mit Öl gesättigt und alles Wasser ausgetrieben war. Durch die Einwirkung der Luft oxydierte sich der Tran teilweise. Zwecks vollständigerer Oxydation überließ man die Häute noch einer Nachgärung. Wird der Oxydationsprozeß sehr lange fortgesetzt (deutsche und englische Methode), so läßt sich aus den Häuten kein Öl mehr auspressen. Zur Abscheidung des Degras wurden die Häute mit Alkalilauge gewaschen. Aus der so gewonnenen Emulsion wurde durch Schwefelsäure die Fettmasse, der sog. Weißgerberdegras des Handels, abgeschieden, welcher stets beträchtliche Mengen Wasser, Seifen und Verunreinigungen wie Hautreste u. dgl. enthielt.

Bei der französischen Methode werden die mit Tran getränkten Häute nicht so lange gewalkt, gelüftet und der Gärung überlassen wie bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren. Man kann daher nach Eintauchen der Häute in lauwarmes Wasser noch große Mengen Öl auspressen. Der so dargestellte „Moëllon“ enthält wenig Asche und Lederfasern und weniger Wasser als Weißgerberdegras.

Bei der Degrasgewinnung aus Lederabfällen (s. oben) wird der Degras aus letzteren nach Eintauchen der Ledermassen in warmes Wasser abgepreßt. Die gleiche Operation geschieht mit denselben Lederabfällen bis zu 20 Malen, bis die Abfälle zerfallen und durch neue ersetzt werden.

Beide Arten von Degras bilden eine homogene Emulsion von Öl und Wasser. Der emulgierende, zum Einfetten und Zurichten von loh-

¹⁾ Mitteilungen von G. Bumcke, Labor. d. F. S. Walton Co., Philadelphia.

²⁾ O. Stadler, Chem. Umsch. 31, 99 (1924). Der Verf. bringt eine ausführliche Monographie der Verwendung und Prüfung dieser Öle. Auch sulfurierte Mineralöle sollen zum Einfetten von Leder herangezogen werden.

³⁾ Literatur: Jean, Moniteur scientifique 27, 889 (1885); Simand, Der Gerber 1890, 243, 254, 266, 279; Fahrion, Chem.-Ztg. 17, 521 (1893), Z. angew. Chem. 15, 1261 (1902); Wallenstein in Benedikt-Ulzer 5. Aufl., 424 ff. (1908); L. Jablonski, Korrekturbogen zu Ubbelohde, Technologie der Fette Bd. 4.

⁴⁾ G. Knigge, Seifensiederztg. 47, 873 (1920).

garem Leder wertvolle Degrasbestandteil, der sog. Degrasbildner, eine harzartige, braune, in Petroläther unlösliche, in Alkohol und Äthyläther lösliche Säure, ist, wie Fahrion¹⁾ zeigte, ein Gemisch von oxydierten Säuren und ihren Anhydriden vom Schm. 65—67° (Jean). Der Stickstoffgehalt, den diese Säuren im ungereinigten Zustand enthalten können, rührt von Verunreinigungen durch Hautteile her.

Neben dem Degrasbildner enthält der Degras unveränderte Transäuren und flüchtige Säuren (Butter-, Valerian-, Capronsäure), die durch Aufspaltung bei der Oxydation entstehen, frei, verestert und zum Teil als Seifen.

Bei der Degrasbildung steigt das spezifische Gewicht der Trane von 0,916/0,938 auf 0,921/0,984 des wasserfreien Degras, der Gehalt an petrolätherunlöslichen Oxyssäuren (Degrasbildner) von 0,9/3,4⁰/₁₀₀ bis 1,7/19,4⁰/₁₀₀ beim wasserfreien Degras, die S.-Z. bis auf 28, während die J.-Z. fällt. Die Veränderungen entsprechen also qualitativ etwa denjenigen, welche die Öle beim Blasen erleiden. Dementsprechend wird auch Degras künstlich, wie oben erwähnt, durch Einblasen von Luft in erwärmten Tran hergestellt.

Moëllon und Degras dringen leicht und in großen Mengen in halbfeuchte Häute ein, sie bewirken eine sehr gleichmäßige Verteilung der Fettstoffe in den Poren und einen vollen Griff des Leders, sie konservieren das Oberleder sehr gut und verhindern auch das Austrocknen, Ausharzen, Ausschlagen, Fleckig- und Schimmeligwerden der Leder.

II. Anforderungen an Degras²⁾.

Sog. „oxydierter Tran“, „Sodoil“, „Degras-Extrakt“ und „Moëllon-Essenz“ sollen flüssige, wasserfreie Produkte, „Degras“ und „Moëllon“ halb feste, homogene Emulsionen von Öl und Wasser darstellen. Ein guter Handelsdegras soll nach Wallenstein über 5⁰/₁₀₀ Degrasbildner und nicht mehr als 20⁰/₁₀₀ Wasser, ein guter Moëllon mehr als 10⁰/₁₀₀ Degrasbildner und ebenfalls höchstens 20⁰/₁₀₀ Wasser enthalten, doch werden für gewisse Zwecke auch Produkte mit höherem Wassergehalt oder mit sehr geringem Gehalt an Degrasbildner bevorzugt.

Nach Procter³⁾ kommt Moëllon tatsächlich nie als solcher in den Handel, sondern immer mit Talg und unbehandelten Ölen vermischt, welche, wenn in geringer Menge vorliegend, nicht als Verfälschungen gelten.

Das spez. Gew. reiner Degrasextrakte liegt bei 0,945—0,955, niedere Gewichte deuten auf Zusätze anderer Fette hin.

Zahlreiche künstliche Degras des Handels sind auch Gemische von unbehandeltem Tranen, durch Luftwirkung bei höheren Wärmegraden oxydierten Tranen, Talg, Harz, Ölsäure, Wollfett, Mineralöl usw.

Die Prüfung des Degras auf praktische Brauchbarkeit ist nach Feststellung der Abwesenheit unzulässiger Zusätze sehr wichtig, da seine Zusammensetzung auch bei Abwesenheit ausgesprochen schädlicher Stoffe noch je nach den verschiedenen Bedürfnissen der Lederfabriken in weiten Grenzen schwanken kann.

Nach Maschke und Wallenstein soll ein brauchbarer Degras

1. weniger als 0,05⁰/₁₀₀ Eisenoxyd enthalten, da eisenoxydhaltige Degrassorten das Leder grau machen,

2. auf dünnen Platten, im Trockenschrank 10 h bei 100° gehalten, nicht farnisartig hart, aber honigartig dick werden,

¹⁾ Z. angew. Chem. 15, 1261 (1902) und Chem.-Ztg. 19, 1000 (1895).

²⁾ S. a. A. Grün, Lunge-Berl, VII. Aufl. S. 648 ff.

³⁾ Leather Ind. Labor. Book 1898, deutsch von Jettmar, Dresden 1914.

3. nicht dazu neigen, grobkörnig zu erstarren, da dies zum weißen Ausschlag auf schwarzem Leder führt,

4. auf feinstes Leder oder auf feucht abgepreßte Pappe aufgestrichen, bei 30° in $\frac{1}{2}$ —1 h ohne erheblichen Rückstand einziehen,

5. bei dieser Probe nicht von der vertikal hängenden oder stehenden Pappe herabrinnen.

Die Untersuchung auf einzelne Bestandteile geschieht analog der allgemeinen Fettanalyse wie folgt:

III. Prüfung von Degras.

1. Wassergehalt: Wird nach S. 75 ermittelt. Bei Bestimmung des Gewichtsverlustes durch Erhitzen auf 105—110° können Oxydation sowie Verflüchtigung einzelner Bestandteile unter Umständen beträchtliche Fehler bedingen. Der Wassergehalt schwankt bei Moëllon zwischen 15 und 25%, bei Weißgerberdegras zwischen 20 und 40%. Künstlicher Degras hat 10—12% Wasser¹⁾.

2. Fettgehalt wird durch erschöpfendes Behandeln der Probe mit Petroläther, Abdestillieren des Lösungsmittels aus dem von Wasser und ungelösten Stoffen befreiten Filtrate, Trocknen und Wägen bestimmt.

3. Auf Unverseifbares wird in der nach 2. erhaltenen Fettmasse nach S. 246 geprüft. Verdacht auf fremde unverseifbare Stoffe liegt vor, wenn mehr als 2% Unverseifbares gefunden werden. Die Kennzeichnung dieser Stoffe erfolgt nach S. 544ff.

4. Die harzartige Substanz (Degrasbildner) bestimmt man nach Fahrion (S. 545); sie ist von Kolophonium, außer durch den niedrigen Schm., durch ihre Unlöslichkeit in Petroläther zu unterscheiden, ferner dadurch, daß sie nicht die Morawskische Reaktion gibt.

5. Fremde Fette wie Wollfett, Ölsäure, Talg, können zugegen sein, wenn das spezifische Gewicht der nach 2. erhaltenen Fettmasse < 0,92 ist, da die Fettmasse aus natürlichem Degras die Dichte 0,945—0,955 hat. Bei Gegenwart größerer Mengen Talg ist ferner der Schm. der Fettsäuren erhöht (Talgfettsäuren Schm. über 40°, Säuren von reinem Degras 18—30°). Wollfett wird durch Kennzeichnung der höheren Alkohole nach S. 756ff., Kolophonium nach S. 239 nachgewiesen.

6. Asche (von Seife herrührend) wird durch Abbrennen mit Docht aus Filtrierpapier bestimmt (S. 76). Moëllon enthält einige Hundertstel %, Weißgerberdegras bis zu 3% Asche. Eisen wird in bekannter Weise in dem salzsauren Auszug der Asche nachgewiesen und nötigenfalls quantitativ bestimmt.

7. Haut- und Lederreste finden sich in echtem Degras und werden nach Entfernung der wasserlöslichen und benzinlöslichen Anteile als unlöslich in Wasser und Benzin erhalten. Über ihre Natur entscheidet eine Verbrennungsprobe auf dem Platinblech (Stickstoffprobe) usw.

IV. Sonstige Lederfette.

1. Technologisches.

Außer Tran werden zur Konservierung von Leder Mineralöl, Talg, Stearin, Ceresin, Paraffin in Mischung mit Mineralölen, als Schuhcreme Auflösungen von Montanwachs und anderen Wachsen in Terpentinöl usw. benutzt.

Die Analyse dieser Produkte richtet sich nach den in den vorangehenden Abschnitten dargelegten Gesichtspunkten. Bisweilen kommen, außer den komplizierten Fettgemischen, welche die Werkmeister der Gerbereien und Lederfabriken für die Einfettung der Leder herstellen,

¹⁾ L. Allen, Chem. Umsch. 13, 25 (1906).

zum Einfetten fertiger Lederwaren auch andere weniger einfach zusammengesetzte Fette in den Handel, wie untenstehende ältere Analyse eines schwarzen, schmalzartigen Huf- und Lederfettes zeigt.

Bei Ledereinfettungsstoffen, deren Analyse noch Zweifel über ihre Eignung läßt, ist für die Technik am wichtigsten die praktische Erprobung. Es ist z. B. bei der Fettung gegerbter unverarbeiteter Häute von Rindern wichtig, daß das an der Narbenseite (Haarseite) aufgeschmierte Fett gleichmäßig das Leder bis zur Fleischseite durchdringt und nicht auf der Oberfläche bleibt.

2. Beispiel der Analyse eines Huf- und Lederfettes.

Ätherunlöslicher Rückstand 0,21%, zur Färbung benutzter Ruß.

Das extrahierte Fett war in Petroläther schwer löslich. Aus der Lösung fiel in der Kälte ein dickes, gelbliches, in 90%igem Alkohol leicht lösliches Öl nieder, welches sich als Ricinusöl erwies. Die schwer löslichen, festen weißen Bestandteile hatten paraffinartige Konsistenz. Auch durch heißen Alkohol ließ sich das vom Ruß befreite Fett in einen weißen, schwer schmelzbaren Körper und ein weiches Fett trennen.

Das Unverseifbare (48,2%), vaselineartig und gelb gefärbt, gab an Alkohol eine geringe Menge ölig braungelber Substanz ab, welche mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge Violettfärbung (Nitronaphthalinreaktion) zeigte. Im ursprünglichen Fett und im alkoholischen Auszug wurde die Gegenwart von Nitronaphthalin durch Überführung in Naphthylamin und durch dessen Verhalten zu Eisenchlorid erkannt (S. 77). Die Gegenwart von Cholesterin bzw. von Wollfett im ursprünglichen Fett erschien bei der geringen Menge und öligen Beschaffenheit des alkoholischen Auszuges der unverseifbaren Substanz ausgeschlossen.

Verseifbares Fett: Der Geruch des Fettes ließ neben Ricinusöl noch ein animalisches Öl vermuten; zur Kennzeichnung des letzteren wurde das Ricinusöl aus 5 g des mit Äther extrahierten Hufettes mehrfach mit 90%igem Alkohol ausgezogen ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ des Hufettes alkohollöslich). Der alkohollösliche Rückstand wurde mit alkoholischer $n/2$ -Kalilauge verseift. Die aus der Seife abgeschiedenen Fettsäuren schmolzen bei 38° und rochen nach Knochenfett.

Zusammenfassung: Das untersuchte Fett enthielt also ein mit wenig Ruß gefärbtes Gemisch von gleichen Teilen unverseifbaren, vaselineartigen Fettes und verseifbaren Fettes (Ricinusöl und an festen Glyceriden reiches Knochenöl) und Nitronaphthalin. Minderwertige Zusätze wie Harz, Harzöl, Wasser, feste Stoffe, Mineralsäuren waren nicht vorhanden, sondern nur 1,83% freie Fettsäure, ber. als Ölsäure, entsprechend dem in natürlichen verseifbaren Fetten vorkommenden Gehalt an freier Fettsäure.

Q. Linoleum.

I. Technologisches.

Linoleum ist eine elastische, besonders als Bodenbelag geeignete Masse, die durch Aufpressen einer plastischen Mischung aus stark oxydiertem und polymerisiertem Leinöl (Linoxyn) mit Korkmehl, Mineralfarben, Ölpechen, evtl. auch Harzen u. a. auf Gewebe, meist Jute, hergestellt wird. Bei „Inlaid“-Linoleum sind die Muster nicht aufgedruckt, sondern aus verschieden gefärbter Linoleummasse zusammengesetzt. Für die Herstellung kommen noch immer in erster Linie das Walton- und das Parnacott-Taylor-Verfahren in Betracht; die zahlreichen

Versuche einer Vereinfachung und Beschleunigung der Fabrikation sind bisher nicht zu praktischen Erfolgen gediehen¹⁾.

Nach dem Waltonverfahren läßt man mit Sikkativen (harzsaures Blei-Mangan)²⁾ erhitztes Leinöl in sehr hohen, geheizten Kammern über vertikal hängende Baumwolltücher herabrieseln. Der Firnis erstarrt dabei durch Oxydation und Polymerisation allmählich zu einer gallertartigen Masse [Linnoxyn³⁾] unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe (Ameisensäure, Essigsäure?). Die nach einigen Wochen 2—3 cm starke Schicht wird samt den Geweben zerkleinert und mit etwa 50% Harz (Kolophonium, Kaurikopal) zu dem dunkelfarbigem Waltonzement zusammengeschmolzen, zerschnitten, mit Talkum, Kreide u. dgl. bestreut, um Anbacken der Klumpen zu vermeiden, und dann mit Kork- oder Holzmehl und dem gewünschten Muster entsprechenden Farbzusätzen zur eigentlichen Linoleummasse zusammengeschmolzen. Nach Behandlung in Zerreißmaschinen wird die gleichmäßige, zerkleinerte Masse zwischen Walzen (Kalander) ausgewalzt, die Bahnen zu Blöcken zusammengepreßt und hieraus wieder Platten geschnitten, die zwischen Walzen durch einen flüssigen Leim auf Juteunterlagen gepreßt werden. Das Abbinden (Nachoxydation) des Waltonlinoleumzements dauert längere Zeit (1—2 Monate).

Im Gegensatz dazu erfolgt das Abbinden des Taylorlinoleums, welches mehr zur Herstellung der geringeren bedruckten und unbedruckten Linoleumsorten benutzt wird⁴⁾, in viel kürzerer Zeit. Die durch Erhitzen des Leinöls mit Sikkativen, Bleioxyden usw. unter mäßigem Luftzutritt bei hohen Temperaturen gewonnene Rohmasse wird in kleine Klumpen geschnitten, mit Streupulver (Kreide, Talkum usw.) bestäubt und mit Korkmehl und Farbstoffen (Ocker) in mit Rührwerk versehenen Kesseln erhitzt. Die zwischen Walzen bis zur Homogenität geknetete Masse wird dann auf Jutebahnen gepreßt, die hierauf 1—2 Wochen lang in einer mit Dampf auf 45° erhitzten Kammer zum vollständigen Abbinden des Linnoxyns belassen werden; das fast völlige Festwerden der Masse erfolgt auf einmal innerhalb weniger Stunden und gibt sich daran zu erkennen, daß die Masse jetzt nicht mehr mit dem Fingernagel abzukratzen ist. Die Linoleumbahnen werden entweder einfarbig benutzt oder mit Lackfarben bedruckt; zum Inlaidprozeß ist der Taylorzement ungeeigneter als der Waltonzement, weil der Inlaidprozeß ganz langsames Abbinden erfordert.

Durch Aufpressen einer harzreicheren Linoleummasse auf starkes Papier entstehen die sog. Linkrusta-Tapeten.

Unter Umgehung von Leinöl kann man z. B. Tran unter Benutzung freier Tranfettsäuren mit Magnesiumoxyd verfestigen; andere verwendbare Öle sind Holzöl („Tungoxyn“, als Zusatz), Perilla-, Soja-, Traubenkernöl, Niger-, Hanf-, Nuß-, Mohn-, Sonnenblumenöl, Candelnuß-, Plukenetiaöl u. a.⁵⁾ Harzöl ist nicht geeignet, ebensowenig geben Peche, ausgenommen die Destillationsrückstände vegetabilischer Öle, einen Ersatz für Linnoxyn. Auch Altkautschuk, Nitrocellulose, Leimglycerinmischungen u. a. sind als Bindemittel benutzt worden⁶⁾.

II. Chemische Prüfung.

1. Der Ätherextrakt des Linoleums enthält außer Harz und evtl. Beimengungen fremder Öle nennenswerte Mengen Leinöl, wenn die Oxydation zu Linnoxyn ungenügend war.

¹⁾ F. Fritz, Chem.-Ztg. **47**, 749, 771, 794, 830, 870 (1923), gibt einen historischen Abriß der Linoleumfabrikation.

²⁾ Vgl. F. Fritz, Chem. Umsch. **30**, 287 (1923).

³⁾ „Linnoxyn“ im technischen Sinne; eigentlich kommt die Bezeichnung Linnoxyn nur dem Oxydationsprodukt des reinen Leinöls zu, das weder Sikkative noch unverändertes Leinöl enthält. S. Fahrion, Trocknende Öle, S. 244.

⁴⁾ Die Meinungen darüber, ob nicht das Taylorlinoleum manche Vorzüge vor dem Waltonlinoleum hat, sind noch geteilt.

⁵⁾ F. Fritz, Chem. Umsch. **27**, 1 (1920).

⁶⁾ Derselbe, ebenda **30**, 256 (1923).

2. Linoxyn ist in Äther fast unlöslich, ebenso in Chloroform und Schwefelkohlenstoff; es löst sich aber nahezu vollständig in siedendem Eisessig, heißem Anilin, in Tetralin, Benzol-Aceton-Methylalkohol-Mischungen und unter Druck (bei 150°) auch in Benzol allein. Durch Behandeln mit kochender alkoholischer Lauge kann Linoxyn, das sich mit tieferer Farbe löst, in die löslichen Kalisalze oxydierter Fettsäuren verwandelt werden.

Die annähernde Trennung des Gemisches Linoxyn + Harz (beide nicht quantitativ trennbar) von Kork, Mineralsubstanz usw. gelingt durch einstündiges Erhitzen einer Linoleumprobe (etwa 2 g) mit 25 cm³ Benzol im Einschlußrohr bei 150°¹⁾. Man filtriert, wäscht den Rückstand mit Benzol, treibt vom Filtrat das Benzol ab und wägt den im Kohlensäurestrom bei 100° getrockneten Extrakt. Er kann bis zu 4% des Korkgewichtes (s. u.) benzollösliche Korkbestandteile enthalten.

Die analytischen Daten dreier Handelslinoxyne zeigt Tab. 172.

Tabelle 172.
Kennzahlen einiger Linoxyne²⁾.

Linoxyn	d	Asche %	V.-Z.	J.-Z.	Gesamtfettsäuren		
					Nicht- oxydiert %	Oxydiert	
						wasser- unlöslich	wasser- löslich
Waltonöl (weich) .	1,0791 (bei 14,5°)	1,40	272	59,1	32,2	39,7	17,4
dgl. (normal) . . .	1,0727 (bei 17°)	0,92	294	60,7	33,2	34,1	20,9
dgl. (stark oxydiert)	1,0430 (bei 18,5°)	1,27	307	48,7	36,5	36,7	12,6

3. Der benzolunlösliche Rückstand wird bei 110° getrocknet und nach dem Wägen verascht. Die Menge der Asche setzt sich aus der des Linoxyns, Korkes, der Erdfarben und Füllstoffe zusammen. Die Differenz Asche gegen Gesamtrückstand ergibt die Menge der organischen Korksubstanz. Ein Gehalt von über 20% Asche verursacht häufig die Brüchigkeit des Linoleums.

Tab. 173 gibt die Zusammensetzung einiger Linoleumsorten wieder.

Tabelle 173.
Prozentuale Zusammensetzung von Linoleum³⁾.

Fabrikat	Benzol- extrakt	Gesamt- asche	Organische Kork- substanz	Wasser
Deutsch 275	24,0	20,3	53,0	2,8
Taylor Terrakotta	15,5	10,0	71,5	2,7
Taylor hellgrün	13,2	19,3	64,7	2,6

Zur Prüfung auf Abnutzbarkeit wird die Einwirkung von Wasser, verdünnten Säuren, Laugen, Seifenlösungen und Ölen wie Petroleum und Terpentinöl festgestellt.

¹⁾ Ulzer und Baderle, s. Benedikt-Ulzer, S. 540/41 (1908).

²⁾ F. Fritz, Chem. Umsch. 20, 49 (1913).

³⁾ Ulzer und Baderle, loc. cit.

III. Mechanische Prüfung.

Wichtiger als die noch wenig ausgebildete chemische Prüfung ist die mechanische Untersuchung auf Biegsamkeit, Zugfestigkeit und Dehnung sowie Wasserdurchlässigkeit ¹⁾.

R. Jodfette.

Jodfette werden nach verschiedenen patentierten Verfahren durch Behandeln halbtrocknender Öle u. dgl. mit zur völligen Sättigung ungenügenden Mengen Chlorjod, Jodwasserstoff u. a. hergestellt. Sie finden als Ersatz für Lebertran, dessen therapeutische Wirkung dem geringen Jodgehalte bzw. Vitaminen zugeschrieben wird, hauptsächlich aber gegen Lues, Asthma, Arteriosklerose, Skrofulose usw. Verwendung.

Ein Jodeisenlebertran ist z. B. das Präparat „Jodella“; Jodipin ²⁾, das Jodadditionsprodukt des Sesamöles, Sajodin ³⁾, monojodbehensaures Calcium $[\text{Ca}(\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{JO}_2)_2]$ und das Taririnsäuredijodid Jodostarin ⁴⁾ sind häufig benutzte Jodfettpräparate.

Prüfung.

Die Jodfette werden in erster Linie physiologisch geprüft. Ihr Wert steigt mit dem Jodgehalt und der Resorbierbarkeit und Ausscheidung des Jods im Körper.

Die chemische Prüfung erstreckt sich daher vornehmlich auf die Ermittlung des Jodgehaltes und die spontane Abspaltbarkeit von freiem Jod.

Die Halogenbestimmung kann nach den S. 81 u. 784 beschriebenen Methoden erfolgen, die Bestimmung von Chlor neben Jod z. B. auch durch Überleiten von Chlor über das gewogene Gemisch von Chlor- und Jodsilber und Wägen des so gebildeten Chlorsilbers.

An folgenden zwei Beispielen wird die Art der Prüfung gezeigt, wie sie für die betreffenden Präparate von den herstellenden Fabriken vorgeschrieben ist ⁵⁾.

a) Jodipin ⁶⁾, das mit 10% Jod als hellgelbes Öl ($d_4^{15} = 1,030-1,032$) oder mit 25% Jod als gelbes Öl ($d_4^{15} = 1,228-1,230$) im Handel ist, soll absolut neutral sein, d. h. eine Mischung von 1 cm³ Jodipin, 10 cm³ Chloroform und einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung muß durch 1 Tropfen n/10-Kalilauge gerötet werden.

Beim Schütteln von 10 cm³ Jodipin mit 50 cm³ Petroleum darf keine Trübung durch Wasser auftreten.

Den Jodgehalt ermittelt man folgendermaßen: Man verseift 1 g Jodipin mit 15 cm³ alkoholischer Kalilauge (3 g KOH in 15 cm³ 86 gewichtsprozentigem Alkohol) und verascht vorsichtig die eingedampfte Seife. Die Asche wird in genau 100 cm³ Wasser gelöst; vom Filtrat kocht man abpipettierte 25 cm³ mit 3 cm³ 25%iger

¹⁾ Burchartz, Mitteilungen 17, 285 (1899); Ingle, J. Soc. Chem. Ind. 23, 1197 (1904).

²⁾ E. Merck, Darmstadt.

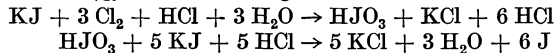
³⁾ Farbenfabrik vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld; dargestellt durch E. Fischer.

⁴⁾ Chem. Werke Grenzach.

⁵⁾ S. a. F. Stadlmayer in Lunge-Berl III, 1034ff. (1923).

⁶⁾ Vgl. Prüfungsvorschriften für die pharmazeutischen Spezialpräparate von E. Merck, Darmstadt, 1919.

Salzsäure und 50 cm³ frischbereitetem Chlorwasser, bis das überschüssige Chlor vertrieben ist. Nach dem Erkalten und Zusatz von 2 g Kaliumjodid wird das freigewordene Jod mit n/10-Thiosulfatlösung titriert. Nach der Reaktion



stammt 1/6 der titrierten Jodmenge aus dem Jodipin.

b) Sajodin, ein weißes, geschmackfreies Pulver, das nach dem Trocknen bei 100° mindestens 24,5% Jod (theor. 26,1%) enthalten soll, ist in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich, löst sich dagegen in Chloroform und Benzol.

0,3 g Sajodin spalten, im Reagensglas erhitzt, reichlich Joddämpfe ab; daneben tritt Fettsäuregeruch auf.

Beim Zusatz von 3 Tropfen absoluten Alkohols zu einer Lösung von 0,25 g Sajodin in 5 cm³ Chloroform darf höchstens Opaleszenz auftreten und sich nach 24 h nur sehr wenig Bodensatz abscheiden.

Man schüttelt 1 g Sajodin mit 20 cm³ Wasser und filtriert. Das Filtrat muß gegen Lackmus neutral reagieren, darf keinen Abdampfrückstand hinterlassen und durch Silbernitrat- und Bariumnitratlösung nicht getrübt werden.

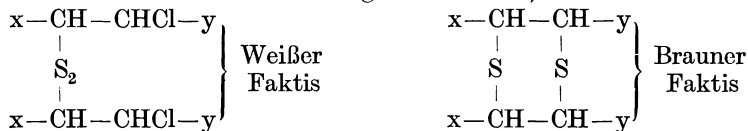
Bestimmung des Jodgehaltes: Man verseift 2 g bei 100° getrocknetes Sajodin mit 10%iger alkoholischer Kalilauge, löst den Abdampfrückstand in Wasser, füllt auf 500 cm³ auf und filtriert. In 250 cm³ des Filtrats fällt man das Jod unter Zusatz von 20 cm³ Salpetersäure (1,2) mit 25 cm³ n/10-Silbernitratlösung und titriert den Silbernitratüberschuß mit n/10-Ammoniumrhodanidlösung zurück (Indicator 10 cm³ Eisenalaunlösung).

S. Faktis.

I. Herstellung und Eigenschaften¹⁾.

Unter „Faktis“ (caoutchoucs factices, künstlicher Kautschuk) versteht man Kautschuksurrogate, die aus fetten Ölen, insbesondere Leinöl, Rüböl, Cottonöl und Ricinusöl, entweder durch Erhitzen mit Schwefel (brauner Faktis) oder durch Einwirkung von Chlorschwefel (weißer Faktis) hergestellt werden. Weiße Faktis sind schwach gelbliche, krümelige (nicht schmierige), elastische, in Äther sehr schwer lösliche Massen; brauner Faktis ist dunkelbraun, dem Kautschuk ähnlich, aber leichter als dieser zerreibbar.

Die Bildung des weißen Faktis geht unter Chlorschwefeladdition, die des braunen unter bloßer Schwefeladdition vor sich; außerdem findet auch Substitution von Schwefel statt, während ein Teil freien Schwefels in kolloidaler Form gelöst bleibt. Die Konstitution der Anlagerungsprodukte denkt man sich etwa folgendermaßen²⁾:



Leinöl erfordert 30–35%, Ricinusöl 20%, Baumwollsaatöl 45% Chlorschwefel zur Absättigung³⁾.

¹⁾ S. a. Ditmar, Technologie des Kautschuks 1915; P. Alexander, Gummitzg. 17, 2 (1902).

²⁾ Henriques, Z. angew. Chem. 8, 691 (1895).

³⁾ Ditmar, Seifenfabr. 34, 614 (1914).

Tabelle 174.
Analytische Daten von weißem und braunem Faktis¹⁾.

	Weißer Faktis	Brauner Faktis
Schwefel %/o	6,3—6,9	3,2—12,7
Chlor %/o	5,0—7,6	0,03—0,22 (7,02)
Asche %/o	1,6—5,2 ²⁾	0,05—0,2
Verseifungszahl	230—273	110—193 (282)
Säurezahl	0,6—2,7	0,3—1,5
Bromzahl	24—38	98,5—130
Jodzahl (aus Bromzahl berechnet) .	37,7—59,7	154,6—204,1
Jodzahl (nach Wijs direkt bestimmt)	16—31	13—51

Beide Arten von Faktis sind mit alkoholischer Lauge vollkommen verseifbar unter Bildung geschwefelter Fettsäuren. Bei der Verseifung wird das sehr labil gebundene Chlor aus den weißen Faktis als Chlorwasserstoff unter Bildung einer neuen Doppelbindung abgespalten.

Guter Faktis soll möglichst wenig freien Schwefel ($\leq 1\%$), im allgemeinen nicht über 20% acetonlösliche Substanz und höchstens 3% Asche enthalten. Mineralölbeimengungen dürfen ebenfalls nicht in zu hohem Maße vorhanden sein, es sei denn, daß der Gehalt angegeben wird (z. B. bei gelbbraunem Para français 15—40% festes oder flüssiges Paraffin) und bei der Verarbeitung berücksichtigt werden kann. Richtlinien für die Wertbestimmung und Untersuchung der Faktis sind bisher nicht aufgestellt, doch lassen sich aus den oben angeführten Daten und nachfolgenden, dem Untersuchungsgang für Kautschuk angepaßten Prüfungen Anhaltspunkte gewinnen³⁾.

II. Untersuchung.

1. Die Aschenbestimmung wird im Porzellanschälchen mit etwa 1 g Substanz ausgeführt, indem man zunächst unter Vermeidung der Rußbildung vorsichtig erhitzt, den Rückstand mäßig auslüht und wägt; gegebenenfalls schließt man eine qualitative Prüfung des Rückstandes an.

2. Bestimmung von Chlor, Schwefel, Verseifbarem und Unverseifbarem.

Extraktion des Faktis mit Aceton.

2—4 g Faktis werden im Soxhlet od. dgl. erschöpfend (etwa 8 h) mit Aceton⁴⁾ extrahiert. Der Acetonextrakt enthält den freien Schwefel, freies und partiell geschwefeltes fettes Öl sowie Mineralöl. Die eigentliche (mit Schwefel abgesättigte) Faktissubstanz ist in Aceton fast unlöslich. Der nach dem Abtreiben des Lösungsmittels bei 90—95° getrocknete⁵⁾ Extrakt wird gewogen und der Bestimmung des verseifbaren (fetten) und unverseifbaren (Mineralöl-) Anteiles (nach S. 246) sowie des Schwefels (s. u.) unterworfen. Vom Verseifbaren wird der Schwefelgehalt (gebunden) festgestellt; die Differenz der gefundenen Prozentmengen Schwefel ergibt den Gehalt an freiem Schwefel. J.-Z. und V.-Z. des Verseifbaren sind evtl. von Belang.

Im Extraktionsrückstand wird das Verseifbare und Unverseifbare (w. o.), der Schwefelgehalt, bei weißem Faktis auch der Chlorgehalt ermittelt. Die Schwefel-

¹⁾ Vaubel, Gummiztg. 27, 1254 (1912/13).

²⁾ Der gegenüber braunem Faktis höhere Aschengehalt ist wahrscheinlich auf Bleichmittel zurückzuführen.

³⁾ S. a. Fr. Frank und E. Marckwald, in Lunge-Berl III, 1209ff. (1923); Hinrichsen, Materialprüfungswesen S. 506ff.

⁴⁾ Über entwässertem Kaliumcarbonat frisch destillierte Fraktion 56/57°.

⁵⁾ Es empfiehlt sich, die Trocknung im indifferenten Gasstrom (C₂, N₂, nicht Leuchtgas), evtl. bei 50—60° im Gerber-Exsiccator (s. S. 542) vorzunehmen.

bestimmung erfolgt nach S. 80/81 (Verfahren von Rothe oder Eschka-Rothe), die Chlorbestimmung nach S. 81 oder 784; die Carius-Methode, bei der leicht heftige Explosionen auftreten, ist ungeeignet.

Vielfach beschränkt man sich auf die direkte Ermittlung des Gesamtgehaltes an Chlor, Schwefel, Asche, Verseifbarem und Unverseifbarem im Ausgangsmaterial und stellt vom verseifbaren Anteil den Schwefelgehalt, J.-Z. und V.-Z. fest ¹⁾.

3. Prüfung auf freie Säure. Eine Ausschüttelung von Faktis mit kaltem Wasser (1:20) darf nur ganz minimal sauer gegen Kongopapier reagieren.

4. Prüfung auf Magnesium- und Kaliumchlorid. Digeriert man Faktis mit 96%igem Alkohol (1:20) $\frac{1}{2}$ h bei 50—60°, so soll die alkoholische Lösung mit Silbernitrat nach 1 h höchstens schwache Opalescenz zeigen. Der Verdampfungsrückstand des abfiltrierten alkoholischen Dekoktes soll, auf Faktis bezogen, $\leq 0,4\%$ ausmachen.

5. Erhitzungsprobe. Beim Erhitzen auf 100—110° (1 h) soll sich Faktis (namentlich trockner, weißer Faktis) nicht wesentlich verändern und keine Säuredämpfe entwickeln; einige Stunden im Schießrohr auf 150° erhitzt, darf er nach dem Abkühlen keine Druckerscheinung und keine freien Säuredämpfe im Rohre zeigen.

T. Floricinöl.

In Mineralschmieröl lösliches polymerisiertes Ricinusöl wird als sog. Floricinöl ²⁾ (auch Dericinöl) bei der Destillation von Ricinusöl als Rückstand erhalten, wenn man bei etwa 300° 5—10% des Öles abdestilliert. Es dient u. a. zum Verdicken von Mineralschmierölen, zur Herstellung von konsistenten Fetten, wasserlöslichen Ölen, Appreturoilen, Lederfetten, wegen seiner Emulgierbarkeit mit Wasser, Paraffin, Ceresin auch für Salbengrundlagen. Das Destillat enthält Önanthol, Undecylensäure, Acrolein usw.

Als Rückstand werden je nach Bedarf gewonnen: 1. Ein Rohfloricinöl, 2. ein fast säurefreies reines Floricinöl, 3. ein Medizinaldericinöl (Oleum dericini medicinale) für Injektionen, z. B. bei Tuberkulose, für Mischungen mit ätherischen Ölen usw.

Floricin ist im Gegensatz zu gewöhnlichem Ricinusöl, von dem es auch durch seine höhere Viscosität und in seinen Kennzahlen wesentlich abweicht (s. Tab. 175), in Alkohol und Eisessig unlöslich, mit Mineralöl dagegen beliebig mischbar; mit ostindischem, ägyptischem und europäischem Petroleum soll allerdings auch gewöhnliches Ricinusöl in jedem Verhältnis mischbar sein ³⁾.

Tabelle 175.
Kennzahlen von Ricinusöl und Floricin⁴⁾.

Öl	d_4^{15}	<i>ep</i>	S.-Z.	V.-Z.	J.-Z.	Acetyl-Z.
Ricinusöl	0,9611—0,9655	—17° bis —18°	18,4	176,0 bis 183,0	83,4 bis 84,4	153,4 bis 156
Floricin	0,9505	bei —20° noch keine Trübung	12,1	191,8	101,0	67,4

¹⁾ Frank und Marckwald, loc. cit., empfehlen diese Untersuchung und die anschließenden Proben 3.—5.

²⁾ D.R.P. 104499 der Chem. Fabrik Dr. H. Nördlinger, Flörsheim.

³⁾ W. R. S. Atkins, Seifensiederztg. 47, 643 (1920).

⁴⁾ Fendler, Ber. Pharm. Ges. 14, 135 (1904).

U. Abfallfette.

I. Technologisches.

Die starke Bedarfs- und Preissteigerung der Handelsfette machte eine möglichst rationelle Ausnutzung aller fetthaltigen Abfallprodukte notwendig. Die zurückgewonnenen Fette (sog. Abfallfette) lassen sich nach ihrer Aufarbeitung wieder der Verwendung, z. B. für Schmierzwecke, Seifenherstellung, Fettspaltung sowie Glyceringewinnung u. a., zuführen.

1. **Walkfette** sind die aus den Seifenwässern der Textilindustrie, z. B. vom Walkprozeß, durch Ansäuern abgeschiedenen Produkte, die auch die verwendeten Schmälzöle (s. S. 702) und daher oft große Mengen Mineralöl enthalten. Sie werden meist acidifiziert und destilliert („weißes Hartolein“).

Auch aus den Wollabfällen, die sich unter den Kamm- und Streichmaschinen ansammeln, erhält man durch Auspressen oder Extraktion ein schwarzes Öl (black oil, recovered oil), das ähnlich aufgearbeitet wird.

2. Aus **Putzlappen**, Putzwolle u. dgl. werden in Maschinenwerkstätten usw. vorwiegend Mineralöle, unter Umständen jedoch mit fetten Ölen vermischt, durch Zentrifugieren ¹⁾ unter gleichzeitiger Behandlung mit Wasserdampf und Sodalösung oder mit Wasserdampf und Tri ²⁾ und Scheidung der entstehenden Emulsionen zurückgewonnen.

3. Auch aus **Bleicherden**, die zur Ö raffination benutzt worden sind, werden die darin enthaltenen Fettreste durch Extraktion mit Lösungsmitteln oder gespanntem Wasserdampf, allerdings meist in stark verändertem, oxydiertem Zustande, wiedererhalten.

4. **Soapstocks**, ferner als „Seifenfette“, „Pflanzenfettsäuren“ u. a. gehandelte Abfallfette stammen gleichfalls aus der Ö raffination (s. a. S. 512).

5. **Kadaver-, Haut-, Darm- und Wurstfette** zeigen je nach dem Ursprungsmaterial sehr wechselnde Zusammensetzung. Kadaverfette sind z. B. meist Gemische von Schweinefett, Rinder- und Pferdefett; sie werden vorwiegend nach Farbe und Geruch gehandelt. Hautfette, die beim Abschaben gekalkter Blößen abfallen, sind sehr kalkseifenhaltig.

6. **Leimsiederfette** (Leimfette), aus den Leimbrühen von der Kalkbehandlung der rohen Lederhäute gewonnen, enthalten meist große Mengen Oxy Säuren, ferner Kalkseifen und Leimsubstanzen.

Über andere Abfallfette s. S. 730 (Lederfette), S. 517 (Abwässerfette); im weiteren Sinne können auch Knochenfett (s. S. 512), Sulfuröl (S. 514) und Wollfett (S. 752ff.) zu den Abfallfetten gerechnet werden.

II. Prüfung.

Die Prüfung der Abfallfette erfolgt nach den Methoden der Fettanalyse (s. S. 540ff.) unter besonderer Beachtung der oft beträchtlichen Anteile an Unverseifbarem, Oxy Säuren, Asche (Kalkseifen), organischen Verunreinigungen und Wasser.

¹⁾ Z. B. in Haubold-Zentrifugen, Masch.-Fabr. Haubold A.G., Chemnitz.

²⁾ Kombiniertes Wasch- und Entfettungsverfahren, K. Niessen A.-G., Pasing-München.

Neuntes Kapitel.

Wachse.

I. Chemischer Charakter.

Im Gegensatz zu den eigentlichen Fetten und Ölen, die Glycerinester darstellen, bestehen die Wachse aus Estern höherer Fettsäuren und ein- oder zweiwertiger, teils aliphatischer, teils zyklischer Alkohole; daneben enthalten sie charakteristische Mengen freier Fettsäuren, freier Alkohole und Kohlenwasserstoffe. So enthält z. B. Bienenwachs erhebliche Mengen (ca. 14%) freier Cerotinsäure, $C_{26}H_{52}O_2$, als Hauptbestandteil Melissylpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{20}H_{41}$ ¹⁾, auch Myricylpalmitat genannt, und ferner hochschmelzende Kohlenwasserstoffe, chinesisches Insektenwachs Cerylcerotat, $C_{26}H_{51}O_2 \cdot C_{26}H_{53}$, einen Ester der Cerotinsäure und des Cerylalkohols²⁾. Die in den Wachsen vorkommenden Säuren sind vorzugsweise Säuren mit paarer Kohlenstoffatomzahl³⁾.

Tabelle
Kennzahlen und Eigen-

Art des Wachses	d^{15}	n_D^{20}	V.-Z.	J.-Z.		R.-M.-Z.	Fettsäuregehalt %
				des Öles	der Fettsäuren		
Spermacetiöl, Potwaltran <i>Huile de spermaceti</i> <i>Sperm Oil</i>	0,875—0,884	nahe unter 0	120—147 (150)	81—87 (90)	83—88	0,6 (1,3)	60—64
Döglingtran <i>Huile de l'hyperoodon</i> <i>Arctic Sperm Oil</i>	0,876—0,885	—	121—130 (136)	80—85 (87,1)	80—82	1,4	61—65

¹⁾ Schwalb, Ann. **235**, 126 (1886) und Gascard, Compt. rend. **177**, 1442 (1923), schreiben dem Melissylalkohol die Formel $C_{31}H_{64}O$ zu.

²⁾ A. Bareuther, Chem. Umsch. **30**, 117 (1923), fand Cerylcerotat auch in den Schalen der Sonnenblumensamen.

³⁾ Henriques, Z. angew. Chem. **11**, 368 (1898) hat im Gegensatz zu früheren Annahmen (C_{25} oder C_{27}) für Cerotinsäure die Formel $C_{26}H_{52}O_2$ festgestellt; s. jedoch Gascard und Damoy, S. 748, Fußn. 9, welche aus dem Bienenwachs ausschließlich Verbindungen mit unpaarer Kohlenstoffzahl isolierten.

In der Natur bilden die Wachse einen schützenden Überzug für die Blätter oder Früchte, von denen sie ausgeschieden werden, z. B. Carnaubawachs bei der Carnaubapalme.

Mit Ausnahme der flüssigen Wachse (Spermacetiöl und Döglingtran) und des Walrats geben alle Wachse beim Kochen mit alkoholischem Kali (s. S. 79) auf nachherigen Wasserzusatz Trübungen bzw. Niederschläge, da die höheren Alkohole der meisten Wachse in der entstehenden wäßrigen Seifenlösung schwer löslich sind. Walrat gibt nach dem Kochen mit alkoholischer $n/2$ -Kalilauge auf Zusatz von heißem Wasser keine Trübung; diese entsteht erst beim Abkühlen und auch nur in mäßiger Stärke.

Beim Erhitzen der Wachse tritt, da Glycerin fehlt, kein Acroleingeruch auf (s. jedoch Spermacetiöl). Die Verseifungszahlen sämtlicher Wachse sind infolge ihres hohen Gehaltes an unverseifbaren Alkoholen weit niedriger als diejenigen der Glyceride (s. Tab. 176 u. 177). Die für Fette ausreichende Verseifungszeit von $1/4$ h genügt bei Verwendung von 2 g Wachs nicht, vielmehr ist mindestens 1 std. Erhitzen nötig (s. auch S. 568 u. 747).

II. Eigenschaften flüssiger (tierischer) Wachse.

Geruch, Geschmack und einige Farbenreaktionen der flüssigen Wachse sind denen von Tranen, welche auch verwandten Ursprung haben, sehr ähnlich. Zur Unterscheidung von letzteren dient der hohe Gehalt der Wachse an Unverseifbarem, 35–40%, ferner ihr niedriges spez. Gew. 0,875–0,883 gegenüber 0,915–0,937 bei Tranen.

Während die festen Wachse mit Ausnahme des Wollfettes hauptsächlich aus gesättigten Verbindungen bestehen, sind die flüssigen Wachse Verbindungen von ungesättigten Alkoholen der Reihe $C_nH_{2n}O$

176.

schaften der flüssigen Wachse.

Schmelzpunkt der Fettsäuren °C	ϵ_p der Fettsäuren °C	Bestandteile	Sonstiges
13,3–21,4	16,1 (Titertest 11,1–11,9)	Ester von 60–64% Fettsäuren (Ölsäurereihe?) und 36–41,5% höherer einwertiger Alkohole, sofern nicht weitgehende Abpressung stattgefunden hat	Riecht schwach tranartig. n_D^{20} 1,4646/55. E_{20} 5,6–7,05. Schm. der höheren Alkohole nach Lewkowitsch 25,5–27,5, nach Fendler 32,5°; J.-Z. 64,6–65,8. Die höheren Alkohole sind in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich. Fendler ¹⁾ fand 1,31% Glycerin, Dunlop ²⁾ 1,53 bzw. 2,51% Glycerin.
10,3–10,8 (16,1)	10,1 (Titertest 8,3–8,8)	Ester von Fettsäuren (Ölsäurereihe) und 32 bis 43% höherer einwertiger Alkohole	Riecht tranartig, neigt zum Verharzen. n_D^{20} 1,4646. Schm. der höheren Alkohole: 23,5–26,5°; J.-Z. 64,8–65,2. Die höheren Alkohole zeigen dieselben Löslichkeitseigenschaften wie diejenigen des Spermacetiöls.

mit ungesättigten Fettsäuren, indessen wurde im Spermacetiöl auch Glycerin gefunden (s. Tab. 176). Die einzigen bisher bekannten flüssigen Wachse sind Spermacetiöl (Walratöl) und Döglingtran. Ersteres, das schon seit Jahrhunderten bekannt und als sperma ceti (cetus, Wal)

¹⁾ Chem.-Ztg. **29**, 555 (1905).

²⁾ J. Soc. Chem. Ind. **27**, 63 (1908).

III. Eigenschaften und Kennzahlen

Tabelle

	Art des Wachses	$d^{15} \times 10^3$	$\frac{c_p}{c}$	V.-Z.	J.-Z.
Pflanzliche Wachse	Carnaubawachs ¹⁾ (spr. Carna ^u ba) <i>Cire de carnauba</i> <i>Carnauba Wax</i>	990/999	Frisch 80—81, alt 86—87, (Schm. je nach Alter 83—91)	79/86,5 (94)	10,1/13,5
	Flachswachs <i>Cire de lin</i> <i>Flax Wax</i>	907 (998)	(Schm. 61—70)	102 (157—162)	9,6 (17)
	Candelillawachs ²⁾ (Canutillawachs) <i>Cire de Candelilla</i> <i>Candelilla Wax</i>	936 950/993	63,8/68 [Schm. 67/70 (82)]	47/65	12/20 Hübl (57,6 Wijs)
	Baumwollwachs ³⁾ <i>Cire de coton</i> <i>Cotton seed Wax</i>	—	—	—	—
	Montanwachs (s. a. S. 760 ff.) <i>Cire de lignite</i> <i>Montan Wax</i>	ca 1000 (d^{100} 890)	Schm. 80—90 (roh) 73—80 (raff.)	60—100 (126)	9—12 (19)
Tierische Wachse	Walrat <i>Cétine</i> <i>Spermaceti(n)</i>	945/970 895 ⁴⁾	42/47 Schm. 42/45 (49)	125/135	3,8 (10)
	Wollfett <i>Suint</i> <i>Wool Fat</i>	941/970	30—40 (Fettsäuren 40) (Schm. 31 bis 42)	82/130	15/29 [Fett- säuren 10 (17)]
	Bienenwachs ²⁾ <i>Cire d'abeilles</i> <i>Bees Wax</i>	959/967 (975)	60—63 [Schm. 63/64 (70)]	91/98 (107)	8/11
	Chinesisches Wachs Insektenwachs <i>Cire d'insectes</i> <i>Insect Wax</i>	926/970	80,5/81,0 (Schm. 80/83)	78/93 (63)	1,4

¹⁾ Vergl. a. C. Lüdecke, Seifensiederztg. **40**, 1237, 1274, (1913); Chem. Umsch. **29**, 61, 278, 287 (1922). — Bela Lach, Chem. Umsch. **22**, 40 (1915).

²⁾ Stürke, Ann. **223**, 283 (1884).

³⁾ Hare und Bjerregaard, Z. angew. Chem. **23**, 471 (1910). — H. Niederstadt, Seifensiederztg. **38**, 1145 (1911). — Mc Connell-Sanders, Chem.-Ztg. **35**, 1346 (1911). — H. Meyer und L. Brod, Monatshefte **34**, 531 (1913). — Ragnar Berg, Chem.-Ztg. **38**, 1162 (1914).

⁴⁾ Zusammensetzung und Kennzahlen des Candelillawachses werden sehr verschieden angegeben. — G. S. Fraps und J. R. Rather, Z. angew. Chem. **24**, 524 (1911), isolierten 50—52% Kohlenwasserstoff vom Schm. 68° (Hentriakontan, $C_{31}H_{64}$?); 15% Melissinsäure, $C_{31}H_{62}O_2$ (?).

fester (pflanzlicher und tierischer) Wachse.

177.

Bestandteile	Sonstiges
Melissylcerotat, Melissylalkohol, wenig Cerotinsäure, ferner ⁵⁾ die Alkohole $C_{22}H_{44}O$ (Cerylalkohol), $C_{24}H_{48}O_2$ (zweiwertig, Schm. 103,5/8°), eine Säure $C_{24}H_{48}O_2$ (Carnaubasäure, Schm. 72,5°) und eine Oxysäure $C_{21}H_{42}O_3$. Bis 48% Fettsäuren, bis 55% Unverseifbares	Von der brasilianischen Wachspalme (<i>Copernicia cerifera</i>). Die „fettgraue“ Rohware wird durch Umschmelzen über Wasser zu „sand-“ oder „courantgrauem“ Wachs, dieses durch Bleichen (unter Paraffinzusatz) zu „gelbem“ und „weißem“ Wachs gereinigt. Weitere Qualitäten: „gelb mittel“, „gelb prima“, „flor gelb“. Verwendung zum Härten anderer Wachse, für Wachsseifen, Kerzen, Schuhputz, Polituren u. a. Ac.-Z. 55,2; n_D^{40} 1,4696/4717; S.-Z. (2) 4–8 (10).
Stearin-, Palmitin-, Öl-, Linol-, Linolen-, Isolinolensäure, Cerylalkohol und Phytosterin, 55–65% Kohlenwasserstoffe und ein aldehydartiger Körper in 81% Unverseifbarem	–
65–77% (91,2%) Unverseifbares; 29,4% (6,6) Fettsäuren; 0,34% Asche ⁶⁾	Säurezahl 12–21; Esterzahl 32–82; n_D^{70} 1,4558; Ac.-Z. 9–21. In Mexiko aus der Euphorbiacee <i>Pedilanthus Pavonis</i> gewonnen, Ersatz für Carnaubawachs. Geruchlos; bei Erwärmen Geruch nach Benzoeharz.
Wachs aus ägyptischer Mako enthielt 70% Petrolätherlösliches (Schm. 66–67°), 30% Unlösliches (Schm. 63°), 47,5% Unverseifbares	Beim Abkochen der Baumwolle mit Natronlauge oder Sodälösung vor dem Bleichen aus den Ablaugen gewonnen (0,35–0,55%).
Freie hochmolekulare Fettsäuren (Montansäure, Geocerinsäure) und deren Ester mit höheren Alkoholen (Tetrakosanol, Ceryl-Melissylalkohol), und zwar 50–100% Montansäure, bis 50% Unverseifbares; bis 30% (70) Harz. Näheres s. S. 762 ff.	S.-Z. 20–40, auch höher bei rohem, bis 100 (123) bei raffin. und destill. Wachs. S. S. 764.
Palmitinsäure-Cetylesther, außerdem geringe Mengen Laurinsäure-, Myristinsäure- und Palmitinsäureglyceride. 49–53,5% Fettsäure.	S.-Z. bis 6. In kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich. Löst sich mit alkoh. Kali leicht verseifen. Blättrig-kristallinische Struktur; weiß. Bei 0° aus Walratöl abgeschieden und abgepreßt (s. a. Nachtrag S. 797).
Wechselnd. Näheres s. S. 753 ff.	s. S. 752 ff.
Hauptbestandteile: freie Cerotinsäure, Melissylpalmitat und feste Kohlenwasserstoffe. Näheres s. S. 742.	S.-Z. 17–24; Ester-Z. 72–76; Verhältnis-Z. 3,6–3,8 (v. H ü b l); Ac.-Z. 15; n_D^{75} 1,4398/4451.
Cerylcerotat und andere Ester, 51,5% Fettsäure	n_D^{40} 1,4566. In Alkohol, Äther, Petroläther, Tetra, Chloroform wenig löslich, in heißem Chloroform leichter löslich; weiß bis gelblich. Krystallinische Struktur; spröde und hart.

Schm. 88–90°; 10–14% Melissylalkohol, $C_{31}H_{63}OH$ (?), Schm. 85°; 1% unbekanntem Alkohol, Schm. 85°; 10% harzige, nicht näher untersuchte Bestandteile; Spuren eines Phytosterinalkohols, Schm. > 130°. — H. Meyer u. W. Soyka, Z. angew. Chem. 26, Ref. 710 (1913), fanden 18–20% harzartige Substanz; 74–76% Dotriakontan, $C_{22}H_{44}$; 5–6% Oxy lacton, $C_{30}H_{58}O_2$ (Lanocerinsäurelacton?); danach wäre das Produkt kein eigentliches Wachs.

⁵⁾ E. Knecht u. J. Allen, Chem. Ztg. 35, Rep. 556 (1911); C. Piest, Z. angew. Chem. 25, 396 (1912).

⁶⁾ F. Lucas, Apoth. Ztg. 28, 570 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II 1163.

⁷⁾ Über die Unterschiede zwischen europäischem und indischem Bienenwachs s. S. 747 u. 748.

angesehen war, wird aus dem Speck und den Kopfhöhlen des Spermawales (*Potwal*), *Physeter macrocephalus*, letzteres vom Entenwal, *Hyperoodon rostratus*, gewonnen. Chemisch sind die beiden hellgelb bis bräunlich gefärbten Öle kaum voneinander zu unterscheiden. Im Handel erkennt man Döglingtran vielfach an seinem charakteristischen Geschmack (s. a. Tab. 176).

Spermacetiöl ist ein wertvolles, kältebeständiges Schmieröl für Feinmechanismen, Spindeln und leichte Maschinen, weil es nicht leicht ranzig wird, in den Lagern nicht verharzt und seine Viscosität bei erhöhter Temperatur nur langsam abnimmt. Döglingtran neigt leichter zum Verharzen und ist daher weniger geschätzt.

Nachweis von Verfälschungen. Verfälschungen mit fetten Ölen geben sich durch Erhöhung des spez. Gew. und der V.-Z. zu erkennen. Mineralöle werden qualitativ durch die Verseifungsprobe S. 79, quantitativ nach S. 247 durch Behandeln des Unverseifbaren mit Essigsäureanhydrid oder nach S. 750 bestimmt.

IV. Technologie und Prüfung von Bienenwachs.

1. Technologisches. Das rohe, durch Ausschmelzen der Honigwaben gewonnene Bienenwachs ist in der Regel gelb, seltener grau oder rötlich- bis schwarzbraun (Madagaskar, Domingo), spröde, von feinkörnigem Bruch, fast geschmacklos und riecht nach Honig.

Durch Umschmelzen mit schwach schwefel- oder salzsäurehaltigem Wasser wird das Rohwachs geklärt und dann einer Bleichung unterworfen. Bei der Naturbleiche wird es nach Zusatz von 3—5% Talg oder kleinen Mengen Terpentinöl in Form von Körnern, Fäden oder Bändern der Luft und Sonne ausgesetzt. Die Zusätze sollen nach Ansicht von C. Engler als Sauerstoffüberträger wirken.

Auf chemischem Wege wird durch Behandlung mit Kaliumbichromat oder -permanganat und Schwefelsäure, mit Fullererde [Tonsil¹⁾], Tierkohle u. dgl. gebleicht.

Das reine weiße Wachs ist geruchlos, an den Kanten durchscheinend und schwerer als gelbes Wachs.

Der Rückstand vom Klären des Rohwachses gibt abgepreßt das Preßwachs, der Preßrückstand bei der Benzinextraktion noch etwa 10—15% Extraktionswachs.

Das Bienenwachs wird in der Kerzenindustrie, ferner auf pharmazeutische Präparate, Möbel- und Bohnerwachse, Appreturmittel (namentlich für Halbseide) verarbeitet.

2. Untersuchung. Bienenwachs wird sehr häufig verfälscht, und zwar sowohl mit gepulverten Mineralsubstanzen (Schwefel, Ocker) als auch mit Talg, Stearinsäure, Japanwachs, Carnaubawachs, Walrat, Harz, Paraffin und Ceresin.

Vor der Untersuchung muß die Probe zur Entfernung von Honig mit Wasser ausgekocht und im Heißwassertrichter filtriert werden. Mineralische Verfälschungsmittel (auch Stärke, Knochenmehl, Sägemehl u. a.) bleiben im Heißwassertrichter zurück.

¹⁾ Vgl. Seifensiederztg. 40, 197 (1913).

Spez. Gewicht bei 15° = 0,959—0,975
 „ „ „ 98—100° = 0,818—0,822
 Schmelzpunkt 63—64°

In kalten organischen Lösungsmitteln ist Bienenwachs schwer, z. T. gar nicht löslich; in der Wärme löst es sich leicht, namentlich in Chloroform und Tetra. Heißer Alkohol löst die freie Cerotinsäure, einige Ester und Farbstoffe heraus.

Bei der Kauprobe soll das Wachs nicht an den Zähnen kleben; derartiges Kleben, auch das Verschmieren der Finger beim Kneten, deutet auf Zusätze (Talg u. dgl.).

a) Die Hüblsche Verhältniszahl¹⁾ gibt das Verhältnis der Esterzahl zur Säurezahl an; sie ist bei normalen einheimischen Wachsen innerhalb enger Grenzen konstant (3,6—3,8 bei gelbem Wachs, 3,0 bis 4,0 bei weißem Wachs, s. Tab. 178).

α) Bestimmung der Verhältniszahl²⁾: 4 g Wachs werden in einem neutralisierten Gemisch von 20 cm³ Xylol und 20 cm³ absolutem Alkohol am Rückflußkühler auf dem Asbestdrahtnetz über einer kleinen Flamme 5—10 min lang im Sieden erhalten und sofort mit alkoholischer n/2-Kalilauge titriert. Hierauf fügt man 30 cm³ alkoholischer n/2-Kalilauge hinzu und erhält 1 h lang im lebhaften Sieden. Nach Zugabe von 50—75 cm³ 96%igem neutralisierten Alkohol erhitzt man ungefähr 5 min und titriert so schnell wie möglich mit n/2-Salzsäure zurück. Nach nochmaligem 5 min langem Aufkochen titriert man endgültig bis zur Entfärbung. Aus den zuerst verbrauchten cm³ KOH wird die Säurezahl, aus den zuletzt verbrauchten die Esterzahl berechnet.

Tabelle 178.

Hüblsche Kennzahlen von Bienenwachs und Zusatzstoffen.

Material	Säurezahl <i>S</i>	Esterzahl <i>E</i>	Verhältnis- zahl <i>E/S</i>
Bienenwachs, gelb	19—21	72—76	3,6—3,8
„ „ weiß :	19—24	69—87	3—4
Carnaubawachs	(2) 4—8 (10)	(71) 74—84	9,5—15,5 (39)
Chinesisches (Insekten-)Wachs	0	80	—
Walrat	0	130	—
Paraffin, Ceresin	0	0	0
Japanwachs	20	195—207	9,75—10,8
Talg	4—10	185—191	18,5—48
Stearinsäure	etwa 200	0	0
Harz	(110) 130—164	(1,5) 16—36	0,13—0,26

β) Analytische Deutung der ermittelten Kennzahlen (*S*, *E*, *E/S*; s. Tab. 178). Liegt die V.-Z. (= *E* + *S*) eines Waxes unterhalb 92, ebenso die Säurezahl unter normal und die Verhältniszahl zwischen 3,6 und 3,8, so ist wahrscheinlich Paraffin oder Ceresin zugegen.

Ist die Verhältniszahl größer als 3,8, so liegt Verdacht auf Japanwachs, Carnaubawachs oder Talg vor; bei einer S.-Z. weit unter 20 fehlt Japanwachs.

Bei hoher S.-Z. und einer Verhältniszahl unter 3,8 ist Gegenwart von Stearinsäure oder Kolophonium wahrscheinlich.

¹⁾ v. Hübl, Z. öff. Chem. 11, 302 (1905).

²⁾ Ragnar Berg, Chem.-Ztg. 31, 527, 705 (1907); 32, 777 (1908); 33, 885 (1909); P. Bohrisch und F. Kürschner, ebenda 34, Rep. 447 (1910); ebenda 35, Rep. 142 (1911); Pharm. Zentralh. 51, 549 (1910); s. a. G. Buchner, Z. öff. Chem. 20, Nr. 20 (1914); Z. Öl- u. Fettind. 41, 651 (1921).

γ) Schwankungen der Kennzahlen. Die Auswertung der festgestellten Kennzahlen bedarf großer Vorsicht, da komplizierte Fälschungen [sog. Kompositionswachse¹⁾] gerade die normalen Kennzahlen des Bienenwachses aufweisen können (z. B. eine Mischung aus 37,5% Japanwachs, 6,5% Stearinsäure, 56% Ceresin) und künstlich gebleichte, ferner gewisse exotische Bienenwachse (z. B. tunesische und indische) trotz ihrer Reinheit anomale Werte geben.

Tunesische Wachse zeigen meist Verhältniszahlen 3,9–4,5²⁾. Ein afrikanisches (Mozador-) Bienenwachs hatte S.-Z. 19,9, Esterzahl 79,4, V.-Z. 99,3–99,4, Verhältniszahl 3,99³⁾.

Auch mit Benzin erhaltene Extraktionswachse lieferten abweichende Werte: S.-Z. 21,2, V.-S. 81, Esterzahl 59,8, Verh.-Z. 2,8, dagegen mit Chloroform extrahierte die normalen Zahlen S.-Z. 23,6, V.-S. 94,6, Ester-Z. 71 und Verh.-Z. 3⁴⁾.

Besonders anomal verhält sich indisches Bienenwachs⁵⁾ (Gheddawachs), das von der Bergbiene *Apis dorsata*, der Baumbiene *Apis indica* und der Blumenbiene *Apis florea* stammt. Es hat bei ungefähr gleicher V.-Z. weniger freie Säure und größere Menge von Estern, daher erheblich höhere Verh.-Z. als gewöhnliches Bienenwachs. Die festgestellten Werte⁶⁾ sind: S.-Z. 5,3–12,2, V.-Z. 81,8–110,4, Ester-Z. 75,2–103,1, Verh.-Z. 7,4–18,8. Ähnliche Zahlen zeigen ostasiatische Wachse⁷⁾. Die Kennzahlen⁸⁾ für das Wachs der genannten Bienenarten sowie das der Trigonen (Meliponen) sind in folgender Tab. 179 angegeben. Das Wachs der Trigonen, ein schusterpechähnliches, manchmal dem Gheddawachs zugesetztes Wachs, wird häufig als Hummelwachs bezeichnet; es hat zwar äußerlich (braun bis schwarz gefärbt, harzartig, fadenziehend bei geringer Erwärmung) große Ähnlichkeit mit diesem, ist aber in den Kennzahlen völlig davon verschieden (die v. Hüblschen Zahlen des Hummelwachses stimmen mit denen des normalen Bienenwachses völlig überein).

Tabelle 179.
Kennzahlen indischer Wachse.

Wachs von	Schm.	S.-Z.	V.-Z.	Ester-Z.	J.-Z. (nach Hübl)
<i>Apis dorsata</i>	60–67	4,4–10,2	75,6–105,0	69,5–97,8	4,8–9,9
<i>Apis florea</i>	63–68	6,1–8,9	88,5–130,5	80,8–123,8	6,6–11,4
<i>Apis indica</i>	62–64	5,0–8,8	90,0–102,5	84,0–95,9	5,3–9,2
Trigona (Meliponen)	66–76	16,1–22,9	73,7–150,0	55,2–128,3	30,2–49,6

Das dem indischen Wachs sehr ähnliche Chinabienenwachs (nicht zu verwechseln mit dem chinesischen Insektenwachs, s. S. 744) hat S.-Z. 5,3–9,7, V.-Z. 82,1–120,2, Ester-Z. 76,1–111,5, Verh.-Z. 11,0–17,9.

Entgegen der früheren Annahme, daß die vom normalen Bienenwachs abweichenden Zahlen des indischen Wachses lediglich auf eine Verschiebung zwischen der Menge der freien und veresterten Säuren zurückzuführen seien, leitet man neuerdings diese Erscheinung von einem anderen Unterschied in der chemischen Zusammensetzung ab⁹⁾. Gewöhnliches Bienenwachs enthält als Alkohole haupt-

1) Vgl. Hugh-Ryan, Chem. Zentralbl. 1913, II, 2049.

2) Bertainchand und Marcille, Chem.-Ztg. 22, Rep. 235 (1898).

3) G. Buchner, Chem.-Ztg. 42, 373 (1918). 4) Desgl.

5) Von G. Buchner, Z. öff. Chem. 3, 570 (1897), zuerst als echtes und von dem Wachs der Hausbiene *Apis mellifica* verschiedenes Wachs erkannt.

6) G. Buchner, Chem.-Ztg. 29, 297 (1905); 30, 30, 43 (1906); Chem. Umsch. 19, 81 (1912); H. Fischer, Z. öff. Chem. 19, 147, 170, 188, 354 (1913).

7) R. Berg, Chem.-Ztg. 31, 537 (1907).

8) Analysenwerte indischer Chemiker, nach H. Fischer, Z. öff. Chem. 20, 315 (1914).

9) A. Lipp und E. Kuhn, J. prakt. Chem. 86, 184 (1912); Monatshefte 33, 256 (1912). — Lipp, Kuhn, Kovács und Casimir, vgl. J. prakt. Chem. 99,

sächlich Melissylalkohol und wenig Cerylalkohol, ostindisches Wachs dagegen nur Cerylalkohol; auch in den als Ester vorkommenden Säuren sollen Unterschiede bestehen. Die in beiden Wachssorten vorkommenden Kohlenwasserstoffe sind die gleichen (s. u. Fußn. 9), das Verhältnis der Mengen Kohlenwasserstoffe und Alkohole ist aber im indischen Wachs ein anderes als im normalen Bienenwachs, jedoch ist die Summe beider Bestandteile in beiden Fällen gleich (s. S. 748, Fußn. 9).

G. Buchner¹⁾ tritt für Toleranz bei Auswertung der Hüblschen Zahlen ein. Im Gegensatz dazu sind nach H. Fischer²⁾ außer beim ostindischen Wachs anomale Zahlen auf absichtliche oder unabsichtliche Verfälschung des Wachses zurückzuführen. Letztere kann z. B. durch den Gebrauch der künstlichen ceresinhaltigen Wabenmittelwände erfolgen.

In Zweifelsfällen ist die Feststellung der Hüblschen Kennzahlen noch durch die nachstehenden Prüfungen zu ergänzen.

b) Glyceride, wie z. B. Talg, Japanwachs, Palmfett, werden durch Glycerinbestimmung nach S. 651ff. ermittelt.

c) Stearinsäure und Harz (Kolophonium) weist man im Dekokt von 3 g Wachs mit 30 cm³ 80%igem Alkohol nach, das unter Rühren abgekühlt und durch Filtration von der ausgeschiedenen Cerotinsäure befreit wird. Auf Zusatz von Wasser fällt Stearinsäure flockig, Harz milchig trübe aus. Durch diese Probe soll sich noch 1% Stearinsäure in Wachs nachweisen lassen.

Der, wie beschrieben, gewonnene alkoholische Auszug wird mit alkoholischer Natronlauge neutralisiert, dann mit Benzin aus 50%iger alkoholischer Lösung das Unverseife ausgefällt, aus der Seifenlösung die Fettsäure abgeschieden und durch Molekulargewicht und Schm. als Stearinsäure charakterisiert. Man beachte, daß es sich hierbei um Handelsstearinsäure vom *ep* etwa 53–57° und Molekulargewicht etwa 276 handelt. Rohe Cerotinsäure hat Molekulargewicht über 396, Schm. 78–82°.

Kolophonium wird qualitativ nach S. 239 identifiziert, quantitativ nach S. 683 bestimmt. Namentlich bei woffetthaltigem Material ist es wichtig, die Harzreaktionen erst nach der Abtrennung des Unverseifbaren (Cholesterinester) anzustellen.

Schwache Stearinsäurereaktion deutet nicht unbedingt auf Verfälschung, da die in jedem Wachs enthaltene Palmitinsäure ebenso reagiert³⁾; die Säure muß deshalb abgeschieden und durch Schm. identifiziert werden. Auch die im Wachs enthaltenen Spuren flüssiger ungesättigter Säuren können die Stearinsäurereaktion vortäuschen, und beim Bleichen des Wachses entstehen durch Verseifung der Ester ebenfalls freie Säuren.

243 (1919), geben für ostindisches Bienenwachs (Ghedda) folgende Zusammensetzung an: 48% Cerylalkohol, C₂₆H₅₄O₂ (Schm. 76°); 24–25% Oxymargarinsäure, C₁₇H₃₄O₂ (Schm. 55–56°), 1–2% einer isomeren Oxymargarinsäure (Schm. 71 bis 72°), 9–10% Margarinsäure, C₁₇H₃₄O₂ (Schm. 60–61°), 8–9% Palmitinsäure, C₁₆H₃₂O₂ (Schm. 62–63°), frei 2% Gheddasäure, C₃₄H₆₈O₂ (Schm. 94,5–95°) sowie 1% Cerotinsäure, C₂₆H₅₂O₂ (Schm. 76–77°), Spuren Ameisensäure, Essig-, Butter-, Harzsubstanz, ferner etwa 7% Kohlenwasserstoffe [Heptakosan, C₂₇H₅₆, (Schm. 59–59,5°), Hentriakontan, C₃₁H₆₄ (Schm. 68–68,5° u. a.)]. — Im gewöhnlichen (europäischen) Bienenwachs fanden Gascard und Damoy, Compt. rend. 177, 1442 (1923), d. Brennstoffchemie 5, 91 (1924), außer Melissylalkohol, C₃₁H₆₄O, noch Neocerylalkohol, C₂₅H₅₀O, Cerylalkohol, C₂₇H₅₆O und Montanylalkohol, C₂₉H₆₀O sowie die entsprechenden Kohlenwasserstoffe Pentakosan, C₂₅H₅₂, Heptakosan C₂₇H₅₆, Nonakosan C₂₉H₆₀ und Hentriakontan, C₃₁H₆₄, sämtlich Verbindungen mit ungerader Kohlenstoffzahl; s. S. 88.

¹⁾ Z. off. Chem. 20, 435 (1914).

²⁾ Ebenda 20, 409 (1914); 21, 53, 145 (1915).

³⁾ R. Berg, Z. off. Chem. 22, 100 (1916).

d) Carnaubawachs erhöht spez. Gew. und Schm. des Waxes, Insektenwachs nur letzteren (vgl. Tab. 177). Größere Mengen beider Wachse geben auch die Weinwurmsche Probe (s. u.). Außerdem ist Carnaubawachs im Gegensatz zu reinem Bienenwachs in Chloroform nicht völlig löslich.

e) Paraffin- und Ceresinzusätze, Wachsalkohole.

α) Qualitative Weinwurmsche Probe¹⁾, auf der Löslichkeit des Unverseifbaren reiner Bienenwachs in Glycerin beruhend:

Man verseift 5 g Wachs mit 25 cm³ alkoholischer n/2-Kalilauge durch 1 std. Kochen auf dem Drahtnetz, verdampft den Alkohol, erwärmt den Rückstand auf dem Wasserbade mit 20 cm³ reinem Glycerin bis zur Lösung und setzt 100 cm³ siedendes Wasser hinzu. Reines Bienenwachs gibt eine mehr oder weniger klar durchsichtige oder durchscheinende Masse, durch die man im 15 mm weiten Reagenzglas gewöhnliche Druckschrift leicht lesen kann. Bei Gegenwart von 5% Paraffin oder Ceresin ist die Lösung trübe und der Druck nicht mehr lesbar. Schon bei 8% erhält man einen Niederschlag. Bei Gegenwart größerer Mengen Carnaub- und Insektenwachs entstehen auch bei Abwesenheit von Paraffin und Ceresin Trübungen; ihr Nachweis kann nach d erbracht werden.

Zur näheren Identifizierung²⁾ werden die schwammigen Ausscheidungen nochmals mit Wasser umgeschmolzen, getrocknet, 2 h mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler gekocht und abgekühlt. Befindet sich auf der klaren Flüssigkeit eine feste, wachsartige Scheibe, so ist nur Paraffin zugegen; ist das Ganze ohne sichtbare Scheibe auf der Oberfläche zu einem Krystallbrei erstarrt, so sind nur Wachsalkohole vorhanden. Eine feste Scheibe auf der Oberfläche der breiartig erstarrten Flüssigkeit deutet auf gleichzeitige Anwesenheit beider Stoffe.

Die quantitative Bestimmung bzw. Trennung der Kohlenwasserstoffe (Paraffin, Ceresin) und Wachsalkohole im Wachs gelingt nach folgenden Verfahren, von denen das letzte (δ) umständlich und wenig gebräuchlich ist, nur annähernd.

β) Trennung der Kohlenwasserstoffe von den Wachsalkoholen nach Leys³⁾: Kohlenwasserstoffe sind in einem Gemisch von rauchender Salzsäure und Amylalkohol unlöslich, Melissylalkohol u. dgl. dagegen löslich.

Man erhitzt 10 g Wachs mit 25 cm³ alkoholischer n/1-Kalilauge und 50 cm³ Benzol 20 min lang am Rückflußkühler, kocht noch 10 min mit 50 cm³ Wasser und hebt die untere Schicht ab. Die Benzollösung kocht man noch 10 min mit Wasser aus und vereinigt die untere Schicht mit der Hauptseifenlösung. Die Benzollösung dampft man nach Ausspülen des Scheidetrichters mit heißem Benzol ein; das erhaltene Unverseifbare (Alkohole + Kohlenwasserstoffe) beträgt bei reinem Bienenwachs 48,5–53%. (Schm. des Gesamtunverseifbaren 72–78°, nach dem Acetylieren 52–64°. In Acetanhydrid heiß völlig löslich, kalt fast ganz unlöslich. Paraffin und Ceresin verändern im Gegensatz zu solchen Gemischen mit höheren Alkoholen nach dem Acetylieren ihren Schmelzpunkt nicht!)

Den Rückstand löst man portionsweise in einem hohen Becherglas in je 100 cm³ Amylalkohol und rauchender Salzsäure (1,19), erhitzt unter Umrühren zum Sieden und läßt nach einigen min langsam erkalten; die Wachsalkohole scheiden sich in fein krystallinischer Form ab, während die Kohlenwasserstoffe auch in der Hitze sich an der Oberfläche als leicht abzuhebender Kuchen ansammeln. Dieser ist bei reinem Bienenwachs sehr dünn; er wird von den letzten Resten Melissylalkohol in einem kleinen Becherglas nochmals durch gleiche Behandlung mit je 25 cm³ Amylalkohol

¹⁾ Chem.-Ztg. 21, 519 (1897).

²⁾ Z. öff. Chem. 17, 21 (1911); ebenda 19, Nr. 23 (1913).

³⁾ J. Pharm. et Chim. 5, 577 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 456. Zur Ausführung der Versuche beschreibt Leys einen besonderen Glaskolben mit tangential eingesetztem Hals und seitlichem Abhahn. — Vgl. a. G. Buchner und Deckert, Z. öff. Chem. 19, 447 (1913); diese Autoren haben die Methode für sehr brauchbar befunden.

und Salzsäure befreit. Die Kohlenwasserstoffe und Wachsalkohole werden dann für sich nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 100° gewogen.

Die Kohlenwasserstoffe, bei reinem Bienenwachs höchstens 14,5%, müssen bei genügender Abtrennung der Alkohole eine Acetylzahl von fast 0 zeigen. Mehr als 14,5% Kohlenwasserstoffe, namentlich bei gleichzeitigem J.-Z.-Wert < 20, deuten auf Paraffin- (Ceresin-) Zusatz.

Zur Gewinnung der Alkohole wird der Krystallbrei unter Nachspülen mit heißem Wasser und etwas Benzol in eine größere Porzellanschale gebracht; man erwärmt bis zum Durchscheinendwerden der Masse, läßt erkalten und gießt die verdünnte Salzsäure von der erstarrten Lösung der Wachsalkohole in Amylalkohol ab. Nach Verjagen des letzteren spült man die Wachsalkohole mit Benzol in eine gewogene Schale und trocknet nach Verdampfen des Lösungsmittels bei 100° bis zur Gewichtskonstanz.

γ) Die konstante Acetylzahl der Bienenwachsalkohole (122) kann zur quantitativen Ermittlung von Paraffinzusätzen dienen¹⁾:

Das nach β hergestellte Gemisch von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen wird nicht mit Amylalkohol-Salzsäure getrennt, sondern mit heißem Benzol in ein 100-cm³-Kölbchen gespült und nach Zusatz von 10 cm³ Essigsäureanhydrid 3 h am Rückflußkühler erhitzt. Der Kolbeninhalt wird noch heiß in ein Porzellanschälchen gebracht, mit heißem Benzol wenig nachgespült und durch Erhitzen auf dem Wasserbade von überschüssigem Essigsäureanhydrid befreit. Danach wird mit heißem Benzol wieder in ein Kölbchen übergespült und hier, ganz wie bei Bienenwachs angegeben, versieft. Aus der erhaltenen Acetylzahl *a* läßt sich unter Zugrundelegen von 122 für Bienenwachsalkohole der Gehalt des Gemisches an letzteren berechnen²⁾: $x : a = 100 : 122$.

Buchner erhielt bei normalen Bienenwachsen 38,0 und 39,8% Alkohole, 11,7 und 11,9% Kohlenwasserstoffe; bei zwei ostindischen Bienenwachsen betrug die entsprechenden Zahlen 45,9 und 47,6% bzw. 5,0 und 3,0%, so daß die Summe also in den beiden letzten Fällen auch innerhalb der oben angegebenen Grenzwerte für reine Wachse fällt.

δ) Der Gehalt an Kohlenwasserstoffen allein kann durch Überführung der Wachs- (Fett-) Alkohole in Fettsäuren beim Erhitzen mit Kalikalk ermittelt werden, wobei die Kohlenwasserstoffe nicht angegriffen werden und durch Extraktion der Seifen abgeschieden werden können³⁾.

1 g Wachs wird in einem zylindrischen, am Boden halbkugeligen Hartglasrohr von 20 × 2 cm geschmolzen und langsam unter Drehen des Rohres mit 3,5 bis 4 g gekörntem, vorher in einer Silberschale entwässertem Ätzkali versetzt (Abb. 177). Das flüssige Wachs wird von dem Ätzkali augenblicklich aufgesaugt. Man streut noch 2 g körnigen Kalikalk darauf, verschließt das Rohr durch einen mit Gasableitungsrohr versehenen Gummistopfen und erhitzt in einem doppelwandigen Kupferblechofen so lange auf 260°, bis aus dem in Wasser eintauchenden Gasableitungsrohr keine Blasen mehr austreten (etwa 3–4 h). Nach Erkalten des Rohres setzt man zu der porösen Schmelze 3 cm³ Wasser und erwärmt nach Aufsetzen eines Stopfens noch 2 h auf 100°. Die Masse bringt

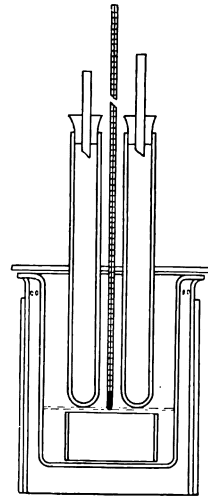


Fig. 177. Apparat zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe in Wachs.

¹⁾ Buchner und Deckert, loc. cit.

²⁾ Die von Lewkowitsch angegebene und von Ubbelohde übernommene A.-Z. 99–103 der Wachsalkohole muß auf einem Irrtum beruhen, da die theoretische A.-Z. des Melissylalkohols (C₃₀H₆₂O) 116,7, die des Cerylalkohols (C₂₇H₅₆O) 128,1 bzw. (C₂₆H₅₄O) 132,2 beträgt.

³⁾ A. und P. Buisine, *Moniteur scient.* [4] 4, 1134 (1890); Ahrens und Hett, *Z. öff. Chem.* 5, 91 (1899).

man unter Nachreiben der Röhre mit etwas gebranntem Gips in eine Porzellanschale, pulvert, trocknet 1–2 h, verreibt von neuem und extrahiert dann erschöpfend mit Äthyläther. Nach Filtrieren der Ätherlösung destilliert man den Äther ab, trocknet kurz bei 100° und wägt den Rückstand.

Normales Bienenwachs enthält nach dieser Methode 12,7–17,5% Kohlenwasserstoffe (Schm. 49,5–55,2°, J.-Z. 20,1–22,5). Unter der Annahme eines mittleren Kohlenwasserstoffgehaltes 15,1% errechnet sich aus dem gefundenen ($P\%$) die Prozentmenge Paraffinzusatz¹⁾: $(P - 15,1) \cdot 100/86,5$. Ein Zusatz bis herab zu 5% Paraffin oder Ceresin wird meistens noch zu erfassen sein.

Nach Ryan und Dillon²⁾ soll die Methode jedoch ungenau sein, da ein Teil der Alkohole unverändert bleibt und sich beim Ausziehen mit Petroläther den Kohlenwasserstoffen beimischt. So wird z. B. Melissylalkohol beim Erhitzen mit Kalikalk auf 250° nur zu 95,9% zersetzt.

V. Spezielle Prüfung von Wollfettprodukten.

Unter Mitwirkung von I. Lifschütz-Hamburg.

I. Technologisches.

Das im Rohzustand mehr oder minder dunkelbraune, klar schmelzende, bockartig riechende, zähe Wollfett kann aus der rohen Schafwolle entweder durch Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln (Benzin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Trichloräthylen)³⁾ oder, was fast allgemein üblich ist, durch Ausziehen mit Seifenlösungen, verdünnter Natrium- oder Ammoniumcarbonatlösung und nachfolgendem Ansäuern mit Schwefelsäure gewonnen werden. Ersteres Verfahren hat sich in der Praxis weniger bewährt, weil die Lösungsmittel entweder die Faser angreifen oder sie zu weit entfetten; verbessert wurde es durch Anwendung indifferenten Gase beim Extrahieren und Abtreiben des Lösungsmittels. Die Wollwaschwässer enthalten dann 1,5–2% Fettschlamm (emulgiert). Dieser wird in zementierten, miteinander in Verbindung stehenden Gruben mit H_2SO_4 niedergeschlagen. Nach dem Absetzen wird das saure Wasser behufs Ausnützung der Säure in die nächste Grube geleitet, um neues Waschwasser zu zersetzen. Der Schlamm wird in Tüchern in Heißpressen ausgepreßt und als rohes Wollfett in den Handel gebracht. Die Preßlinge werden häufig zur Herstellung von Leuchtgas verwendet.

Das durch Entfernung der freien Säuren und der Seifen des rohen Fettes nach verschiedenen, zum Teil patentierten Verfahren gereinigte Wollfett, auch Lanolin, Adeps lanae oder Alapurin genannt, ist hell oder lichtgelb, durchscheinend, von salbenartiger Konsistenz, jedoch zähe, klebrig und nur wenig fettig, fast geruchlos und nimmt nach O. Braun und Liebreich⁴⁾ unter Bildung haltbarer Emulsionen

¹⁾ Mangold, Chem.-Ztg. 15, 797 (1891).

²⁾ J. Chem. Soc. 110, I, 706 (1916); Z. angew. Chem. 30, II, 181 (1917).

³⁾ Netzsches Verfahren, Seifenfabr. 39, 477 (1919); Chem. Umsch. 26, 165 (1919).

⁴⁾ D.R.P. 22516 von Otto Braun v. 20. 10. 1882 und Amerik. Patent 271192 von Otto Braun und Oskar Liebreich v. 23. 1. 1883 (angemeldet 10. 11. 1882). Beide Patente behandeln die Gewinnung des reinen Wollfetts aus den Wollwaschwässern durch Zentrifugieren usw. und die Überführung in das wasserreiche Lanolin durch Behandlung mit Wasser. Nach Privatmitteilung von L. Darmstädter

(Lanolin) über 300% Wasser auf, und zwar um so weniger, je heller es ist, da die Substanzen, welche diese Eigenschaft hervorrufen, stark gefärbt zu sein pflegen.

Nach Lifschütz (D.R.P. 167849) (s. a. Unna)¹⁾ bedingen nicht die Ester des Wollfetts, sondern die freien Cholesterinalkohole, insbesondere die in bestimmter Weise aus dem Weichfett abgeschiedene, Oxycholesterin enthaltende Alkoholgruppe IIc, welche durch eine Eisessig-Schwefelsäurereaktion ausgezeichnet ist, die Hydrophilie des Wollfetts, weil diese Alkoholgruppe stark metacholesterinhaltig ist. Diese Alkohole, in kleinen Mengen dem Vaseline (Unguentum paraffini) einverleibt, geben nach Lifschütz die bekannte Salbenbasis Eucerinum anhydricum, welche mit der gleichen Menge Wasser verrieben, das Eucerin, eine von P. G. Unna vor 15 Jahren in die Dermatologie eingeführte Kühlsalbe darstellt. Diese soll vor dem Lanolin nach Unna erhebliche Vorzüge haben. Die zu kosmetischen Zwecken viel benutzte Nivea-Creme der Firma P. Beiersdorf & Co., Hamburg, ist ein parfümiertes Eucerin, dem ein höherer Wassergehalt zur Erzielung eines angenehmeren Kühleffekts inkorporiert ist.

2. Zusammensetzung.

Wollfett ist ein kompliziertes Gemenge von Estern höherer Alkohole und freien höheren Alkoholen, und ist demnach kein eigentliches Fett, sondern eine Wachsart. Die Fettsäuren sollen vornehmlich aus Palmitinsäure und Cerotinsäure, zum geringeren Teil aus Ölsäure, Stearinsäure und flüchtigen Fettsäuren²⁾ bestehen. Nach Darmstädter und Lifschütz³⁾ enthält das von Seifenfetten befreite Fett Stearin- und Palmitinsäure überhaupt nicht und Cerotinsäure nur in geringen Mengen. Die sauren Hauptbestandteile sind: im wachstartig festen Teil (ca. 10%, mit Amylalkohol oder auch Ätheralkohol vom „Weichfett“ leicht abzutrennen) Lanocerinsäure, Lanopalminsäure, Myristin-

soll in dem englischen Patentprozeß der Firma Jaffé und Darmstädter, welche das Lanolin später herstellte, Dioscorides, welcher das Wollfett schon beschrieben hat, als Entdecker der Hydrophilie dieses Stoffes entgegeng gehalten worden sein.

Nach I. Lifschütz (Privatmitteilung) hätte die Entgegenhaltung im englischen Patentprozeß nur die Verwendung des von Dioscorides „Oesipus“ genannten, nicht mit Wasser versetzten Wollfetts zu Heil- und anderen Zwecken betroffen. Der Name Oesipus werde heute noch im Handel für wasserfreies Wollfett benutzt.

Nach E. v. Lippmann (Privatmitteilung) beschreibt Dioscorides aber bereits das Verreiben des Wollfetts mit Wasser in einer „Muschel“ als Prüfung auf die Reinheit des völlig weißen Produkts. Hiernach dürfte es meines Erachtens im Hinblick auf die obigen Angaben über die technische Darstellung des hellen, gereinigten, nunmehr mit Wasser mischbaren Wollfetts begreiflich sein, weshalb man Dioscorides als ersten Entdecker der Hydrophilie — ob mit Recht oder Unrecht, sei dahingestellt — in dem englischen Patentprozeß angeführt hat.

Holde.

¹⁾ Über die Hydrophilie des Wollfetts und über Eucerin, eine neu aus dem Wollfett (d. h. mit Hilfe der Wollfett-Alkohole) hergestellte Salbengrundlage, Med. Klinik, Nr. 42 und 43 (1907).

²⁾ G. de Sanctis, Gazz. chim. ital. 24, 14 (1894).

³⁾ Ber. 29, 618, 1474, 2890 (1896).

säure ($C_{30}H_{60}O_4$; $C_{16}H_{32}O_3$; $C_{14}H_{28}O_2$) und Carnaubasäure $C_{24}H_{48}O_2$ ¹⁾. Der dickflüssige Rest (90%) enthält überwiegend eine ölige, mit Ölsäure nicht identische Fettsäure²⁾, in kleinen Mengen flüchtige Fettsäuren und die obigen festen Wachsfettsäuren. Außerdem sind Lactone (innere Anhydride) der erwähnten Oxysäuren festgestellt worden. Das Vorkommen der letzteren Säuren wird neuerdings ohne experimentelle Begründung zum Teil angezweifelt.

Die krystallinischen Alkohole (gegen 55%) bestehen aus Cerylalkohol $C_{27}H_{56}O$, viel Carnaubylalkohol $C_{24}H_{50}O$ und Cholesterinen. Neuerdings wurden neben diesen variable Mengen eines sehr hydrophilen Isomeren des Cholesterins, sog. Metacholesterin, als eigentlicher Träger der Wassergier des Wollfetts von Lifschütz festgestellt³⁾. Eigentliches Cholesterin ist nur in relativ kleinen Mengen darin enthalten, Isocholesterin dagegen zu 15–20%⁴⁾. Der etwa $\frac{1}{3}$ des unverseifbaren Wollfetts betragende amorphe Anteil enthält Oxycholesterin und weitere Oxydate des Cholesterins und sehr wahrscheinlich auch neutrale Oxydate der Ölsäure. Der sog. „Lanolinalkohol“ von G. Marchetti ist nichts anderes als das Lacton der Lanocerinsäure (Lifschütz)⁵⁾. Die gereinigten Wollfette enthalten 3–4% freier und 16–18% gebundener Cholesterinstoffe⁶⁾.

3. Untersuchung.

a) Farbenreaktionen.

Die im folgenden beschriebenen Farbenreaktionen β und γ zur Erkennung des Wollfetts werden durch den Gehalt an Cholesterinen bedingt. Da aber auch alle sonstigen Fette kleine Mengen Cholesterin oder Phytosterin (Pflanzencholesterin) enthalten, und letzteres auch die Cholestolreaktion gibt, so tritt diese auch schwächer bei anderen Fetten ein und ist für Wollfett nicht absolut entscheidend. Beweisend ist die Reaktion α auf Isocholesterin, das, soweit bisher bekannt, im Wollfett allein enthalten ist.

Neuerdings fand I. Lifschütz im Kaugummi ein Isophytosterin, das die gleiche Reaktion α gibt⁷⁾. — Bei Fettuntersuchungen dürfte wohl dieser neue Körper kaum in Betracht kommen.

a) Das reine Isocholesterin gibt in Acetanhydridlösung mit konzentrierter H_2SO_4 (Versuchsausführung wie unter β nicht die Farben der Liebermannschen Cholestolreaktion β (rot-blau-grün), d. h. des reinen Cholesterins, sondern färbt die Lösung zunächst grünlich-gelb und bald darauf blutrot mit starker grüngelber Fluorescenz. Die Lösung zeigt der Hauptsache nach im Spektrum ein dunkles Band im Grün nahe dem Gelb und bei starker Verdünnung ein solches im Blau. Die Empfindlichkeit dieser Spektralreaktion, namentlich des Absorptionsbandes im Blau beträgt 1:125000 und wird vom Cholesterin nicht beeinflusst⁸⁾.

¹⁾ Darmstädter und Lifschütz, Ber. **30**, 2898/99 (1897).

²⁾ Z. physiol. Chem. **56**, 451 ff. (1908) und daselbst **110**, 19–40 (1920), wo Lifschütz an der Hand der nur geringen Jodzahl dieser Fettsäure nachweist, daß sie keine ungesättigte Oleinsäure, sondern ein gesättigtes Oxydat derselben ist.

³⁾ Z. physiol. Chem. **114**, 108 (1921). ⁴⁾ E. Schulze, Ber. **12**, 149 (1879).

⁵⁾ Auch Lewkowitsch teilt diese Ansicht.

⁶⁾ Lifschütz, Bioch. Z. **54**, 233 (1913). ⁷⁾ Bioch. Z. **129**, 127 (1922).

⁸⁾ Lifschütz, Z. physiol. Chem. **110**, 35 (1920).

Sie kann mit rohem Wollfett und dessen Gemischen ebenso zuverlässig ausgeführt werden wie mit reinem Isocholesterin. Bei komplizierten Gemischen ist die Spektralreaktion allein maßgebend. Die Reaktion pflegt am sichersten nach 20–30 min einzutreten und hält dann viele Stunden an.

β) Liebermannsche Reaktion auf Wollfett.

$\frac{1}{4}$ g Fett wird unter Zusatz von etwas Chloroform in 3 cm³ Acetanhydrid gelöst, filtriert, das kalte Filtrat mit 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Ist Seife zugegen, so muß etwas mehr H₂SO₄ zugesetzt werden, um die Seife erst zu zersetzen. Die anfängliche Rosa- bis Braunfärbung geht schnell in Dunkelgrün über. Bei reinem Cholesterin ist die Empfindlichkeit dieser Reaktion nach I. Lifschütz 1:12 000. Das Isocholesterin des Wollfetts modifiziert die Farbe der reinen Cholesterinreaktion. Diese Reaktion ist nicht mit der zu wechseln, die Harz und Harzöl geben (S. 239 und 248); bei diesen Stoffen geht die Rotviolett färbung durch Grün ziemlich rasch in ein bestimmtes Braun über, während die Cholesterinreaktion durch viele Stunden echt grün bleibt. Von wesentlich geringerer Haltbarkeit ist diese Reaktion beim Phytosterin, dagegen ist die oben zitierte α -Reaktion des Isophytosterins wesentlich haltbarer.

γ) Hager-Salkowskische Reaktion:

$\frac{1}{4}$ g Wollfett wird in 10 cm³ Chloroform gelöst, mit 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt. Die Säure wird blutrot und stark grün fluoreszierend; die Färbung bleibt tagelang.

δ) Essigschwefelsäure-Reaktion nach Lifschütz:

1 g Wollfett wird in etwas Chloroform gelöst, mit 2–3 cm³ Eisessig ausgekocht, filtriert, das kalte Filtrat mit 8 Tropfen H₂SO₄ versetzt. Das Gemisch färbt sich gelblichrot, dann blaugrün und schließlich rein grün mit dem Endspektrum (dunkler Streifen) im Rot. Es ist die für Oxycholesterin charakteristische Reaktion, welche die Cholesterine nicht geben. Die Reaktion tritt ziemlich schnell ein, auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid in Eisessig sogar schon nach wenigen Sekunden, wobei die Lösung sofort echt grün wird. Dieses letzte Reaktionsstadium ist wesentlich empfindlicher als die vorangehenden Stadien (Empfindlichkeit 1:50 000, am reinen Oxycholesterin — Lifschütz).

b) Wassergehalt nach S. 75 zu ermitteln.

c) Säurezahl nach S. 72 mit etwa 3–5 g Fett zu bestimmen.

d) Quantitative Reaktionen:

α) Verseifungszahl. Nach Henriques und Lifschütz wird Wollfett schon in der Kälte, in Benzinlösung mit alkoholischer $n/2$ -KOH vermischt, total verseift. Daß das Wollfett, namentlich dessen sehr empfindlicher ungesättigter Teil, bei hoher Temperatur und starkem Druck mehr KOH absorbiert, rührt von einer tief greifenden Zersetzung jener empfindlichen Anteile, sowie von Aufschließung der im Wollfett enthaltenen Lactone her, die gewöhnlich zum Teil der normalen Verseifung entgegen¹⁾. Unter diesen Bedingungen absorbiert auch die Ölsäure viel mehr KOH, als ihr theoretisch zukommt²⁾. Die Verseifungszahl, unter dreistündigem Kochen mit alkoholischer $n/2$ -Kalilauge bestimmt, liegt gemäß Tab. 177 zwischen 82 und 130. Erstere Zahl charakterisiert die neutralen Handelswollfette — letztere die säurehaltigen. Die Titration ist in alkoholischer Lösung heiß vorzunehmen, da sonst schwerlösliche Kalisalze ausfallen und die Schärfe des Farbumschlages beeinträchtigen.

Im D.R.P. Nr. 324 667, Kl. 23 a, weist Lifschütz nach, daß das Wollfett schon mit wäßrigen fixen Alkalien bei Wasserbadtemperatur total verseift wird,

¹⁾ Dies geschieht namentlich bei zu kurzer Kochung des Saponificates. In der Kälte vollzieht sich die Verseifung bei häufigem Umrühren in 24 Stunden, beim Kochen in 3–4 Stunden.

²⁾ Vgl. Lifschütz, Pharm.-Ztg. 1895 und 1896.

was für die industrielle Verwertung dieses Materials von Interesse sein dürfte. Wie aus den Analysen der Patentschrift hervorgeht, ist diese Hydrolyse des Wollfettes (oder der Wachsorten überhaupt) auch für analytische Zwecke von beträchtlichem Interesse. Ein Zusatzpatent hierzu zeigt, daß die so gewonnene Na-Seife sich quantitativ mit Lösungsmitteln (z. B. Aceton) in reine Seife und Unverseifbares trennen läßt.

β) Die Jodzahl, nach S. 581 mit 0,5 g Substanz zu ermitteln.

e) Unverseifbare Stoffe:

α) Unverseifbare Alkohole. Diese sind wegen der Löslichkeit der Alkaliwollfettseifen in Benzin nicht nach S. 247, sondern wie folgt zu ermitteln:

Man kocht 2 g Wollfett mit 25 cm³ alkoholischer n/2-Kalilauge auf dem Wasserbad 3 h, spült die Lösung mit Alkohol in eine Porzellanschale, neutralisiert sie unter Phenolphthaleinzusatz und erhitzt sie nach dem Verjagen des Alkohols mit 50 cm³ Wasser zum Sieden. Etwaige Trübung wird durch vorsichtigen Alkoholzusatz entfernt. Bei 70–75° wird dann die aus der Verseifungszahl zu berechnende Menge Chlorcalcium (10% Überschuß) in 50° warmer Lösung in dünnem Strahl und unter lebhaftem Umrühren zu der Seifenlösung hinzugegeben. Man verdünnt mit der doppelten Menge Wasser, dem einige Kubikzentimeter alkoholischer Lauge zugesetzt sind, saugt die nach dem Erkalten ausfallenden Kalksalze ab und wäscht sie mit kaltem Alkohol (1:20), bis das Waschwasser mit Silbernitrat nur Opalisieren zeigt. Filter mit Inhalt wird im Vakuumexsiccator mindestens 48 h bis zur vollkommenen Entfernung des Wassers getrocknet, dann im Soxhlet mit wasser- und säurefreiem frisch destilliertem Aceton extrahiert. Der Extrakt wird 1 h bei 105° getrocknet und gewogen. Er muß neutrale Reaktion geben und aschefrei sein.

Nach Lifschütz ist dieses Verfahren für die Analyse des Gesamtfettes sehr ungenau, da die erheblichen Waschwassermengen, zumal in Gegenwart von Alkohol, fast die gesamten Kalksalze der niederen Fettsäuren lösen und das Resultat um einige Prozente beeinflussen. Er bevorzugt daher folgende Arbeitsweise:

4 g Wollfett werden mit 50–60 cm³ alkoholischer n/2-NaOH 3 h gekocht. Der Überschuß des Alkalis wird mit HCl neutralisiert und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird dann für sich, oder besser mit etwa der 10-fachen Menge reinem wasserfreiem Na₂SO₄ homogen verrieben, im Soxhlet mit reinem (frisch über Na destilliertem) Äther extrahiert und der Extrakt mit 20%igem Alkohol gut ausgewaschen. Nach Abdampfen des Äthers erhält man das reine Unverseifbare, das getrocknet und gewogen wird.

Die in beschriebener Weise erhaltenen Stoffe sind als Alkohole zu kennzeichnen durch Löslichkeit im doppelten Vol. heißen Acetanhydrids (nach Erkalten Lösung zunächst klar, zeigt aber nach längerem Stehen krystallinische, nicht ölige Abscheidungen), und im doppelten Vol. ganz schwach erwärmtem absoluten Alkohol, durch Jodzahl (etwa 30), Schm. etwa 33° und Farbenreaktionen (α–δ) eventuell auch durch Bestimmung der Acetylzahl nach S. 588. Sehr charakteristisch für die Wollfettalkohole ist die sehr schwere Löslichkeit des Isocholesterins in Methylalkohol. Die geschmolzene Masse des Unverseifbaren wird mit Methylalkohol übergossen und bei 60° einige Zeit digeriert, wobei alles in Lösung geht bis auf Isocholesterin, das als weißes Pulver zurückbleibt. Es kann dann in Äthylalkohol gelöst und mit dem gleichen Vol. Methylalkohol gefällt und auf diese Weise auch rein erhalten werden. Selbst sehr kleine Mengen Isocholesterin lassen sich dabei isolieren und leicht identifizieren.

β) Fremde unverseifbare Zusätze wie Paraffin, Mineralöl, Harzöl werden gleichzeitig mit den höheren Alkoholen in der eben beschriebenen Weise gewonnen. Sie scheiden sich nach dem Kochen mit Essigsäureanhydrid beim Erkalten oben auf dem Acetanhydrid ab.

Quantitativ werden diese Stoffe durch mehrfaches Auskochen mit Acetanhydrid und Wägen des Ungelösten nach völligem Auswaschen des Acetanhydrids

bestimmt, freilich nicht ganz genau, da auch geringe Anteile des Mineralöls bzw. Paraffins oder Harzöls im Acetanhydrid gelöst bleiben (von Mineralöl z. B. bis 8%, von Hartparaffin fast nichts, von Weichparaffin geringe Mengen).

f) Fremde verseifbare Fette.

Diese sind durch Glyceringehalt kenntlich. Der Glycerinnachweis kann nach Benedikt und Zsigmondy S. 660 erfolgen. Etwa von der Fabrikation herührendes Aceton, das nach diesem Verfahren ebenfalls zu Oxalsäure oxydiert würde, ist vorher mit Wasserdampf abzutreiben, oder die Bestimmung ist nach einem der anderen S. 651 ff. angegebenen Verfahren, z. B. dem Shukoffschen, vorzunehmen.

g) Fremde Fettsäuren.

Beimengungen von fremden Fettsäuren lassen sich am sichersten — da sie stets Ölsäure enthalten — durch die Lifschützsche „Spektralreaktion auf Ölsäure“¹⁾ nachweisen. Danach werden etwa 0,2 g des Fettes in 4 cm³ Eisessig gelöst, mit 1 Tropfen 10%iger Chrom-Eisessiglösung bis zur echt grünen Farbe gekocht, in die warme Lösung 15—20 Tropfen H₂SO₄ eingetragen und einmal auf 80° erhitzt. Die Lösung zeigt dann im Spektrum 1. ein breites Absorptionsband im Grün dicht am Blau, 2. ein schmaleres und schwächeres Band in demselben Felde näher dem Gelb und 3. einen noch schwächeren Streifen zwischen Orange und Gelb. 1 Teil Ölsäure läßt sich in 15000 Teilen Flüssigkeit noch mit Sicherheit erkennen. (Näheres an der oben zitierten Stelle.) Wollfett und dessen Oleine geben diese Reaktion nicht.

h) Harznachweis.

Harz ist durch die Morawskische Reaktion nicht nachzuweisen, da Wollfett infolge des Cholesteringehaltes selbst mit Acetanhydrid und Schwefelsäure starke Farbenreaktion gibt.

Liegt infolge hohen Säuregehaltes und klebriger Beschaffenheit des mit 70%igem Alkohol hergestellten Extraktes Verdacht auf Harz vor, so extrahiert man eine Ätherlösung des Fettes mit n/10-Natronlauge, säuert den Auszug an und prüft die ausgeschiedenen Fettsäuren nach der Morawskischen Reaktion (S. 239) bzw. prüft quantitativ auf Harz gemäß S. 683ff.

4. Wollfettoleine.

a) Technologisches.

Wollfettoleine werden aus rohem Wollfett durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf und Abtrennen der festen Destillatanteile durch Pressen in der Kälte gewonnen.

Sie eignen sich nach Lifschütz nicht zum Einfetten der Wolle vor dem Verspinnen, und zwar wegen des hohen Gehalts an Unverseifbarem, das die Faser verschmiert und das weitere Verarbeiten und Reinigen der Wolle sehr erschwert, ja behindert. Es ist Regel in der Wollindustrie, daß das Fett nicht über 2% Unverseifbares enthalten darf. Zu diesem Zweck werden meist Olivenölemulsionen mit Ammoniak bereitet (sog. „Wollschmälze“), die etwa 25% Öl enthalten. Die Schmälze muß möglichst leicht von der Faser zu entfernen sein. Garne, welche nur Spuren von Wollfettanteilen enthalten, pflegen stark nachzudunkeln und zu vergilben. Zur Hauptwäsche sind auch aus den oben genannten Gründen die Wollfettoleinseifen nicht brauchbar, weil sie wegen des Gehalts an Unverseifbarem geringe Waschkraft haben und letzteres in der Faser verbleibt.

¹⁾ Z. physiol. Chem. 56, 446 (1908).

Dagegen werden die Wollfettöle zur Herstellung von konsistenten Maschinenfetten verwendet.

Es sind gelb- bis rotbraune, teils grün, teils blau fluoreszierende Öle von wollfettartigem Geruch. Spez. Gewicht meistens zwischen 0,90 und 0,92. Charakteristisch sind für Wollfettöle die Hager-Salkowskische und die Liebermannsche Reaktion (S. 755 f.), welche diese Stoffe infolge ihrer Entstehung aus den im rohen Wollfett enthaltenen höheren Alkoholen (Cholesterinen) geben; entscheidend ist jedoch auch hier die obige Isocholesterinreaktion, da unter Umständen auch andere Fettdestillate, wenn auch viel schwächer als Wollfettöle, die erstgenannten Reaktionen geben. Isocholesterin gibt, wie oben ausgeführt, weder die Liebermannsche noch die Hager-Salkowskische Reaktion (Lifschütz.)

Bestandteile der Wollfettöle sind freie Fettsäuren (40–60%), wohl auch Capron- und Buttersäure, ferner Myristinsäure und sehr bedeutende Mengen einer öligen Säure, die eigentlich auch den fettigen Charakter des Wollfettes selbst bedingt, ungesättigte neben gesättigten Kohlenwasserstoffen (10–53%)¹⁾, geringe Mengen unersetzter Ester und freier höherer Alkohole.

b) Prüfung²⁾.

Der Wert eines Wollfettöls wird, wie oben erwähnt, wesentlich durch unverseifbare Stoffe beeinträchtigt.

a) Bestimmung des Unverseifbaren: 3 g Olein werden mit 30 cm³ n/2-NaOH, wie oben beschrieben, verseift. Durch Ausziehen des neutralisierten und eingedampften Saponificates mit reinem Äther wird das Unverseifbare (S. 756) ausgezogen. (Es dürfte sich wohl auch hier die Arbeitsweise nach Lifschütz – Extraktion der getrockneten mit Natriumsulfat verriebenen Seifen – als sicherer empfehlen.) Der Extrakt wird mit dem doppelten Vol. Acetanhydrid 2 h am Rückflußkühler behufs Abtrennung der höheren Alkohole gekocht. Die in Acetanhydrid unlöslichen Anteile sehen nach völligem Auswaschen mit heißem Wasser ganz wie leichte Mineralmaschinenöle aus, unterscheiden sich aber von letzteren wie folgt:

β) Reaktionen der unverseifbaren Kohlenwasserstoffe:

Sie geben scharf die Liebermannsche und Hager-Salkowskische Reaktion, die aber für die Herkunft der Substanzen aus Wollfett nicht unbedingt entscheidend sind, zeigen starkes Drehungsvermögen, $[\alpha]_D + 18$ bis $+ 28^\circ$ (Mineralöle nicht über $2,2^\circ$) und absorbieren erhebliche Mengen Jod. Jodzahl nach Waller 50–80. (Mineralöle meistens weniger als 6, selten über 14.)

γ) Ein größerer Mineralölgehalt wird sich daher durch Erniedrigung des Drehungsvermögens (unter 18°) und der Jodzahl der unverseifbaren Kohlenwasser-

¹⁾ Nach H. Gill und R. Forrest (J. Amer. Chem. Soc. **32**, 1071 [1910]), welche die unverseifbaren Kohlenwasserstoffe der Wollfettöle im Vakuum mittels einer Ölpumpe bei 1 mm Druck destillierten, und nach Richards (ebenda **30**, 1282 [1908]), der dabei mit Draht- und Kohlenwiderständen heizte, bestehen die Kohlenwasserstoffe aus Äthylenen, beginnend vom öligen Heptadecylen, C₁₇H₃₄ vom Kp. 95–100° bei 1 mm Druck, und endigend mit dem Nonakosylen, C₂₉H₅₈. Daneben sind nach Marcusson (Z. angew. Chem. **25**, 2577 [1912]) auch Grenzkohlenwasserstoffe zugegen; so konnte z. B. aus den unverseifbaren Anteilen eines deutschen Wollfettöls 9% festes Paraffin abgeschieden werden.

²⁾ Marcusson und v. Skopnik, Z. angew. Chem. **25**, 2577 (1912).

stoffe der Wollfettoleine (unter 50) zu erkennen geben. Eine sehr einfache Prüfung auf Reinheit des Wollfettoleins bietet auch die Löslichkeit in Alkohol.

Schüttelt man 5 cm³ des Oleins nach Winterfeld und Mecklenburg¹⁾ mit 5 cm³ eines Gemisches von Äthyl- und Methylalkohol (10:90) bei 20° durch, so lösen sich die meisten mineralölfreien Wollfettoleine klar oder mit schwacher Trübung auf. Schon ein Zusatz von 10% Mineralöl bedingt milchige Beschaffenheit der Flüssigkeit und nach einigem Stehen Absetzen von Öltröpfchen. Bei eintretender Trübung ist das Unlösliche zu sammeln und nach den oben angegebenen Gesichtspunkten zu prüfen. Bleibt die Lösung nahezu klar, so kann auf Fehlen von Mineralöl geschlossen werden. Mittels dieser Probe lassen sich auch Harzölzusätze (bis zu 20% herab) nachweisen. Zur weiteren Stütze werden die abgetrennten unverseifbaren Stoffe geprüft. Diese zeigen bei Fehlen von Harzöl den Brechungsexponenten $n = 1,49 - 1,51$ (wie Mineralöle) bei Gegenwart von Harzöl entsprechend höhere Werte, höheres spezifisches Gewicht (Harzöl $d = 0,97 - 0,98$, Oleinanteile 0,905—0,912).

δ) Harzzusatz wird qualitativ nach Morawski, quantitativ nach S. 683 bestimmt. Wichtig ist bei der qualitativen Prüfung auf Harz, daß zuvor die unverseifbaren Anteile der Oleine, welche die der Morawskischen Reaktion sehr ähnliche Liebermannsche geben, abgeschieden und die aus der Seifenlösung gewonnenen Säuren geprüft werden. Diese geben bei harzfreien Oleinen keine Rotviolett färbung.

5. Salbenartiges Wollfettdestillat²⁾.

Dieses Produkt entsteht, wenn man die bei der Wasserdampfdestillation des Wollfetts zwischen 300 und 310° übergehenden Anteile krystallisieren und das Olein ablaufen läßt; die festen weißen bis hellgelb gefärbten Massen (graisse blanche de saint) haben Erstarrungspunkt <45°, sie dienen als Zusatz bei der Seifenfabrikation, zur Herstellung konsistenter Fette und anderer Produkte.

Zusammensetzung: Das salbenartige Wollfettdestillat besteht zu 16—33% aus unverseifbaren Stoffen, die dem aus Wollfettolein erhaltenen Unverseifbaren nahekommen, jedoch zum Teil etwas geringeres Drehungsvermögen und höhere Jodzahl aufweisen ($[\alpha_D] = +12,5 - 20^\circ$, J.-Z. 60—74). Außerdem enthält das salbenartige Wollfettdestillat 41—60% feste Säuren vom Schm. 41—47°, J.-Z. 10 bis 15 und vom Molekulargewicht 258—267, sowie 19—25% flüssige Fettsäuren von der J.-Z. 43—48 und dem Molekulargewicht 270—302.

Prüfung: Bei der Untersuchung der salbenartigen Wollfettdestillate kann in derselben Weise wie bei den Oleinen vorgegangen werden, jedoch kann das Drehungsvermögen der unverseifbaren Anteile unverfälschter Wollfettdestillate bis zu +12,5° herabgehen, und die festen Säuren stören die Löslichkeitsprobe mit Methyl-Äthylalkohol.

6. Wollfettstearin.

Starrs Wollfettdestillat³⁾ entsteht, wenn man die bei der Wasserdampfdestillation des Wollfetts über 310° übergehenden Anteile für sich auffängt, langsam erstarren läßt und mit 200 Atm. Druck abpreßt. Die so erhaltene dunkelgelbe, über 45° schmelzende Masse riecht wollfettartig (graisse jaune de saint) und wird als Einfettungsmittel in der Leder- und Treibriemenfabrikation, bei wasserdichten Stoffen und Packpapier, zur Herstellung von Schlichtmassen für Webereizwecke und in der Sprengstofffabrikation zum Einfetten der Hülsen benutzt.

¹⁾ Mitteilungen 28, 471 (1910). ²⁾ Marcusson und v. Skopnik, a. a. O.

³⁾ Marcusson und v. Skopnik, a. a. O.

Es dient aber nicht, wie der Name vermuten läßt, in der Kerzenfabrikation als Ersatz für Stearin, weil es im Kerzendocht mit stark blakender Flamme verbrennt. Von Stearin ist es durch amorphe Struktur und die Liebermannsche Reaktion unterschieden.

Das Wollfettstearin enthält etwa 32–42% unverseifbare Stoffe von der J.-Z. = 47–56 und $[\alpha]_D + 24$ bis $+ 31^\circ$, außerdem 58–68% feste Fettsäuren vom Schm. 60–67°, der Jodzahl etwa 10 und dem Mol.-Gewicht 318–382.

VI. Blutfett.

(Ebenso wie VII. [Leberfett] nach Angaben von I. Lifschütz.)

Dem Wollfett nahe steht das Fett des tierischen Blutes. Wird letzteres eingetrocknet, staubfein gemahlen und mit indifferenten Lösungsmitteln extrahiert, so erhält man je nach dem Verdauungszustand des Tieres ein rot- bis schwarzbraunes dickflüssiges bis talgfestes, zähes und klebriges Fett, das seinem äußeren Habitus und Geruch nach an Wollfett erinnert. Es beträgt 2% vom Trockenblut, gibt stark die Reaktionen des Cholesterins und Oxycholesterins, aber nicht die des Isocholesterins (s. S. 754).

Das Fett enthält 8% freie Fettsäuren und annähernd ebensoviel ungebundenes Unverseifbares. Je nach Konsistenz enthält es 35–50% Gesamtunverseifbares, größtenteils aus Metacholesterin, zum kleineren Teil aus Cholesterin, Oxycholesterin und anderen neutralen Oxydaten derselben und der Oleinsäure bestehend, die an Stearin-, Palmitin- und Ölsäure zu einer 64–91% betragenden Wachsart gebunden sind. Der Rest ist eigentliches Glyceridfett. Wie Wollfett ist auch das Blutfett stark hydrophil¹⁾.

VII. Leberfett.

Das aus der gut entbluteten und getrockneten Leber, wie bei Blutfett beschrieben, extrahierte Fett ist eine braungelbe talgartige Masse, die 10–20% Unverseifbares enthält. Dieses besteht zur Hälfte aus rhombischem (eigentlichem) Cholesterin und enthält bei totaler Entblutung der Leber kein Oxycholesterin. Seine Hydrophilie ist nur gering²⁾. Die zweite Hälfte des Unverseifbaren besteht aus amorphen Cholesterinoxidaten, die von der Drüse höchstwahrscheinlich zu Gallensäuren (Cholsäuren) weiter verarbeitet und nach den Gallengängen sezerniert werden.

VIII. Montanwachs³⁾.

1. Vorkommen, Gewinnung, Verwendung.

Die bituminösen Braunkohlen enthalten 3–30% Bitumen und darüber, welches bei Extraktion mit Benzin oder Benzol als Montanwachs gewonnen wird und beim Schwelen den Braunkohlenteer (S. 363) gibt.

¹⁾ Lifschütz, Z. physiol. Chem. **117**, 212 (1921).

²⁾ Derselbe, Bioch. Z. **52**, 208 (1913).

³⁾ S. a. Marcusson und Smelkus, Chem.-Ztg. **41**, 129, 150 (1917); ebenda **46**, 701 (1922).

Die Extraktionswürdigkeit der Braunkohle hängt in ähnlicher Weise wie ihre Verwertbarkeit zur Teererzeugung von der Art der Kohle sowie von besonderen örtlichen Verhältnissen ab. 8—10% Bitumengehalt, auf trockene Kohle berechnet, sind bei normaler Extraktionsweise noch wirtschaftlich zu extrahieren; in günstigen Fällen sind 10—20% Bitumen zu erzielen¹⁾.

Die Bitumenausbeute, die bei 15% schon als sehr gut gilt, hängt auch von der Extraktionsweise ab und wird im Laboratorium im Graefeschen Extraktionsapparate bestimmt. Benzol z. B. extrahiert mehr Bitumen als Benzin, aber aus der von der Grubenfeuchtigkeit befreiten Kohle extrahiert auch Benzol nicht das gesamte Bitumen, von dem 40—50%, zuweilen bis 70% in der Kohle zurückbleiben²⁾; dieser Anteil läßt sich durch nachträgliches Schwelen als Teer gewinnen. Durch ein Gemisch von Benzol und Alkohol, welches die umhüllenden Wasserschichten löst, oder Benzol-Acetonöl wird die Kohle so weitgehend extrahiert, daß bis zu 50% höhere Ausbeuten an Bitumen erzielt werden als bei der Extraktion mit Benzol³⁾. Nahezu quantitativ⁴⁾ wird das Bitumen nach Bube mit Benzol bei hohem Druck, z. B. 6 Atm. und 260°, mit einer Ausbeutesteigerung von 11 auf 25% extrahiert.

Bei letzterem technisch nicht eingeführten Verfahren ist zu bedenken, daß die völlig extrahierte Braunkohle erst durch Zugabe von größeren Mengen Bindemittel wieder in eine brikettierfähige Form übergeführt werden müßte, damit sie bei entsprechendem Preis mit der Steinkohle einigermaßen konkurrieren kann. So haben z. B. Feuerkohle (Braunkohle) 2450—2550 cal, Briketts 4800—5200 cal, Steinkohle etwa 7000 cal Heizwert.

Bergius hat ohne Lösungsmittel bei 300° durch bloßen Druck mehr Wachs aus der Kohle herausgeschmolzen, als mit Lösungsmitteln zu extrahieren ist. Die früheren Verfahren von Ramdohr (D.R.P. 2232), Behandeln der Schwelkohle mit Dampf, oder von E. v. Boyen (D.R.P. 101 373), Behandeln mit überhitztem Wasserdampf, sind durch die Extraktionsverfahren verdrängt worden; vorübergehend ist auch mit geschmolzenem Naphthalin (H. Köhler D.R.P. 204 256) extrahiert worden.

Das rohe Montanwachs wird teilweise durch Destillieren mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum bzw. durch Behandeln eines Gemisches von Wachs und Paraffin mit Schwefelsäure und Entfärbungspulver⁵⁾, evtl. nach Vorbehandlung mit Salpetersäure⁶⁾ aufgehellt.

Rohes und gereinigtes Montanwachs werden zur Herstellung von Schuhcreme, Phonographenwalzen, Isoliermaterial in der Kabelindustrie, Bohnerwachs, konsistenten Fetten und Walzenbriketts, sowie in geringerem Maße zur Kerzenfabrikation benutzt.

¹⁾ Graefe, Labor. f. die Braunkohlenteerindustrie 1923, S. 27.

²⁾ Scheithauer, Braunkohle 3, 99 (1904).

³⁾ D.R.P. 305 349 u. 325 165 der Riebeck'schen Montanwerke.

⁴⁾ F. Fischer und Schneider, Braunkohle 15, 235 (1916); F. Fischer und Gluud, Ber. 49, 1465 (1916).

⁵⁾ E. v. Boyen, Z. angew. Chem. 14, 1110 (1901).

⁶⁾ Schlickum & Co., Hamburg, D.R.P. 237 012.

2. Entstehung.

Das Montanwachs soll sich ebenso wie das Seeschlickwachs durch Tätigkeit von Algen gebildet haben ¹⁾, Scheithauer ²⁾ dagegen hält die Harzbestandteile von Nadel- und Laubhölzern für das Urmaterial des Montanwachses. Graefe findet zwischen Montanwachs und Retinit, einem typischen, in Braunkohlenflözen eingesprengten, fossilen Harz, keine Ähnlichkeit und sieht den Ursprung des Montanwachses in den fett- und wachsartigen Bestandteilen der Pflanzen, welche die Braunkohlen bildeten. Da im Montanwachs sowohl wachs- als auch harzartige Stoffe vorkommen, halten Marcusson und Smelkus ³⁾ sowohl Pflanzenwachs als auch Pflanzenharze für das mögliche Ursprungsmaterial des Bitumens; ein Übergang von Harz in Wachs oder umgekehrt sei nicht anzunehmen.

3. Eigenschaften des rohen Montanwachses.

Montanwachs aus sächsisch-thüringischer Braunkohle ist dunkel gefärbt, hart, von muscheligen Bruch, Schm. 80—90°, aus schlesischer Braunkohle Schm. 56°, aus böhmischer Kohle dicksirupartig. Bitumen aus Lausitzer Kohlen ist mehr harzartig, Schm. 115—120°.

Konstanten des Montanwachses ⁴⁾: $d^{11} = \text{nahe } 1$; $d^{100} = 0,890$; $d^{200} = 0,812$; S.-Z. = 20—30, böhmisches 39,2; V.-Z. = 60—86, böhmisches 104,7; J.-Z. = 12 bis 19; $fp = 300^\circ$; Verbrennungswärme = 9700 cal.

Montanwachs ist schon mit n_{10} alkoholischer Kalilauge in Benzollösung völlig verseifbar ⁵⁾.

Beim Destillieren, auch im hohen Vakuum, zersetzt sich das Wachs in freie Säure und Kohlenwasserstoffe. Rohes Montanwachs gibt stark die Liebermannsche Cholestolreaktion (S. 755).

Die aus Alkohol krystallisierenden Teile des rohen Montanwachses ⁶⁾ haben bei 50° $[\alpha]_D = +10^\circ$, die in Benzol löslichen Teile des Unverseifbaren eine durch hohen Harzgehalt bedingte starke Rechtsdrehung $[\alpha]_D = +56,5^\circ$ ⁷⁾.

Der Gehalt an mit Äther extrahierbarem Harz wechselt sehr stark und liegt zwischen 10 und 40,4%.

4. Chemische Zusammensetzung.

Rohes Montanwachs.

Rohes Montanwachs enthält neben schwefelhaltigen Stoffen ⁸⁾ und schwer definierbaren Bestandteilen aliphatische Ester hochmolekularer Säuren und Alkohole (s. unten) und freie Säuren. Diese sind teils aliphatische Isosäuren, teils, soweit es sich um färbende Bestandteile handelt, wahrscheinlich nicht Huminsäuren, wie Graefe ⁹⁾ annahm, sondern in leichtem Petroläther unlösliche, in heißem Normalbenzin

¹⁾ G. Kraemer und A. Spilker, Ber. **35**, 1212 (1902).

²⁾ Braunkohle **3**, 98 (1904). ³⁾ a. a. O.

⁴⁾ E. Graefe, Braunkohle **6**, 218 (1907); derselbe, Die Braunkohlenindustrie, 1922, S. 113.

⁵⁾ Pschorr und Pfaff, Z. angew. Chem. **34**, 334 (1921).

⁶⁾ Walden, Chem.-Ztg. **30**, 1167 (1906).

⁷⁾ Marcusson und Smelkus, a. a. O.

⁸⁾ G. Kraemer und A. Spilker, Ber. **35**, 1216 (1902).

⁹⁾ Graefe, Braunkohle **6**, 220 (1907).

lösliche, nicht veresterbare Oxysäuren¹⁾. Die Menge der Gesamtsäuren des Montanwachses wurde zwischen 61,8 und fast 100% gefunden²⁾.

Die Montansäure, der Hauptbestandteil des Wachses, ist teils im freien Zustand (z. B. im Acetonextrakt), teils in Form von Estern aliphatischer Alkohole im rohen Wachs enthalten; sie hat wahrscheinlich die Formel $C_{23}H_{56}O_2$ ³⁾ und ist eine Isosäure, die bei 86° schmilzt. Die Hellsche Formel $C_{29}H_{58}O_2$ und die Formeln der neuerdings im Montanwachs gefundenen Säuren⁴⁾ mit unpaareren Kohlenstoffatomzahl $C_{29}H_{58}O_2$ und $C_{27}H_{54}O_2$ erscheinen nicht sichergestellt.

Die unverseifbaren, durch Extraktion der Kalksalze des Rohwachses mit Äther und Aceton erhaltenen, durch Umkrystallisieren der acetylierten Alkohole aus Äthylalkohol bzw. Alkoholäther gereinigten höheren Alkohole des rohen Montanwachses bestehen aus Tetrakosanol $C_{24}H_{50}O$ (Mol.-Gew. 354), Cerylalkohol $C_{26}H_{54}O$ (Mol.-Gew. 382) und Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$ vom Mol.-Gew. 438⁵⁾.

Hübner⁶⁾ glaubte, Ketone $C_{16}H_{32}O$ und $C_{12}H_{24}O$ im Rohwachs nachgewiesen zu haben, die Marcusson und Smelkus als Ester kennzeichneten. Nach Grün und Ulbrich⁷⁾ kommt allerdings im destillierten Montanwachs (s. unten) ein Montanon $(C_{27}H_{55})_2 \cdot CO$, das Keton der Montansäure, vor, das bei der Krystallisation aus Essigester verfilzte Nadelchen vom Schm. 59–60° bildet. Easterfield und Taylor⁸⁾ geben dessen Schm. zu 97° an; die Differenz gegenüber Grün und Ulbrich ist noch aufzuklären. Bei einer anderen Probe destillierten Montanwachses fanden letztere neben Montanon einen durch Behandeln mit Diäthylanilin vom Keton abtrennbaren ungesättigten, braungelben, wachsartigen Körper.

Montanharz: Die verschiedenen Sorten Montanwachs unterscheiden sich vor allem, wie oben angedeutet, durch ihren Gehalt an Harzen, der durch Extrahieren des gepulverten Wachses mit Alkohol im Laboratorium oder auch durch bloßes Kaldigerieren mit Äther oder Benzol gewonnen wird, in denen sich das Harz leichter als das Wachs löst. Im allgemeinen gilt ein harzarmes Wachs als wertvoller als ein harzreiches. Harzarme sind mit einigen Ausnahmen mitteldeutsche, harzreicher böhmische Wachse, am harzreichsten ist das Wachs der Zittauer Gegend.

Mit 96%igem Alkohol erhielten z. B. Marcusson und Smelkus aus einem Montanwachs 21,6% hartes, braunschwarzes Harz, Schm. 72–75°, S.-Z. = 42,9, V.-Z. = 73,2, J.-Z. = 22,9, $d > 1$.

Das Harz wird auch technisch dem Montanwachs durch heißes Benzol, Toluol usw. entzogen. Die erkalteten Lösungen filtriert man vom ausgeschiedenen Wachs ab und dampft das Filtrat ein. Am reinsten erhält man das Harz beim Behandeln

¹⁾ Marcusson und Smelkus, Chem.-Ztg. **46**, 701 (1922).

²⁾ H. Meyer und Brod fanden 90%, Monatshefte **34**, 1143 (1913), Hell fast 100%, Z. angew. Chem. **13**, 556 (1900), Eisenreich 71%, Chem. Umsch. **16**, 211 (1909), Marcusson und Smelkus 61,8%, a. a. O.

³⁾ Pschorr und Pfaff, Ber. **53**, 2147 (1920); s. a. Meyer und Brod, loc. cit.

⁴⁾ H. Tropsch und H. Kreutzer, Brennstoffchemie **3**, 177, 193, 212 (1922).

⁵⁾ Pschorr und Pfaff, loc. cit. ⁶⁾ Inauguraldissert., Halle 1903, 20.

⁷⁾ Chem. Umsch. **23**, 57 (1916) u. **24**, 45 (1917).

⁸⁾ J. Chem. Soc. **99**, 2298 (1911).

des Rohwachses mit flüssiger schwefliger Säure, in welcher ungesättigte Harzkörper leicht löslich, die gesättigten Bestandteile des Wachses unlöslich sind¹⁾.

Destilliertes und raffiniertes Montanwachs.

Beim Destillieren von rohem Montanwachs²⁾ erhält man eine talgähnliche, unkrystallinische Masse vom Schm. 55—60°. Bei wiederholtem Destillieren entstehen immer mehr ölige Bestandteile und nur wenig Paraffin; letzteres soll nach Hübner Dokosan, C₂₂H₄₆, Schm. 52—53°, sein. Beim Destillieren unter Atmosphärendruck³⁾ erfolgt unter Aufschäumen Abspaltung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff, dann Zersetzung in Methan, Olefine, Kohlensäure und eine halbflüssige Masse aus Kohlenwasserstoffen. Beim Destillieren unter vermindertem Druck wird die zweite Spaltung vermieden, und man erhält eine gelbweiße, wachsartige Masse vom Schm. 74—78°. Bei der Destillation werden Harzstoffe und Schwefelverbindungen zersetzt, Wachsester unter Bildung von freien Fettsäuren und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, teilweise mit Zusammenschluß von 2 Mol. Fettsäure unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure und Bildung von Keton gespalten, und es verbleiben im Rückstand Pechstoffe, sog. Montanpech, das noch unzersetztes Wachs, freie Säuren, Lactone, Ketone und Asphaltstoffe enthält⁴⁾.

Durch Destillieren des Wachses mit Wasserdampf unter Druckverminderung und wiederholtes Pressen des mit Benzin und Entfärbungspulver behandelten Destillates gewinnt man etwa 30% einer weißen, krystallinischen Masse vom Schm. 70—80°, so daß die Herstellung dieses Produktes mit großen Verlusten verknüpft und sehr teuer ist. Der saure Anteil des Destillats besteht aus Montansäure, das Unverseifbare aus Montanon (s. oben).

Tabelle 180.

Eigenschaften des destillierten und raffinierten Montanwachses.

	Lewko- witsch	Graefe			Eisen- reich	Marcusson u. Smelkus
Schmelzpunkt °C	80	80	77	75	77	73—75
Säurezahl	123,0	101,6	71,0	42,4	93,0	65,3
Esterzahl	3,6	0,0	2,8	19,6	1,5	10,7
Verseifungszahl	126,6	101,6	73,8	62,0	94,5	76,0
Jodzahl	—	9,8	—	—	12,0	—
Ber. Gehalt a. Montan- säure %	32	77,0	53,7	32,0	70,4	49,5
Unverseifbares %	6,8	23,0	46,3	68,0	29,6	50,5

¹⁾ Fischer und Gluud, Ber. 49, 1469 (1916). ²⁾ v. Boyen, a. a. O.

³⁾ Kraemer und Spilker, Ber. 35, 1215 (1902).

⁴⁾ Marcusson und Smelkus, loc. cit.

Das wechselnde Verhalten des Montanwachses, besonders die hohen Säurezahlen der älteren Muster sind auf die Art ihrer Herstellung zurückzuführen; die bei niedriger Temperatur vorgenommene Pressung ergibt höheren Ketongehalt.

5. Prüfung von rohem Montanwachs.

Das Montanwachs (sog. Bitumen) soll rein sein und möglichst wenig benzolunlösliche Stoffe (Kohlenstaub) enthalten und für bestimmte Verarbeitungszwecke eine möglichst hohe Verseifungszahl haben.

Flammpunkt liegt bei etwa 300°, wenn kein Extraktionsmittel zugegen ist.

Schmelzpunkt gewöhnlich zwischen 80 und 90°, bestimmt nach Kraemer und Sarnow S. 321.

Das Benzolunlösliche wird im Extraktionsapparat in einer gewogenen Papierpatrone (s. S. 539) bestimmt.

Aschegehalt: Reines Bitumen muß aschearm sein. Die Asche besteht normalerweise aus Kalk, Eisen und Magnesia. Aus hochwertigem Pyropissit extrahiertes Bitumen enthielt noch 4,6% Asche.

Die Asche wird durch vorsichtiges Verbrennen und Verglühen von 1 g Substanz im Porzellantiegel bestimmt.

Verseiftes Montanwachs, wie es für Schuhcremeindustrie manchmal in den Handel gelangt, erkennt man an der mangelnden Säure- und Verseifungszahl und an dem stark alkalischen Aschengehalt.

Säurezahl: An Stelle der üblichen Bestimmung, bestehend in der Titration einer Auflösung von etwa 1 g Wachs in Toluol-Alkohol (1 : 1) mit $n/_{10}$ alkoholischer Lauge bei Gegenwart von Alkaliblauf 6 B oder Thymolphthalein als Indicator wird neuerdings wegen der Schwierigkeiten der Beobachtung des Farbumschlages bei sehr dunklen Wachsen folgendes Verfahren¹⁾ vorgeschlagen, das auf der Umsetzung der alkoholischen Lösungen der freien Wachssäuren mit Natriumacetat und Chlorcalcium in unlösliche Kalksalze und die äquivalente Menge freigewordener leicht titrierbarer Essigsäure beruht. In ähnlicher Weise wird auch die Verseifungszahl bestimmt.

1—1,5 g Substanz werden im 200-cm³-Meßkolben mit 20 cm³ Alkohol und 20 cm³ Benzol auf siedendem Wasserbad unter Zugabe von etwa 1 g Natriumacetat 5 min gelinde gekocht und dann mit überschüssiger neutraler Chlorcalciumlösung versetzt. Nach weiterem kurzen Kochen kühlt man ab, verdünnt mit neutralem Alkohol bis zu 200 cm³ und filtriert die ausgefallenen unlöslichen Kalksalze der Fettsäuren und andere in der Kälte unlösliche Bestandteile durch ein trockenes Filter. Vom Filtrat wird ein aliquoter Teil der Flüssigkeit mit etwa der zweifachen Menge neutralen Wassers versetzt und mit $n/_{10}$ oder $n/_{40}$ wäßriger Lauge heiß titriert. Zuvor ist aus der sich abscheidenden dunklen Benzolschicht das Benzol abzudampfen und der ausgeschiedene ölige Rückstand ist mitzutitrieren. Die Säurezahl berechnet sich nach der Formel $S.-Z. = \frac{c/_{50} \cdot b \cdot 56,2}{\alpha}$, in der α die angewendete Substanzmenge, b das Verhältnis von 200 cm³ zum Volumen der abfiltrierten Lösung und c die verbrauchten cm³ $n/_{50}$ Lauge darstellen.

¹⁾ R. Pschorr, Pfaff und Berndt, Z. angew. Chem. **34**, 334 (1921).

Verseifungszahl: 1—1,5 g Substanz werden im 200-cm³-Meßkolben mit 50 cm³ n/10 alkoholischer Lauge unter Zusatz von Benzol bis zur klaren Lösung 3—4 h verseift. Nach Zugabe von n/10 alkoholischer Essigsäure (etwas mehr als der zugesetzten Menge Alkali entspricht) und Chlorcalcium (alkoholisch) wird nach kurzem gelinden Kochen abgekühlt, mit neutralem Alkohol bis 200 cm³ aufgefüllt und der vom Kalkseifenniederschlag usw. abfiltrierte aliquote Teil im Erlenmeyer mit reichlicher Menge Wasser versetzt und heiß nach vorsichtigem Abdampfen des Benzols titriert.

$$\text{V.-Z.} = \frac{(p-q + r/5) \cdot 5,611}{a}$$

Es bedeuten a und b dasselbe wie oben, p die zur Verseifung angesetzten cm³ Lauge, q die hinzugefügten cm³ Essigsäure, r die zum Zurücktitrieren benutzten cm³ Lauge.

Harzgehalt: 2 g Wachs werden sehr fein gepulvert durch feine Gaze gesiebt und vom feinen Pulver 1 g mit 5 cm³ Äther 3 mal geschüttelt, die Lösungen werden filtriert und das Gelöste nach vorsichtigem Abdampfen des Äthers gewogen (Graefe). Die Methode ist nach Angabe des Autors nur annähernd genau.

Entharztes Wachs ist wertvoller als harzhaltiges, da es weniger spröde ist und ausgeprägteren Wachscharakter zeigt.

Zehntes Kapitel.

Öle zur Erzaufbereitung (Flotations- oder Schwimmverfahren).

I. Technologie und Theorie.

Die Schwimmaufbereitungsverfahren beruhen darauf, daß gewisse feste Stoffe, z. B. die wertvollen sulfidischen oder oxydischen Erze beim starken Schütteln (z. B. durch Lufteinblasen) mit Wasser und kleinen Mengen einer leichteren organischen Flüssigkeit, z. B. Öl, infolge ihrer hydrophoben Eigenschaften an die Oberfläche der organischen Flüssigkeit gerissen werden, während die hydrophile Gangart (Quarz usw.) in die wäßrige Flüssigkeit geht.

F. B. Hofmann¹⁾ hat diese auf Grenzflächenspannung zwischen den beiden Flüssigkeiten sowie zwischen jeder der Flüssigkeiten und dem aufschwimmenden festen Körper (Erz usw.) beruhenden Erscheinungen an Pulvern und Blättchen von Gips, Glas, Molybdänsulfid sowie Wasser und verschiedenen organischen Flüssigkeiten (Chloroform, Äther, Benzol, Xylol, Isoamylalkohol, Paraffinöl) studiert. Gips, Glas usw. gingen als hydrophile Stoffe stets ins Wasser, während Metallsulfide (MoS_2 , PbS , HgS u. a.) und Oxyde (Pb_3O_4 , Fe_3O_4 , HgO u. a.), Halogenide (AgJ , HgJ_2 , PbJ_2 u. a.) sowie Kohle mehr oder minder als hydrophobe Stoffe an die Grenzfläche gingen bzw. z. T. ganz von der organischen Flüssigkeit umhüllt werden.

Zwar sollen die Unterschiede im Benetzen der festen Erzphase bei den verschiedenen organischen Flüssigkeiten nicht groß sein, doch werden die Kohlenwasserstofföle, Paraffinöl und Petroleum als stark benetzende organische Flüssigkeiten hervorgehoben.

Auf diesen Benetzungs- und Verdrängungserscheinungen beruhen die Flotations- oder Schwimmverfahren von Elmore-Cattermole²⁾. (Schon lange vor den Elmoreschen Patenten hat man, wie Nathanson³⁾

¹⁾ Z. physik. Chem. 83, 385 (1913); s. a. E. Berl und H. Vierheller, Z. angew. Chem. 36, 161 (1923). Die von der obigen, auf Oberflächenkräfte gegründeten Auffassung entgegenstehende Annahme, daß kolloidchemische Erscheinungen, also die vermeintlich positive Ladung der aufschwimmenden Sulfide und die negative Ladung der organischen Flüssigkeit das Adhären der ersteren an letzterer und die hydrophile Eigenschaft der vermeintlich elektronegativ geladenen, vom negativ geladenen Öl abgestoßenen Gangart bewirken (Simmersbach, Chem.-Ztg. 45, 357 u. 383 [1921] und Vageler, Metall u. Erz 17, 113 [1920]; Die Schwimmaufbereitung der Erze, Dresden 1921), wird auf Grund kataphoretischer Versuche von Ryschkewitsch, Chem.-Ztg. 45, 487 (1921) und J. Traube, Metall u. Erz 18, 405 (1921), in Übereinstimmung mit H. Freundlich, Kapillarchemie, 3. Aufl., Nachträge, S. 1187/88, abgelehnt.

²⁾ Hoover, Concentrating Ores by Flotation, London 1912; Vageler, loc. cit.; Richard, Concentration by Flotation, New York 1921; Glatzel, Ein Beitrag zum Elmoreschen Extraktionsverfahren, Diss. Dresden 1908; Moldenhauer, Der Elmore-Vakuum-Prozeß, Diss. Breslau 1915.

³⁾ Siehe H. Freundlich, Kapillarchemie, 1922, S. 21.

bemerkte, Graphit von seinen erdigen Verunreinigungen durch ein Schwimmverfahren gereinigt.) Das feingepulverte Erz wird in Wasser eingeführt, das mit einer Ölschicht bedeckt ist. Durch Einblasen von Luft¹⁾ oder Entwickeln von Kohlensäure erzeugt man einen kräftigen Schaum, der abgetrennt das Öl und die an diesem haftenden hydrophoben Erzteilchen enthält, während die hydrophile Gangart im Wasser verbleibt. Das Schäumen dient dazu, durch eine möglichst große Oberflächenentwicklung an Öl zu sparen, das seine aufschwimmende Wirkung schon in sehr dünner Schicht ausübt und daher im Flotationsprozeß nur in minimalen Mengen benötigt wird.

Zur Erhöhung der capillaraktiven Kraft werden den Ölen auch Amylalkohol oder Phenole zugesetzt, wodurch die Schaumbildung und der Flotationseffekt erhöht werden.

E. Berl und H. Vierheller²⁾ studierten den Einfluß der spez. Gewichte der einzelnen flüssigen und festen Phase und insbesondere den Einfluß von Farbstoffzusätzen zur wäßrigen Schicht auf das Schwimmen von Quarz; sie stellten hierbei fest, daß der hydrophile Quarz durch basische Farbstoffzusätze hydrophob wird und in Benzol zum Aufschwimmen kommt.

II. Auswahl der Öle.

Als Flotationsöle werden besonders Braunkohlen-, Steinkohlen- und Holzteeröle, letztere z. B. bei der Graphitaufbereitung³⁾, ferner Schieferöle⁴⁾, jedoch auch, z. B. bei Erzaufbereitung, Olein, in Australien Eucalyptusöl (Angabe J. Traube's) usw. benutzt. Ein wesentliches Erfordernis ist meistens eine gute Schaumbildung des Öles beim Durchblasen von Luft durch das Gemisch Erz, Gangart und Wasser; diese Eigenschaft wird evtl. durch die oben erwähnten Zusätze verbessert. Ein als Holzgeist bezeichnetes, also offenbar sehr leichtes Holzteeröl erwies sich bei Graphitaufbereitungsversuchen⁵⁾ wegen ungenügenden Schäumens als ungeeignet, geeigneter dagegen war viscoses dunkelbraunes Buchenholzteeröl. Als benetzender Zusatz wurden noch wenige Tropfen verd. Schwefelsäure benutzt. Der Verbrauch an Flotationsöl betrug im vorliegenden Fall bei einer Ausbringung von 75–90% Graphit 0,486 kg auf 1 T. Rohgraphit, war aber durch Wiederverwendung der benutzten Flotationswässer noch um 25–30% zu verringern.

Man ersieht aus vorstehenden, in der Literatur mitgeteilten Erfahrungen, daß es bei der Auswahl der Flotationsöle unter anderem auf gutes Schaumvermögen, das evtl. durch geeignete Zusätze zu verbessern ist, auf Billigkeit und geringen Verbrauch ankommt, daß aber auch teurere Produkte wie Olein Verwendung finden. Im allgemeinen scheinen bisher die Anforderungen an die zu wählenden Öle hauptsächlich empirisch von Fall zu Fall unter Berücksichtigung der wechselnden Beschaffenheit der aufzubereitenden Materialien und ihrer Benetzbarkeit festgestellt worden zu sein.

¹⁾ W. Groß, Z. angew. Chem. **35**, 681 (1912).

²⁾ loc. cit. ³⁾ W. Groß, loc. cit.

⁴⁾ Petroleum Times, **6**, 11–12 (1921); d. Petroleum **20**, 859 (1924).

⁵⁾ Derselbe, loc. cit.

Elftes Kapitel.
Physikalisch-chemische Tabellen.

**I. Korrekturen für den herausragenden Faden bei
 Quecksilberthermometern¹⁾.**

(Fadenkorrekturen nach der Formel: Korrektur = $\alpha n (t - t')$ s. S. 4.)

Tabelle 181.

1. Stab- und Einschlußthermometer aus Jenaer Glas 16III von -30
 bis 100° .

$\alpha = 0,000\ 156.$

<i>n</i>	<i>t - t'</i>								<i>n</i>
	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	
10	0,02	0,03	0,05	0,06	0,08	0,09	0,11	0,12	10
20	0,03	0,06	0,09	0,12	0,16	0,19	0,22	0,25	20
30	0,05	0,09	0,14	0,19	0,23	0,28	0,33	0,37	30
40	0,06	0,12	0,19	0,25	0,31	0,37	0,44	0,50	40
50	0,08	0,16	0,23	0,31	0,39	0,47	0,55	0,62	50
60	0,09	0,19	0,28	0,37	0,47	0,56	0,65	0,75	60
70		0,22	0,33	0,44	0,55	0,65	0,76	0,87	70
80			0,37	0,50	0,62	0,75	0,87	1,00	80
90				0,56	0,70	0,84	0,98	1,12	90
100					0,78	0,94	1,09	1,25	100
110						1,03	1,20	1,37	110
120							1,31	1,50	120
130								1,62	130

¹⁾ Nach Landolt-Börnstein, 5. Aufl. S. 212/13.

II. Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum¹⁾.

Zu dem durch Wägung in Luft gefundenen Gewicht P ist zu addieren: $P \delta (1/d - 1/d_1)$, wobei bezeichnet: d das spez. Gewicht der abgewogenen Substanz, d_1 das spez. Gewicht der Gewichtsstücke, δ die Dichte (Gewicht von 1 cm³ in g) der Luft während der Wägung (angenähert $\delta = 0,0012$). In der folgenden Tabelle ist $R = \delta (1/d - 1/d_1) 1000$ für Körper, deren spez. Gewicht zwischen 0,70 und 1,35 liegt, und welche entweder mit Platin-Iridiumgewichten ($d_1 = 21,55$) oder Messing ($d_1 = 8,4$) abgewogen wurden. Das auf den luftleeren Raum reduzierte Gewicht ist alsdann: $P + P \cdot R/1000$.

Tabelle 184.

d	R Platin- iridium- gewichte	R Messing- gewichte	d	R Platin- iridium- gewichte	R Messing- gewichte
0,70	+ 1,66	+ 1,57	0,96	+ 1,20	+ 1,10
0,72	1,62	1,52	0,98	1,17	1,08
0,74	1,57	1,48	1,00	1,14	1,06
0,76	1,53	1,44	1,02	1,12	1,03
0,78	1,48	1,40	1,04	1,10	1,01
0,80	1,44	1,36	1,06	1,08	0,99
0,82	1,41	1,32	1,08	1,06	0,97
0,84	1,38	1,28	1,10	1,04	0,95
0,86	1,34	1,25	1,15	0,99	0,90
0,88	1,31	1,22	1,20	0,94	0,86
0,90	1,28	1,19	1,25	0,90	0,82
0,92	1,25	1,16	1,30	0,87	0,78
0,94	1,22	1,13	1,35	0,84	0,74

III. Dichte des Wassers²⁾

zwischen 10 und 25° Temperaturskala der P.T.R.

Tabelle 185.

Grad	Zehntelgrade									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0,999 727	718	709	700	691	681	672	662	652	642
11	632	622	612	601	591	580	569	558	547	536
12	525	513	502	490	478	466	454	442	429	417
13	404	391	379	366	353	339	326	312	299	285
14	271	257	243	229	215	200	186	171	156	141
15	126	111	096	081	065	050	034	018	002	*986
16	0,998 970	953	937	920	904	887	870	853	836	819
17	801	784	766	749	731	713	695	677	659	640
18	622	603	585	566	547	528	509	490	471	451
19	432	412	392	372	352	332	312	292	271	251

¹⁾ Landolt-Börnstein, 5. Aufl. S. 49.

²⁾ Landolt-Börnstein, S. 74.

(Fortsetzung der Tabelle 185.)

Grad	Zehntelgrade									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
20	0,998 230	210	189	168	147	126	105	083	062	040
21	019	*997	*975	*953	*931	*909	*887	*864	*842	*819
22	0,997 797	774	751	728	705	682	659	635	612	588
23	565	541	517	493	469	445	421	396	372	347
24	323	298	273	248	223	198	173	147	122	096
25	071	045	019	*994	*968	*941	*915	*889	*863	*836

IV. Volumen- und Gewichtsprocente wäßrigen Alkohols¹⁾.

(v/o = Volumenprocente, g/o = wahre Gewichtsprocente.)

Tabelle 186.

v/o	g/o	v/o	g/o	v/o	g/o	v/o	g/o	v/o	g/o
0	0,00								
1	0,81	21	17,10	41	34,26	61	53,15	81	74,68
2	1,62	22	17,94	42	35,16	62	54,16	82	75,85
3	2,42	23	18,78	43	36,05	63	55,17	83	77,03
4	3,22	24	19,61	44	36,95	64	56,19	84	78,22
5	4,02	25	20,45	45	37,86	65	57,21	85	79,43
6	4,83	26	21,29	46	38,77	66	58,24	86	80,65
7	5,63	27	22,13	47	39,69	67	59,28	87	81,88
8	6,44	28	22,98	48	40,61	68	60,32	88	83,13
9	7,25	29	23,83	49	41,54	69	61,37	89	84,39
10	8,06	30	24,69	50	42,48	70	62,43	90	85,67
11	8,87	31	25,54	51	43,42	71	63,50	91	86,97
12	9,68	32	26,40	52	44,37	72	64,58	92	88,30
13	10,49	33	27,26	53	45,32	73	65,67	93	89,65
14	11,31	34	28,12	54	46,28	74	66,76	94	91,02
15	12,13	35	28,98	55	47,24	75	67,86	95	92,42
16	12,95	36	29,86	56	48,21	76	68,97	96	93,85
17	13,78	37	30,73	57	49,18	77	70,09	97	95,31
18	14,61	38	31,61	58	50,16	78	71,22	98	96,82
19	15,44	39	32,49	59	51,15	79	72,37	99	98,38
20	16,27	40	33,37	60	52,15	80	73,52	100	100,00

¹⁾ Landolt-Börnstein, S. 457.

V. Spez. Gewicht ($d^{15/4}$) von Äthylalkohol-Wassermischungen nach Gewichtsprozenten¹⁾.

g Substanz in 100 g Lösung. Nach Mendelejeff, ber. von der Kaiserl. Normal-Eichungskommission. (g/o = Gewichtsprocente.)

Tabelle 187.

g/o	$d^{15/4}$	g/o	$d^{15/4}$	g/o	$d^{15/4}$	g/o	$d^{15/4}$	g/o	$d^{15/4}$
1	0,99725	21	0,96956	41	0,93692	61	0,89296	81	0,84533
2	0,99544	22	0,96829	42	0,93489	62	0,89064	82	0,84285
3	0,99368	23	0,96699	43	0,93284	63	0,88832	83	0,84035
4	0,99198	24	0,96566	44	0,93076	64	0,88599	84	0,83784
5	0,99034	25	0,96429	45	0,92866	65	0,88366	85	0,83532
6	0,98877	26	0,96290	46	0,92654	66	0,88132	86	0,83277
7	0,98726	27	0,96145	47	0,92439	67	0,87898	87	0,83019
8	0,98581	28	0,95997	48	0,92223	68	0,87662	88	0,82760
9	0,98443	29	0,95844	49	0,92005	69	0,87426	89	0,82497
10	0,98308	30	0,95687	50	0,91785	70	0,87189	90	0,82233
11	0,98177	31	0,95525	51	0,91565	71	0,86952	91	0,81965
12	0,98050	32	0,95360	52	0,91342	72	0,86714	92	0,81692
13	0,97925	33	0,95190	53	0,91118	73	0,86475	93	0,81417
14	0,97803	34	0,95016	54	0,90893	74	0,86235	94	0,81137
15	0,97683	35	0,94838	55	0,90667	75	0,85995	95	0,80853
16	0,97563	36	0,94656	56	0,90441	76	0,85754	96	0,80564
17	0,97443	37	0,94470	57	0,90214	77	0,85512	97	0,80269
18	0,97324	38	0,94281	58	0,89985	78	0,85268	98	0,79971
19	0,97203	39	0,94087	59	0,89756	79	0,85024	99	0,79666
20	0,97080	40	0,93891	60	0,89526	80	0,84779	100	0,79356

VI. Ausdehnung von Äthylalkohol-Wassermischungen²⁾.

(g/o = Gewichtsprocente.)

Tabelle 188.

g/o	$d_{0/15^3)}$	$d_{10/15}$	$d_{15/15}$	$d_{20/15}$	$d_{30/15}$
0	1,00072	1,00058	1,00000	0,99912	0,99663
1	0,99875	0,99866	0,99812	0,99724	0,99481
2	0,99690	0,99682	0,99630	0,99543	0,99302
3	0,99514	0,99507	0,99454	0,99367	0,99128
4	0,99350	0,99340	0,99284	0,99198	0,98957

¹⁾ Landolt-Börnstein, S. 449.

²⁾ Landolt-Börnstein, S. 450.

³⁾ Umzurechnen auf Wasser von 4° mit dem Faktor 0,99913.

(Fortsetzung der Tabelle 188.)

<i>g/o</i>	<i>d</i> 0/15 ¹⁾	<i>d</i> 10/15	<i>d</i> 15/15	<i>d</i> 20/15	<i>d</i> 30/15
5	0,99196	0,99179	0,99120	0,99034	0,98789
10	0,98558	0,98478	0,98393	0,98283	0,97994
15	0,98074	0,97896	0,97768	0,97618	0,97249
20	0,97638	0,97346	0,97164	0,96962	0,96500
25	0,97158	0,96749	0,96513	0,96255	0,95697
30	0,96572	0,96054	0,95770	0,95464	0,94822
35	0,95848	0,95243	0,94920	0,94579	0,93871
40	0,94999	0,94324	0,93973	0,93605	0,92851
45	0,94044	0,93319	0,92947	0,92565	0,91783
50	0,93009	0,92254	0,91865	0,91473	0,90670
55	0,91916	0,91145	0,90746	0,90344	0,89524
60	0,90794	0,90007	0,89604	0,89193	0,88355
65	0,89659	0,88853	0,88443	0,88023	0,87168
70	0,88504	0,87685	0,87265	0,86838	0,85967
75	0,87326	0,86497	0,86070	0,85637	0,84751
80	0,86119	0,85285	0,84852	0,84413	0,83517
85	0,84879	0,84039	0,83604	0,83164	0,82263
90	0,83579	0,82737	0,82304	0,81867	0,80972
95	0,82185	0,81349	0,80923	0,80494	0,79619
96	0,81892	0,81058	0,80634	0,80207	0,79338
97	0,81594	0,80762	0,80339	0,79914	0,79052
98	0,81291	0,80460	0,80040	0,79617	0,78762
99	0,80982	0,80153	0,79735	0,79315	0,78468
100	0,80667	0,79840	0,79425	0,79008	0,78169

VII. Prozentgehalt und spez. Gewichte von Alkalien und Säuren.

Tabelle 189.

Kalilauge bei 15° (Lunge ber.).

Spez. Gewicht	Baumé	Twaddell	100 Gew. Tl. enthält.		1 l enthält g	
			K ₂ O	KOH	K ₂ O	KOH
1,007	1	1,4	0,7	0,9	7	9
1,014	2	2,8	1,4	1,7	14	17
1,022	3	4,4	2,2	2,6	22	26
1,029	4	5,8	2,9	3,5	30	36
1,037	5	7,4	3,8	4,5	39	46
1,045	6	9,0	4,7	5,6	49	58
1,052	7	10,4	5,4	6,4	57	67
1,060	8	12,0	6,2	7,4	66	78
1,067	9	13,4	6,9	8,2	74	88
1,075	10	15,0	7,7	9,2	83	99

¹⁾ Umzurechnen auf Wasser von 4° mit dem Faktor 0,99913.

(Fortsetzung der Tabelle 189.)

Spez. Gewicht	Baumé	Twaddell	100 Gew. Tl. enthält.		l l enthält g	
			K ₂ O	KOH	K ₂ O	KOH
1,083	11	16,6	8,5	10,1	92	109
1,091	12	18,2	9,2	10,9	100	119
1,100	13	20,0	10,1	12,0	111	132
1,108	14	21,6	10,8	12,9	119	143
1,116	15	23,2	11,6	13,8	129	153
1,125	16	25,0	12,4	14,8	140	167
1,134	17	26,8	13,2	15,7	150	178
1,142	18	28,4	13,9	16,5	159	188
1,152	19	30,4	14,8	17,6	170	203
1,162	20	32,4	15,6	18,6	181	216
1,171	21	34,2	16,4	19,5	192	228
1,180	22	36,0	17,2	20,5	203	242
1,190	23	38,0	18,0	21,4	214	255
1,200	24	40,0	18,8	22,4	226	269
1,210	25	42,0	19,6	23,3	237	282
1,220	26	44,0	20,3	24,2	248	295
1,231	27	46,2	21,1	25,1	260	309
1,241	28	48,2	21,9	26,1	272	324
1,252	29	50,4	22,7	27,0	284	338
1,263	30	52,6	23,5	28,0	297	353
1,274	31	54,8	24,2	28,9	308	368
1,285	32	57,0	25,0	29,8	321	385
1,297	33	59,4	25,8	30,7	335	398
1,308	34	61,6	26,7	31,8	349	416
1,320	35	64,0	27,5	32,7	363	432
1,332	36	66,4	28,3	33,7	377	449
1,345	37	69,0	29,3	34,9	394	469
1,357	38	71,4	30,2	35,9	410	487
1,370	39	74,0	31,0	36,9	425	506
1,383	40	76,6	31,8	37,8	440	522
1,397	41	79,4	32,7	38,9	457	543
1,410	42	82,0	33,5	39,9	472	563
1,424	43	84,8	34,4	40,9	490	582
1,438	44	87,6	35,4	42,1	509	605
1,453	45	90,6	36,5	43,4	530	631
1,468	46	93,6	37,5	44,6	549	655
1,483	47	96,6	38,5	45,8	571	679
1,498	48	99,6	39,6	47,1	593	706
1,514	49	102,8	40,6	48,3	615	731
1,530	50	106,0	41,5	49,4	635	756
1,546	51	109,2	42,5	50,6	655	779
1,563	52	112,6	43,6	51,9	681	811
1,580	53	116,0	44,7	53,2	706	840
1,597	54	119,4	45,8	54,5	731	870
1,615	55	123,0	47,0	55,9	754	902
1,634	56	126,8	48,3	57,5	789	940

Tabelle 190.
 Natronlauge bei 15° (Lunge ber.).

Spez. Gewicht	Baumé	Twaddell	Proz. Na ₂ O	Proz. NaOH	l l enthält g	
					Na ₂ O	NaOH
1,007	1	1,4	0,46	0,59	4,6	6,0
1,014	2	2,8	0,93	1,20	9,4	12,0
1,022	3	4,4	1,43	1,85	14,6	18,9
1,029	4	5,8	1,94	2,50	20,0	25,7
1,036	5	7,2	2,44	3,15	25,3	32,6
1,045	6	9,0	2,94	3,79	30,7	39,6
1,052	7	10,4	3,49	4,50	36,7	47,3
1,060	8	12,0	4,03	5,20	42,7	55,0
1,067	9	13,4	4,54	5,86	48,4	62,5
1,075	10	15,0	5,10	6,58	54,8	70,7
1,083	11	16,6	5,66	7,30	61,3	79,1
1,091	12	18,2	6,25	8,07	68,3	88,0
1,100	13	20,0	6,81	8,78	74,9	96,6
1,108	14	21,6	7,36	9,50	81,5	105,3
1,116	15	23,2	7,98	10,30	89,0	114,9
1,125	16	25,0	8,57	11,06	96,4	124,4
1,134	17	26,8	9,22	11,90	104,6	134,9
1,142	18	28,4	9,84	12,69	112,5	145,0
1,152	19	30,4	10,46	13,50	120,5	155,5
1,162	20	32,4	11,12	14,35	129,2	166,7
1,171	21	34,2	11,74	15,15	137,5	177,4
1,180	22	36,0	12,40	16,00	146,3	188,8
1,190	23	38,0	13,11	16,91	156,0	201,2
1,200	24	40,0	13,80	17,81	165,6	213,7
1,210	25	42,0	14,50	18,71	175,5	226,4
1,220	26	44,0	15,23	19,65	185,8	239,7
1,231	27	46,2	15,97	20,60	196,6	253,6
1,241	28	48,2	16,70	21,55	207,2	267,4
1,252	29	50,4	17,43	22,50	218,2	281,7
1,263	30	52,6	18,21	23,50	230,0	296,8
1,274	31	54,8	18,97	24,48	241,7	311,9
1,285	32	57,0	19,77	25,50	254,0	327,7
1,297	33	59,4	20,60	26,58	267,2	344,7
1,308	34	61,6	21,43	27,65	280,0	361,7
1,320	35	64,0	22,35	28,83	295,0	380,6
1,332	36	66,4	23,25	30,00	309,7	399,6
1,345	37	69,0	24,18	31,20	325,2	419,6
1,357	38	71,4	25,19	32,50	341,8	441,0
1,370	39	74,0	26,14	33,73	358,1	462,1
1,383	40	76,6	27,13	35,00	375,2	484,1
1,397	41	79,4	28,18	36,36	393,7	507,9
1,410	42	82,0	29,18	37,65	411,4	530,9
1,424	43	84,8	30,27	39,06	431,0	556,2
1,438	44	87,6	31,37	40,47	451,1	582,0
1,453	45	90,6	32,57	42,02	473,2	610,6
1,468	46	93,6	33,77	43,58	495,7	639,8
1,483	47	96,6	35,00	45,16	519,1	669,7
1,498	48	99,6	36,22	46,73	542,6	700,0
1,514	49	102,8	37,52	48,41	568,1	732,9
1,530	50	106,0	38,83	50,10	594,1	766,5

Tabelle 191.
Volumgewichte von Salzsäure verschiedener Konzentration (Lunge und Marchlewski).

Volum.-Gew. bei 15° 4 ^o (luftl. Raum)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei						1 Liter enthält Kilogramm					
			chemisch reiner Säure						HCl					
			Proz. HCl	Proz. 18grad. Säure	Proz. 19grad. Säure	Proz. 20grad. Säure	Proz. 21grad. Säure	Proz. 22grad. Säure	Säure von 18° B.	Säure von 19° B.	Säure von 20° B.	Säure von 21° B.	Säure von 22° B.	
1,000	0,0	0,0	0,16	0,57	0,53	0,49	0,47	0,45	0,0016	0,0057	0,0053	0,0049	0,0047	0,0045
1,005	0,7	1	1,15	4,08	3,84	3,58	3,42	3,25	0,012	0,041	0,039	0,036	0,034	0,033
1,010	1,4	2	2,14	7,60	7,14	6,66	6,36	6,04	0,022	0,077	0,072	0,067	0,064	0,061
1,015	2,1	3	3,12	11,08	10,41	9,71	9,27	8,81	0,032	0,113	0,106	0,099	0,094	0,089
1,020	2,7	4	4,13	14,67	13,79	12,86	12,27	11,67	0,042	0,150	0,141	0,131	0,125	0,119
1,025	3,4	5	5,15	18,30	17,19	16,04	15,30	14,55	0,053	0,188	0,176	0,164	0,157	0,149
1,030	4,1	6	6,15	21,85	20,53	19,16	18,27	17,38	0,064	0,225	0,212	0,197	0,188	0,179
1,035	4,7	7	7,15	25,40	23,87	22,27	21,25	20,20	0,074	0,263	0,247	0,231	0,220	0,209
1,040	5,4	8	8,16	28,99	27,24	25,42	24,25	23,06	0,085	0,302	0,283	0,264	0,252	0,240
1,045	6,0	9	9,16	32,55	30,58	28,53	27,22	25,88	0,096	0,340	0,320	0,298	0,284	0,270
1,050	6,7	10	10,17	36,14	33,95	31,68	30,22	28,74	0,107	0,380	0,357	0,333	0,317	0,302
1,055	7,4	11	11,18	39,73	37,33	34,82	33,22	31,59	0,118	0,419	0,394	0,367	0,351	0,333
1,060	8,0	12	12,19	43,32	40,70	37,97	36,23	34,44	0,129	0,459	0,431	0,403	0,384	0,365
1,065	8,7	13	13,19	46,87	44,04	41,09	39,20	37,27	0,141	0,499	0,469	0,438	0,418	0,397
1,070	9,4	14	14,17	50,35	47,31	44,14	42,11	40,04	0,152	0,539	0,506	0,472	0,451	0,428
1,075	10,0	15	15,16	53,87	50,62	47,22	45,05	42,84	0,163	0,579	0,544	0,508	0,484	0,460
1,080	10,6	16	16,15	57,39	53,92	50,31	47,99	45,63	0,174	0,620	0,582	0,543	0,518	0,493
1,085	11,2	17	17,13	60,87	57,19	53,36	50,90	48,40	0,186	0,660	0,621	0,579	0,552	0,523
1,090	11,9	18	18,11	64,35	60,47	56,41	53,82	51,17	0,197	0,701	0,659	0,615	0,587	0,558
1,095	12,4	19	19,06	67,73	63,64	59,37	56,64	53,86	0,209	0,742	0,697	0,650	0,620	0,590
1,100	13,0	20	20,01	71,11	66,81	62,33	59,46	56,54	0,220	0,782	0,735	0,686	0,654	0,622
1,105	13,6	21	20,97	74,52	70,01	65,32	62,32	59,26	0,232	0,823	0,774	0,722	0,689	0,655
1,110	14,2	22	21,92	77,89	73,19	68,28	65,14	61,94	0,243	0,865	0,812	0,758	0,723	0,687

(Fortsetzung der Tabelle 191.)

Volum.-Gew. bei 15° bei 4° (luftl. Raum)	Grad Raumē	Grad T'wadell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure						1 Liter enthält Kilogramm					
			Proz. HCl	Proz. 18 Grad. Säure	Proz. 19 Grad. Säure	Proz. 20 Grad. Säure	Proz. 21 Grad. Säure	Proz. 22 Grad. Säure	HCl	Säure von 18° B.	Säure von 19° B.	Säure von 20° B.	Säure von 21° B.	Säure von 22° B.
1,115	14,9	23	22,86	81,23	76,32	71,21	67,93	64,60	0,255	0,906	0,851	0,794	0,757	0,719
1,120	15,4	24	23,82	84,64	79,53	74,20	70,79	67,31	0,267	0,948	0,891	0,831	0,793	0,754
1,125	16,0	25	24,78	88,06	82,74	77,19	73,64	70,02	0,278	0,991	0,931	0,868	0,828	0,788
1,130	16,5	26	25,75	91,50	85,97	80,21	76,52	72,76	0,291	1,034	0,972	0,906	0,865	0,822
1,135	17,1	27	26,70	94,88	89,15	83,18	79,34	75,45	0,303	1,077	1,011	0,944	0,901	0,856
1,140	17,7	28	27,66	98,29	92,35	86,17	82,20	78,16	0,315	1,121	1,053	0,982	0,937	0,891
1,1425	18,0	28	28,14	100,00	93,95	87,66	83,62	79,51	0,322	1,143	1,073	1,002	0,955	0,908
1,145	18,3	29	28,61	101,67	95,52	89,13	85,02	80,84	0,328	1,164	1,094	1,021	0,973	0,926
1,150	18,8	30	29,57	105,08	98,73	92,11	87,87	83,55	0,340	1,208	1,135	1,059	1,011	0,961
1,152	19,0	30	29,95	106,43	100,00	93,30	89,01	84,63	0,345	1,226	1,152	1,075	1,025	0,975
1,155	19,3	31	30,55	108,58	102,00	95,17	90,79	86,32	0,353	1,254	1,178	1,099	1,049	0,997
1,160	19,8	32	31,52	112,01	105,24	98,19	93,67	89,07	0,366	1,299	1,221	1,139	1,087	1,033
1,163	20,0	32	32,10	114,07	107,17	100,00	95,39	90,70	0,373	1,326	1,246	1,163	1,109	1,054
1,165	20,3	33	32,49	115,46	108,48	101,21	96,55	91,81	0,379	1,345	1,264	1,179	1,125	1,070
1,170	20,9	34	33,46	118,91	111,71	104,24	99,43	94,55	0,392	1,391	1,307	1,220	1,163	1,106
1,171	21,0	34	33,65	119,58	112,35	104,82	100,00	95,09	0,394	1,400	1,316	1,227	1,171	1,113
1,175	21,4	35	34,42	122,32	114,92	107,22	102,28	97,26	0,404	1,437	1,350	1,260	1,202	1,143
1,180	22,0	36	35,39	125,76	118,19	110,24	105,17	100,00	0,418	1,484	1,394	1,301	1,241	1,180
1,185	22,5	37	36,31	129,03	121,23	113,11	107,90	102,60	0,430	1,529	1,437	1,340	1,279	1,216
1,190	23,0	38	37,23	132,30	124,30	115,98	110,63	105,20	0,443	1,574	1,479	1,380	1,317	1,252
1,195	23,5	39	38,16	135,61	127,41	118,87	113,40	107,83	0,456	1,621	1,523	1,421	1,355	1,289
1,200	24,0	40	39,11	138,98	130,58	121,84	116,22	110,51	0,469	1,667	1,567	1,462	1,395	1,326

VIII. Praktische Atomgewichte. 1923.

Tabelle 192.

Ag	Silber	107,88	Mo	Molybdän	96,0
Al	Aluminium	27,1	N	Stickstoff	14,008
Ar	Argon	39,88	Na	Natrium	23,00
As	Arsen	74,96	Nb	Niobium	93,5
Au	Gold	197,2	Nd	Neodym	144,3
B	Bor	10,82	Ne	Neon	20,2
Ba	Barium	137,4	Ni	Nickel	58,68
Be	Beryllium	9,02	O	Sauerstoff	16,000
Bi	Wismut	209,0	Os	Osmium	190,9
Br	Brom	79,92	P	Phosphor	31,04
C	Kohlenstoff	12,00	Pb	Blei	207,2
Ca	Calcium	40,07	Pd	Palladium	106,7
Cd	Cadmium	112,4	Pr	Praseodym	140,9
Ce	Cerium	140,2	Pt	Platin	195,2
Cl	Chlor	35,46	Ra	Radium	226,0
Co	Kobalt	58,97	Rb	Rubidium	85,5
Cp	Cassiopeium	175,0	Rh	Rhodium	102,9
Cr	Chrom	52,0	Ru	Ruthenium	101,7
Cs	Cäsium	132,8	S	Schwefel	32,07
Cu	Kupfer	63,57	Sb	Antimon	121,8
Dy	Dysprosium	162,5	Sc	Scandium	45,10
Em	Emanation	222,0	Se	Selen	79,2
Er	Erbium	167,7	Si	Silicium	28,06
Eu	Europium	152,0	Sm	Samarium	150,4
F	Fluor	19,00	Sn	Zinn	118,7
Fe	Eisen	55,84	Sr	Strontium	87,6
Ga	Gallium	69,72	Ta	Tantal	181,5
Gd	Gadolinium	157,3	Tb	Terbium	159,2
Ge	Germanium	72,5	Te	Tellur	127,5
H	Wasserstoff	1,008	Th	Thorium	232,1
He	Helium	4,00	Ti	Titan	48,1
Hg	Quecksilber	200,6	Tl	Thallium	204,4
Ho	Holmium	163,5	Tu	Thulium	169,4
In	Indium	114,8	U	Uran	238,2
Ir	Iridium	193,1	V	Vanadium	51,0
J	Jod	126,92	W	Wolfram	184,0
K	Kalium	39,10	X	Xenon	130,2
Kr	Krypton	82,9	Y	Yttrium	88,7
La	Lanthan	138,9	Yb	Ytterbium	173,5
Li	Lithium	6,94	Zn	Zink	65,37
Mg	Magnesium	24,32	Zr	Zirkonium	90,6
Mn	Mangan	54,93			

IX. Siedepunkte von Heizflüssigkeiten.

Tabelle 193.

N a m e n	Siedepunkt bei 760 mm ° C	Änderung für 1 mm Druck ° C
Ameisensäuremethylester	31,75	0,034
Äthyläther	34,60	0,036
Äthylbromid	38,40	0,036
Schwefelkohlenstoff	46,2	0,042
Aceton	56,7	0,030
Chloroform	61,20	0,035
Methylalkohol	64,70	0,030
Tetrachlorkohlenstoff	76,75	0,044
Essigsäureäthylester	77,15	0,041
Äthylalkohol	78,3	0,034
Benzol	80,2	0,043
Acetonitril	81,60	0,030
Propylalkohol	96	0,038
Propionsäureäthylester	99,10	0,040
Wasser	100,00	0,0375
Toluol	110,8	0,042
Pyridin	117,5	0,044
Chlorbenzol	132,00	0,049
m-Xylol	138,5	0,052
Anisol	153,80	0,048
Brombenzol	156,15	0,053
Oxalsäuredimethylester	163,3	0,047
Phenol	183	0,050
Anilin	184,2	0,051
Benzonitril	191,30	0,054
Acetophenon	201,5	0,060
Nitrobenzol	210	0,048
Naphthalin	218,0	0,059
Diphenyl	255,4	0,061
Diphenylmethan	260,5	0,067
α -Bromnaphthalin	280,4	0,065
Phthalsäureanhydrid	284,5	0,068
Benzophenon	305,9	0,065
Anthracen	351	0,068
Triphenylmethan	358	0,069
Sulfobenzid	377	0,068
Antrachinon	380	0,075
Schwefel	444,5	0,082

X. Siedepunkte des Wassers bei verschiedenem Barometerstand¹⁾.

Tabelle 194.
(Regnault - Classen.)

Kp.	mm	Kp.	mm	Kp.	mm	Kp.	mm	Kp.	mm
1,3 ⁰	10	66,5 ⁰	200	81,7 ⁰	380	91,7 ⁰	560	98,7 ⁰	725,35
22,4	20	67,6	210	82,4	390	92,2	570	98,8	727,96
29,1	30	68,7	220	83,0	400	92,6	580	98,9	730,58
34,2	40	69,7	230	83,6	410	93,1	590	99,0	733,21
38,3	50	70,7	240	84,2	420	93,5	600	99,1	735,85
41,7	60	71,6	250	84,8	430	94,0	610	99,2	738,50
44,6	70	72,5	260	85,4	440	94,4	620	99,3	741,16
47,2	80	73,4	270	86,0	450	94,8	630	99,4	743,83
49,6	90	74,3	280	86,5	460	95,3	640	99,5	746,50
51,7	100	75,1	290	87,1	470	95,7	650	99,6	749,18
53,6	110	75,9	300	87,7	480	96,1	660	99,7	751,87
55,4	120	76,7	310	88,2	490	96,5	670	99,8	754,57
57,2	130	77,5	320	88,7	500	96,9	680	99,9	757,28
58,7	140	78,2	330	89,2	510	97,3	690	100,0	760,00
60,2	150	79,0	340	89,7	520	97,7	700	100,1	762,73
61,6	160	79,7	350	90,2	530	98,1	710	100,2	765,46
63,0	170	80,4	360	90,7	540	98,5	720,15	100,3	768,20
64,2	180	81,0	370	91,2	550	98,6	722,75	100,4	771,00
65,4	190								

¹⁾ Eine ausführlichere Tabelle s. Landolt-Börnstein 5. Aufl. S. 1317ff.

Nachträge.

Zu S. 30 Zeile 1 von oben:

Ixometer von L. Barbey¹⁾.

Das in Frankreich für die Viscositäts-(Fluiditäts-)Bestimmung gebräuchliche „Ixometer“ (*ιξος*, viscos) stellt einen Thermostaten dar, in den eine rechtwinklig-U-förmige Metallröhre gehängt wird. An der Einflußseite schiebt sich, zur evtl. Druckkorrektur in der Höhe verstellbar, ein Trichterrohr, dessen Trichter mit einem Überlaufrohr versehen ist, in die Röhre; der andere Schenkel (Ø 5 mm) trägt an seinem Kopfe ein Ablaufrohr und die Lochung zum Einführen des Stahlstiftes, mit dem der Durchfluß des Öles abgestoppt wird. Oberhalb des Einlauftrichters ist ein Ölreservoir (ein Tropftrichter oder besser eine heizbare Metallkanne), unterhalb des Ablaufrohres ein graduiertes Meßgefäß angebracht.

Nachdem das Röhrensystem mit der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllt worden ist, ohne daß Luftblasen mit hinein gelangten, wird der Thermostat auf die Versuchstemperatur gebracht, und zwar je nach Bedarf durch Kältemischung, Wasser, Heizbadöl u. dgl., und eine Temperaturkonstanz von mindestens 10 min abgewartet. Dann reguliert man ein langsames Zutropfen des möglichst nahe der Versuchstemperatur vorgewärmten Öles aus dem Reservoir in den Trichter, bringt das Meßgefäß unter das Ablaufrohr, öffnet den Stiftverschluß und läßt, genau abgestoppt, 10 min lang Öl ausfließen. Die Mensur wird 5 min in das Heizbad gesenkt und das Volum des ausgeflossenen Öles rasch nach dem Herausnehmen abgelesen.

Die Graduierung erlaubt, direkt die „Fluidität“ des Öles, d. i. die Anzahl Kubikzentimeter des bei der Versuchstemperatur in 1 h ausfließenden Öles abzulesen.

Der Eichung des Ixometers wird als Standardflüssigkeit Rüböl („Huile de colza brute pure, soutirée à clair et fraîchement préparée“) zugrunde gelegt, dessen Fluidität bei 35° gleich „100° Fluidität“ gesetzt wird. Zu dem Apparat gehören 4 Meßgefäße für die Fluiditäten 0—180, 180—360, 360—540, 540—780. Die Fluidität einiger Öle zeigt Tab. 195²⁾.

Tabelle 195.
Fluidität nach Barbey.

Öl	d_4^{15}	Fluidität bei 35°
Rüböl (Standardöl)	0,9155	100
Olivenöl	0,9165	127
„ grün	0,916	125
Cottonöl	0,9225	126

¹⁾ Vgl. Essais industriels des petroles, huiles et gras 61 A, 13 (Liste des Lieferanten: Etabl. Poulenc Frères, Paris 1913); J. Lewkowitsch-E. Bontoux, Technologie et analyse chimiques des huiles, graisses et cires I, 276 (Paris 1906).

²⁾ Beziehung zwischen den Ergebnissen mit Ixometer und Engler-Viscosimeter siehe bei C. Baheuse, Les Matières grasses 6, 3221 (1913).

(Fortsetzung von Tabelle 195.)

Öl	d_4^{15}	Fluidität bei 35°
Leinöl	0,931—933	170—180
Rinderklauenöl	0,917	122
Ricinusöl	0,963—964	14—18
Spindelöl extra	0,889	254
Dunkles Mineralöl	0,900—905	77—80
Zylinderöl	etwa 0,9	6—14
Vaselinöl	0,892	216
„	0,853	660
Schieferöl	0,872—0,896	725—970
„ (Huile de schiste blond de St. Hilaire) .	0,972	1160 (?)

Gegenüber den nach dem Engler-Modell gebauten Apparaten zeigt das Ixometer neben der Stabilität und Handlichkeit den Vorzug, daß während des Versuches Druckgleichheit in der Ölsäule herrscht und das Volumen des ausgeflossenen Öles bei der Versuchstemperatur festgestellt wird. Ein Nachteil scheint die vermutlich große erforderliche Ölmenge und die Wahl eines halbtrocknenden Öles als Standard zu sein.

Zu S. 53 Abs. 3 Calorimetrie:

Die Beschaffung von innen platinieren Bomben ist zu teuer geworden, die mit Emaille ausgekleideten Bomben haben den Mangel, daß die Emaille leicht abspringt.

Das Calorimeter aus Kruppschem V_2A -Stahl hat sich nur für halogenfreie Substanzen bewährt. W. Roth¹⁾ hat deshalb eine neue Form konstruiert, bestehend aus einer Eisenbombe mit Feinsilberauskleidung, die mit einer dünnen Schicht von Bromsilber überzogen und in diesem Zustand genügend widerstandsfähig gegen alle Säuren ist. Nach demselben Prinzip hat derselbe Verf. eine wesentlich kleinere Mikrobombe konstruiert, die ebenfalls wie die erstere von der Firma Hugershoff, Leipzig, gebaut wird.

Zu S. 75, Abs. 3, letzte Zeile, betr. Wasserbestimmung:

Eine praktische, bei Neubeschaffungen evtl. zu beachtende Vereinfachung der Apparatur der Wasserbestimmung nach Marcusson schlägt D. Aufhäuser²⁾ vor.

Statt am absteigenden Kühler destilliert Aufhäuser am Rückflußkühler, indem er zwischen Destillierkolben und Kühler einen soxhletähnlichen Aufsatz einfügt, welcher einen eng ausgezogenen graduierten Zylinder zur Aufnahme des sich unter dem Xylol absetzenden Wassers enthält. Die Anordnung und Arbeitsweise ergibt sich ohne weiteres aus der in der Originalliteratur gegebenen Abbildung. Der Vorzug der Apparatur dürfte u. a. auch in der geringeren zu den Versuchen benötigten Xylolmenge bestehen.

¹⁾ Vortrag gehalten auf der Fachgruppe für Brennstoffchemie Jena. Sept. 1923, s. Brennstoffchemie 4, 299 (1923).

²⁾ D.R.P. 377 057 Kl. 42 b, Z. Öl- u. Fettind. 43, 573 (1923).

Eine etwas anders geartete Vereinfachung der Wasserbestimmung schlägt W. Normann¹⁾ vor, bei der er gleichzeitig statt Xylol das niedriger siedende Benzol zum Überdestillieren des Wassers benutzt. (Kp. eines Gemisches gleicher Teile Benzol und Wasser ist 69°.

Zu S. 81: Quantitative Bestimmung des Chlors und Schwefels²⁾:

1. Aufschließung durch Natriumsuperoxyd³⁾.

Ein Gemisch von 0,2 g Substanz und einer vielfachen⁴⁾ Menge Natriumperoxyd wird in einem in kaltes destilliertes Wasser gestellten Stahlriegel mit durchlöcherter Deckel durch Einführen eines glühenden Eisendrahtes entzündet. Nach der Reaktion muß die Masse völlig durchgeschmolzen sein, sonst war zuviel oder zu wenig Peroxyd vorhanden; zu lebhafte Verbrennung läßt sich durch Zusatz einer halben Menge trockner Soda verhüten⁵⁾.

Bei der Oxydation bilden sich Halogenwasserstoff sowie Halogensäuren und Persäuren. Der Tiegelinhalt wird in Kühlwasser unter Erwärmen (Uhrglas!) gelöst, bis keine Sauerstoffblasen mehr auftreten. Die von Eisenhydroxyd getrübe Lösung wird mit 3 cm³ gesättigter Bisulfitlösung und so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis der Eisenniederschlag verschwindet. Hierbei werden die Halogensäuren und Persäuren reduziert.

Im verdeckten Becherglas wird bis zum Verschwinden des SO₂-Geruches erwärmt und für die Halogenbestimmung mit Silbernitrat gefällt; zuvor sind 3 cm³ konzentrierter Salpetersäure hinzuzugeben, um Silbersulfat in Lösung zu bringen. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade ballt sich der Halogensilber-niederschlag zusammen und wird wie üblich bestimmt.

Die Lösung kann auch zur Schwefelbestimmung nach Ansäuern mit Salzsäure benutzt werden.

2. Halogenbestimmung nach Baubigny und Chavanne⁶⁾.

Das Verfahren erlaubt die getrennte Bestimmung von Jod einerseits sowie Chlor und Brom andererseits und beruht auf der Oxydation der Substanz mit einem Schwefelsäure-Anhydrochromsäuregemisch. Jod wird zu Jodsäure oxydiert und bleibt in dieser Bindung im Reaktionsgemisch, während Chlor und Brom gasförmig in die Absorptionsvorlage entweichen. Die Ausführung geschieht wie folgt:

Im Rundkolben (etwa 100 cm³) des abgebildeten Apparates (s. Abb. 178) werden 40 cm³ konzentrierter halogenfreier Schwefelsäure, je nach dem Molekulargewicht und der Zersetzbarkeit der Substanz 4–8 g Kaliumbichromat und bei

¹⁾ Chem. Ztg. **47**, 788 (1923); s. a. Naumann Ber. **10**, 1421 (1877).

²⁾ Über Halogenbestimmungen in der organischen Elementaranalyse vgl. Warunis, Chem.-Ztg. **35**, 906 (1911); H. Simonis, Organ. Elementaranalyse, in Houben-Weyl, Bd. 1, 56ff. (1921).

³⁾ H. Pringsheim, Ber. **36**, 4244 (1903); **38**, 2459 (1905); **41**, 4270 (1908).

⁴⁾ Auf Substanzen mit $\geq 75\%$ C + H + Cl (bzw. S) kommt die 18fache Menge Na₂O₂; auf solche mit 50–75% die 16fache Menge; Substanzen mit 25–50% mischt man mit der halben Menge einer Substanz mit viel C + H (Naphthalin, Zucker) und verwendet für erstere das 16fache, für letztere das 18fache an Na₂O₂.

⁵⁾ Grandmougin, Ber. **43**, 938 (1910).

⁶⁾ Compt. rend. **136**, 1197 (1903); Chem.-Ztg. **27**, 555 (1903); H. Emde, Chem.-Ztg. **35**, 450 (1911); H. Simonis, loc. cit.

Anwesenheit von Jod¹⁾ 1—1,5 g gepulvertes Silbernitrat bis zur klaren Lösung erwärmt. Ein Wägeröhrchen, das dem Halogengehalt entsprechend 0,2—0,4 g Substanz enthält, wird mit dem Einleitungsrohr *n'* des eingeschlifften Kugelaufsatzes in die gekühlte Mischung geschoben, so daß zugleich mit dem Hineingleiten des Röhrchens der Schriff *s* (mit Schwefelsäure zu benetzen!) geschlossen wird. Die Kugeln des Absorptionsaufsatzes sind mit etwa 30 cm³ alkalischer Natriumsulfitlösung (1 Teil kaltgesättigte Sulfitlösung + 1 Teil 15⁰/₁₀ige Natronlauge) gefüllt.

Bei vielen Substanzen beginnt die Reaktion schon bei Zimmerwärme. Wenn nach längerem Umschwenken in der Kälte keine Gasblasen mehr auftreten, wird die Zersetzung unter weiterem Umschwenken und langsamem Anwärmen auf 150° (Öl- oder Paraffinbad) bis zum Abflauen der Gasentwicklung zu Ende geführt (30—40 min). Dann wird Luft in zählbarem Blasen-tempo durchgesaugt, um alles flüchtige Halogen in die Absorptionsflüssigkeit zu treiben.

Bestimmung des Jods im Kolbenrückstand.

Beim Auseinandernehmen des Apparates muß das Einleitungsrohr *n'* sorgfältig abgespült werden. Den Inhalt des Kolbens läßt man in 150 cm³ Wasser (Becherglas) fließen und reduziert die gebildete Jodsäure mit gesättigter halogenfreier Natriumsulfitlösung, bis beim Umrühren der Geruch nach schwefliger Säure deutlich und dauernd wird. Der zusammengeballte Jodsilberniederschlag kann bei zu großem Überschuß an Bichromat durch Silberchromat rötlich gefärbt sein; letzteres wird durch Ammoniumnitrat in Lösung gebracht, und dann wird weiter reduziert. Nach gründlichem Auskochen mit verdünnter Salpetersäure bestimmt man das Gewicht des getrockneten Niederschlags im Goochtiiegel.

Bestimmung von Chlor und Brom in der Vorlage.

Zwecks quantitativer Entleerung des Aufsatzes verbindet man den Aufsatz (bei *n*) durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen mit einer Saugflasche²⁾, saugt in diese den Inhalt des Absorptionsapparates hinein unter zweckmäßigem Neigen sowie Regulieren durch Verschuß der zweiten Stopfenöffnung mit dem Daumen und wäscht nach. Im Becherglas wird die Absorptionsflüssigkeit stark mit Salpetersäure angesäuert, Schwefeldioxyd vertrieben, das Halogen mit Silbernitrat gefällt und im Goochtiiegel, bei Anwesenheit von Brom und Chlor im Allihnschen Röhrchen, bestimmt. Zur Entfernung evtl. reduzierten Silbers muß gründlich mit heißer Salpetersäure (15⁰/₁₀) nachgewaschen werden. Das Gewicht *a* des Chlor-Bromsilberniederschlags wird festgestellt. Dann wird durch Überleiten von Chlor alles Bromsilber in Chlorsilber übergeführt und der gesamte Niederschlag (*b*) wieder gewogen; nach der Formel $x \text{ AgBr} + y \text{ AgCl} = a$ und $x \text{ AgBr} + y \cdot 143,34/187,70 \text{ AgCl} = b$ werden *x* und *y* bzw. der Gehalt an Br und Cl berechnet.

3. Halogenbestimmung nach Liebig.

Beim Aufschließen mit Ätzkalk (geglühtem Marmor) geht das Halogen quantitativ in Halogencalcium über. Dieses Verfahren ist bequemer

¹⁾ Ist in der Substanz nur Jod vorhanden oder zu bestimmen, so kann der Aufschluß in einem gewöhnlichen Rundkolben (etwa 300 cm³) ebenfalls bis zum Nachlassen der Gasentwicklung erfolgen.

²⁾ Simonis, loc. cit.

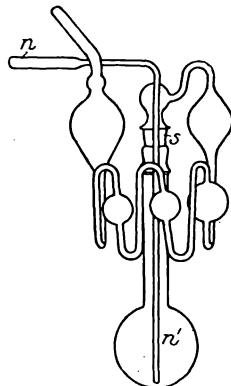


Abb. 178. Apparat zur Halogenbestimmung nach Baubigny und Chavanne.

und rascher als das Cariusche; es ist allerdings nicht so exakt und nimmt den Experimentator voll in Anspruch. Ullmann¹⁾ zieht es der Cariusmethode vor, selbst bei sehr flüchtigen Substanzen, z. B. bei Tetrachlorkohlenstoff.

In einem einseitig geschlossenen Verbrennungsrohr (20—30 cm lang) wird 2 cm hoch gepulverter Ätzkalk, darauf die im Achatmörser mit Kalk gemischte Substanz (0,15—0,2 g) geschichtet, der Mörser mehrmals mit Kalk nachgespült, eine Schicht Kalk (evtl. gröber gepulvert) vorgelegt und eine Rinne geklopft (das Rohr wird etwa zu $\frac{4}{5}$ gefüllt). Im kleinen Verbrennungsofen wird langsam zum verschlossenen Rohrende vorschreitend erhitzt und im Laufe von 1 h auf dunkle Rotglut gesteigert.

Man bringt den Rohrinhalt in einen Stehkolben (500 cm³) mit 100 cm³ Wasser, spült mit Wasser und verdünnter Salpetersäure nach, gibt unter Kühlung vorsichtig bis zur Lösung des Kalkes und sauren Reaktion Salpetersäure hinzu, filtriert und fällt mit Silbernitrat. Freies Jod, das sich beim Ansäuern aus evtl. gebildetem Calciumjodat ausscheidet, wird vor dem Filtrieren durch etwas Natriumbisulfit oder einige Tropfen schwefliger Säure gebunden.

Zu S. 89 ff., Entstehung des Erdöls:

E. Pyhäälä²⁾ tritt für den anorganischen Ursprung des Erdöls ein, da die in den Erdölen mehr oder weniger häufig vorkommenden Benzolkohlenwasserstoffe aus Carbiden über Acetylen entstanden und die optisch aktiven Stoffe nachträglich bei den Wanderungen des Erdöls in dieses gelangt sein dürften. Schmierölartige Kohlenwasserstoffe, wie sie im Erdöl vorkommen, aber bisher bei der Zersetzung von Carbiden nicht erhalten wurden, konnte Pyhäälä aus emulgierten, Schwefelsäurereste enthaltenden Rückständen der Benzol- und Toluolreinigung durch Destillation mit überhitztem Dampf erhalten. Die optisch aktiven Stoffe des Erdöls hält Pyhäälä für Terpenabkömmlinge, welche die der Cholesterinreaktion gleichen Terpenreaktionen geben; sie entstehen auch bei der Herstellung von Ölen aus Carbiden nach Sabatier und Senderens. Auch im Bakuer Kerosindestillat wurden kleine Mengen Terpene erhalten, und zwar in den Säurereinigungsabgängen, die außer nach schwefliger Säure nach Terpenen und Pyridin rochen. Nach Neutralisieren des Produktes und Destillieren mit überhitztem Dampf wurde ein deutlich nach Terpenen riechendes Destillat gewonnen, aus dem nach Herausnahme der Basen beim Destillieren Benzol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe erhältlich waren.

Zu S. 100 Abs. 2 Zeile 3 und zu S. 126 Abs. 3 Zeile 4:

Kolonnenapparat für genauere Fraktionierung von leichteren Destillaten, z. B. Benzin.

Um die schärfer differenzierte Ausbeute an leichteren Destillaten, z. B. bei einem Rohbenzin oder einem noch weiter zu verarbeitenden Fertigenbenzin, wie sie in der Kolonnenapparaten der Technik möglich ist, im Laboratorium genau festzustellen, empfiehlt es sich, eine der

¹⁾ Organisch-chemisches Praktikum, Leipzig 1908, S. 139.

²⁾ Petroleum **19**, 495 u. 535 (1923).

Technik mehr angepaßte hohe Kolonne beim Destillieren leichterer Öle im Laboratorium anzuwenden.

Schwere Öle (z. B. Schmieröle) sind auf solchen Apparaten wegen der Zersetzlichkeit in den Kolonnen nicht zu destillieren.

Ein im Laboratorium bewährter Kolonnenapparat für derartige fraktionierte Destillation ist nebenstehend abgebildet (Abb. 179).

Der Apparat besteht aus dem 2 l fassenden kupfernen Kolben *A*, der mit Glasperlen gefüllten Kolonne nach Stephan *B* (5 cm Durchm.), deren im vorliegenden Fall nicht benutztes Abzugsrohr *a* durch einen Kork verstopft wird, dem auf diese Kolonne gesetzten Allihn'schen Kugelhühler *C* und dem an diesen angeschlossenen Einkugelaufsatz *D*, dessen Abzugsrohr mit einem 80 cm langen schräg absteigenden Liebigkühler verbunden wird.

Der Destillationskolben wird im Ölbad erhitzt, bestimmt werden Siedebeginn und die Mengen der von 10 zu 10° in graduierten evtl. mit Eiswasser gekühlten Vorlagen (s. S. 101, Abb. 62 b) aufgefangenen Destillate.

Der Kugelhühler wird anfangs mit langsam fließendem kaltem Wasser, späterhin bis zur Temperatur des Benzindampfes von 100° mit nichtfließendem Wasser gefüllt gehalten. Von 100° an wird nur mit Luft gekühlt und von 140—150° an die ganze Kolonne zum Wärmeschutz mit Lappen umwickelt. Die Destillate gelangen durch den absteigenden, stark mit Wasser gekühlten Liebigkühler über einen Vorstoß in die graduierten oder gewogenen Vorlagen.

Bei 170°, im Dampf gemessen, oder wenn vorher kein Destillat mehr übergeht, bei niedriger Temperatur wird die Destillation unterbrochen — es ist dies die obere normale Siedegrenze für Benzin. Hierauf wird an Stelle der hohen Kolonne ein niedriger 18 cm hoher Fraktionieraufsatz in einem doppelt durchbohrten Kork auf den Kolben gebracht, nachdem dieser genügend abgekühlt wurde, und durch die zweite Bohrung des Korkverschlusses ein kupfernes, bis auf den Boden reichendes Dampfleitungsrohr eines Dargatz-Überhitzers (s. S. 236, Abb. 126) eingefügt. Nach Dichtung des Apparates mit Asbest-Wasserglas wird das Ölbad wieder auf 200° erhitzt und hierauf bei denjenigen Proben, die vorher bis 170° im Dampf noch einen Rückstand gaben, auf 170° erhitzter Wasserdampf eingeleitet. Die Temperatur des Benzin-Wasserdampfgemisches beträgt 115 bis höchstens 135°.

Die Wasserdampfdestillate werden vom kondensierten Wasser im Scheidetrichter getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und gemessen oder gewogen. Von allen Destillaten werden die spezifischen Gewichte und die Engler-Destillationen gemäß S. 102, falls nicht 100 cm³ Destillat vorhanden sind, mit den zur Verfügung stehenden kleineren Mengen in kleineren Kolben ausgeführt.

Zu S. 106, Abs. 3, Zeile 1, und S. 108, Abs. 2, Zeile 6, betr. Asphaltgehalt von Mineralölen:

In Verfolg der Beobachtungen von C. Engler¹⁾ und E. Graefe²⁾ über die Beziehung zwischen Gehalt an Hart- und Weichasphalt zum

¹⁾ Verh. d. Ver. f. Gewerbefl. 1887. ²⁾ Petroleum 4, 1131 (1908).

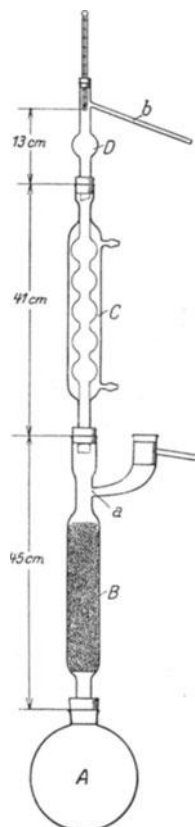


Abb. 179.
Kolonnenapparat
zur Fraktionierung
von Benzin.

Koksrückstand von Erdölen haben W. Steinkopf und H. Winternitz¹⁾ diese Frage systematisch an 17 Erdölen europäischer, argentinischer, mexikanischer und japanischer Herkunft geprüft. Es zeigte sich, daß Erdöle mit großem Hartasphaltgehalt (benzinunlöslich) hohen Koksrückstand beim Destillieren geben, daß aber auch der Weichasphalt (alkoholätherunlöslich), insbesondere auch bei sehr geringem Gehalt an Hartasphalt, zu hoher Koksanzahl Veranlassung gibt. Vom Weichasphalt werden beim Destillieren 40–60% in Koks umgewandelt.

Zu S. 129, Abs. 1, letzte Zeile, betr.:

Explosivität von Mischungen aus Stickstofftetroxyd und Benzin. Zwei Fabriken (in Bodio und Zschornowitz), welche aus Mischungen von Stickoxyd und Stickstofftetroxyd letzteres durch Ausfrierlassen unter Oberflächenkühlung mittels Benzin bzw. Toluol von -70° entfernten, sind durch Explosion völlig in Trümmer gegangen. Die Ursache der Explosion in Bodio, bestehend in der Zersetzung eines Gemisches von 4500 kg N_2O_4 und 1500 kg Benzin, wurde näher geprüft²⁾. Bestimmte Gemische der genannten Stoffe erwiesen sich als kräftige Sprengstoffe, die im Trauzlschen Bleiblock das Maximum der Sprengkraft, d. h. der Ausbauchung des Bleiblocks, zeigten und in der Sprengwirkung dem Nitroglycerin und der Sprengelatine, d. h. den sprengkräftigsten Sprengstoffen, gleichkamen, wenn der gebundene Sauerstoff des Stickstofftetroxyds eben ausreichte, um das Benzin theoretisch zu Kohlensäure und Wasser zu verbrennen.

Es wurde auch gezeigt³⁾, daß bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Toluol sehr explosive Körper entstehen können. Isoliert wurden u. a. Dinitrokresole, Dinitrokresolnitrit und höhere Nitrierungsprodukte des Toluols. Die Explosion soll durch Eisensalze der Dinitrokresole eingeleitet worden sein, d. h. Additionsverbindungen, die sich zum Teil schon bei niederen Temperaturen langsam zersetzen bei gewöhnlicher Temperatur und geringem Erwärmen auf etwa 30° dagegen explosionsartige Zersetzungen eingehen. Diese können, wenn die Zersetzung in geschlossenem Gefäß bei Gegenwart von viel Stickstofftetroxyd vor sich geht, starke Explosionen der Toluol-Stickstofftetroxyd-Mischung selbst einleiten.

In ähnlicher Weise sollen auch bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf ungesättigte Beimengungen des Benzins Initialzündstoffe entstehen⁴⁾ und das explosive Tetroxyd-Benzin-Gemisch zur Explosion bringen. Gegen diese Ansicht wird neuerdings eingewendet⁵⁾, daß die in Bodio benutzten Benzine völlig rein waren und auch künstliche Mischungen von Benzin mit ungesättigten Anteilen (z. B. Amylen)

¹⁾ J. prakt. Chem. **101**, 82 (1920).

²⁾ Raschig, Z. angew. Chem. **35**, 117 (1922).

³⁾ Schaarschmidt, Z. angew. Chem. **36**, 533, 565 (1923).

⁴⁾ Ders., Ber. **53**, 1103 (1922).

⁵⁾ Berl, Z. angew. Chem. **37**, 164 (1924); vgl. ebenda **35**, 87 (1922); **36**, 89 (1923).

bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd ganz unwesentliche exotherme Erscheinungen zeigen.

In S. 132, Zeile 4 von unten. Prüfung auf aromatische Kohlenwasserstoffe:

Cyclohexan, hergestellt aus käuflichem Cyclohexan der Tetralinwerke, besitzt, nach Tausz gereinigt (mit konzentrierter Schwefelsäure und dreimal mit je 30 g Trioxymethylen in 100 cm³ konz. Schwefelsäure geschüttelt), mit verdünnter Lauge und Wasser gewaschen, mit CaCl₂ getrocknet und destilliert, Kp. 81⁰₇₅₅ und $d^{15} = 0,783$. Es löst beträchtliche Mengen Asphalt, so daß die Holdesche Probe auf Benzol bei positivem Ausfall und Gegenwart von Cyclohexan nicht gültig ist, es sei denn, daß ein mit Cyclohexan gefällter Asphalt als Reagens benutzt werde ¹⁾).

Zu S. 134 und 149:

Amerikanisches Prüfungsverfahren „Doctor test“ zum Nachweis von Schwefel in Benzin und Leuchtöl ²⁾).

In einem Reagensglase werden 10 cm³ der zu untersuchenden Probe mit 5 cm³ einer Natriumplumbitlösung³⁾ etwa 15 sec kräftig geschüttelt. Nach Zugabe einer kleinen Menge Schwefelblumen schüttelt man nochmals 15 sec und läßt absetzen. Der Schwefelzusatz ist so zu bemessen, daß der gesamte Schwefel in der Grenzfläche zwischen Probe und Plumbitlösung schwimmt.

Wird die Farbe des Musters verändert oder die gelbe Farbe der Schwefelhaut merklich verdeckt, so ist das Prüfungsergebnis positiv und das Muster als „sauer“ zu beanstanden.

Bleibt die Farbe des Musters unverändert und ist die Schwefelhaut glänzend gelb oder nur schwach grau gefärbt oder schwarz gefleckt, so ist die Prüfung negativ ausgefallen und das Muster als „süß“ anzusprechen.

Korrosions-Test (in Kupferschale).

100 cm³ des zu prüfenden Benzins werden in einer frisch polierten halbkugeligen Kupferschale von etwa 9 cm Durchmesser auf einem lebhaft siedenden Wasserbade verdampft, wobei der Dampf die Schale bis zur Höhe des Benzinspiegels umspülen soll.

Enthält das Benzin elementaren Schwefel oder korrodierende Schwefelverbindungen, so färbt sich der Boden der Schale grau oder schwarz. Falls das Benzin unerwünschte harzbildende Bestandteile enthält, hinterläßt es wägbare Mengen von Harz. Ebenso gibt sich ein Gehalt an sauren Rückständen zu erkennen.

¹⁾ Miloslav Jakeš, Chem.-Ztg. 47, 757 (1913).

²⁾ Bureau of Mines, Technical Paper 298.

³⁾ Diese sog. „Doctor-Lösung“ ist wie folgt zu bereiten:

Eine Lösung von etwa 125 g Ätznatron in 1 l dest. Wasser wird mit 60 g Bleioxyd 15 Minuten kräftig geschüttelt oder unter gelegentlichem Schütteln wenigstens einen Tag lang stehen gelassen. Nach dem Absetzen wird die klare Flüssigkeit dekantiert oder abgehebert. Falls die Lösung sich nicht klar absetzt, wird sie durch ein Asbestfilter gegeben. Die Lösung ist in fest verkorkter Flasche aufzubewahren und nötigenfalls vor Benutzung nochmals zu filtrieren.

Korrosions-Test bei 50° bzw. 100° (mit Kupferblechstreifen).

In ein mit 10 cm³ der Probe gefülltes Reagensglas wird ein reiner Streifen poliertes Kupferblech von etwa 1 cm Breite und 7,5 cm Länge gebracht. Das Reagensglas wird mit einem eingekerbten Korken verschlossen und in einem Thermostat 3 Stunden lang auf 50° bzw. 100° C gehalten. Dann wird der Kupferstreifen mit schwefelfreiem Aceton abgespült und mit einem ähnlichen Streifen aus frisch poliertem Kupfer verglichen. Verfärbung oder Flecke zeigen Korrosion an.

Korrosions-Test (120 stündiger Versuch).

In mit je 10 cm³ der Probe gefüllte Reagensgläser werden reine Streifen aus poliertem Bronze-, Stahl- und Aluminiumblech gebracht. Die Reagensgläser werden mit eingekerbten Korken verschlossen und in einem Thermostat 5 Tage lang auf 100° C gehalten. Dann wird jeder Streifen mit schwefelfreiem Aceton abgespült und mit einem ähnlichen Streifen aus dem gleichen frisch polierten Metall verglichen. Verfärbung oder Flecke zeigen Korrosion an.

Zu Kälteprüfung von Mineralölen, S. 231, Zeile 2 von oben:

Amerikanisches Verfahren zur Kälteprüfung von Ölen¹⁾.

In USA wird das Verhalten von Mineralölen bei Abkühlung durch den Trübungspunkt (cloud point) und Fließpunkt (pour point) gekennzeichnet.

Der Trübungspunkt, der nur von — in 38 mm Schicht — durchsichtigen Ölen bestimmt wird, ist diejenige Temperatur, bei der sich Paraffin oder andere feste Stoffe auszuschcheiden beginnen, der Fließpunkt die niedrigste Temperatur, bei der das Öl gerade noch fließt, wenn es ohne Erschütterung unter ganz bestimmten Bedingungen abgekühlt wird.

Zur Prüfung dient ein zylindrisches Glasgefäß (etwa 12 cm lang, etwa 3,2 cm Ø) mit flachem Boden und zwei Strichmarken (etwa 2,8 cm bzw. 6 cm über dem Boden), welche die Füllhöhe für die Bestimmung des Trübungs- bzw. Fließpunktes angeben. In das Glasgefäß wird mittels Korken ein Kältethermometer so eingesetzt, daß bei Bestimmung des Trübungspunktes der Quecksilberbehälter den Boden berührt, während bei Bestimmung des Fließpunktes das untere Ende der Capillare 3 mm unter dem Ölspiegel liegt. Das Prüfrohr taucht nicht in die Kältemischung ein, sondern wird in ein von dieser umgebenes zylindrisches Glas- oder Metallgefäß (etwa 11,4 cm lang, etwa 4,5 cm Ø), dessen flacher Boden mit einer 6 mm dicken Korkscheibe bedeckt ist, eingesetzt, so daß zwischen den Wandungen der beiden Behälter eine etwa 0,5 cm dicke Luftschicht vorhanden ist, die einen langsamen Wärmeaustausch ermöglicht. Die konzentrische Stellung des Prüfrohrs wird durch einen etwa 5 mm dicken Kork- oder Filzring, der es (25 cm über seinem Boden) fest umschließt, das Mantelrohr jedoch nur lose berührt, gesichert²⁾.

¹⁾ Nach Technical paper 298, Bureau of mines, methods for testing Petroleum products.

²⁾ Gewöhnlich werden folgende Kältemischungen benutzt:

für Temperaturen bis zu 35° F (= 1,7° C)	Eis und Wasser,
„ „ „ „ — 5° F (= — 20,6° C)	zerkleinertes Eis und Kochsalz,
„ „ „ „ — 25° F (= — 31,7° C)	zerkleinertes Eis und Chlorcalcium,
„ „ „ „ — 70° F (= — 56,7° C)	festе Kohlensäure und Aceton.

a) Trübungspunkt.

Vor dem Abkühlen ist das nötigenfalls durch Filtration zu trocknende Öl auf eine wenigstens 18° über dem ungefähren Trübungspunkt liegende Temperatur zu erwärmen, nach dessen Höhe sich auch die konstant zu haltende Temperatur des Kältebades richtet, die mindestens 8° und höchstens 17° niedriger liegen soll. Durch vorsichtiges Herausnehmen des Prüfrohrs aus dem Mantelgefäß ist von Grad zu Grad zu prüfen, bei welcher Temperatur das Öl in seinem unteren Teil bis zu einer Höhe von mindestens 3 oder höchstens 5 mm undurchsichtig geworden ist, und diese Temperatur als Trübungspunkt anzugeben.

b) Fließpunkt.

Öle mit einer Viscosität von mehr als 16 Englergraden bei 38° sind im Prüfrohr wenigstens 5 Stunden lang auf einer Temperatur von 15—30° zu halten, dann auf 32° oder — falls der Fließpunkt über 24° liegt — auf eine etwa 8° darüber liegende Temperatur zu erwärmen, da sie andernfalls nach Lagerung an einem warmen Orte einen anomal niedrigen, scheinbaren Fließpunkt zeigen können. Die Temperatur des konstant zu haltenden Ölbad es richtet sich nach dem Fließpunkt des Öles und soll innerhalb der unter a angegebenen Grenzen liegen. In Abständen von 3° ist das Prüfrohr vorsichtig aus dem Mantelrohr herauszunehmen und gerade nur so weit zu neigen, um zu erkennen, ob das Öl um das Thermometer herum fließend bleibt. Das Herausnehmen, Beobachten und Wiedereinsetzen soll insgesamt nicht mehr als 3 Sekunden beanspruchen. Sobald das Öl um das Thermometer herum bei schwachem Neigen des Prüfglases nicht mehr fließt, ist dieses genau 5 Sekunden lang horizontal zu halten und sorgfältig zu beobachten. Zeigt das Öl um das Thermometer herum unter diesen Bedingungen schwaches Fließen, so ist das Prüfglas sofort wieder in das Mantelrohr einzusetzen und das gleiche Verfahren bei einer um 3° C niedrigeren Temperatur zu wiederholen. Die niedrigste Temperatur, bei welcher das Öl noch schwaches Fließen zeigt, wenn das Prüfglas genau 5 Sekunden lang in horizontaler Lage gehalten wird, ist als Fließpunkt des Öles anzugeben.

Zu Transformatorenöl, S. 180, 1. Absatz, Zeile 14:

Bänderprüfung. Vielfach ist es üblich, die Baumwollbänder, mit welchen die einzelnen Spulen in den Transformatoren umwickelt sind, auf ihre Haltbarkeit bei längerer Berührung mit dem Transformatorenöl zu prüfen. Man erhitzt das Öl, in welches die Bänder in einem Metallgefäß eingetaucht sind, 240 h auf 120° und prüft an kleinen, nach je 24 h Erhitzung herausgenommenen bzw. abgeschnittenen Stücken Band die Veränderung der Reißfestigkeit auf dem Schopper'schen Apparat. Man benutzt für diese Prüfung zur Erzielung eines guten Durchschnittswertes möglichst viele Vergleichsbänder, da die Fasern der einzelnen Bänder vielfach wechselnden Widerstand gegenüber der Erhitzung in Öl zeigen. Die in kg angegebene Zerreißfestigkeit wird für das erhitzte Band im Verhältnis zum ursprünglichen, unerhitzten Band in % angegeben und als „Bandfestigkeit“ bezeichnet. Außerdem wird die Farbenveränderung der Bänder beim Erhitzen festgestellt. Aus beiden Feststellungen wird die Güte des Öles ermittelt. Die ungenügende Übereinstimmung der Ergebnisse bei Wiederholungsversuchen, insbesondere auch an verschiedenen Prüfungsstellen wird vielfach bemängelt.

Zu S. 182, Abs. 2:

Prüfung der Durchschlagsfestigkeit. Nach den von der Vereinigung der Elektrizitätswerke E.V., Berlin, festgesetzten „Technischen Bedingungen für Transformatoren- und Schalteröle“¹⁾ ist das Öl vor der Prüfung dreimal bei Zimmertemperatur zu filtrieren und dann

¹⁾ Petroleum 19, 838 (1923).

zur Trocknung 1 Stunde auf 110° zu erhitzen. Bei dieser Temperatur werden die höchsten Durchschlagswerte erhalten; wird das Öl höher erhitzt, so fallen die Werte infolge der beginnenden Verteerung niedriger aus. Wird das Öl erst erhitzt und dann filtriert, so wird es nicht so gut gereinigt, da das warme Öl zu schnell durch das Filter läuft. Ferner ist, da jeder Durchschlag das Öl physikalisch und chemisch verändert, dafür zu sorgen, daß sich das Öl zwischen den Elektroden der Funkenstrecke ständig erneuert. Zu diesem Zweck sind die Kugelelektroden in dem unteren Teile des etwa $\frac{1}{3}$ l fassenden mit dem Öl gefüllten, unten mit einer Abbläsvorrichtung versehenen Gefäßes angebracht, und das Öl wird während der Untersuchung langsam abgelassen. Die Stromstärke ist hierbei durch Vorschalten eines Kondensators möglichst niedrig zu halten.

Zu S. 250, 3. Abs. v. unten, S. 331, Abs. 1 v. oben, S. 332, Abs. 2 v. oben betr. Diazoreaktion:

E. Graefe empfiehlt zur Diazoreaktion auf Phenole eine fertige Lösung von Diazobenzolsulfosäure in Wasser zu benutzen, weil diese haltbar ist und die jedesmalige Herstellung der Diazolösung überflüssig macht.

Zu S. 259 Zeile 3 von oben: s. S. 794/95.

Zu Dampfturbinenöle, S. 267, Abs. 2, letzte Zeile:

Die Schmierung der Turbinen, Getriebe und des Schraubendrucklagers erfolgt durch ein gemeinsames Ölschmieresystem mit dem gleichen Öl; die für das Getriebe zweckmäßige höhere Viscosität wird durch spätere Abkühlung erreicht. (B.B.C.-Patent) Brown, Boveri & Co., Schweiz (ETZ 1913, S. 264).

In S. 289, Abs. 1, betr. Graphitschmiermittel:

Die nicht kolloidalen Graphitschmiermittel sind nach einem Bericht des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute an den Verf. Ende 1922 so gut wie ganz aus der deutschen eisenschaffenden Industrie verschwunden, insbesondere auch die Verwendung von Puder- und Flockengraphit als Zusatz zum Schmieröl, während für die Kollag-Schmiermittel überall größtes Interesse bekundet werde.

Zu S. 476 u. 487 Chaulmugrafett:

Nach neueren Versuchen haben die im Chaulmugrafett sich findenden cyclischen Säuren, Chaulmugrasäure und Hydnocarpussäure, bei längerer Anwendung in geeigneten Dosen eine erhebliche entwicklungshemmende und desinfizierende Wirksamkeit gegenüber Tuberkel- und Leprabacillen¹⁾.

¹⁾ H. Schloßberger, Z. angew. Chem. 37, 4 (1924). Diese Mitteilung enthält auch die weitere Literatur über Vorkommen der Chaulmugrasäure und Hydnocarpussäure.

Zahlreiche Tuberkulose- und Lepra-Präparate enthalten als wirksames Prinzip Derivate dieser beiden Säuren. Die Margosasäure von der Formel $C_{20}H_{40}O_2$, die aus dem Samen des indischen Margosabaumes gewonnen wird, soll hinsichtlich dieser therapeutischen Wirkung den Chaulmugrapräparaten noch überlegen sein¹⁾.

Zu S. 505 Abs. 5 Zeile 3 und S. 506 Abs. 2 von unten Zeile 9.

Während man das Holzöl bis vor 15 Jahren als minderwertig in bezug auf trocknende Eigenschaften gegenüber dem Leinöl ansah, wurde es neuerdings diesem Öl gleichgestellt und sogar noch höher geschätzt²⁾, seitdem die Verbesserung des Leinöls durch Holzölzusatz in der Linoleumfabrikation³⁾ und die Möglichkeit gezeigt wurde, ohne Zusatz von Leinöl und Harz Holzöl durch besondere Vorbehandlung klar und rasch zu reinen Holzöllacken (Durolit-, Tokyol-, Unilinlacke) aufzutrocknen zu lassen⁴⁾. Die Trockenfilme des Holzöls sind wie Leinölfilme unschmelzbar und verkohlen etwa bei 260°, während Mohnölfilme usw. wenig oberhalb 100° schmelzen.

Das Holzöl soll seine nunmehr sogar im Vergleich zu Leinöl bessere Trockenfähigkeit dem Umstand verdanken, daß bei der α -Eläostearinsäure vom Schm. 48° 2 Methylengruppen zwischen 2 Doppelbindungen stehen, die hierdurch sehr regsam werden und die schnelle Umwandlung zur hochschmelzenden, die Trocknung bedingenden β -Eläostearinsäure (Schm. 72°) veranlassen.

Das eisblumenartige Trocknen des Holzöls ist nicht (s. S. 506) eine Krystallisation, sondern eine Faltenbildung, wie an mikrographischen Aufnahmen gezeigt wurde. Dicke Leinölanstriche trocknen unter makroskopischer Faltenbildung, aber beim Holzöl ist die Faltenbildung auch in ganz dünner Schicht größtenteils mikroskopisch infolge der starken Trockenenergie (s. oben Konstitution) vorhanden, wo Leinöl faltenfrei trocknet. Faltenbildung setzt Hautbildung, d. h. ungleiche Trockenintensität in den Querschnitten der Filme voraus. Je stärker ein Öl, wie z. B. die α -Eläostearinsäure, Sauerstoff aufnimmt, desto stärker findet Runzeln beim Trocknen statt, daher trocknet Mohnöl nur unter schwachem Runzeln, es gelatiniert. Das trübe Trocknen des Holzöls ist also nicht auf Lichtisomerisation, sondern auf das fraktionierte Trocknen, die Runzelbildung zurückzuführen⁵⁾.

Die Frage, ob diese anstrichtechnisch nachteilige Eigenschaft des Holzöls zu beseitigen ist, ist fabrikatorisch ohne Leinöl und Harzzusätze weitgehend, wenn auch noch nicht auf längere Dauer des Anstriches, so doch bei frischen Holzöllackanstrichen, gelöst (D.R.P. 257 601 s. oben).

Die Holzölfilme werden von Benzol, Xylol, Terpentinöl usw. auch in der Hitze schwerer gelöst als Linoxyn, rasch wird der Holzölfilm von Nitrobenzol und Anilin in der Hitze gelöst. In dieser schwereren Löslichkeit liegt ein Vorzug gegenüber dem Leinölfilm.

Holzölfilme zersetzen sich unter dem Einfluß von Wasserdampf beim Trocknen weit langsamer in freie Säuren als Leinöl- und Mohnölfilme. So hatten Holzölfilme erst am 127. Tage eine so hohe Säurezahl wie Leinölfilme am 7. Tag, während der Mohnölfilm am 12. Tag eine doppelt so hohe Säurezahl hatte wie der Holzölfilm am 127. Tag⁶⁾.

Auch physikalisch ist der werdende Holzölfilm widerstandsfähiger gegen Wasser als der Leinölfilm⁷⁾.

¹⁾ K. K. Chattergi und R. N. Sen, Ind. Journ. of med. Research. 8, 356 (1920); K. K. Chattergi, Calcutta med. Journ. 14, Nr. 8 (1920); Ind. Journ. of Med. 1, 3 (1920).

²⁾ A. Eibner, O. Merz und H. Munzert, Chem. Umsch. 31, 69 (1924).

³⁾ L. Fritz, Chem. Umsch. 31, 23 (1924).

⁴⁾ D.R.P. 257 601 der Zöllnerwerke, Berlin-Neukölln.

⁵⁾ A. Eibner u. a. loc. cit. ⁶⁾ Derselbe u. a. loc. cit. ⁷⁾ Derselbe loc. cit.

Tabelle

Neuere Vorschläge zu Lieferungsbedingungen der Deutschen

Nr.	Art des Öles	d_{20}	fp (o. T.)	E	Hart- asphalt %
1	Heißdampfzylinderöl	< 0,95	> 300°	> 5 b. 100°	< 0,1
2	Naßdampfzylinderöl	< 0,96	> 260°	> 3 b. 100°	< 0,2
3	Achsenöl (Sommeröl)	< 0,95	> 160°	40—60 b. 20° 7—10 b. 50°	dgl.
4	dgl. (Winteröl)	dgl.	> 140°	25—50 b. 20° 4,5—8 b. 50°	dgl.
5	Helles Maschinenöl	dgl.	> 170°	4—5 b. 50°	0
6	Stellwerksöl	dgl.	> 160°	12—20 b. 20° 3—4 b. 50°	0
7	Motorenzylinderöl	dgl.	> 180°	5—6 b. 50°	0
8	Kompressorenzylinderöl	dgl.	> 200°	4—5 b. 50°	0
9	Turbinenöl	dgl.	> 180°	2,5—4 b. 50°	0
10	Putzöl	< 0,88	> 65°	—	—
11	Transformatoren- und Schalteröl	0,85—0,95	> 145°	< 8 b. 20°	—
12	Laternenöl	—	> 65°	—	—
13	Gasöl	< 0,90	> 80°	—	—
14	Dieselmotorentreiböl	—	65°—145°	—	—

¹⁾ Vorschläge des Sonder-Ausschusses für Vereinheitlichung der technischen Vorschriften für die Abnahme und der technischen Lieferungsbedingungen.

196.

Reichsbahn für die in ihrem Betrieb verwendeten Öle¹⁾.

S.-Z.	Asche %	Wasser %	^{ep} Noch fließend bei ²⁾	Sonstige Eigenschaften
< 0,7	< 0,1	< 0,2	—	a) Kein Bodensatz oder sonstige ungelöste Stoffe. Keine freie Mineralsäure oder freies Alkali. b) Darf im auffallenden Licht nicht schwarz erscheinen.
< 0,7	< 0,1	dgl.	—	a) Wie 1a. b) Darf in den bei der Reichsbahn verwendeten Sichtschmierölen nicht emulgieren.
< 4,2	—	dgl.	— 5 ⁰	Wie 1a.
< 4,2	—	dgl.	— 20 ⁰	Desgl.
< 0,3	< 0,02	< 0,05	0 ⁰ Bei Verwen- dung im Freien — 10 ⁰	a) Wie 1a. b) Helles durchscheinendes reines Erdölerzeugnis. Zum Schmieren der nicht unter Dampf gehenden Teile schnelllaufender Maschinen.
dgl.	dgl.	< 0,2	— 20 ⁰	a) Wie 1a. b) Reines Erdölerzeugnis.
< 0,4	dgl.	dgl.	0 ⁰	a) Wie 1a. b) Helles durchscheinendes reines Erdölerzeugnis.
dgl.	dgl.	—	0 ⁰	Desgl.
< 0,3	dgl.	< 0,2	0 ⁰	a) Wie 1a. b) Darf, im Verhältnis 2:1 mit dest. Wasser von 100 ⁰ gemischt, nach Dampfblasen von 10 min nicht emulgieren.
—	—	—	—	a) Reines Erdölerzeugnis, frei von Kresolen, Wasser und ungelösten Stoffen. b) Muß Öle und Ölrückstände leicht lösen, darf Lack- und Farbstriche nicht angreifen und nach dem Verdunsten keinen schmierigen Rückstand hinterlassen. Schwacher, nicht unangenehmer Geruch.
< 0,2	< 0,01	0	— 15 ⁰	a) Wie 1a. b) Helles, klares, besonders gereinigtes Erdölerzeugnis. c) Verteilungszahl (s. S. 184) nach der Schiedsmethode der Vereinigung der Elektr. Werke < 0,2 ⁰ ‰.
Mineralsäure 0	—	—	—	a) Gereinigtes Erdöldestillat, dem gereinigtes Fettöl beigemischt sein darf. Muß mit heller Flamme ohne Geruch und Rußbildung brennen. Nach östündigem Brennen in der Handsignallaterne darf Flammenhöhe höchstens 3 mm sinken. Flamme darf bei Windstärke 10 m/sec und den Bewegungen des Verschiebebetriebs nicht erlöschen.
Kreosot < 0,2 ⁰ ‰	—	—	—	Frei von Bodensatz und Wasser. 100 kg Öl müssen mindestens 50 m ³ Gas ergeben, das bei stündlichem Verbrauch von 35 l mindestens 11 HK Lichtstärke besitzt.
Mineralsäure < 0,3 ⁰ ‰ ber. als SO ₃ ; Kreosot < 4 Vol.- ⁰ ‰	< 0,05	< 0,5	0 ⁰	Heizwert > 9700 cal. Bei Englerdestillation Siedebeginn 160—260 ⁰ , bis 300 ≥ 60 ⁰ Destillat. Verkokungsrückstand im Muckschen Tiegel (s. S. 176) < 2 ⁰ ‰.

²⁾ Nach dem U-Rohrverfahren (S. 231) 10 mm Aufstieg in 1 min. Das Öl ist 15 min auf 50⁰ vorzuwärmen und hierauf zunächst vor der stärkeren Abkühlung auf 15—20⁰ abzukühlen.

Nach H. Wolff¹⁾ spielt die Oxydation beim Trocknen der Öle, das er wie Slansky als eine Gelbbildung, also als einen kolloidchemischen Vorgang auffaßt (s. S. 503), auch beim Holzöl, nur eine primäre, die Gelbbildung einleitende Rolle. Holzöl wird auch mit bestem Erfolg zum Restaurieren wurmstichiger Möbel und sonstiger Holzarbeiten benutzt; die damit imprägnierten Holzteile werden erhitzt, wodurch das Öl eine feste haltbare, die Poren ausfüllende Masse bildet²⁾.

Zu S. 538 letzte Zeile: Molekulargewichtsbestimmung von Fettsäuren.

Ergibt das Molekulargewicht nach Beckmann-Rast (S. 536, 537) ein Vielfaches des durch Titration ermittelten Molekulargewichtes, so läßt sich die Frage, ob eine mehrbasische Säure oder Assoziation einer einbasischen Säure vorliegt, unter Umständen durch Messung der Leitfähigkeit des Natriumsalzes der betreffenden Säure in $\frac{1}{32}$ normaler und $\frac{1}{1024}$ normaler wäßriger Lösung entscheiden³⁾. Infolge stufenweiser Dissoziation nimmt bei mehrbasischen Säuren die Leitfähigkeit mit der Verdünnung stärker zu als bei einbasischen.

Bezeichnen λ_{32} und λ_{1024} die Äquivalentleitfähigkeiten der $\frac{n}{32}$ - bzw. der $\frac{n}{1024}$ -Lösung des Natriumsalzes nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des benutzten Wassers, so ist nach Ostwald

bei einbasischen Säuren $\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} \approx 10$,

bei zweibasischen Säuren $\Delta \approx 20$,

bei dreibasischen Säuren $\Delta \approx 30$ usw.,

so daß der Bruch $\frac{\lambda_{1024} - \lambda_{32}}{10}$ direkt die Basizität der untersuchten Säure angibt.

Die Ausführung der Bestimmung erfolgt mittels eines Widerstandsgefäßes nach Kohlrausch (s. S. 69, Abb. 49) und einer Wheatstoneschen Brücke unter Verwendung von Wechselstrom und Telephon. Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Verfahrens ist, daß die wäßrige Lösung des Natriumsalzes nicht merklich hydrolytisch gespalten ist, d. h. gegen Phenolphthalein nicht alkalisch reagiert, eine Bedingung, die bei den Salzen der höheren Fettsäuren in der Regel nicht erfüllt sein wird.

Da durch das Auftreten von Na^+ - und OH^- -Jonen bei der Hydrolyse der Seifen die Leitfähigkeit zunimmt, kann man bei Säuren von bekannter Basizität aus der Leitfähigkeit der Natriumsalze den Grad der hydrolytischen Spaltung berechnen. Näheres hierüber s. z. B. Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen 3. Aufl., S. 491 ff.

Zu S. 453, Fußnote 1 betr. Terpentingöldefinition:

Der Deutsche Schutzverein der Lack- und Farbenindustrie hat vor Jahren den Begriff „Terpentingöl“ festgelegt. Inzwischen haben sich die Verhältnisse nicht unwesentlich verändert, weshalb sich der Gutachterausschuß des genannten Vereins veranlaßt sah, die folgende neue Begriffsbestimmung aufzustellen, welche der Öffentlichkeit zur Stellungnahme bekannt gegeben wurde⁴⁾.

„Terpentingöl ist reines ätherisches Öl aus der Destillation des harzigen Ausflusses (Balsam) lebender Nadelhölzer, dem nicht nachträglich Bestandteile entzogen sind. (Entcamphertes Terpentingöl ist nicht mehr Terpentingöl.)

Wenn ein aus den Stämmen, Ästen oder Wurzeln der Bäume oder bei der Cellulosefabrikation erzeugtes Öl (Kienöl, Holzterpentingöl, Celluloseöl) Terpentingöl

¹⁾ Chem. Umsch. 31, 98 (1924).

²⁾ Privatmitteilung von F. Rathgen.

³⁾ Wilhelm Ostwald, Z. physik. Chem. 1, 74 (1887); 2, 901 (1888).

⁴⁾ Farbenztg. 29, 1259 (1924).

genannt wird, muß durch eine besondere Bezeichnung (Ursprungsangabe, Phantasie-name, Nummer, „laut Muster“ oder dergleichen) erkennbar gemacht werden, daß dieses kein Balsamöl ist.

Mischungen von Terpentinöl mit anderen Stoffen dürfen nicht Terpentinöl genannt werden, auch nicht Terpentinöl mit einer Nebenbezeichnung.

Die Bezeichnung Terpentinöl

amerikanisch, französisch, griechisch, mexikanisch, portugiesisch, spanisch, Wiener-Neustädter

darf nur für Balsamöl angewendet werden.

Unter Terpentinöl

deutsch, finnisch, polnisch, russisch, schwedisch

wird Kienöl oder Holzterpentinöl verstanden, jedoch kann deutsches, finnisches oder schwedisches Öl auch raffiniertes Celluloseöl sein.“

Zu S. 518/519, Tab. 114, und 520, letzter Absatz unten:

Die Konstanten des Caprinsäureanhydrids sind nach neueren Versuchen ¹⁾ im Vergleich zur Säure und ihrem Triglycerid wie folgt anzugeben:

Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$, Schmp. $31,5^{\circ}$, $d_4^{40} = 0,8858$ [Scheij, Rec. trav. ch. Pays-bas 18, 185 (1899)], $d_4^{70} = 0,8646$,

$n_D^{40} = 1,42855$ (Scheij), $n_D^{70} = 1,417$,

Tricaprin $C_{33}H_{62}O_6$, Schmp. $+31,1^{\circ}$, $d_4^{40} = 0,9205$, $n_D^{40} = 1,44461$ [Scheij, Rec. trav. ch. Pays-bas 18, 194 (1899)],

$d_4^{70} = 0,8989$, $n_D^{70} = 1,433$,

Caprinsäureanhydrid, $C_{20}H_{38}O_3$, Schmp. $23,9^{\circ}$, $d_4^{70} = 0,8595$, $n_D^{70} = 1,423$.

Zu S. 745, Tabelle 177 (Walrat):

Als allgemeiner interessierendes Beispiel sei folgender Fall einer Wachsuntersuchung beschrieben:

Anlässlich eines Streits über die Echtheit einer vor 15 Jahren vom Kaiser-Friedrich-Museum Berlin erworbenen buntfarbigen, aus Wachs bestehenden Büste der Flora, welche von dem Museumsdirektor als eine Skulptur Leonardo da Vincis oder aus dessen Schule angesprochen, aber von dem Bildhauer Martin Schauß für einen nachgearbeiteten Guß des verstorbenen englischen Bildhauers Lucas aus der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts erklärt wurde, erfolgten von zwei Seiten ²⁾ vergleichende Untersuchungen zwischen dem Wachs der genannten Büste und anderer Wachsskulpturen aus der Werkstatt des Lucas und früheren Jahrhunderten.

Während Rathgen auf Grund der Säure- und Verseifungszahlen (bei Wachsstücken der Florabüste S.-Z. 22 und 25,8, V.-Z. 127,2 und 127,7, von 2 Reliefs des Lucas S.-Z. 18 und 35,9, V.-Z. 123 und 130,5 gegenüber S.-Z. 20,8 und 22,4, V.-Z. 96 und 98,5 bei echtem gebleichtem Bienenwachs) zu dem Ergebnis kam,

¹⁾ Holde und Gentner, Unveröffentlichte Versuche.

²⁾ F. Rathgen, Beiblatt vom 3. 12. 1909 zu den Amtl. Berichten aus den Kgl. Kunstsamml. S. 83 und letztere Berichte 1910, S. 194; Chem. Ztg. **34**, 305 (1910) und G. Pinkus, Chem.-Ztg. **34**, 277, 353, 577 (1910); s. a. Raehlmann, ebenda S. 317 u. 353 u. W. Obst, ebenda S. 390.

daß die chemischen Konstanten keine Entscheidung über die Herkunft des Wachses der Büste geben, stellte G. Pinkus die Identität der Wachse der Florabüste und des Lucaswachses in bezug auf spez. Gewicht (1,017 bzw. 1,019), Schmelzpunkt der Hauptmasse 60 bzw. 59° bei einem Beginn des Erweichens von 40° und einem Fließbeginn von 56 bzw. 55° fest. Paraffin und Ceresin waren nicht vorhanden. Da Walrat wenig oberhalb 40° zu schmelzen beginnt und Lucas Stümpfe aus Kirchenlichtern zu seinen Wachsskulpturen benutzt hatte, welche in England meistens walrathaltig sind, so fahndete Pinkus auf letzteres Wachs in der Florabüste und im Lucaswachs. Mittels der im nachfolgenden beschriebenen Prüfungsmethode stellte er die Gegenwart kleiner Mengen Spermaceti-wachs (Walrat) in beiden Wachsen fest.

Pinkus stellte bei dem Wachs einer Büste Henri IV Paris vom Jahre 1610 den Schm. 63/65°, $d^{15} = 0,974$, also die genauen Werte von Bienenwachs fest, das bei 63° schmilzt und $d^{15} = 0,965/975$ hat. Im Wachs der Florabüste, das auch beim Erhitzen über 90° nicht ganz klar schmolz und sich dementsprechend auch nicht völlig in Benzol löste, nahm er die Gegenwart von kleinen Mengen Glas, Sand, Schwerspat an¹⁾. Die Hauptmasse des Flora- und Lucaswachses löste sich in Chloroform, Äther, Benzol, in letzterem z. B. heiß in 10 Teilen, und die Lösung schied bei + 20° nur Spuren Krystalle aus, während Bienenwachs in 100 Teilen Benzol, heiß gelöst, bei 20° einen großen Teil krystallinisch ausscheidet.

Er nahm weiterhin an, daß das hohe spezifische Gewicht 1,017 des Florawachses durch Gegenwart eines oxydierten fetten Lackes bedingt sei; eine von ihm bereitete Mischung von 4 Teilen Bernsteinlack, 2 Teilen Walrat und 4 Teilen Bienenwachs hatte $d^{15} = 0,988$, das nach 27stündigem Stehen bei 120° aber auf 1,01, stieg. Er nahm hiernach an, daß die Lackbestandteile ihr spezifisches Gewicht beim längeren Erhitzen durch Oxydation in steigendem Sinne ändern, und daß durch diesen Umstand das hohe spezifische Gewicht des Flora- und Lucaswachses bedingt sei, zumal sich die von ihm bereitete Lackmischung auch leicht in Benzol löste.

Auch die Konstanten beider Wachse fand er nahezu identisch:

	S.-Z.	E.-Z.	V.-Z.
Lucaswachs	22,4	84	106,4
Florawachs	22,5	86	108,5
Bienenwachs	20/22	75/80	95/102

Die Abwesenheit von Kolophonium wurde durch starke Salpetersäure festgestellt.

Die genauere Feststellung der Gegenwart von Walrat geschah schließlich wie folgt:

Der Petrolätherauszug einer verseiften Mischung von Bienenwachs und Walrat hatte nach Abtreiben des Petroläthers Schm. 40/45°. Er enthielt neben Myricylalkohol (jetzt Melissylalkohol genannt) 50% Cetylalkohol, wurde mit der 20fachen Menge Essigsäureanhydrid acetyliert und nach Auskochen mit Wasser mit 100 Teilen 96%igem Alkohol erhitzt. Nach dem Auskrystallisieren des Myricylacetats (in schönen Nadeln bei + 10°) wurde das Filtrat eingedampft und ergab ein Acetat von Schm. 18/19° (Cetylacetat 18,5°), der aus dem Acetat durch Verseifen abgeschiedene Alkohol schmolz bei 45° (Cetylalkohol 49°), der Benzoessäure-ester bei 31/34° (Theorie 30°). Myricylalkohol (s. oben) und Ester schmolzen etwa 50° höher.

Besser als vorstehende Abscheidung des Cetylalkohols erwies sich die Neutralisation des mit alkohol. n_{10} -Lauge bei Gegenwart von 10 cm³ Alkohol neutralisierten und dann mit 40 cm³ alkoholischer n_{10} -Lauge 2 h lang verseiften Wachses mit Salzsäure, worauf sich bei + 10° der Myricylalkohol quantitativ abscheidet und abfiltriert wird, während der Cetylalkohol in der alkoholischen Seifenlösung gelöst bleibt. (Diese Feststellung entspricht der Angabe S. 743 über die qualitative Verseifungsprobe bei Walrat.) Die Seifenlösung wird hierauf mit Petroläther

¹⁾ Rathgen identifizierte die unschmelzbare Substanz als Bleiweiß und Gips und fand sie nicht nur im Flora- und Lucaswachs, sondern auch in einer Wachsarbeit aus dem späten 16. Jahrhundert!

ausgeschüttelt, worauf z. B. bei dem Lucaswachs nach Abtreiben des Petroläthers aus 1 g Wachs 0,04 g, d. h. 4⁰/₁₀₀ vom Schm. 45⁰ (Theorie 49⁰) und nach der Acetylierung 0,3 g Acetat vom Schm. 18/19⁰ (Theorie 18,5⁰) erhalten wurden. Analog wurden im Florawachs die gleichen Mengen Cetylalkohol nachgewiesen.

Pinkus schließt nun, daß es unmöglich sei, daß 2 Künstler (Leonardo oder dessen Schüler bzw. der spätere Lucas) gerade zwei so übereinstimmend kompliziert zusammengesetzte Wachse benutzt hätten. Außerdem sei Walrat und der Walfischfang zur Zeit des Leonardo noch nicht bekannt gewesen bzw. vor 1700 zur Verarbeitung in der Technik nicht in den Handel gekommen. Diese Annahme erwies sich als irrig, da Spermacet schon in sehr frühen Zeiten nach den europäischen Mittelmeerländern importiert wurde und zur Zeit Leonardos, ja schon im 7. bis 9. Jahrhundert der Walfischfang bekannt gewesen ist¹⁾. F. A. Flückiger bemerkt z. B.²⁾: Zu Anfang des 16. Jahrhunderts, vermutlich auch noch früher, übliche Bezeichnung des Walrats „Cetaceum“. Nach E. Raehlmann (loc. cit.) ist Walrat schon im ganzen Altertum und in der Renaissance-Zeit, wahrscheinlich auch schon bei den Ägyptern, bekannt und verwendet worden, in der christlichen Zeit z. B. zu Kirchenkerzen und Votivwachsgeräten.

Inzwischen gelang es auch, in einem deutschen Wachsiegel aus dem Jahre 1721 Walrat nachzuweisen³⁾. Die Ergebnisse von Pinkus sprechen somit nicht gegen den älteren Ursprung der Florabüste, für welchen insbesondere auch auf Grund genauer Prüfung der Farben und Maltechnik der Büste Raehlmann eintritt⁴⁾.

Verwendung von Ölen und Fetten, Lacken und Glycerin in der Keramik⁵⁾.

1. Zum Anmachen von Aufglasurfarben wird die pulverförmige keramische Aufglasurfarbe mit Terpentinöl, auch Lavendel-, Spik-, Anis-, Nelken- oder Mohnöl, stets unter Zusatz von wenig Dicköl angerieben, um auf die glatte Porzellanfläche auftragbar zu sein. Die malfertige Farbe wird auf die gargebrannte Glasur aufgebracht und nach dem Verdampfen des Terpentins mittels des Dicköls auf der glatten Glasur befestigt und dann eingebrannt.

So werden Aufglasurfarben für den Buntdruck und den Stahlstich benutzt.

2. Für das Abdecken des Porzellans beim Ätzen von Dekoren mit Flußsäure werden „Isolierlacke“ benötigt⁶⁾; als billigster gilt Asphaltlack. Mischungen von Talg und Wachs oder Lösungen von Wachs in Terpentinöl werden als „Tunköl“ zum Abdecken gegen die Glasur benutzt, sie dürfen nicht verlaufen und müssen ohne Rückstand verbrennen. Stellen keramischer Waren, die nach dem Brande unglasiert sein sollen, werden auch vor dem Eintauchen in den wäßrigen Glasurbrei mit einem wasserabstoßenden Anstrich (Schellack, Paraffin od. dgl.) überzogen.

3. Zum Anmachen von trockner, pulveriger Porzellanmasse werden bei Verwendung von Stahlmatrizen statt des bei Gipsformen üblichen Wassers Mischungen von fettem Öl und Petroleum mit Wasser zwecks Überführung der Porzellanmasse in die stanzfähige und an der Stahlmatrize nicht haftende Form benutzt⁷⁾.

4. Zum Anmachen von Kitt für Hochspannungsisolatoren mit „Schmelzkörpern“ werden Asphalt, Pech u. dgl. zur Beendigung der Abbindung vorgeschlagen (D.R.P. 381874. Bültemann, Dresden).

¹⁾ E. O. v. Lippmann bei Rathgen, l. c. S. 195.

²⁾ Liebig's Neues Handwörterbuch der Chem. Bd. 6, S. 983.

³⁾ Privatmitteilung von Rathgen.

⁴⁾ Amtl. Ber. aus der Kgl. Kunstsamml. 1910. S. 114.

⁵⁾ Herr Dr. F. Singer, Direktor der Deutschen Ton- u. Steinzeugwerke A. G. Charlottenburg, verdanke ich die ersten Unterlagen zu dieser kurzen Skizze.

⁶⁾ Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chem. „Farben, keramische“ Bd. V, 167 (1917); Kerl, Handb. d. ges. Tonwarenindustrie. 1907.

⁷⁾ D.T.S. Jubiläumsbuch, Abschnitte „Porzellan“ und „Steatit“ S. 382; Chem.-Ztg. 48, 458 (1924).

5. Zwecks Beendigung der Abbindung von Portlandzement bei Hochspannungsisolatoren durch Imprägnieren mit „wasserabstoßenden Mitteln“ werden Asphaltlacke benutzt.

6. Zum Anstrich von Hochspannungsisolatoren vor dem Kitten wird ein isolierender Asphaltlack zwecks Schaffung einer elastischen Zwischenschicht benutzt.

7. Beim Ausbessern farbiger glasierter Keramiken können diese an den unglasierten Stellen mit farbigem Lack überzogen werden.

Zur Herstellung billiger farbiger keramischer Waren werden diese anstatt mit Glasur mit Lackfarben überzogen (Siderolith).

8. Glycerin und Glycerinersatzstoffe werden in der Keramik für Unterglasurfarben benutzt, z. B. in Lösungen von Kobaltsalzen, die mit Glycerin zwecks besserer Auftragbarkeit verdickt werden¹⁾.

Konservierungsöle für Bausteine.

Um das Verwittern von Sandsteinen, Kalksandsteinen usw. zu verhindern, werden die Steine bekanntlich mit kieselfluorwasserstoffsauren Salzen (Fluaten), ferner mit sog. Testalin der Firma Hartmann und Knauer überzogen, das aus einer Seifenlösung und einer Lösung von Alaun bestehen soll und die Bildung einer unlöslichen, den Luftzutritt hemmenden Schicht von fettsaurem Aluminium bezweckt.

Weiterhin gilt als sehr geschätzt für den gleichen Zweck das sog. „Szerelmey - Öl“, das ein helles, schwach gelbes, sehr dünnflüssiges, petroleumartiges, aber schwer entzündliches, in absolutem Alkohol leicht lösliches, in 96%igem Alkohol wenig lösliches Öl darstellt, mit absolutem Alkohol einen weißen aschefreien Niederschlag gibt und aus der alkoholischen Lösung schöne silberglänzende Krystalle (Paraffin?) niederfallen läßt. Die nähere Analyse des Öles, das scheinbar noch andere, die Schutzwirkung bezweckende (firnisartige?) Bestandteile enthält, — es zeigt beim Stehen meist harzigen, bräunlich-gelben, firnisartig riechenden Bodensatz — scheint in der Literatur unbekannt zu sein²⁾. Sog. Exkausticfluat enthalten 7% Paraffin in Trichloräthylen.

Zur Zündpunktsbestimmung von Treibölen S. 177.

J. Tauß und F. Schulte³⁾ zeigen, daß diese Bestimmung in offenen Tiegeln, d. h. bei gewöhnlichem Druck kein zuverlässiges Bild von der Entzündlichkeit der Öle im Dieselmotorzylinder gibt, da mit der Änderung des Druckes im Gegensatz zur Annahme von Wollers und Ehmke⁴⁾, sowie von Alt⁵⁾ ganz verschiedene Änderungen des Zündpunktes bei verschiedenen Ölen stattfinden. Z. B. zeigt ein Steinkohlenteeröl, das mit 10% Schieferöl im offenen Tiegel leichter entzündlich ist, unter hohem Druck einen bedeutend höheren Zündpunkt. Die Verfasser beschreiben dementsprechend einen neuen Apparat zur Zündpunktsbestimmung unter Druck.

¹⁾ Keramische Rundschau, Berlin NW 21, Jahrgang 1916, S. 212.

²⁾ Bezugsquelle: Szerelmey Imprägnierungs-Ges. m. b. H. Frankfurt a. M., Schillerstr 5.

³⁾ Z. V. d. I. 68, 574 (1924).

⁴⁾ Kruppsche Monatsh. 2, Jan. 1921.

⁵⁾ Z. V. d. I. 67, 686 (1923).

Namenregister.

- | | | |
|---|---|--|
| <p>Abbe 62, 63.
 Abderhalden 476, 478.
 Abel 44, 143, 631.
 Abraham 321, 323, 330,
 447, 448.
 Acheson 289.
 Adam 74, 497.
 Adams 455.
 Adickes 488.
 Adler 550.
 Afee 121.
 Ahrens 751.
 Aisinmann 120, 123, 152.
 Albert 444.
 Albitzky 499, 519, 520.
 Albrecht 107, 115, 156.
 Alexander, C. M. 163.
 Alexander, P. 738.
 Allen 104, 107, 174, 175,
 248, 263, 423, 733, 745.
 Allner 188.
 Alt 800.
 Altenburg 660.
 Amberger 479, 621.
 Amthor 501, 608, 609.
 Andreatta, v. 131.
 Angerhausen 490.
 Archbutt 18, 549, 598.
 Argyris 472.
 Arinstein 471.
 Armanni 553.
 Armstrong 630, 631.
 Arndt 14, 15, 17, 35.
 Arnold 380, 558, 572, 579,
 583, 619, 682.
 Arnschink 473.
 Aronson 475.
 Arragon 159.
 Aschan 85, 340, 466.
 Atack 635.
 Atkins 740.
 Auerbach 557.
 Aufhäuser 53, 54, 55, 60,
 124, 173, 783.
 Authenrieth 721.
 Auwers, v. 497.
 Avenarius 371.</p> | <p>Bach 604.
 Bachmann 672.
 Baczewsky 484, 485.
 Baderle 736.
 Baekeland 443, 444, 445,
 446.
 Baeyer, v. 443.
 Baheuse 782.
 Mc Bain 673, 674, 675,
 676, 677.
 Balbiano 509.
 Bamberger 336, 376, 431.
 Bandow 711.
 Bannewitz 71.
 Barbey 30, 782.
 Barbier 521.
 Barendfeld 585.
 Bareuther 742.
 Barrowcliff 605.
 Bartels 629.
 Barthelt 373.
 Baruch 497, 499.
 Bärwind 492.
 Baskerville 513.
 Bateman 433.
 Bates 455.
 Battelli 132, 306.
 Baubigny 784, 785.
 Baudouin 552, 553, 634.
 Bauer, F. W. 428.
 Bauer, H. 341.
 Bauer, K. H. 604, 610.
 Baumann 371, 375, 401,
 479.
 Baumbach 451.
 Beam 572.
 Becchi 422, 552, 634.
 Bechhold 513, 517, 678.
 Becker 497.
 Beckmann 62, 519, 536,
 537.
 Beckurts 609.
 Bedford 499, 500, 529, 530,
 532, 583, 585, 586, 628,
 630.
 Beer 483, 533.
 Beetz 475.
 Béhal 371.</p> | <p>Behrens 421, 422.
 Beilby 399.
 Beilstein 85, 461.
 Bein 36, 217, 566.
 Le Bel 99, 135.
 Bell 479.
 Benedikt 376, 576, 588,
 589, 590, 592, 628, 654,
 660.
 Bengen 552.
 Benjamin 291.
 Berend 444.
 Berendes 486.
 Berg 476, 477, 478, 490,
 744, 747, 748, 749.
 Bergel, E. 303.
 Bergel, S. 475.
 Bergius 121, 513, 761.
 Bergmann 483, 492, 493.
 Bergner 152.
 Bergo 667.
 Bergström 455.
 Berkhahn 222.
 Berl 767, 768, 788.
 Berlinerblau 358.
 Berndt 765.
 Bernstein 371, 372, 402.
 Bertainchand 748.
 Berthelot 53, 54, 120, 271,
 491, 522.
 Bertram 621.
 Besson 602, 669, 679, 681,
 682.
 Bettendorf 554.
 Beyschlag 90, 396.
 Beythien 554, 645.
 Bibra 475.
 Biddison 119.
 Bieber 599, 605.
 Biel 274.
 Biot 89.
 Bishop 564.
 Bjerregaard 744.
 Björklund 601.
 Bleyberg 527.
 Bleymann 476, 583, 601.
 Blichfeldt 621.
 Blümner 121.</p> |
|---|---|--|

- Blyth 479.
 Boberg 628.
 Bochum 484.
 Bodmar 415.
 Boersch 488.
 Boës 438.
 Böhm, E. 513.
 Böhm, M. 108, 313, 314, 315.
 Bohrisch 581, 747.
 Bokorny 476.
 Bolam 673, 675.
 Bolton 621.
 Bömer 479, 480, 481, 483, 487, 488, 523, 546, 553, 558, 634, 635.
 Bontoux 782.
 Börnstein 402, 410, 447.
 Boruttan 478.
 Bos 621.
 Boßhard 629, 687.
 Bosta 322.
 Botazzi 36, 672.
 Böttcher 86, 110, 116, 152.
 Böttger 557.
 Bottler 438.
 Boudet 628.
 Bouis 509.
 Boulez 561.
 Boulton 433.
 Bouvier 411.
 Bovermann 517.
 Boyen, v. 357, 761, 764.
 Boys 566.
 Brahm 477.
 Brauen 179, 180, 249.
 Brauer 633.
 Braun 473, 752.
 Breth 182, 312.
 Breuer 438.
 Briggs 222.
 Broche 410.
 Brochet 499.
 Brod 483, 484, 500, 583, 744, 763. 囉
 Brodhun 153, 154, 155.
 Bromig 479.
 Broockmann 124.
 Brooks 123.
 Brüche, v. 576.
 Bruchhausen 133.
 Bruhn 248, 465.
 Brunel 430.
 Brunner 38, 575.
 Bryson 399.
 Bub-Bodmar 433.
 Bube 280, 317, 761.
 Buchholz 431.
 Buchner 469, 470, 747, 748, 749, 750, 751.
 Buchta 603.
 Budde 278.
 Buisine, A. 751.
 Buisine, P. 751.
 Bull 509, 526.
 Bültemann 799.
 Bumcke 731.
 Bunbury 673.
 Bunte, H. 126, 128.
 Bunte, K. 337.
 Burchartz 737.
 Burger 526.
 Burgess 411.
 Burmeister 605.
 Burr 618.
 Burrel 119.
 Burstyn 567.
 Burton 119, 121, 459.
 Buschmann 410.
 Bussy 575.
 Byerly 87.
 Cai-Lan-Yu 527.
 Caldwell 534.
 Camerman 235.
 Caminneci 610.
 Cantor 38, 654.
 Carius 786.
 Caro 402.
 Caroselli 551.
 Casimir 748.
 Cattermole 767.
 Ceccherelli 654.
 Cesaro 559.
 Champeaux 399.
 Chapman 490, 605.
 Charitschkoff 87, 151, 222, 301, 342, 345, 685.
 Chattaway 336.
 Chattergi 793.
 Chavanne 211, 784, 785.
 Cherscheffsky 560, 705.
 Chevreul 448, 478.
 Chiozza 518.
 Choay 371.
 Chwolle 599.
 Claisen 510.
 Clark 35.
 Classen 781.
 Claude 193.
 Clement 718.
 Cleveland 233.
 Cloëz 505, 563, 605.
 Clulow 565.
 Coffey 504.
 Cohn 445.
 Colemann 277.
 McConnell-Sanders 744.
 Connstein 501, 637, 644.
 Conradson 150, 176, 266, 268.
 Constam 172, 174, 176, 177, 404, 405, 406, 409, 410, 416.
 Corelli 509.
 Couette 190.
 Courau 118.
 Crampton 620, 621.
 Crismer 559.
 Cross 172, 214.
 Curtius 469, 470.
 Curzio 551.
 Czako 337.
 Daeschner 338.
 Dahle 603.
 Daiber 179.
 Dalén 700.
 Dalican 307, 308, 561, 562, 563.
 Dallwitz-Wegener, v. 19, 33, 34, 35, 191, 203, 205, 211, 212, 218, 219, 220, 227, 291.
 Dalmer 488.
 Damm 119.
 Damoy 742, 749.
 Darasse 568.
 Darmstädter 752, 753, 754.
 David 526, 605.
 Davidsohn, I. 73, 222, 247, 540, 543, 557, 558, 567, 633, 637, 639, 650, 669, 679, 685, 687, 688, 705.
 Davidsohn, J. W. 456.
 Davidson 585.
 Davies 35.
 Day 92.
 Debatin 394.
 Deckert 499, 750, 751.
 Dedichen 455.
 Deely 18.
 Demski 60, 695.
 Dennstedt 151, 704.
 Dettmar 230.
 Dewar 120.
 Diedrichs 558, 602, 604.
 Diels 564.
 Dierbach 276.
 Dieterich 125, 128, 133, 429, 723.
 Dietz 501.
 Dikema 119.
 Dillon 752.
 Dimroth 428.
 Dioscorides 753.
 Ditmar 738.
 Dodet 580.

- Dolezalek 130, 131.
 Donath 118, 288, 289, 328, 330, 579, 583.
 Donk 455.
 Donnan 223, 224, 678.
 Dons 483, 535.
 Doolittle 620.
 Dorman 35.
 Dorn 714.
 Dorta 526, 550.
 Döscher 80.
 Dow 324, 325.
 Downs 423.
 Doyen 472.
 Drescher 558.
 Dreves 209.
 Drummond 476, 477.
 Dubois 705.
 Dubovitz 579, 583, 641, 706.
 Duffing 33, 35, 191, 203, 211, 212, 227.
 Duffy 481.
 Dulong 60.
 Dumas 79, 384.
 Dunlop 610, 743.
 Dunstan 120, 123.
 Dupont 568.
 Dutoit 38.
 Dyes 120, 121, 122.
- Easterfield 763.
 Ebstein 116.
 Eckart 512, 608.
 Eckert 483, 500, 534, 579.
 Edeleanu 23, 24, 85, 87, 112, 251, 365, 494.
 Eger 156, 234.
 Egloff 123.
 Ehmcke 177, 800.
 Ehrenstein 484.
 Ehrmann 522.
 Eibner 481, 516, 530, 583, 584, 585, 793.
 Eichwald 271, 272, 492.
 Eickmann 222, 237, 238, 332, 333, 345, 349.
 Eisenlohr 311, 387, 388, 570.
 Eisenreich 763, 764.
 Eisenstein 480, 494, 495, 669.
 Ellingson 714.
 Ellis 120, 265, 438, 627, 629, 630.
 Ellmer 610.
 Elmore 767.
 Elsbach 591.
 Elsdon 598, 600.
 Elster 153.
 Emde 784.
- Emery 502, 505.
 Enderli 54.
 Engler 20, 82, 87, 90, 91, 92, 96, 97, 101, 102, 105, 107, 108, 109, 110, 114, 120, 138, 141, 143, 149, 151, 265, 313, 314, 315, 342, 355, 387, 397, 454, 504, 746, 787.
 Eoff 645.
 Ephraim 577.
 Erban 704, 705, 707, 708, 709.
 Erdmann 362, 363, 366, 386, 404, 499, 500, 529, 530, 532, 583, 585, 586, 628, 629, 630, 631, 632.
 Escales 496.
 Esau 341, 538.
 Eschbaum 37.
 Eschka 81.
 Etard 520.
 Eucken 66, 70.
 Euler, v. 471.
 Ewers 621.
 Ewert 415.
- Faber 394, 397.
 Faber, A. 119, 121, 411.
 Fabris 553, 564.
 Fachini 526, 550, 558, 627, 652, 654.
 Faerber 644.
 Fahrion 447, 465, 468, 476, 484, 493, 497, 503, 505, 507, 508, 529, 532, 545, 565, 574, 576, 581, 598, 605, 608, 610, 611, 627, 628, 629, 630, 633, 656, 679, 683, 685, 706, 709, 723, 731, 732, 735.
 Falciola 526.
 Falk 581, 729.
 Fanto 509, 656, 657.
 Farnsteiner 524, 525, 529, 530, 532, 583, 609.
 Fels 601.
 Felser 483, 535, 550, 598.
 Fenaroli 159, 367.
 Fendler, 490, 544, 553, 554, 604, 625, 680, 740, 743.
 Ferié 483, 524.
 Fillinger 618.
 Fink 528, 602.
 Fink, J. 336.
 Finkener 176, 307, 308, 497, 562.
 Fischer 307, 476, 626, 713.
 Fischer, A. 456.
- Fischer, E. 469, 481, 492, 510, 737.
 Fischer, F. 118, 121, 362, 382, 383, 386, 403, 405, 410, 411, 412, 413, 483, 494, 495, 496, 761, 764.
 Fischer, H. 748, 749.
 Fischer, K. 558.
 Fischli 629.
 Fitz 599.
 Fjellanger 526.
 Flückiger 699, 799.
 Foerster 384.
 Fokin 506, 630.
 Folchi 443.
 Fonrobert 367, 444, 494.
 Formánek 120, 123, 133.
 Forrest 758.
 Fortini 635.
 Fournier 518.
 Fox 660.
 Franchimont 522.
 Francis 675.
 Franck, H. H. 359, 472, 495, 498.
 Frank 472, 680.
 Frank, A. 402.
 Frank, F. 98, 99, 164, 241, 410, 427, 451, 739, 740.
 Frankenheim 38.
 Franzen 469, 470.
 Fraps 744.
 Frash 115, 148.
 French 455.
 Fresenius 315.
 Freund 493.
 Freundlich 35, 280, 290, 295, 768.
 Frey, H. C. 134, 459.
 Frey, W. 121.
 Friederich 38.
 Friedmann 105, 401.
 Friend 505.
 Friese 181, 437.
 Fritsch 361.
 Fritsche 384, 547.
 Fritz 503, 505, 793.
 Fritz, F. 735, 736.
 Fritzweiler 479.
 Fröhlich 486.
 Frühling 437, 608.
 Fryer 458, 565.
 Fubini 705.
 Fuchs, K. 303.
 Fuchs, W. 403, 628.
 Funk 476, 478.
- Gans 24, 336.
 Gantter 576.
 Gärth 709.

- Garvin 397.
 Gary 323, 326.
 Gascard 742, 749.
 Gastaldi 552, 579.
 Gattermann 371.
 Gault 522.
 Gebhardt 520.
 Geitel 508.
 Genthe 506.
 Gentner 519, 797.
 Geppert 678.
 Gérard 482.
 Gerber 542.
 Gerbert 396.
 Gerlach 646, 662, 664.
 Germain 418.
 Gerum 585.
 Gessler 15.
 Geuther 486.
 Gheorgiu 47.
 Gibbs 221.
 Gildemeister 447, 455.
 Gill 758.
 Gilmour 621.
 Gintl 8.
 Gladding 679, 683.
 Glaser 419.
 Gläser 438.
 Glatzel 767.
 Gluud 118, 119, 120, 383,
 386, 411, 412, 433, 761,
 764.
 Goldberg 265.
 Goldschmidt, F. 540, 545,
 567, 571, 636, 664, 666,
 669, 672, 673, 677, 680.
 Goldschmidt, G. 628.
 Goldsobel 499.
 Goldstein 93.
 Gottlieb 532, 618.
 Goulden 409.
 Goutal 177.
 Grabner 486.
 Graebe 336.
 Graefe 8, 47, 51, 80, 111,
 117, 121, 132, 135, 149,
 151, 159, 161, 165, 174,
 250, 265, 305, 307, 308,
 309, 310, 312, 330, 332,
 333, 334, 336, 337, 344,
 348, 361, 364, 366, 369,
 381, 386, 387, 388, 389,
 391, 392, 393, 394, 395,
 396, 399, 437, 563, 761,
 762, 764, 766, 787, 792.
 Grandmougin 784.
 Gray 34, 175.
 Grempe 415, 517.
 Grignard 591.
 Grimaldi 462.
 Grimme 517, 559, 601, 603,
 604, 634.
 Gröger 118.
 Groschuff 74.
 Groß 768.
 Grosser 685.
 Großmann 517.
 Grotowsky 108, 363.
 Grün 376, 465, 481, 484,
 486, 487, 491, 492, 494,
 495, 498, 509, 510, 511,
 519, 521, 522, 523, 527,
 531, 533, 540, 551, 557,
 561, 564, 573, 580, 586,
 587, 589, 590, 634, 640,
 644, 662, 663, 679, 687,
 697, 705, 706, 732, 763.
 Grünacher 496.
 Grunmach 35, 36, 38, 217,
 566.
 Grüttner 582.
 Guillot 563.
 Gumbel 190, 191, 192, 195,
 205, 273, 291.
 Gunter 431.
 Gurwitsch 122, 123, 210,
 221, 222, 223, 224, 231,
 236, 270.
 Gusserow 599.
 Guth 481, 491.
 Gutlohn 513.
 Haas 143.
 Haehn 471.
 Haepke 592.
 Hafner 480, 482, 492, 523,
 536.
 Hagenbach 20.
 Hager 449, 755.
 Haken, v. 236.
 Halden 586.
 Hall 36, 217, 218.
 Haller 499, 510, 534, 579.
 Halphen 462, 551, 552, 556,
 634.
 Halse 455.
 Hämmelmann 605.
 Hammerschlag 34.
 Hansen 473, 479, 480.
 Hantzsch 482.
 Hanus 578, 581.
 Hare 744.
 Harkins 35.
 Harkort 454.
 Harries 113, 367, 494, 498,
 724.
 Hart 679.
 Hartmann 217, 589, 630.
 Hatt 585.
 Hauchecorne 552.
 Haupt 551.
 Hausding 402.
 Hawley 598.
 Hazura 528, 529, 581, 583.
 Hebert 600.
 Heermann 687, 695.
 Hefelmann 680.
 Hefner 153, 158.
 Hehner 529, 535, 536, 571,
 583, 618, 650, 651, 654.
 Heiduschka 483, 499, 526,
 535, 550, 553, 557, 572,
 598, 603, 605, 608.
 Heimann 517.
 Heinold 361, 362.
 Heintz 481, 482, 533, 564.
 Heise 187, 479.
 Hell 763.
 Heller 538, 658, 661.
 Hellige 140.
 Helmholtz 36.
 Hempel 47, 80, 99, 163,
 167, 337, 387, 591.
 Hemptinne, de 271.
 Henderson 399.
 Henkel 690.
 Henley, F. C. 433.
 Henley, R. R. 502, 505.
 Henning 56.
 Henninger 99, 135.
 Henriot 472.
 Henriques 473, 479, 510,
 568, 602, 723, 738, 742,
 755.
 Hentschel 520.
 Herbig 582, 668, 681, 682,
 695, 696, 702, 704, 705,
 706, 707, 708, 709, 710.
 Herlant 559.
 Herr 111, 275.
 Herrmann 419.
 Hertkorn 505.
 Herz 74, 550.
 Herzfeld 454, 461.
 Herzog 694.
 Heß 448, 620.
 Heß, W. 113.
 Heß, K. 492, 522.
 Hesse 377.
 Hett 751.
 Heusler 149, 151, 366, 375,
 377, 378, 379, 380, 387,
 394, 398.
 Heyerdahl 611.
 Higgins 628.
 Hilditch 630, 631.
 Hillger 35.
 Hilliger 225, 275, 276.
 Hilton 455.

- Hinrichsen 53, 176, 177, 278, 739.
 Hirsch, J. 471.
 Hirsch, R. 677.
 Hirschsohn 449.
 Hock 271.
 Hodurek 416.
 Hoepfner 605.
 Hoering 402.
 Höfer, v. 90, 355.
 van't Hoff 52.
 Hoffmann 230.
 Hoffmann, A. 116, 117.
 Hoffmann, F. 361,
 Hofmann, A. W. 427.
 Hofmann, F. 520.
 Hofmann, F. B. 767.
 Hofmeister 40, 672.
 Hofsäß 129, 169, 419.
 Höland 108.
 Holde 8, 11, 16, 19, 20, 23, 29, 30, 35, 37, 38, 66, 70, 72, 82, 90, 98, 102, 106, 107, 108, 109, 110, 112, 127, 130, 131, 132, 134, 135, 136, 159, 179, 188, 210, 212, 217, 222, 231, 234, 235, 237, 238, 244, 248, 249, 250, 251, 252, 261, 263, 268, 270, 277, 279, 280, 282, 283, 288, 290, 291, 294, 295, 297, 303, 304, 307, 310, 313, 319, 327, 328, 329, 331, 334, 341, 345, 346, 349, 356, 358, 359, 398, 429, 476, 480, 482, 486, 495, 499, 500, 503, 513, 517, 519, 520, 521, 522, 524, 527, 531, 534, 537, 538, 549, 554, 566, 568, 570, 575, 576, 578, 580, 581, 583, 601, 605, 676, 677, 683, 685, 711, 789, 797.
 Holland 534, 589.
 Holm 177.
 Holmes 605.
 Holtz 602.
 Hömig 245, 246.
 Hooker 476.
 Hoover 767.
 Hopkins 603.
 Hoppe-Seyler 91, 362.
 Hordegg 604.
 Horn 716.
 Hoyer 501, 637.
 Hrzizan 607.
 Hubbard 322, 324.
 Huber, v. 110, 556, 557.
 Hübl, v. 576, 577, 582, 747.
 Hübner 763, 764.
 Hueter 668.
 Hugel 78, 550, 633, 634, 635, 650.
 Huggenberg 681, 687, 691.
 Hulle, van 431.
 Hundeshagen 484.
 Hünnerbein 384.
 Hurtlely 534.
 Ihlder 366.
 McIlhiney 555, 580.
 Ingle 703, 737.
 Ipatiew 90, 628.
 Irinen 713.
 Isom 122.
 Iuon 446.
 Iwanato 486.
 Jablonski 731.
 Jacobs 104.
 Jaffe 556, 634.
 Jaffé, B. 648, 658.
 Jaffé, G. 70, 277.
 Jakeš 789.
 Jameson 405.
 Jancke 497.
 Janko 498, 527, 531, 557, 580.
 Janssens 658.
 Japp 423.
 Jean 731, 732.
 Jeanrenaud 534.
 Jenkins 122.
 Jensen 604.
 Jettmar 732.
 Jonas 404, 465, 466.
 Jones 411.
 Jorissen 501, 609.
 Juckenack 609.
 Juillard 533, 706.
 Jungkunz 682, 689, 693, 697.
 Jungmann 697.
 Jürgens 632.
 Just 130.
 Kaas 461.
 Kade 484.
 Kahlbaum 15.
 Kahlenberg 675.
 Kaiser 411.
 Kalmann 609.
 Kametaka 486.
 Kammerer 236.
 Kanitkar 603.
 Kanitz 676.
 Kapff 230.
 Karawajew 48.
 Karl 630.
 Karplus 288, 290, 291, 294, 513.
 Karsch 609.
 Kast 252, 356, 375, 661.
 Kastle 472.
 Kaufmann 705.
 Kayser 401, 628.
 Kayser, de 188.
 Keimatsu 603.
 Kekulé 371.
 Kelber 483, 493, 494, 495, 629, 630.
 Keller 117, 397.
 Kellner 509, 651, 658.
 Kerl 509, 799.
 Kerr 502.
 Kertész 455.
 Keßler 261, 266, 281, 282, 295.
 Kind 475.
 Kind, F. 451, 513.
 Kindscher 278.
 Kingzett 454, 600.
 Kintoff 471.
 Kirchner 488.
 Kirschner 621.
 Kishner 85.
 Kißling 120, 122, 123, 124, 126, 151, 184, 188, 240, 252, 282, 302, 304, 316.
 Kitschelt 431.
 Kitt 576.
 Kjeldahl 79, 384.
 Klar 403, 448.
 Klarfeld 92.
 Klason 446, 455.
 Klaudy 336.
 Kleeberg 443.
 Klein 481, 599.
 Kleinmichel 694.
 Klever, F. W. 297.
 Klever, H. 362, 404.
 Klimont 479, 480, 483, 493, 570, 627.
 Klinga 462.
 Klostermann 117, 489, 547.
 Knauth 719, 720.
 Knecht 745.
 Knigge 681, 682, 731.
 Knoevenagel 482.
 Knop 133.
 Kobert 698, 699.
 Kochs 606.
 Koetschau 121, 367, 368, 494.
 Kofler 700.
 Kohen 98, 99, 173.
 Köhler 416, 437, 498, 761.
 Kohlrausch 35, 69.

- Kolbe 339.
 Kölsch 117.
 König 36, 637.
 König, J. 473, 539, 543.
 Konowaloff 89.
 Konsuloff 549.
 Kopper 365.
 Koppeschaar 442.
 Korber 133.
 Koref 306.
 Körner 580.
 Kossel 509.
 Köster 617.
 Köttnitz 82, 108.
 Köttstorfer 567.
 Kovács 483, 485, 748.
 Kozicki, v. 52, 309, 340.
 Kraemer 86, 87, 90, 110,
 116, 120, 152, 321, 335,
 336, 401, 406, 416, 417,
 421, 422, 424, 426, 428,
 429, 438, 762, 764.
 Krafft 223, 366, 491, 500,
 518, 519, 520, 521, 534,
 575, 672, 676.
 Krause 605.
 Krause, E. 582.
 Kriebitz 638, 664.
 Kregtens, van 559.
 Kreis 480, 482, 492, 502,
 523, 536, 550, 553, 554,
 634.
 Kreiß 432.
 Kremann 481, 508, 509,
 567.
 Kreutzer 367, 376, 378,
 398, 483, 763.
 Krey 120, 121, 251, 363,
 364, 366.
 Krings 668.
 Krist 187.
 Kroeker 53.
 Kronstein 507, 574, 575.
 Kroß 685.
 Krüger 681.
 Krumbhaar 438, 507, 508.
 Krüß 157.
 Kubierschky 364.
 Kuever 552.
 Kühl 443.
 Kuhn 748.
 Kühn 552.
 Kuhnhenh 578, 580, 581,
 582.
 Kulenkampff 488.
 Künkel 270.
 Künkler 91, 205.
 Künne 479.
 Kuptschinsky 632.
 Kurbatoff 85.
 Kurrein 191, 225, 274.
 Kürschner 581, 747.
 Kurzmann 673.
 Kutzbach 173.
 Kwjatkowsky 139.
 Lach 329, 357, 515, 744.
 Laing 673.
 Lamansky 25, 26.
 Lampart 601.
 Landolt 60, 61.
 Landsberg 250.
 Landsberger 358, 658.
 Lang 288.
 Langbein 47, 173, 337.
 Lange, O. 454.
 Lange, W. 721.
 Langer 275.
 Lasche 194, 230.
 Laszlo 522.
 Laubenheimer 400.
 Laurent 60, 61.
 Lauterbach 494, 495.
 Laves 609.
 Lazar 387, 396.
 Leather 163.
 Lebach 443, 444, 445, 446.
 Lebedeff 472.
 Lecanu 575.
 Leffmann 572.
 Legler 650.
 Legradi 666.
 Lehmann 633.
 Leimdörfer 667, 672.
 Lemmel 431.
 Lenard 35, 36, 38, 205,
 218.
 Lepenau 277.
 Leu 34.
 Levene 485, 500.
 Levy 466.
 Lewin 116, 141, 668.
 Lewkowitsch 556, 588, 589,
 610, 638, 651, 656, 709,
 727, 743, 751, 754, 764,
 782.
 Leybold 117.
 Leys 750.
 Lidoff 120, 339, 341.
 Liebe 668.
 Lieben 469, 470.
 Liebenthal 157.
 Liebermann, C. 248, 331,
 372, 427, 428, 497, 576,
 579, 605, 754, 755.
 Liebermann, H. 372.
 Liebermann, L. 471.
 Liebig 468, 785.
 Liebreich 752.
 Lifschütz 488, 753, 754,
 755, 756, 757, 758, 760.
 Limpächer 487.
 Lindemann 306.
 Lindenber 346.
 Lindner 471, 492, 516.
 Linn 564.
 Linser 475.
 Lipp 483, 485, 748.
 Lippert 593, 711.
 Lippich 60, 61.
 Lippmann, v. 753, 799.
 Lissenko 85, 141.
 Litterscheid 601.
 Livache 593.
 Liverseege 65.
 Ljubarsky 610.
 Lobry de Bruyn 79.
 Locker 465.
 Loebell 72, 322, 332.
 Loevenhart 472.
 Löffl 302, 650.
 Lohmann 79, 126, 333.
 Lohnstein 36.
 Lomax 120.
 Longobardi 83.
 Lorenz 570.
 Lorentz 570.
 Löw, v. 118, 120.
 Lowe 420.
 Löwe 565.
 Lubrzinska 470.
 Lucas 745.
 Luck 331, 421.
 Lüdecke, C. 744.
 Lüdecke, R. 644.
 Ludwig 551.
 Lüdy 400, 401.
 Lüft 483, 499, 535, 557,
 605.
 Luhn 601.
 Lührig 473, 573.
 Lumière 521.
 Lummer 153, 154, 155.
 Lund 519, 593, 595, 597.
 Lundberg 581.
 Lunge 415, 477, 774, 776,
 777.
 Lüring 681.
 Luther 796.
 Lüttgen 107.
 Lux 78, 381.
 Mabery 86, 87, 88, 93, 291.
 Mackey 703.
 Maclean 485.
 Madinaveitia 589, 657, 661.
 Magie 38.
 Mahler 53, 54, 79, 177.
 Mahlke 4.

- Mailhe 122.
 Majima 499, 506.
 Malagnini 553.
 Malatesta 418.
 Malencović 329.
 Mallison 403, 415.
 Manasse 29, 135.
 Mandel 151, 285, 648.
 Mangold 752.
 Mann 603, 693.
 Mannich 586, 632.
 Marane 500.
 Marchetti 754.
 Marchlewski 777.
 Marcille 748.
 Marckwald, E. 99, 739, 740.
 Marcusson 44, 45, 46, 73,
 74, 75, 80, 85, 86, 90,
 91, 92, 106, 111, 112,
 185, 238, 244, 245, 250,
 251, 261, 267, 271, 274,
 275, 277, 283, 284, 301,
 302, 322, 328, 329, 332,
 333, 334, 341, 342, 343,
 344, 348, 349, 350, 351,
 355, 356, 358, 362, 367,
 372, 376, 389, 416, 437,
 438, 439, 443, 447, 448,
 454, 459, 460, 481, 482,
 488, 489, 490, 500, 506,
 507, 509, 516, 547, 554,
 556, 557, 574, 578, 579,
 632, 634, 635, 641, 642,
 658, 679, 683, 701, 711,
 723, 727, 728, 730, 758,
 759, 760, 762, 763, 764,
 783.
 Margosches 330.
 Markownikoff 85.
 Marshall 510.
 Martens 43, 225, 226.
 Martin 673.
 Mascarelli 497.
 Maschke 732.
 Mastbaum 490, 611.
 Mathews 409.
 Matthes 483, 529, 564, 600,
 602, 603, 604.
 Matthießen 35.
 May 471.
 Mayer, K. 479, 483.
 Mayer, L. 627.
 Mayrhofer 691.
 Mebus 705.
 Mecke 626.
 Mecklenburg 57, 759.
 Meigen 524, 526, 527, 577,
 610, 629, 632.
 Meigs 120.
 Meisenheimer 469, 470.
 Meisl 483.
 Meißl 571.
 Meißner 19, 28, 29, 131.
 Meister 334, 603, 604.
 Melamid 250.
 Memmen 474.
 Mendelejeff 89, 125, 141,
 773.
 Menozzi 564.
 Menschutkin 521.
 Merklen 672.
 Merklng 576.
 Merten 479, 483.
 Merz 793.
 Meßmer 492, 522.
 Metzger 397, 419.
 Meyer, A. 698.
 Meyer, H. 483, 484, 500,
 533, 534, 583, 669, 744,
 745, 763.
 Meyer, J. 694.
 Meyer, R. 589.
 Meyer, V. 377.
 Meyerfeld 721.
 Meyerheim 106, 356, 389,
 488, 489, 490, 605, 632,
 634, 635.
 Michaelis 437, 586.
 Michie 185.
 Miller 142, 147.
 Milliau 552, 605.
 Millon 699.
 Mills 119.
 Milly, de 636.
 Minkowski 472.
 Mitchell 529, 535, 536, 583.
 Moldenhauer 767.
 Molinari 159, 367, 498.
 Monke 90.
 Moore 177, 179.
 Morawski 60, 238, 239, 695.
 Morel 472.
 Morell, R. S. 504, 506.
 Morelli 534.
 Moreschi 564.
 Morrell, J. C. 123.
 Motard 636.
 Motteu 559.
 Muck 176, 355.
 Muesmann 601.
 Muggenthaler 583.
 Mühle 605.
 Mühlen, F. v. z. 396.
 Mühlmann 396, 566.
 Mulder 581.
 Müller 472.
 Müller, F. 476, 633.
 Müller, L. 618.
 Müller, O. 118.
 Müller von Blumencron
 672.
 Munck 472, 473, 476.
 Munson 528.
 Munzert 793.
 Murschauer 472.
 Muß 567.
 Myhrvang 513, 515.
 Nagel 274.
 Nastjukoff 89, 110, 111,
 274, 275.
 Nathanson 768.
 Negri, de 605.
 Nencki 470.
 Nernst 193, 271, 289, 306.
 Neth 610.
 Netz 752.
 Neuberg 62, 91, 92, 151,
 285, 469, 471, 472, 520,
 619, 644, 645, 648.
 Neuberger 524, 526, 527.
 Neumann, B. 587.
 Neumann, K. 179.
 Neuß 645.
 Newton 189.
 Nicholson 394.
 Nickels 427.
 Nicolas 235.
 Niederstadt 744.
 Niegemann 526, 604.
 Nitsch 304.
 Nobel 25, 26.
 Nockmann 621.
 Noorduyn 499.
 Nord 471.
 Nördlinger 297, 482, 601,
 681.
 Normann 78, 511, 550,
 565, 566, 569, 590, 628,
 629, 630, 631, 632, 633,
 634, 635, 650, 784.
 Northrop 119.
 Nowak 661.
 Nowotny 433.
 Nußberger 608.
 Oberfell 119.
 Obermüller 509.
 Obst 797.
 Oddo 482.
 Oehler 366.
 Oelschläger 34.
 Offermann 24, 83.
 Ohlig 547.
 Olsen 504.
 Ölze 609.
 Opitz 489, 547.
 Orlow 505.

- Ostermann 502.
 Ostwald, Wa. 223, 290.
 Ostwald, Wi. 290, 796.
 Öttinger 603.
 Otto 288.
 Oudemans 601.
- Paal 585, 630.
 Pannwitz 645.
 Paolini 428.
 Parkes 559.
 Parnacott 734.
 Parry 455.
 Partheil 483, 491, 524.
 Pasterhack 609.
 Pastrovich 503.
 Patrick 621.
 Paulmann 517.
 Pechmann 716.
 Peckolt 601.
 Pénard 399.
 Pensky 43, 143.
 Pergami 569.
 Perkin 422.
 Perquin 579.
 Peter 86.
 Petersen 179, 182.
 Petroff 20, 189, 190, 637.
 Pfaff 367, 376, 378, 398,
 483, 583, 762, 763, 765.
 Pfähler 492.
 Pfeffer 468.
 Pfizenmaier 572.
 Pfeleiderer 66, 68, 70.
 Philippe 602.
 Philippide 168, 169.
 Picard 367, 372, 376, 447,
 448.
 Pick 673.
 Pictet 411.
 Piest 461, 745.
 Pilat, v. 52, 309, 340.
 Pinkus 797, 798, 799.
 Piutti 551.
 Pleus 428, 660.
 Plateau 678.
 Plucker 601.
 Poiseuille 11, 18.
 Polenske 572, 573, 609,
 626, 627.
 Pommeranz 707.
 Ponzio 532, 579.
 Popescu 502.
 Popoff 549.
 Porges 122, 303, 304, 365,
 366.
 Potmesil 427.
 Potonié 90, 362.
 Potts 35, 678.
- Poulson 116, 400, 452, 516.
 Poutet 549.
 Power 600, 605.
 Powick 502.
 Prall 633.
 Prescher 502, 634.
 Prettner 332, 335.
 Pringsheim 81, 403, 784.
 Procter 732.
 PröBdorf 156, 158.
 Pschorr 483, 583, 762, 763,
 765.
 Pulfrich 65.
 Purdie 510.
 Putnoky 87.
 Putz, Fr. H. 291.
 Putz, Heinr. 291.
 Pyhälä 78, 341, 705, 786.
- Quincke 36, 38, 132, 678.
 Quitka 139.
- Räber 15.
 Rabinovitz 438.
 Raehlmann 797, 799.
 Ragg 444.
 Ragosin 123.
 Rahlen 488.
 Raikow 552.
 Rakusin 20, 87, 90, 91, 92,
 115, 139, 145, 152, 249.
 Ramdohr 761.
 Ramsay 38.
 Raschig 187, 788.
 Raspe 499.
 Rast 537.
 Rather 744.
 Rathgen 796, 797, 798, 799.
 Rathje 598.
 Ratner 504.
 Rebs 724.
 Redlich 600.
 Redwood 20, 27, 28, 29,
 120, 312, 394, 399.
 Reeve 322, 324.
 Regnault 781.
 Reichenbach 678.
 Reichenheim 119, 121.
 Reichert 571.
 Reif 721.
 Reimer 479, 481, 503, 509,
 532.
 Reinfurth 472, 644, 645.
 Reiniger 500.
 Reinmann 501.
 Renard 122, 549, 599.
 Revis 621.
 Reychler 677.
 Reynolds 189, 190, 194.
- Richard 767.
 Richards 758.
 Richardson 86, 87, 319,
 320, 323, 324, 343, 344.
 Richert 672.
 Richmond 65, 649.
 Richter 129.
 Riebeck 363.
 Riehn 517.
 Riemann 488.
 Rieppel 174, 175.
 Rieß 633.
 Rietz 486, 519, 520, 570.
 Rispler 418.
 Risseghem, van 211.
 Rittman 122.
 Robertson 479.
 Roederer 579, 637.
 Röhm 475, 695.
 Röhmhann 475, 485.
 Röhrig 681.
 Rojahn 657.
 Rollet 533.
 Romburgh, van 491.
 Rosauer 641.
 Röse 618.
 Rosenbach 488.
 Rosenberg-Gruszynsky, v.
 582.
 Rosenfeldt 472.
 Rosenheim 485.
 Rosenmund 578, 580, 581,
 582, 631.
 Rosenthal 75, 366, 368,
 378, 604.
 Rosenthaler 345.
 Roser 411, 603.
 Rosetti 582.
 Rosiny 518, 519, 520, 521.
 Rosoll 699.
 Roß 163.
 Rossie 604.
 Rost 116, 472, 473.
 Roth 550, 554, 634, 783.
 Rothe 80, 81, 387, 459.
 Rothéa 598, 607.
 Rothenfusser 626.
 Routala 90.
 Rubner 517.
 Rudeloff 205.
 Rudolf 473.
 Ruggeri 549, 598.
 Ruhemann 210, 212, 378,
 380, 398.
 Runge 402.
 Rupert 630.
 Ruth 529.
 Ruttan 485.
 Ryan 748, 752.
 Ryschkewitsch 767.

- Sabatier 89, 120, 122, 430,
532, 585, 628, 786.
Sachse 579.
Salkowski 502, 755.
Salmon 674, 675.
Salvaterra 461, 724.
Salway 504, 600.
Samuel 100.
Sanctis, de 753.
Sandelin 637.
Sanna 497.
Sarnow 321.
Sasserath 598.
Sawyer 569.
Saybolt 20, 27, 28, 29,
137, 138, 139.
Saytzeff 291, 499.
Sburlati 605.
Schaal 493, 726.
Schaarschmidt 788.
Schacht 472, 492.
Schädler 602, 610.
Schäfer 407.
Schapringer, v. 499, 505,
507, 677.
Schaumann 476, 478.
Scheel 24, 31, 32.
Scheibler 400, 401.
Scheij 797.
Scheithauer 118, 361, 364,
378, 388, 761, 762.
Schellens 626.
Scheller 47, 109, 126.
Schenk 474.
Schestakoff 498, 632, 658.
Scheurer-Kestner 706.
Schicht, Gg., A.-G. 480,
481.
Schiewe 695.
Schiff 38.
Schilling 517, 547.
Schirmowsky 241.
Schlaepfer 172, 174, 176,
177, 404, 405, 406, 409,
410, 416.
Schlegel 661.
Schlenk 400.
Schlenker 654.
Schlesinger 191, 225, 274.
Schlesinger, F. 496.
Schloßberger 558, 792.
Schlüter 102, 261, 263, 355,
356, 358.
Schmatolla 677.
Schmidinger 584, 585.
Schmidt 486, 501, 519, 520,
694.
Schmidt, v. 628.
Schmidt-Hermann 352.
Schmidt-Nielsen 500.
Schmitz 236.
Schneider 366, 483, 494,
495, 761.
Scholta 117.
Scholz 305.
Schönfeld 492, 519, 521,
533, 628.
Schönthan, v. 637.
Schöpfer 567.
Schotte 474.
Schotten 371, 401.
Schoulz 481.
Schrader 382, 383, 403.
Schrauth 120, 430, 431,
667, 668, 681.
Schreiber 235, 435, 459.
Schreiner 675.
Schrüder 616.
Schroeter, G. 431, 458.
Schröter, F. 182.
Schröter, R. 400, 401.
Schulte 800.
Schultz 423.
Schultze 453.
Schulz 340, 381, 427.
Schulz, F. 34, 150, 493.
Schulz, H. 63.
Schulze, E. 754.
Schulze, F. 656.
Schulze, K. E. 251.
Schünemann 316.
Schütz 410.
Schwalb 742.
Schwalbe 428.
Schwarz, F. 110, 136, 185,
238, 267, 311, 327, 338,
341, 363.
Schwarz, R. 669.
Schwedhelm 34, 91, 565.
Schweißinger 576.
Scurti 705.
Seaton 569.
Seel 581.
Seeligmann 507.
Seidenschnur 366, 433.
Seidner 252, 356.
Seligmann 241.
Selim 527.
Sell 476.
Semmler 373.
Sen 793.
Senderens 89, 532, 585,
628, 786.
Senkowski, v. 503.
Serge 483, 548, 553.
Seuffert 517.
Severin 110.
Seyewitz 427.
Seyferth 709, 710.
Shakell 433.
Sherman 34, 581, 729.
Shields 38.
Shoetensack 520.
Shukoff 41, 307, 308, 389,
498, 561, 628, 658.
Sieburg 698, 699.
Sieg 38.
Siegfeld 553, 573.
Siegmund 629.
Silbermann 428.
Simand 731.
Simmersbach 767.
Simonis 784, 785.
Singalowsky 35, 37, 38,
217.
Singer, F. 799.
Singer, L. 23, 25, 97, 119,
205, 210, 302, 303, 304,
305, 306, 307, 309, 312,
394, 397, 398, 399.
Singh 725.
Skalweit 662.
Skita 585, 630.
Skopnik, v. 491, 758, 759.
Skowrowski 89.
Slansky 503, 796.
Smedley 470.
Smelkus 359, 360, 520, 521,
760, 762, 763, 764.
Smetham 580.
Smith 376, 405, 408, 428.
Snelling 122.
Soltsien 553, 554, 603, 634.
Somazzi 558, 627, 652, 654.
Sommer 119, 309, 358.
Sommerfeld 190, 194.
Soncini 498.
Sonnenfeld 585.
Southcombe 566.
Soyka 484, 500, 745.
Spanier 115, 116.
Spiegel 163, 394, 398.
Spiekermann 473.
Spieß 118.
Spilker 87, 90, 120, 335,
369, 401, 406, 408, 415,
416, 417, 419, 421, 422,
424, 426, 428, 429, 438,
762, 764.
Spitz 245, 246.
Spring 678.
Sprinkmeyer 558, 602, 604.
Staden, v. 488.
Stadler 377, 731.
Stadlinger 478, 540, 543,
644, 645, 681.
Stadlmayer 737.
Stahl 90.
Stammer 137, 138, 139.

- Stange 13, 14, 480, 711, 712.
 Stanley-Raper 469.
 Steenbock 476.
 Steenbuch 610.
 Steffan 637, 681, 694.
 Steimmig 290.
 Steinau 515.
 Steiner 680.
 Steinfels 650, 651, 652, 654.
 Steinitz 290, 294, 295, 400.
 Steinkampf 177.
 Steinkopf 378, 788.
 Steinruck 483, 608.
 Steinschneider 303, 365.
 Stepanoff 141, 156.
 Stephan 373, 377, 451, 458, 461, 580, 787.
 Stephenson 522.
 Stern 179, 438.
 Sterthoff 276.
 Stiepel 475, 513, 540, 545, 557, 640, 678, 685, 694, 695.
 Stöckle 38.
 Stoeltzner 478.
 Stokes 13.
 Stolzenburg 263.
 Stoney 195.
 Storch 248, 249, 428.
 Störmer 438.
 Strache 122, 376.
 Stransky 122.
 Strauß 431.
 Strebinger 635.
 Striebeck 189, 194, 230.
 Strohmänn 509.
 Stüber 113.
 Stuckert 54.
 Stuewer 484.
 Stürke 744.
 Suida 629.
 Sundberg 581.
 Swanhoe 629.
 Syniewski, v. 49, 50.
 Szalagyi 565.
 Szaniawski 637.
 Szerelmey 800.
 Tacke 503, 519, 520, 521, 537, 575, 581.
 Taczak 53, 176, 177.
 Tanaka 620.
 Tanascu 87.
 Tate 36, 37, 561.
 Täuber 505.
 Tauß 86, 87, 90, 107, 112, 113, 114, 380, 789, 800.
 Taverne 504.
 Taylor 565, 673, 674, 676, 734, 735, 763.
 Teichner, C. 628.
 Teichner, G. 496.
 Terres 384.
 Testelin 122.
 Thau 119.
 Theimer 492.
 Thiele 148, 586, 632.
 Thieme 498, 499.
 Thole 120.
 Thomas 474.
 Thomas, A. W. 527.
 Thomas, K. 477.
 Thomas, R. 630.
 Thoms 476, 490, 499, 500, 604, 633.
 Thomsen 266, 267.
 Thomson 610.
 Thorpe 120, 355.
 Thurston 189, 225, 230, 291.
 Tilger 433.
 Tittley 673.
 Tojama 490.
 Tolman 528.
 Tortelli 549, 556, 569, 598, 634, 654.
 Tower 189, 194, 230.
 Traube 12, 36, 37, 767.
 Traubenberg, v. 91, 449.
 Trauzl 788.
 Trepka 637.
 Treumann 503.
 Trier 474.
 Tritschler 519.
 Tromay 122.
 Tropsch 483, 496, 763.
 Trouton 51.
 Tschilikin 706, 707.
 Tschirch 248, 465, 725.
 Tschugajeff 90, 591, 635.
 Tsujimoto 486, 490, 500, 513, 531, 599, 603, 610, 611.
 Tubeuf, v. 516.
 Türk 498.
 Tütünnikoff 685.
 Twitchell 239, 525, 636, 637, 664, 683.
 Typke 131.
 Ubbelohde 11, 13, 17, 18, 24, 34, 42, 43, 101, 102, 107, 126, 140, 141, 168, 169, 190, 191, 277, 288, 291, 482, 494, 495, 629, 637, 751.
 Uhlenhuth 548.
 Ulbrich 495, 580, 763.
 Ullmann 786.
 Ulzer 358, 588, 589, 590, 592, 599, 736.
 Unna 753.
 Utz 159, 461, 548, 551, 553, 554, 565, 607.
 Vageler 767.
 Valenta 89, 111, 249, 429, 432, 559, 601, 712.
 Varrentrapp 524, 526, 628.
 Vaubel 739.
 Veitch 455.
 Velsen, v. 491.
 Verbeek 650, 656.
 Verhagen 621.
 Victorow 672.
 Vielitz 85.
 Vierheller 767, 768.
 Vieweg 192, 194.
 Villavecchia 553, 564.
 Villiers 519.
 Vintilescu 502.
 Vizern 649.
 Vogel 19, 214, 271, 273, 274, 565.
 Voit 468.
 Vollmann 38.
 Vollhase 618.
 Vollmann 431.
 Vongerichten 498.
 Votocek 427.
 Waele, de 526.
 Wagenaar 648.
 Wagner 502, 601.
 Walden 90, 91, 520, 762.
 Waldschmidt-Leitz 224, 270, 474, 630.
 Walker 502.
 Wallach 456.
 Wallenstein 528, 602, 731, 732.
 Waller 577, 582.
 Walter 336.
 Walthers, v. 120, 121.
 Walton 734, 735.
 Wanklyn 660.
 Warburg 131, 190.
 Warthenberg 501, 637.
 Warunis 784.
 Waser 585.
 Wassermann 475.
 Waterhouse 621.
 Waterman 579.

- Weber 48, 153, 154, 155, 156, 306, 687, 688.
Wegener 669.
Weger 369, 593.
Weger, M. 110, 152, 159, 288.
Weidanz 548.
Weidinger 719, 720.
Weilandt 534.
Weill 112, 134, 249, 250, 319, 327, 329, 341, 521, 570.
Weindel 408, 412.
Weinhagen 488.
Weinwurm 750.
Weiser 579, 583.
Weiß 406, 423, 610, 699.
Weißberg 454.
Weißgerber 251, 375, 420.
Weißmann 672, 673.
Wells 120, 203, 566.
Welwart 430, 548, 668, 669, 704.
Wendt 230.
Wenzel 330.
Wernecke 165, 166, 363, 364.
Werner 578, 579.
West 485, 500.
Weston 458, 565.
Wewerinke 558.
Weyl 116, 475.
Weyland 488.
Wheeler 411.
Whitaker 455.
Wick 585.
Wiebe 102.
Wieland 402, 488, 504.
Wielczynski 75.
Wienhaus 465, 466.
Wiglow 672, 676.
Wijs 576, 577, 580, 582.
Wilbuschewitsch 629, 635.
Wilke 519, 520, 524, 531, 534, 576, 581.
Will 479, 481, 503, 509, 532.
Williams 241, 683.
Willig 275.
Willstätter 224, 270, 362, 474, 585, 589, 630, 657, 661.
Wilson 137, 138, 139.
Wimmer 628.
Windaus 487, 488, 546, 564.
Windisch 630.
Winkler 578, 583.
Winfield 602.
Wingard 611.
Winogradoff 577.
Winter 546.
Winterfeld 723, 759.
Winternitz 788.
Winterstein 304.
Wirth, F. 118.
Wirth, Th. 486, 494, 495, 662.
Wischin 25, 85, 339.
Wißbach 410.
Wissebach 497.
Withaker 163.
Withrow 455.
Witt 92.
Witte 618.
Wittels 548.
Wittka 492, 522.
Wöhler 629.
Woldenberg 706.
Wolfbauer 307, 308, 562, 563.
Wolff 117, 439, 456, 461, 507, 511, 583, 584, 645, 648, 683, 684, 711, 712, 713, 714, 716, 719, 721, 722, 796.
Wollers 177, 800.
Wollny 565.
Woodburg 230.
Woog 566.
Wrage 558.
Wreden 85.
Wright 508.
Wurl 517.
Würth 410.
Young 120, 355, 395, 399.
Youssoufian 510.
Zadek 499, 520, 522, 591.
Zaloziecki 92, 105, 303, 307, 336, 342, 356, 388.
Zeisel 376, 656, 657.
Zelinsky 87, 493.
Zellner 117.
Zemplen 522.
Zerewitinoff 374, 589, 591, 592.
Zetsche 459, 546, 631.
Ziegler 363.
Zielinski 342.
Zilva 477.
Zimmer 717.
Zink 608, 609.
Zschimmer 265.
Zsigmondy 585, 660, 672.
Zumpfe 599.
Zune 462.
Zuntz 473.
Zwingauer 400.

Sachregister.

- Abbesches Refraktometer 62, 63.
 Abelscher Petroleumprober 126, 143.
 Abfallfette 517, 741.
 Abfallharz 339.
 Abfalllaugen 340, 341.
 Abfallöle, Verwendung 187.
 Abfallprodukte der Erdölverarbeitung 336ff.
 Abfallsäuren 339, 340.
 Abietinsäure 446, 447, 465, 466.
 Abkleben 505.
 Ablaufprobef. Heißwalzenfette 282.
 Abrahams Konsistenzmesser 323.
 Absetztee 446, 448.
 Absolute Zähigkeit siehe Zähigkeit.
 Abwässerfett 517.
 Accisemethode zur Asphaltbestimmung 115.
 Acenaphthen 420.
 Acetaldehyd, Bedeutung f. die Fettbildung 469ff.
 Acetin s. Triacetin.
 Acetinverfahren zur Glycerinbestimmung 654.
 Aceton, Bestimmung 720.
 — in Kerzen 392.
 — in Lacken 720.
 — Lösungsvermögen für verschiedene Öle 251.
 — Oberflächenspannung 38.
 — Siedepunkt 780.
 — im Urtee 410.
 — Verwendung zur Bestimmung des Unverseifbaren 284, 704, 756.
 — — zur Glycerinbestimmung 658.
 — — als Motortreibstoff 120.
 — — zur Paraffinbestimmung 386.
 Aceton, Verwendung zur Prüfung auf Teerpech 332.
 — im Zellstofftee 450, 451.
 Acetonitril, Siedepunkt 780.
 Acetonylglycerin 492.
 Acetophenon, Siedepunkt 780.
 Acetylen, Explosionsgefahr 128.
 Acetylierung 247, 588, 751.
 Acetylzahl von Alkoholen 588.
 — Bestimmung 588ff.
 — der Bienenwachsalkohole 751.
 — Fehlerquellen 589.
 — von Oxysäuren 588.
 — ranziger Fette 501.
 — scheinbare 589.
 — wahre 589.
 Achesongraphit 288, 289, 292.
 Achsenlagerfett, Lieferungsbedingungen 285, 286, 287.
 Achsenöl f. Eisenbahnwagen, Lieferungsbedingungen 258, 259, 794, 795.
 Acidificationsrohglycerin, Eigenschaften u. Anforderungen 646.
 Acidificationsverfahren 636.
 Acidificationswässer 644.
 Acridin 410, 415.
 Acrolein 551, 740.
 — Bildung bei der Oxydation von Leinöl usw. 504.
 — -peroxyd 502.
 — -probe 327, 648.
 Adeps lanae 516, 752, s. a. Wollfett und Lanolin.
 Adeps suillus 516, s. a. Schweinefett.
 Aderwachs 355.
 Adhäsionsfette 281.
 Adipinsäure 86.
 Adsorptionsverdrängung 677.
 Akaroidharz 721.
 Aktiver Sauerstoff in Seifenpulvern 696, 697.
 Aktivität, optische, siehe Drehvermögen, optisches.
 Alapurin 752.
 Alaunschiefer 396.
 Albertit 334, 343.
 Albertol 444.
 — -Schellack 444, 726.
 Albumin s. Eiweißstoffe.
 Alcogas 120.
 Aldehyde, Bedeutung für die Fettbildung 469ff.
 — physiologische Eigenschaften 476.
 — in ranzigen Fetten 501.
 Aldolkondensation 469ff.
 Aleuritinsäure 721, 724.
 Algenextrakt als Glycerin-surrogat 645.
 Algenwachs 320.
 Alkali, freies, Prüfung 71.
 — — in Seifen 687.
 Alkaliblau 6 B 72.
 Alkalien, spez. Gewicht u. Prozentgehalt 774, 775, 776.
 Alkaliseifen s. a. Seifen.
 — Äquivalentleitvermögen 674, 675.
 — in Bohrölen 297, 301.
 — Hydrolysengrad 674, 675.
 — in konsistenten Fetten 279.
 — in Schmierölen 244.
 Alkohol s. Äthylalkohol.
 Alkohole, Acetylzahl 588.

- Alkohole, Bestimmung durch Acetylierung 372, 588.
 — — mit Phthalsäureanhydrid 373, 374.
 — — im Wollfett 756.
 — höhere in Wachsen 79, 247, 742 ff.
 — — im Zellstoffteer 451.
 Alkoholhydroxylzahl 591, 592.
 Alkoholschwimmethode 7, 321.
 Alkoholyse von Fetten 510, 511.
 Allophansäureester zur Phenolbestimmung 370.
 Allylsenöl 514, 555.
 Alphameter 218.
 „Altern“ der Öle 266.
 — der Kunstharze 727.
 Aluminium, Säurebeständigkeit 241.
 Aluminiumchlorid, Verwendung beim Crackprozeß 121.
 Aluminiumschwelapparat 382, 383.
 Ambra in Seifen 693.
 Ameisensäure, Dielektrizitätskonstante 71.
 — -methylster, Siedepunkt 780.
 Ammoniak, Bestimmung in Seifen 688, 689.
 — im Schwelwasser 368.
 Ammoniakseifen in Bohrlölen 297.
 — elektrische Leitfähigkeit 677.
 — in Mineralölen 244.
 — Viscosität 673.
 Ammoniumsalze zur Trennung der Fettsäuren 526.
 Amylacetat in Margarine 616, 626.
 — Verdunstungsgeschwindigkeit 430.
 — -lampe 158.
 Amylalkohol 338, 568.
 — in Bohrlölen 297.
 — in Flotationsöl 768.
 — zur Paraffinbestimmung 388.
 Amylen 114.
 Angriffsvermögen von Ölen auf Metalle usw. 241 ff.
 Anilide höherer Fettsäuren in Kerzen 308, 392.
 Anilin, Lösungsvermögen 112, 134, 249, 250, 341, 559.
 — Oberflächenspannung 38, 217.
 — Siedepunkt 780.
 Animalischer Teer 452.
 Anisol, Siedepunkt 780.
 Anstrichdesinfektionsöle 432.
 Anthracen 408, 409, 410, 416.
 — Bestimmung 417, 421.
 — — als Alizarin 423.
 — — als Anthrachinon 331.
 — Siedepunkt 780.
 Anthracenöl 407, 408, 409, 435.
 — Eigenschaften und Prüfung 421 ff.
 — elektrische Leitfähigkeit 70, 277.
 — Zündpunkt 178.
 Anthrachinon, Siedepunkt 780.
 Anthrachinonprobe 331.
 Anthrazit, Verbrennungswärme 132.
 Antimonpentachloridreaktion auf Braunkohlenteeröl 251.
 Apis (Biene) 748.
 Aprikosenkernöl 599, 606.
 Aquadag 288, 289, 290, 294.
 Äquivalentleitvermögen 66.
 — fettsaurer Alkalisalze 674, 675.
 Arachinsäure 447, 467, 484, 527, 536, 549, 550, 599.
 — Abscheidung 549.
 — Eigenschaften 485.
 — titrimetrische Bestimmung 550.
 Arachis hypogaea 514.
 Arachisöl s. Erdnußöl.
 Arachylalkohol, Acetylzahl 588.
 Aräometer 5.
 Aromatische Kohlenwasserstoffe im Braunkohlenteer 379.
 — im Erdöl 85, 89.
 — — Bestimmung 110 ff.
 — Nachweis in Benzin 132, 133, 789.
 — im Steinkohlenteer 406 ff.
 Aromatisierung des Erdöls 122.
 Aschengehalt, Bestimmung 76.
 — einzelner Stoffe, s. diese.
 Asellinsäure 484, 610.
 Asphalt s. Naturasphalt, Erdölrückstände, Erdölpech, Asphaltene usw.
 — bitumen des Naturasphalts 344.
 Asphaltene 86, 89, 103, 105 ff., 238, 239, 252, 262, 320, 332, 344, 345, 787.
 — Bestimmung 106 ff.
 — — Accisemethode 115.
 — Einfluß auf Verharzungsvermögen 239.
 — Formolitbildung 275.
 — Nachweis 106.
 Asphaltgestein s. Naturasphalt.
 Asphaltharze s. Asphaltene.
 Asphaltite 319, 334, 335, 343, 344.
 Asphaltklebemassen 334, 335, 349.
 — Prüfung auf Fichtenharz 334.
 Asphaltlack 319, 343, 799, 800.
 Asphaltmastix 332, 353.
 Asphaltmaterialien, Normen für 351 ff.
 Asphaltogensäuren 106, 261, 262, 344, 345.
 Asphaltpulver 335, 336.
 Asphaltsteine 335, 336, 348.
 Asphaltstoffe s. Asphaltene.
 Ästarki 170.
 Äthan 88.
 Äther s. Äthyläther.
 Ätherische Öle 77, 544, 693, 799.
 Ätherprobe, von Björklund 601.
 Ätherschwefelsäure 151.
 Ätherzahl s. Esterzahl.
 Äthylalkohol, Ausdehnung von wäßrigem 773.
 — Dielektrizitätskonstante 71.
 — Explosionsgefahr 128.
 — Flammpunkt 127.
 — in Kerzen 392.
 — in Lacken 721.
 — als Motortreibstoff 120.
 — Nachweis 300.

- Äthylalkohol, Oberflächen-
 spannung 38.
 — in Seifen 679, 693.
 — Siedepunkt 780.
 — spez. Gewicht 773.
 — Volumen- und Ge-
 wichtsprozente 772.
 — Zähigkeit, abs. 16.
 Äthyläther, Dielektrizitäts-
 konstante 71.
 — elektrische Leitfähig-
 keit 70, 130.
 — Explosionsgefahr 128.
 — als Motortreibstoff 120.
 — Oberflächenspannung
 38.
 — Siedepunkt 780.
 — Zähigkeit, abs. 16.
 Äthylbromid, Siedepunkt
 780.
 Äthylen, Explosionsgefahr
 128.
 Äthylene s. Olefine.
 Äthylester von Fettsäuren
 472, 473, 485, 495.
 — — als Zwischenprodukte
 bei der Verseifung 510.
 Atomgewichte 779.
 Atomrefraktionen 570.
 Ausdehnungskoeffizient
 8ff.
 Aussalzen von Seifen 665,
 667, 673, 685.
 Ausstechen 666.
 Autoklaven - Glycerinwäs-
 ser 644, 646.
 — -spaltung 636.
 Automatenöl, Lieferungs-
 bedingungen 254, 255.
 Automobilbenzin 119, 120,
 123, 124, 125.
 Automobilmotorenöl, An-
 forderungen 256, 257.
 Autoxydation von Fetten
 503ff.
 A-Zahl 621ff.
 Azelainsäure 498, 499, 500,
 529.
 Azofarbstoffe in Butter
 619.

 Backöle 617.
 Badeseifen 666.
 Bagaça 540.
 Bakelit 443ff., 726.
 — Prüfung 445.
 Bakterien, Fettgehalt 475,
 516.
 Balsamterpentinöl 453.
 Baobaböl 552.
 Barbey-Fluidität 782, 783.
 — — Umrechnung auf
 abs. Zähigkeit 30.
 — Ixometer 782, 783.
 Bariöl 598.
 Bariumsälze, fettsaure 500,
 532.
 Bärlappöl 598.
 Barometerstand, Korrek-
 tur für den 126, 146.
 Barrosfisch 611.
 Basen, Abscheidung 89,
 369.
 Batylalkohol 490.
 Baudouinsche Reaktion
 552, 553, 634.
 Baumbiene 748.
 Baumöl(Olivenöl) 514, 598.
 — Lieferungsbedingungen
 614.
 — abs. Zähigkeit 16.
 Baumwollfärberei, Seifen
 für 669.
 Baumwollsaat, Fettgehalt
 540.
 — Preßkuchen 540, 699.
 — -öl s. Cottonöl.
 Baumwollstaude 514.
 Baumwollstearin s. Cotton-
 stearin.
 Baumwollwachs 744.
 Becchiprobe 552, 634.
 Behenöl 485.
 Behenolacton 640.
 Behenolsäure 579, 585.
 Behensäure 485, 497, 550.
 — Jodpräparat (monoiod-
 behensaures Calcium =
 Sajodin) 737, 738.
 Benediktsche Glycerinbe-
 stimmung 654, 660.
 Benetzungsvermögen von
 Schmiermitteln 36.
 — von Seifen 677.
 Benzin 118ff.
 — Anforderungen 123.
 — aromatische Kohlen-
 wasserstoffe, Nachweis
 132, 133.
 — Bestimmung in Bohr-
 ölen 300.
 — — in Erdöl 95.
 — — in Extraktions-
 fetten 541.
 — — in Seifen 693.
 — — in Terpentinöl 459,
 460.
 — Brandgefahr beim Strö-
 men und Waschen 129.
 Benzin, Brechungsexpo-
 nent 457.
 — Brennpunkt 127.
 — Crackbenzin 123.
 — Dampfdruck 126.
 — Definition 118.
 — Destillationsprobe 126.
 — Eigenschaften 123, 457,
 511.
 — elektrische Erregbar-
 keit 129ff.
 — elektrische Leitfähig-
 keit 70.
 — — — Einfluß von Zu-
 sätzen 129.
 — — — Prüfung 66ff.,
 130.
 — Ersatzstoffe 120.
 — Explosionsgefahr 127ff.
 — — von Mischungen mit
 Stickstofftetroxyd 788.
 — als Extraktionsmittel
 511.
 — Flammpunkt 127.
 — Gewinnung aus Erdgas
 119.
 — — aus Erdöl 83.
 — — durch Ölsplaltung
 (Cracken) 122.
 — — aus Teer 118, 386,
 388, 396, 412.
 — Handelsmarken 123,
 124.
 — Heizwert 132, 173.
 — Jodzahl 123.
 — Kienöl, Nachweis 133,
 134.
 — Lackbenzin 123, 124,
 135, 136.
 — Löslichkeit in Alkohol
 134, 136.
 — — in Anilin 134.
 — — in Ricinusöl 136.
 — Lösungsvermögen für
 Harze u. dgl. 136.
 — — für Wasser 74.
 — Normalbenzin 135.
 — physiologische Eigen-
 schaften 117.
 — raffiniertes 123, 134.
 — rektifiziertes 123, 134.
 — rohes, Raffination 123,
 134.
 — als Schmiermittel 193,
 194.
 — Schwefel, Nachweis 789.
 — Schwefelkohlenstoff,
 Nachweis 134.
 — Siedeprobe 126.
 — spez. Gewicht 5, 125.

- Benzin, spez. Wärme 47, 132, 511.
 — Technologisches 118ff.
 — als Terpentinersatz 133, 135, 136, 457.
 — Verbrennungswärme 132, 173.
 — Verdampfungsprobe 125, 136.
 — Verdampfungswärme 50, 511.
 — Viscosimeter für 142.
 — Zähigkeit, abs. 16.
 Benzinknochenfett 511.
 Benzinseifen 669.
 Benzoessäure 607.
 — in Speisefetten 619.
 — Verbrennungswärme 56.
 Benzoessäureester 509, 510.
 Benzol 424ff., s. a. aromatische Kohlenwasserstoffe.
 — Anforderungen 425, 426.
 — Bestimmung in Benzin 132, 133, 789.
 — — in Braunkohlenteer 379.
 — — in Erdöl 110ff.
 — — im Handelsbenzol 426, 427.
 — — in Seifen 693.
 — — in Terpentinöl 460.
 — Brechungsexponent 457.
 — Destillationsprobe 426.
 — Dielektrizitätskonstante 71.
 — Dracorubinprobe 133.
 — Eigenschaften 424ff., 457, 511.
 — elektrische Erregbarkeit 131.
 — — Leitfähigkeit 70.
 — Explosionsgefahr 128, 129.
 — als Extraktionsmittel 511.
 — Flammpunkt 127.
 — Handelsbenzol 424ff.
 — Indanthrenprobe 133.
 — Indopheninprobe 133.
 — in Lacken 721.
 — Lösungsvermögen für Wasser 74.
 — aus Mineralöl 122.
 — zur Molekulargewichtsbestimmung, Konstante 537.
 — als Motortreibstoff 120, 125, 425.
 Benzol, Oberflächenspannung 38, 217, 224.
 — Paraffinkohlenwasserstoffe, Nachweis 429.
 — physiologische Eigenschaften 117.
 — Reinbenzol 424.
 — Schwefelgehalt 426.
 — Schwefelkohlenstoff, Bestimmung 427.
 — Siedegrenzen 424ff., 457.
 — Siedepunkt 780.
 — spez. Gewicht 424.
 — spez. Wärme 47, 511.
 — in Teeren 408, 409, 410.
 — als Terpentinersatz 457.
 — Thiophen, Bestimmung 428.
 — ungesättigte Verbindungen, Prüfung auf 428.
 — Verbrennungswärme 132.
 — Verdampfungswärme 511.
 — Verdunstungsgeschwindigkeit 125, 429, 430.
 — Wärmeleitvermögen 49.
 — Zähigkeit, abs. 16.
 — Zündpunkt 178.
 Benzolsteariosulfosäure 637.
 Benzonitril, Siedepunkt 780.
 Benzophenon, Siedepunkt 780.
 Benzoylierung nach Schotten-Baumann 371.
 Bergbiene 748.
 Berginverfahren 121.
 Bergkrystall, elektrisches Leitvermögen 70.
 Bergteer 320, 342, 348.
 Beriberi 476.
 Bernstein 723ff.
 — Ersatzmittel 444, 723.
 Bernsteinsäure 726.
 — -succinoresinolester 723.
 Berthelot-Mahlersche Calorimeterbombe 53, 54.
 Bertholetia excelsa 598.
 Bettendorfs Reagens 554.
 Betulin 448.
 Bichromatverfahren zur Glycerinbestimmung 651ff.
 Biebers Reagens 599.
 Biegeprobe für Paraffinkerzen 392, 393.
 Bienenwachs 468, 485, 742, 746ff., 798.
 — Bleichung 746.
 — Eigenschaften 744.
 — Esterzahl 747.
 — Hüblsche Kennzahlen 747.
 — indisches 748, 749.
 — Löslichkeit 747.
 — kritische Lösungstemperatur 560.
 — Kauprobe 747.
 — spez. Gewicht, Korrektion 561.
 — Technologisches 746.
 — Untersuchung 746ff.
 — Verhältniszahl 747.
 Bilsenkraut, Samen 539.
 Biologische Fettgewinnung 471, 516.
 Biologischer Nachweis von Fetten 548.
 Birkenrindenteer 448, 449.
 Birkenteer 448, 449, 450.
 Bisabolen 456.
 Bisulfit, Verwendung zur Ketonabscheidung 375.
 Bitumen 82, 320, 329, 331, 343, 363, 366, 760, 761.
 — Arten 320.
 — aus Braunkohle 361, 363.
 — aus Erdöl 82, 319, 320.
 — aus Montanwachs 363, 760, 761.
 — aus Naturasphalt 335, 344, 348, 349.
 — aus Ölschiefer 394, 398.
 Bituminöse Kohlen, Entstehung 361.
 Bituminöser Schiefer 394ff.
 Biuretreaktion 302, 692.
 Björklunds Ätherprobe 601.
 Black oil 741.
 Black-strap-Melasse 645.
 Blähprobe 176.
 Blankonit 515.
 Blasenteer 446, 448.
 Bleicherde, Fettgehalt 539.
 — Fettrückgewinnung 741.
 Bleichung von Fetten 512ff.
 Bleiglycerat 645, 716.
 Bleisalze zur Trennung der Fettsäuren 524, 525, 532.
 Bleiverbindungen als Silikative 504, 710, 713

- Bleiweiß 716.
 Blown oil 727.
 Blumenbiene 748.
 Blümersches Ölspaltungs-
 verfahren 121.
 Blutfett 760.
 Blutserum 548, 549.
 Bochumer Probe 176.
 Bohrröl 296ff.
 — Alkoholgehalt 300.
 — Ammoniakgehalt 300,
 301.
 — Anforderungen 298.
 — Benzingealt 300.
 — Emulgierbarkeit 300.
 — Ersatzstoffe 302.
 — Erstarrungspunkt 300.
 — Haltbarkeit 300.
 — Harzgehalt 239, 297.
 — Leimgehalt 302.
 — Naphthensäuregehalt
 301.
 — Neutralstoffe 301.
 — Rostschutzvermögen
 299.
 — Säuregehalt 301.
 — Schleimstoffe 302.
 — Seifengehalt 297, 301.
 — Technologisches 296.
 — Untersuchung 300.
 — Wassergehalt 300.
 — Wasserlöslichkeit 296,
 297.
 — Zusammensetzung 297.
 Bohrpasten 299.
 Bolegsche Öle 297.
 Borax, Bestimmung in Sei-
 fen 690.
 Borsäure, in Speisefetten
 619.
 Brassilkopal 726.
 Brassicasterin, optisches
 Drehvermögen 564.
 Brassidinsäure 486, 497,
 498, 519.
 — Oxydation 499, 500.
 — Ozonid 499.
 Brassidinsäureanhydrid
 519ff., 537.
 Brassylsäure 499, 500.
 Brauerpech 248, 281, 466.
 Braunfisch 610.
 Braunkohle 361ff.
 — Aschengehalt 384.
 — Bitumen 361, 363.
 — bituminöse, Unterschei-
 dung von bituminösem
 Schiefer und Asphalt-
 gstein 398.
 — Entstehung 361, 362.
 Braunkohle, Koks 362,
 363, 365, 368.
 — Schwelgas 368, 384.
 — Schwelwasser 368.
 — Stickstoffbestimmung
 384.
 — Teerausbeute 363.
 — — Bestimmung durch
 Schwelversuche 381ff.
 — Untersuchung 381ff.
 — Verbrennungswärme
 132, 761.
 — Wassergehalt 384.
 Braunkohlenteer 361ff., s.a.
 Braunkohlenteeröl.
 — Alkohole 372.
 — aromatische Kohlen-
 wasserstoffe, Bestim-
 mung 379.
 — Basen, Bestimmung
 368, 369.
 — Carbonsäuren, Bestim-
 mung 369, 370.
 — chemische Unter-
 suchung 368ff.
 — chemische Zusammen-
 setzung 366, 367.
 — Destillate, Prüfung
 386ff.
 — Destillationsprobe 385.
 — Erstarrungspunkt 366,
 385.
 — Estergehalt, Bestim-
 mung 372, 374.
 — Flammpunkt 366.
 — Generatorsteer 364ff.
 — Ketone, Bestimmung
 375, 376.
 — Kreosotgehalt 385.
 — mechanische Verunrei-
 nigungen 385.
 — Methoxyverbindungen,
 Bestimmung 376, 377.
 — Naphthene, Nachweis
 378.
 — Neutralöl 372.
 — Olefine, Nachweis 379.
 — Paraffingehalt 385, 386.
 — Paraffinkohlenwasser-
 stoffe, Nachweis 380.
 — Phenole, Bestimmung
 370.
 — physikalische Eigen-
 schaften 366.
 — Schwefelverbindungen
 367, 377.
 — Schwelsteer 362, 363,
 364, 366, 385.
 — — Eigenschaften 366,
 385.
 Braunkohlenteer, Siede-
 grenzen 366, 385.
 — spezif. Gewicht 366,
 384, 385.
 — technische Prüfung
 384ff.
 — Technologisches 362ff.
 — Thiophenkörper, Be-
 stimmung 377, 378.
 — Ursteer 364, 380.
 — Zähigkeit 366.
 Braunkohlenteerbenzin
 118, 364.
 — Eigenschaften 388.
 — spez. Wärme 47.
 Braunkohlenteeröl 336.
 — Brechungsexponent
 388.
 — Destillationsprobe 388.
 — Diazoreaktion 251, 387.
 — als Flotationsöl 768.
 — Fraktionen, Eigen-
 schaften 388.
 — Gasöl, Untersuchung
 386ff.
 — Jodzahl 389.
 — in konsistenten Fetten
 279.
 — Kreosotgehalt, Bestim-
 mung 386, 387.
 — Löslichkeit in Aceton
 251.
 — — in Dimethylsulfat
 111.
 — Molekulargewicht 51.
 — Nachweis in fettem Öl
 78.
 — — in Mineralöl 251.
 — Ozonisierung 367, 494.
 — Phenole 387.
 — physiologische Eigen-
 schaften 117.
 — Schwefelgehalt 388.
 — spez. Gewicht 5, 51,
 386, 388.
 — spez. Wärme 47.
 — ungesättigte Kohlen-
 wasserstoffe 387, 388.
 — Untersuchung 386ff.
 — Verbrennungswärme
 132, 172, 174, 175.
 — Verdampfungswärme
 51.
 — Verwendung 169, 174.
 — Weichparaffin 388.
 Braunkohlenteerparaffin
 389.
 — Unterscheidung von
 Erdölparaffin 389.

- Braunkohlenteerpech 320, 332.
 — Destillationsprobe 327.
 — Diazoreaktion 332.
 — Nachweis in Erdölpech 332.
 — Säurezahl der Crackdestillate 328.
 — Verseifungszahl 329.
 Brechen von fetten Ölen 543.
 — von Mineralölen 77.
 — von Petroleum 152.
 Brechungsexponent (Brechungskoeffizient) 62ff.
 — Bestimmung bei höherer Temperatur 65.
 — Beziehung zu Butterrefraktometerzahlen 64.
 — von Ceresin, analytische Verwertung 358.
 — von Fetten und Fettsäuren, Beziehung zu anderen Kennzahlen 593ff.
 — fetter Öle, Änderung beim Erhitzen 508.
 — einzelner Stoffe, s. diese.
 — Temperaturkorrektur 63, 64.
 Brenner für Petroleumlampen 157, 158.
 Brennöl 396, 434, s. auch Heizöl und Leuchtöl.
 — (Olivöl) 514.
 Brennprobe 152ff.
 Brennpunkt 46.
 — einzelner Stoffe, s. diese.
 — Verdampfbarkeit, Beziehung zur 233.
 Brenzcatechin 370, 402, 449.
 Brenztraubensäure, Bedeutung für die Fettbildung 469ff.
 Brikettpech 423.
 Brikogrupe 365.
 Brillantlack 717.
 British Thermal Unit 53.
 Brom, Bestimmung 784, 785.
 Bromadditionsprodukte ungesättigter Fettsäuren 529, 530, 531, 556, 557, 585.
 Brombenzol, Siedepunkt 780.
 Bromierung von Fettsäuren 527, 529, 530, 531, 556, 557, 585.
 Bromlösung nach Halphen 556.
 Bromnaphthalin, Siedepunkt 780.
 Bromzahl, Bestimmung 429, 458.
 Brot, Verbrennungswärme 620.
 Brotöl 117.
 Broyeuse 665.
 Brunnenkressenöl 602.
 Bucheckern, Fettgehalt 540.
 — Fettgewinnung 516, 517.
 — Preßkuchen, Fettgehalt 540.
 Bucheckernöl 602.
 Buchenholzteer 251, 281, 447ff.
 Buchenholzteeröl, Verbrennungswärme 172.
 Büffelbutter 609.
 Bunte-Bürette 128.
 Burnus 475.
 Burstynscher Säuregrad 567.
 Butan 88.
 Butanon 375, 450, 451.
 Butanonverfahren zur Paraffinbestimmung 110, 311.
 Butter 479, 485, 486, 489, 524, 553, 558, 559, 560, 561.
 — antirachitische Wirkung 478.
 — Auffrischung 620.
 — Ausdehnungskoeffizient 565.
 — A- u. B-Zahl 621ff.
 — Brechungskoeffizient 565.
 — Eigenschaften 608.
 — Gehalt in Speisefetten 621ff., 624.
 — Hehnerzahl 571.
 — kritische Lösungstemperatur 560.
 — Polenske-Zahl 572, 573.
 — Reichert-Meißl-Zahl 572, 573.
 — Steringehalt 489.
 — Technologisches 615.
 — Untersuchung 620.
 — Verbrennungswärme 620.
 — Viscosität 566.
 — Vitamingehalt 477.
 Butterfett 615.
 Buttergelb 553.
 Buttergesetz 617.
 Butterrefraktometer 63, 64.
 — Umrechnung der Skalenteile in Brechungsexponenten 64.
 Buttersäure 485, 518.
 — Oberflächenspannung 38.
 — spez. Wärme 563.
 — Umesterung 511.
 — in Wollfettolein 758.
 Buttersäureanhydrid 518.
 Buttersäureäthylester 485.
 Buttersäuregärung 469, 471.
 Buttersäuretriglycerid 518, 560, 570.
 Butterschmalz 615.
 Butylen 114.
 Butyryn s. Buttersäuretriglycerid.
 Butyrodiolein 609.
 B-Zahl 621ff.
 Caballus equus 609.
 Cadinen 456.
 Cajeputöl 725, 726.
 Calciummonojodbenolat 737, 738.
 Calorimeter 47, 50, 54, 56.
 — Wasserwert 50, 56.
 — -bombe 53, 54, 79, 80, 783.
 Calypsofett 42, 280, 283, 287.
 Calypsofollager 205.
 Camphen 456.
 Campher 456.
 — zur Molekulargewichtsbestimmung 537.
 Campheröl 454, 456.
 Campherperoxyd 454.
 Candelillawachs 744.
 Candelite 631, 633.
 Canutillawachs 744.
 Capillare Steighöhe 36, 204, 219.
 Capillarimeter 219.
 Capillaritätskonstante, Definition 35.
 — verschiedener Flüssigkeiten 38, 217, 566.
 Capillarkräfte 34.
 Capillarröhrchenmethode 40, 561.
 Capillarviscosimeter 11, 24.
 Caprin s. Tricaprin.
 Caprinsäure 485, 563, 674, 797.

- Caprinsäureanhydrid 520, 797.
 Caprinsäuremethylester 485.
 Caproin s. Tricaproin.
 Capronsäure 485, 500, 518, 674.
 — -anhydrid 518.
 Caprylolauromyristin 479.
 Caprylsäure 485, 519, 563, 674.
 — -anhydrid 519.
 Carbaminsäureester zur Phenolbestimmung 370.
 Carbazol, Bestimmung 421.
 Carbene 261, 262, 320, 343, 344.
 Carbocoalverfahren 119.
 Carboide 261, 262.
 Carboligase 471, 472.
 Carbolineum 421, 432.
 Carbolöl 417, 420.
 Carbonsäure 370, 371, 412, 420.
 Carbonisation von Seifen 666.
 Carbonsäuren, Abscheidung 89, 369, 370.
 — Unterscheidung von Phenolen 73.
 Carbonstifte 206, 289.
 Carburant National 120.
 Carburatoren 163.
 Carbüre 86, 152.
 Carburierwert von Gasöl 163.
 Cardamomfett 557, 600.
 Carnaubasäure 485, 745, 754.
 Carnaubawachs 485, 743.
 — in Bienenwachs 747, 750.
 — Eigenschaften 744.
 — Hüblsche Kennzahlen 392, 747.
 — in Kerzenmassen 392, 640.
 — kritische Lösungstemperatur 560.
 — in Rohfett 639.
 Carnaubylalkohol 754.
 — Acetylzahl 588.
 Carochofisch, Leberöl, Unverseifbares 611.
 Carotin 619.
 Carpentermaschine 290.
 Casein 615, 701.
 Casinghead gasoline 119.
 Cellonack 717.
 Celluloid 723.
 Cellulose 362, 446, 450.
 — -ester der Fettsäuren 522.
 Celluloseöl 796, 797.
 Cera alba 516.
 — flava 516.
 Ceresin 7, 51, 356ff.
 — in Bienenwachs 746, 747, 748, 750ff.
 — Brechungsexponent 358ff.
 — Dielektrizitätskonstante 65.
 — in Fett 78, 79, 639.
 — Hüblsche Kennzahlen 747.
 — in Kerzenmassen 640, 641.
 — in Margarine 625.
 — in Mineralöl 252.
 — Paraffinzusatz Bestimmung 358ff.
 — in Speisefett 625.
 — spez. Gewicht 358.
 — Technologisches 357.
 — Tropfpunkt 308.
 — Untersuchung 357ff.
 — in künstl. Vaseline 313, 314, 317.
 Cerotinsäure 485, 563, 742, 749.
 Cersalze als Sikkative 504.
 Cerylalkohol 742, 745, 749.
 — Acetylzahl 588.
 — in Montanwachs 763.
 — in Wollfett 754.
 Cerylcerotat 742, 745.
 Cetaceum 799.
 Cetochninus maximus, Leberöl, Unverseifbares 490.
 Cetylacetat 798.
 Cetylalkohol 79, 798, 799.
 — Acetylzahl 588.
 Cetylbenzoat 798.
 Cetylpalmitat 79, 611, 745.
 Cetylsulfonsäure 677.
 Charitschkoffsche Probe 222, 301, 685.
 Chaulmugrafett (-öl) 476, 487, 564, 792.
 — Eigenschaften 600.
 — Prüfung auf 557.
 Chaulmugrasäure 487, 557, 564, 601, 792.
 Chemische Prüfungen 71ff.
 Chinawachs (Bienenwachs) 748.
 Chinesischer Talg 600.
 Chinesisches Holzöl 604.
 — Wachs (Insektenwachs) 744.
 — — Hüblsche Kennzahlen 747.
 Chinolin 367.
 Chinolinbasen 420.
 Chlor, Bestimmung 79, 81, 740, 784ff.
 Chlorbenzol, Siedepunkt 780.
 Chloroform, Oberflächenspannung 38, 217.
 — Siedepunkt 780.
 Chlorschwefel zur Faktisherstellung 738.
 — Reaktion mit ungesättigten Verbindungen 451.
 Cholate, Bedeutung für die Fettverdauung 474.
 Cholesterilene 91.
 Cholesterin 91, 92, 248, 367, 467, 484, 487, 544, 546.
 — Acetat 545, 548.
 — Acetylzahl 588.
 — in gehärteten Fetten 635.
 — Jodzahl 578, 579.
 — Krystallform 547.
 — optisches Drehvermögen 564.
 — im Wollfett 754.
 Cholestolreaktion 754, 755.
 Cholin 484.
 Cholsäuren 760.
 Chrysen 367.
 Cineol 456.
 Cloud point (Trübungspunkt) von Mineralöl 790.
 Clupanodonsäure 486, 500, 513, 528, 529, 531, 557, 611.
 Coaliteprozeß 119, 405.
 Coaliteteer 405.
 Coccersäure 486.
 Cochenillewachs 486.
 Cocosbutter in Butter 609.
 Cocosfett 479, 485, 524, 548, 558, 559, 561, 564, 600, 639, 665, 705.
 — Alkoholyse 510.
 — A- u. B Zahl 621ff.
 — Bestimmung in Speisefetten 621ff.
 — Brechungsexponent 565.

- Cocosfett in Butter 565, 609, 621ff.
 — Dispersion 565.
 — Eigenschaften 600.
 — gehärtetes 631, 633.
 — Hehnerzahl 571.
 — kritische Lösungstemperatur 560.
 — Nachweis 551, 621ff.
 — optisches Drehvermögen 564.
 — Polenske-Zahl 572, 573.
 — Reichert-Meißl-Zahl 572, 573.
 — in Seifen 681, 682.
 — als Speisefett 617.
 — spez. Gewicht, Korrektur 561.
 — für Türkischrotöl 705.
 — Verseifungszahl 567.
 — Viskosität 566.
 — Vitamingehalt 477.
- Cocosfettsäuren, krit. Lösungstemperatur 559.
 — in Seifen 681, 682.
- Cocosfrucht, Fettgehalt 540.
 — Preßkuchen, Fettgehalt 540.
- Coincement 566.
- Colorimeter 137ff.
 — f. Schmieröl 207.
 — -zahlen von Handelspetroleum 140.
- Colorimetrische Prüfung v. Leuchtpetroleum 137ff.
- Colza 514.
 — -öl 514, 569, s. a. Rüböl.
- Compoundfett 280.
- Compound lard 617.
- Compoundmaschinenöl 223.
- Copernicia cerifera 745.
- Coprosterin 488.
- Coryphol 631.
- Cottonöl (Baumwollsaatöl) 489, 500; 512, 548, 552, 553, 558, 561, 593, 602, 727.
 — A- u. B-Zahl 623.
 — Destillationszahl 575.
 — Eigenschaften 602.
 — Eintrocknungsvermögen 593.
 — Faktis aus 738.
 — Feuergefährlichkeit 703.
 — Fluidität 782.
 — geblasenes 727.
 — Gewinnung 514.
 — Halphenreaktion 551.
- Cottonöl, Milliaureaktion 552.
 — mittleres Molekulargewicht 569.
 — Nachweis 551.
 — Oberflächenspannung 217, 566.
 — Salpetersäureprobe 552.
 — Sauerstoffaufnahme 240, 593.
 — Steringehalt 489.
 — für Türkischrotöl 705.
 — für Wollschmälzöle 702, 703.
- Cottonölfettsäuren, Acetylzahl 592.
 — Hydroxylzahl 592.
 — krit. Lösungstemperatur 559.
- Cottonstearin 602, 617, 639.
- Crackbenzin 85, 123.
- Crackdestillate, Jodzahl 123, 249.
- Cracken 336.
- Crackgeruch 123.
- Crackprozeß 120, 121.
- Crismerzahl 559.
- Crotonaldehyd, Bedeutung für die Fettbildung 469ff.
- Crotonöl 486, 560.
- Crotonsamensamen 539.
- Crotonsäure 471, 532, 579.
- Crotonylsenfö 514.
- Crown-Lampe 157.
- Cruciferenöle, Löslichkeit 559.
 — Nachweis 554.
 — s. a. Rüböl, Senfö.
- Cumarin in Seifen 693.
- Cumaron 438.
- Cumaronharz 438ff., 515.
 — Eigenschaften 438, 441.
 — Farbe 440, 441.
 — Härte 440, 441.
 — Herstellung 438.
 — Kunstharze, Unterscheidung von 443.
 — Nageltauchprobe 440.
 — Pech, Unterscheidung von 443.
 — Phenolbestimmung 442.
 — Untersuchung 439ff.
 — Verwendung 439, 515, 705.
 — Wassergehalt 442.
- Cumaronharzhaltige Rückstände 441.
 p-Cumarsäure 721.
 Cumol 426.
 Curcasöl 598.
 Cyclohexan 789.
 Cyclohexanol s. Hexalin.
 Cyclohexanon 431.
 Cymol 454, 455.
- Dachkitt 716.
- Dachpappen, Normen 354.
- Dalicansches Verfahren (Erstarrungspunkt) 308, 561.
- Dammarharz 723, 724.
- Dampfdruck, Bestimmung 126.
 — Beziehung zur Explosionsgefahr 129.
- Dampfemulgiertprobe, Conradsonsche 268.
- Dampfhahnfett, Anforderungen 286, 287.
- Dampfmaschinenöl, Anforderungen 254, 255, 794, 795.
- Dampfschwellapparat 382, 383.
- Dampfturbinenöle 223, 238, 265ff., 792.
 — Anforderungen 266, 269, 794, 795.
 — Emulsionsprobe 268, 270.
 — Prüfung 267.
 — Seifengehalt 244.
 — Verharzungsvermögen 238.
 — Verteerungszahl 267.
- Dampfüberhitzer nach v. Haken 236.
 — nach Heizmann 99.
- Dampfzylinderöle 242, 244, 274ff. s. a. Zylinderöl.
 — Anforderungen 260, 274, 794, 795.
 — Angriffsvermögen auf Metalle 242.
 — Asphaltgehalt 252, 275.
 — Chemische Zusammensetzung 274, 275.
 — Emulgierungsprobe 268, 270.
 — Emulsionsöle 275, 276.
 — Fettfleckprobe 209.
 — Formolitzahl 274, 275.
 — Konsistenzprüfung 208.
 — Verdampfbarkeit 235.
- Dargatz-Überhitzer 236.

- Darmfette 741.
 Datura stramonium 482.
 Daturaöl 483, 485.
 Daturasäure 483, 533, 534, 535.
 Decrolin 515.
 Decylensäure 486.
 Degras 730ff.
 — Anforderungen 732.
 — Untersuchung 733.
 Degrasbildner 732.
 Degrasextrakt 732.
 Dehydrierung, katalytische 87.
 Dehydrierungstheorie 504.
 Dekabrombehensäure 529.
 Dekabromide 529, 530.
 Dekabromidprobe 501, 557.
 Dekalin 135, 431, 721.
 — als Terpentinölersatz 454, 458.
 Dekan 88.
 — Verdampfungswärme 94.
 Del-Monte-Schwelprozeß 405.
 Delphintran 559, 610.
 — Hehnerzahl 571.
 Demulgierfähigkeit 268.
 Dericinöl 740.
 Desinfektionsöl 432.
 Desinfektionswirkung von Seifen 678.
 Desodorierte Trane, Dekabromidprobe 557.
 Desodorierung von Fetten 512ff.
 Destillatglycerin 644, 647.
 Destillation, Berücksichtigung des Barometerstandes 126.
 — Fadenkorrektur 4, 102.
 — nach Allen und Jacobs 104.
 — nach Engler-Ubbelohde 101, 102.
 — zolltechnische 103.
 Destillationsabfälle der Erdölverarbeitung 336.
 Destillationsapparate 96, 97, 99, 100, 101, 103, 104, 787.
 — zur gleichzeitigen Destillation mehrerer Proben 147, 148.
 — zur Glycerinbestimmung 658, 659.
 Destillationsaufsatz nach Le Bel-Henninger 135.
 Destillationsgoudron 338.
 Destillationsrohglycerin 646.
 Destillationsrückstände d. Erdölverarbeitung 319.
 Destillationszahl 575.
 Destillatmagnesiumzahl 621.
 Destillatolein 638, 641.
 Destillatstearin 638.
 Dextrin, Bestimmung in Seifen 691.
 — Unterscheidung von Gummi arabicum 701.
 Diamant, elektr. Leitfähigkeit 70.
 Diazoreaktion 237, 250, 251, 332, 792.
 Dibromstearinsäure 497, 527, 529, 530.
 Dichloräthylen als Terpentinölersatz 457.
 Dichte des Wassers 771, 772.
 Dicke der Schmierschicht 194ff., 203.
 — Bestimmung durch Beugungsstreifenverfahren 199.
 — — durch optische Methoden 196ff.
 — — durch Rasterverfahren 196.
 Dicköl 710, 711.
 Dielektrizitätskonstante 65, 70.
 Dierucin 479, 481, 509.
 Dieselmotorentreiböle 174.
 — Anforderungen 175, 256, 257, 794, 795.
 Digitonin zur Sterinabscheidung 248, 488, 546, 547.
 Digitoninsterid 488.
 Diglyceride 491, 508, 559, 588.
 — in ranzigen Fetten 502, 509.
 Dihydrazinodiphenylchlorhydrat zum Formaldehydnachweis 619.
 Dihydrocholesterin 488.
 Diisopropyl 88.
 Dikafett 600.
 Dilatometer 9.
 Dilaurin 481.
 Dilinolein 492.
 Dimargaropalmitin 479.
 Dimethyläthylmethan 88.
 Dimethylbrenzcatechin, Nachweis im Zellstoffteer 451.
 Dimethylnaphthalin 420.
 Dimethylpropylmethan 88.
 Dimethylsulfat zur Trennung der Kohlenwasserstoffe 111, 380.
 Dimyricyl 88.
 Dinitrokresol als Initialzündung 788.
 Dioleopalmitin 479.
 Dioleostearin 479, 480.
 Dioxybehensäure 500, 599.
 Dioxysäuren 499, 500, 588.
 Dioxystearin 599.
 Dioxystearinsäure 487, 528, 529, 532, 533, 599.
 Dipalmitin 508.
 Dipalmitomargarin 479.
 Dipalmitostearin 480.
 Dipenten 454, 456.
 Diphenyl, Siedepunkt 780.
 Diphenylmethan, Siedepunkt 780.
 Diphtheriebacillus 475.
 Dippels Öl 452.
 Diricinolschwefelsäure 706, 707.
 Dispersion 63, 64, 458, 565.
 Distearinphosphorsäureglycerinester 484.
 Distearooyxystearin 480.
 Dochte von Kerzen, Prüfung 393.
 Dochtöler 205.
 Dochtverkohlung von Leuchtpetroleum 151.
 Doctor test 789.
 Dodecylensäure 486.
 Dodekan 88.
 Döglingsstran 79, 546, 746.
 — Eigenschaften 742, 743.
 Dokosan 88, 764.
 Dorschlebertran 610.
 Dotriakontan 88, 745.
 Drachenblutharz 133.
 Drachenblutpapier 133.
 Dracorubinprobe 133.
 Drahtseilöle, Anforderungen 258, 259.
 Drahtseilfette, Anforderungen 286, 287.
 Drehtrommelteer 361.
 Drehvermögen, optisches (Polarisation) 60ff.
 — — von Fetten 593.
 — — von Terpentinöl u. dessen Ersatzstoffen 457.
 Druckapparat nach Holde 11, 12.

- Druckdestillation 90, 92, 122.
 Druckfarben 515, 710.
 Druckregler 21.
 Druckspaltung 122.
 Dugong 610.
 Duktilität von Pechen 323, 325.
 Duktilometer 325.
 Durchschlagsfestigkeit 179, 182, 791.
 Durchströmungsapparat nach Dolezalek-Holde 130.
 Durolitlack 793.
 Durutol 631.
 Dynamitglycerin 647.
 — Probenitrierung 661.
 Dynamoöl, Anforderungen 254, 255.
 Edeleanu-Verfahren 85, 112, 113, 363, 366, 494.
 Edelmetalle als Katalysatoren 629.
 Effektzahl von Gasöl 163.
 Ei, Verbrennungswärme 620.
 — Vitamingehalt 477.
 Eieröl 487, 608.
 Eigelb 484.
 — Nachweis in Margarine 625.
 Eikosan 88.
 Eikosannaphthensäure 341.
 Eikosansäure 484, 485.
 Eikosipentanaphthensäure 341.
 Einfüllpipette für Kälteprüfung 231.
 Eintrocknen von Fetten 503 ff.
 Eintrocknungsvermögen 592, 593.
 Eisenbahnwagenöle, Anforderungen 258, 259, 794, 795.
 — Flammpunktsbestimmung 44.
 Eisennaphthenat 73.
 Eisenseife 253, 262, 263.
 Eisessig zur Molekulargewichtsbestimmung 537.
 Eismaschinenöl, Anforderungen 254, 255.
 Eiweiß, Verbrennungswärme 620.
 Eiweißdifferenzierungsverfahren 548, 549.
 Eiweißstoffe, Bestimmung 692, 701.
 — in Bohrölen 302.
 — in Fetten 543.
 — Fettbildung aus 468.
 — in Harzleim 701.
 — in Seifen 692.
 — Verbrennungswärme 620.
 Elaidinprobe 497, 549, 609.
 Elaidinsäure 486, 496, 497, 519, 628.
 — Jodzahl 581.
 — Oxydation 499, 500.
 — Ozonid 498.
 Elaidinsäureanhydrid 519, 520, 521, 571.
 Elain s. Olein.
 Elaineifen 691.
 Eläostearin 506.
 Eläostearinsäure 467, 486, 499, 506, 596, 605, 793.
 Elastizitätsprüfer nach Wolff 719.
 Elektrische Prüfungen 65 ff.
 — Dielektrizitätskonstante 65, 70.
 — Durchschlagsfestigkeit 179, 182.
 — Erregbarkeit 65, 129.
 — — Einfluß der Zähigkeit 130, 131.
 — — Einfluß von Zusätzen 129.
 — Leitfähigkeit, Bestimmung 66 ff.
 — — verschiedener Stoffe 70, 129.
 Elektrodenkoks 336, 365.
 Elektrolytkonzentration von Grenzlaugen 673.
 Elektromotorenöl, Anforderungen 254, 255.
 Elemi 724.
 Emaillack 717.
 Emanationshypothese der Erdölentstehung 89.
 Emulgierbare Öle 275, 297 ff.
 Emulgierbarkeit, Bedeutung 223.
 — Prüfung 268, 270.
 Emulsion, Zerstörung durch Alkohol 223.
 Emulsionsbildung von Öl mit Wasser 221 ff., 266.
 Endomyces vernalis 468, 471, 516.
 Englerdestillation 101, 102.
 Englergrad 13, 18, 19, 24, 25, 26, 29, 31, 32.
 — Bestimmung mit Capillarviscosimeter 13, 24.
 — Umrechnung von Holde-Sekunden 31, 32.
 — — von Lamansky-Nobel-Graden 26.
 — — von Redwood-Sekunden 29, 215 ff.
 — — von Saybolt-Sekunden 29, 215 ff.
 — — auf absolute und spezifische Zähigkeit 18, 19.
 Engler-Höfersche Theorie 90, 91.
 Englerkolben 101.
 Englersche Theorie der Asphaltbildung 342, 504.
 Englerviscosimeter 20 ff.
 — Eichung 22.
 — vierfaches 23.
 — mit Zehntelgefäß 24.
 Entenwal 746.
 Entfärbungsmittel 207, 512.
 Entflammbarkeit siehe Flammpunkt.
 Entlademethode der Leitfähigkeitsbestimmung 66.
 Entonin 478.
 Entscheinungstoffe 77.
 Entwässerung von Ölen 4, 74.
 Entzündlichkeitsprüfer nach Mackey 703.
 Entzündungsgeschwindigkeit 129.
 Enzyme zur Fettspaltung 637.
 — zur Fettsynthese 471, 516.
 Erbsenöl 487, 602.
 Erdbeersamenöl 606.
 Erdgas 119.
 Erdnuß, Fettgehalt 540.
 — Preßkuchen, Fettgehalt 540.
 Erdnußöl (Arachisöl) 483, 485, 489, 514, 535, 553, 558, 564, 598, 615, 617.
 — Eigenschaften 598.
 — gehärtetes 632.
 — Gewinnung 514.
 — kritische Lösungstemperatur 560.

- Erdnußöl, Nachweis 549, 550.
 — Oberflächenspannung 566.
 — Sauerstoffaufnahme 593.
 — spez. Gewicht, Korrektur 561.
 — Steringehalt 489.
 — für Türkischrotöl 705.
 — Vitamingehalt 477.
 Erdnußölfettsäuren, krit. Lösungstemperatur 559.
 Erdöl (rohes Erdöl, Rohpetroleum) 82ff.
 — Abfälle der Verarbeitung 336ff.
 — Abfallaugen 340.
 — Abfallsäuren 339.
 — aromatische Kohlenwasserstoffe 85, 110ff.
 — Asphaltgehalt 83, 84, 105ff.
 — Ausbeute an Benzin, Leuchtöl usw. 95ff.
 — Ausdehnungskoeffizient 93.
 — Benzingehalt 82, 83.
 — Chemische Prüfungen 95ff.
 — Chemische Zusammensetzung 85ff.
 — Destillation nach Allen und Jacobs 104.
 — — nach Engler 101, 102.
 — — mit Wasserdampf 95ff.
 — — für zolltechnische Zwecke 103.
 — Destillationsabfälle 336.
 — Destillationsrückstände 319ff.
 — deutsches 83, 84.
 — Edeleanuverfahren 85, 112, 113.
 — Elementaranalysen 87, 172.
 — Entstehung 87, 89ff., 786.
 — — anorganische Hypothese 89, 786.
 — — Emanationshypothese 89.
 — — Engler-Höfersche Theorie 90, 91.
 — Feuergefährlichkeit, Einteilung nach Flammpunkten 95.
 Erdöl, Flammpunkt 95.
 — Formolitreaktion 110, 111.
 — gasförmige Abfallprodukte 337.
 — gesättigte Kohlenwasserstoffe 88.
 — Gewinnung 82.
 — Hannoversches, Eigenschaften 84.
 — Heizwert 94, 172.
 — Koksrückstand 336.
 — Naphthengehalt 82, 85.
 — Naphthensäuren 340, 341.
 — Leuchtölgehalt 82, 83.
 — optisches Drehvermögen 90, 91, 92, 95, 786.
 — Ozonisierung 90, 367.
 — Paraffingehalt 82, 83.
 — — Bestimmung 108ff.
 — physikalische Eigenschaften 92ff.
 — physiologische Eigenschaften 116ff.
 — Picenfraktion 336.
 — Probedestillation 95ff.
 — Raffination 83, 97, 98.
 — — mit Ozon 368.
 — Raffinationsabfälle 338ff.
 — Säureharze 338.
 — Schmierölgehalt 82, 83.
 — Schwefelgehalt 83, 86, 105, 115, 116.
 — Seifenöle 340.
 — spez. Gewicht 92, 93.
 — spez. Wärme 47, 48, 93.
 — Stickstoffgehalt 86, 87.
 — ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Bestimmung 110ff.
 — Verarbeitung 82, 83.
 — Verbrennungswärme 94, 172.
 — Verdampfungswärme 50, 94.
 — Verunreinigungen 95.
 — Verwendung des rohen 82, 83, 169, 170, 187.
 — Vorkommen 82, 83.
 — Wassergehalt 95.
 — Wasserdampfdestillation 96ff.
 — Weltproduktion 83.
 — Zerlegung, chemische 89.
 — zollamtliche Klassifizierung 104.
 Erdölharze 86, 221, 222, 238, 252, 275, 345.
 — Abscheidung 238.
 — im Asphaltbitumen 344.
 — Formolitreaktion 275.
 — Einfluß auf Oberflächenspannung von Öl gegen Wasser 221.
 Erdölözonide 368.
 Erdölparaffin, Unterscheidung von Braunkohlenparaffin 389.
 Erdölpech 262, 319, 320, 330ff., 335, 338; s. a. Erdölrückstände.
 — Aschengehalt 76, 332.
 — Bitumengehalt 335.
 — Braunkohlenteerpech, Nachweis 332.
 — Crackdestillate, Säurezahl 328.
 — Fettpech, Nachweis 327ff.
 — gebalenes 319, 327, 329.
 — Holzteepech, Nachweis 330.
 — Kienteerpech, Nachweis 330.
 — Naturasphalt, Nachweis 332.
 — Steinkohlenteerpech, Nachweis 330, 331.
 Erdölrückstände 319ff.
 — Aschengehalt 76, 332.
 — chemische Prüfungen 326ff.
 — Destillationsprobe 327.
 — Duktilität 325.
 — Fließpunkt 322, 323.
 — Härte 323ff.
 — Harzgehalt 239, 328.
 — elektr. Leitfähigkeit 277.
 — mechanische Verunreinigungen 326.
 — mechanische Prüfungen 323ff.
 — Nachweis in Ceresin 360.
 — Paraffingehalt 327.
 — Säurezahl 332.
 — Schmelzpunkt 321.
 — Schwefelgehalt 333.
 — spez. Gewicht 320.
 — Streckbarkeit 325.
 — Sulfurierbarkeit 331.
 — Tropfpunkt 322.

- Erdölrückstände, Verseifungszahl 328, 329.
 — Verwendung 169, 280, 319.
 Erdwachs 303, 355 ff.; s. a. Ceresin.
 — Brechungsexponent 358 ff.
 — chemischer Charakter 356.
 — Entstehung 355.
 — Erdölrückstände, Nachweis 360.
 — Kolophonium, Nachweis 360.
 — mineralische Zusätze 360.
 — Ölgehalt 360.
 — Paraffin, Nachweis 358 ff.
 — refraktometrische Prüfung 358 ff.
 — Schmelzpunkt 355.
 — spez. Gewicht 358.
 — Tropfpunkt 360.
 — Untersuchung 357 ff.
 — Verarbeitung auf Ceresin 357.
 — Vorkommen 355.
 Ergänzungsstoffe (Vitamine) 478.
 Ergosterin 488.
 Erregbarkeit, elektrische 65, 129 ff.
 Ersatzöle 319.
 Erstarrungseigenschaften von Ölen 38 ff.
 Erstarrungskurven 41.
 Erstarrungspunkt (Stockpunkt) 39 ff., 230 ff., 307, 561 ff.
 — im Capillarrohr 307.
 — nach Dalican 561.
 — einzelner Stoffe, s. diese.
 — nach Finkener 562.
 — galizische Methode 307.
 — Hallesche Methode 307.
 — Reagensglasverfahren 40.
 — Richtlinienverfahren 231, 232.
 — am rotierenden Thermometer 307.
 — nach Shukoff 41.
 — U-Rohr-Verfahren 231.
 — Vergleich verschiedener Verfahren 308, 563.
 — nach Wolfbauer 562.
- Erucasäure 486, 497, 498, 499, 519, 524, 525, 527, 528, 531, 532, 554, 566.
 — Abscheidung 527, 528, 531.
 — Oxydation 499, 500.
 — Ozonid 499.
 Erucasäureanhydrid 519, 520, 521.
 Erucin 472; s. Trierucin.
 Erythol 294.
 Eschweger Seifen 666.
 Espenteer 450.
 Essence 118.
 Essigester (Essigsäureäthylester) zur Asphaltbestimmung 108.
 — Siedepunkt 780.
 Essigsäure 447, 448, 449, 485, 500, 518, 674, 675.
 — Bestimmung 370.
 — Oberflächenspannung 38.
 Essigsäureanhydrid 518.
 Ester, Bestimmung 374.
 — innere 568, 589; s. a. Lactone.
 — Molekulargewichtsbestimmung 538.
 Esterzahl 568.
 Estolide 568, 640.
 Eucalyptusöl als Flotationsöl 768.
 Eucerin 516, 753.
 Eucerinum anhydricum 753.
 Eugenol 456.
 Evonymus europaea 606.
 Evonymin 607.
 Explosionsbereich von Gas-Luft-Mischungen 128.
 Explosionsbürette nach Bunte 128.
 Explosionsgefahr 127, 128.
 Explosionsmotoröle, Anforderungen 254, 255.
 Extraktion von Fetten 511, 512.
 Extraktionsbenzin 124, 511.
 — -kohle 361.
 — -knochenfett 512, 608.
 — -mittel 511.
 — -rückstände, Fettgehalt 539.
- Fadenkorrektur 4, 102, 769, 770.
- Fadenthermometer von Mahlke 4.
 Fäkal Fett 474, 517.
 Faktis, Eigenschaften 738, 739.
 — Herstellung 738, 739.
 — Untersuchung 739, 749.
 Farben (Ölfarben) 716.
 Farbmesser s. Colorimeter.
 Farbstoffe in Fußbodenölen 187.
 — in konsistenten Fetten 285.
 — in Speisefetten 619.
 Färbungsskala nach Knauth und Weidinger 719, 720.
 Farnsteinersches Verfahren zur Fettsäuretrennung 524.
 Faulschlamm 90.
 Federkohle 761.
 Feinseifen (Toiletteseifen) 664 ff.
 Feintalg 617.
 Fenchon 456.
 Fenchylalkohol 297.
 Ferment(e), fettbildende 471, 472, 516.
 — fettspaltende 472 ff., 637.
 — tryptisches 475.
 Fermentative Fettspaltung 637.
 Fermentglycerinwasser 644.
 Fermentolschlempe 644.
 Fette (fette Öle) 467 ff., 598 ff.
 — A- u. B-Zahl 621 ff.
 — Abbau 474.
 — Abfall- 741.
 — aus Abwässern 517.
 — Acetylzahl 588 ff.
 — Alkoholyse 510, 511.
 — Analyse 540 ff.
 — Angriffsvermögen auf Zement 244.
 — für Anstrichfarben 515.
 — ätherische Öle 544.
 — Ätherlösliches 542.
 — Ätherzahl s. Esterzahl.
 — Aufbau 474.
 — Ausdehnungskoeffizient 10, 560.
 — Ausnutzung im Tierkörper 473 ff.
 — Autoxydation 503 ff.
 — biologischer Nachweis 548.

- Fette, biologische Synthese 471, 516.
- Bleichung 512ff.
 - Bodensätze 543.
 - Brechen 543.
 - Brechungsexponent 564, 565.
 - Ceresin, Nachweis 78, 79, 641.
 - Chemische Kennzahlen 567ff.
 - Cholesteringehalt 487, 545ff.
 - Crismerzahl 559.
 - Desodorierung 512ff.
 - Destillationszahl 575.
 - Destillatmagnesiumzahl 621.
 - Dispersion 565.
 - Eigenschaften 598ff.
 - Eintrocknen 503ff., 793, 796.
 - Eintrocknungsvermögen 592, 593.
 - Entstehung 468ff.
 - Entschleimung 512ff.
 - Erstarrungspunkt 561, 562.
 - Esterzahl 568.
 - extrahierte 511.
 - Extraktion 539.
 - Fäkal- 474, 517.
 - feste 598ff., 608.
 - Fettsäuren, Art der 482ff.
 - — Beseitigung 512.
 - — Bestimmung 545, 680, 681.
 - für Firnisindustrie 515.
 - aus Gartenfruchtsamen 606, 607.
 - gehärtete 627ff.; s. a. Gehärtete Fette.
 - — Nachweis in Schweinefett 558.
 - Gesamtfett 542.
 - Gesamtfettsäuren 545.
 - aus Getreidekeimen 516.
 - Gewinnung 511, 512, 514, 516, 517.
 - Giftigkeit 476, 557, 601.
 - Glyceride s. diese.
 - Glycerin, Bindung 478.
 - halbtrocknende 467, 592, 593, 602, 603.
 - Härtung s. Gehärtete Fette.
 - Hehnerzahl 571.
 - Hexabromidzahl 583ff.
- Fette, Hydrierung s. Gehärtete Fette.
- Hydrierzahl 585ff.
 - Hydrolyse 510.
 - Hydroxylzahl 590ff.
 - Jodzahl 576ff.
 - Kennzahlen, Beziehungen 593ff.
 - — chemische 567ff.
 - in der Keramik 799, 800.
 - Kirschnerzahl 621.
 - Klärung 512ff.
 - konsistente 279ff.; s. a. Konsistente Fette.
 - von Landtieren 475, 489, 608, 609.
 - Laugenraffination 512.
 - Lecithingehalt 484.
 - Lieferungsbedingungen 612, 613, 614.
 - Löslichkeit 558.
 - Lösungstemperatur, kritische 559, 560.
 - Magnesiumzahl 621.
 - Mineralöl, Nachweis 78, 79, 544.
 - Mineralsäure, freie 544.
 - Molekulargewicht 536, 537, 569, 570.
 - Molekularrefraktion 570, 571.
 - Nachweis in Mineralöl 78, 245ff.
 - Nebenbestandteile 484ff.
 - nichttrocknende 467, 592, 598ff.
 - Oberflächenspannung 38, 566.
 - optisches Drehvermögen 60, 563, 564.
 - Oxydation 501ff.
 - Oxysäurenbest. 545.
 - Ozonisierung 515.
 - Paraffin, Nachweis 78, 79, 641.
 - Peroxydgehalt 502.
 - pflanzliche 598ff.
 - — Nachweis in tierischen 545ff.
 - pharmazeutische Verwendung 516, 737, 738.
 - physikalische Prüfungen 558ff.
 - Physiologie 572ff.
 - Phytosteringehalt 488.
 - Phytosterinprobe 545ff.
 - Polenskezahl 572, 573.
- Fette, Polymerisation 503, 793.
- Probenahme 540.
 - Prüfung auf einzelne fette Öle 549ff.
 - Raffination 511ff.
 - Ranzidität 501, 502.
 - ranzige, Störung der Tranreaktion 556.
 - Reichert-Meißl-Zahl 571ff.
 - Resorbierbarkeit 472ff.
 - riechende Stoffe 513.
 - Sauerstoffaufnahme 240, 592, 593.
 - Säuregehalt 567.
 - Säuregrad nach Burstyn 567.
 - — nach Köttstorfer 567.
 - Säurezahl 567.
 - Schmelzpunkt 561.
 - für Schmierzwecke 255, 257, 258, 515, 612, 614.
 - für Seifen 665.
 - Seifenlösungen, Verhalten 549, 555, 599, 603, 607.
 - Sersgersche Reaktion 548.
 - Spaltung 636ff.
 - Spaltungsgrad 639, 640.
 - von Seetieren 610, 611.
 - Speise- 615ff.; s. auch Speisefette.
 - spezifisches Gewicht 5, 560, 561.
 - spezifische Wärme 563.
 - Steifingehalt 487ff.
 - Sulfurierung 705ff.
 - Synthese 471, 491ff.
 - für Textilzwecke 515, 702ff.
 - tierische 475, 545ff., 608ff.
 - Titertest 561.
 - Trockenprozeß 503ff., 793, 796.
 - trocknende 467, 486, 503ff., 565, 592, 593, 604, 605.
 - Trocknung 542.
 - Trübstoffe 543.
 - für Türkischrotöl 705ff.
 - Umesterung 510, 511, 527, 590.
 - Untersuchung, systematische 540ff.
 - Unverseifbares 487ff.
 - — Bestimmung 544.

- Fette, Vakuumdestillationszahl 575.
 — Veränderungen, spontane 501ff.
 — Vierarbeitsprodukte 615ff.
 — Verbrennungswärme 620.
 — Verdauung 473.
 — Verseifbares Gesamtfett 544.
 — Verseifbarkeit 544, 545.
 — Verseifung 78, 567, 584.
 — — nach Dalican 561.
 — — mit Glycerinlauge 572.
 — — Theorie der 508, 509.
 — Verseifungszahl 567.
 — Verunreinigungen 543.
 — Verwendung 515, 516, 615ff.
 — Viscosität 565, 566.
 — Zusammensetzung 467, 478ff., 598ff.
 Fettersatzstoffe 515, 516.
 Fettextraktionsmittel 124, 511.
 Fettflecke, Entfernung 559.
 Fettleckprobe 208, 209, 281.
 Fettgasteer 409.
 Fettgehalt in Samen u. dgl. 514, 516, 517, 540.
 Fethärtung 627ff.; s. a. Gehärtete Fette.
 Fetttheife 471, 516.
 Fettkonstanten, Beziehungen 593ff.
 Fettlösungsmittel 511, 558.
 Fettpech 320, 327, 332, 642.
 — Acroleinprobe 327, 642.
 — Destillationsprobe 327, 328.
 — fremde Peche, Unterscheidung 327ff.
 — Kupfergehalt 329.
 — Naturasphalt, Unterscheidung 328, 329.
 — Verseifungszahl 328, 329.
 Fettsäureanhydride 495, 517, 518, 519ff.
 Fettsäureäthylester 472, 473, 485, 495, 510, 534.
 Fettsäurecelluloseester 522.
 Fettsäureglucoseester 522.
 Fettsäureglykolester 495.
 Fettsäureisopropylester 496.
 Fettsäuremethylester 485.
 — Darstellung aus den Säuren 370, 527, 534, 590.
 — — aus den Fetten 510, 527, 590.
 — zur Trennung der Fettsäuren 534.
 Fettsäuren 467ff., 482ff., 485, 486, 487, 518, 519.
 — Abscheidung 523ff., 545, 549, 561, 569, 584.
 — Acetylzahl 588.
 — Alkalisalze, Äquivalentleitvermögen 674, 675.
 — — Aussalzbarekeit 673, 685.
 — — Desinfektionswirkung 678.
 — Ammoniumsalze 526, 673, 688, 689.
 — Basizität 796.
 — Bariumsalze 532, 533.
 — Basizität 796.
 — Bestimmung durch Ausätherungsverfahren 545, 680, 681.
 — — für Hehnerzahl 571.
 — — volumetrische 681.
 — — Wachs-kuchenmethode 681.
 — Bleisalze 504, 524, 525, 532, 533.
 — aus Braunkohlenteeröl 493ff.
 — Bromadditionsprodukte 529, 530, 531.
 — Bromierung 527, 529, 556, 585.
 — Chloride 492, 522.
 — Destillation 534, 638.
 — Eigenschaften 485ff., 518, 519.
 — Einfluß auf Koagulation von Graphit 290.
 — Entfernung aus Fetten 512, 513.
 — Erstarrungspunkt 561, 562, 563.
 — feste, Trennung von flüssigen 523ff.
 — — Trennung voneinander 533ff.
 — flüchtige 571, 572.
 — Flüchtigkeitsfaktor 483, 535.
 Fettsäuren flüssige, Trennung von festen 523ff.
 — — Trennung voneinander 528ff.
 — freie 71, 544.
 — gesättigte 485.
 — — Siedepunkte im Hochvakuum 534.
 — Giftigkeit 476.
 — Harzsäuren, Unterscheidung 683, 684.
 — Hydrierzahl 532, 585.
 — Hydroxamsäuren 534.
 — Hydroxylzahlen 592.
 — Jodzahl 528, 576ff.
 — Kalisalze 526, 674, 675, 688; s. a. Seifen.
 — Kalischmelze 500.
 — Kennzahlen, Beziehungen zueinander 593ff.
 — Kohlenhydrat-ester 522.
 — aus Kohlenwasserstoffen 493ff.
 — Konstitution, Einfluß auf Halogenbindung 578, 585.
 — — Erforschung 496ff.
 — Kupfersalze 222, 301, 685.
 — elektr. Leitfähigkeit 796.
 — Lithiumsalze 531, 533.
 — Löslichkeit 545, 559.
 — Magnesiumsalze 73, 527, 533.
 — Mangansalze 495, 710, 713.
 — Molekulargewicht 485ff., 536ff., 568, 569, 796.
 — im Nadelholz-ter 447.
 — Naphthensäuren, Unterscheidung 73, 74, 685.
 — Natriumsalze 674, 675; s. a. Seifen.
 — optisches Drehvermögen 564.
 — Oxydation 498ff.
 — — nach Hazura 528, 529.
 — oxydierte s. Oxy-säuren.
 — Ozonisierung 498, 499.
 — petrolätherunlösliche 545.
 — Pflanzen- 741.
 — physiologische Ausnutzung 473, 517.
 — — Wirkung 476.

- Fettsäuren, Reindarstellung einzelner Säuren s. diese.
- Siedepunkte 485ff., 518, 519, 534.
 - spez. Gewicht, Korrektionsfaktor 594.
 - spez. Wärme 563.
 - Sulfurierung 705 ff.
 - Synthese 491 ff.
 - Thalliumsälze 527.
 - Trennung 523 ff.
 - — über d. Ammoniumsälze 526.
 - — über d. Bariumsälze 532, 533.
 - — über d. Bleisälze 524, 525.
 - — durch Bromierung 529, 530.
 - — — und Destillation 527.
 - — durch Destillation 534.
 - — — der Methyl-ester 534.
 - — mittels Hydroxamsäuren 534.
 - — über d. Kalisälze 526.
 - — über d. Lithiumsälze 531, 533.
 - — über d. Magnesiumsälze 527, 533.
 - — durch Oxydation 528, 529.
 - — über d. Thalliumsälze 527.
 - — durch Wasserdampfdestillation 534, 535.
 - — über d. Zinksälze 532.
 - ungesättigte 486, 528 ff., 579, 585.
 - Veresterung 491, 492, 522, 527, 534, 590.
 - wasserlösliche 571, 681.
 - Wasserstoffzahl 532.
 - wasserunlösliche 571, 572.
 - Zinksälze 496, 532.
- Fettschwefelsäuren 301, 628, 636, 706, 707.
- Bestimmung 709.
- Fettspaltung 636 ff.
- Feuergefährlichkeit s. a.
- Brennpunkt, Explosionsgefahr, Flammpunkt.
 - Bestimmung nach Dennstedt 704.
 - — nach Mackey 703.
- Feuergefährlichkeit fetter Öle 703.
- von Mineralölen 95.
- Feuerkohle 361.
- Fichtenharz 334, 724, s. a. Harz.
- Fichtensamenöl 516.
- Filmabreibmethode zur Bestimmung der Oberflächenspannung 36, 218.
- Finkeners Probe (Verkokungsrückstand) 176.
- Verfahren (Erstarrungspunkt) 308, 562.
- Firniss s. Leinölfirniss.
- Fischleberöle (Trane) s. Fischöle.
- Fischöle 490, 531, 563, 610, 611.
- Vitamingehalt 477.
- Flachswachs 744, 745.
- Flammpunkt 42 ff.
- Bestimmung nach Abel 127, 143.
 - — nach Cleveland 233.
 - — nach Marcusson (offener Tiegel) 44, 45.
 - — nach Pensky-Martens 43, 145.
 - Einteilung der Mineralöle nach 95.
 - einzelner Stoffe s. diese.
 - feuergefährlicher Flüssigkeiten 127.
 - Luftdruck, Einfluß 144, 145, 146.
 - scheinbarer 145.
 - Unterschiede im offenen und geschlossenen Prober 45, 46.
 - Verdampfbarkeit, Beziehung zur 233.
- Flammpunktprober s. Flammpunkt, Bestimmung.
- Flammpunktsthermometer 44.
- Fleckwasser 123, 669.
- Fleisch, Verbrennungswärme 620.
- Vitamingehalt 477.
- Fließpunkt 322, 791.
- Fließvermögen (Kälteprüfung) 230.
- Flockengraphit 292, 792.
- Florabüste, Wachs 797 ff.
- Floricinöl 740.
- Floridaerde (Floridin) 207.
- Flotationsöle 768.
- Fluate 800.
- Flüchtigkeitsfaktor 483, 535.
- Flugzeugmotorenöle, Anforderungen 256, 257.
- Fluidität nach Barbey 30, 782.
- Fluoren 420.
- Fluoreszenz 77, 206.
- Fluoride in Speisefetten 619.
- Flüssige Reibung 194, 291.
- Flüssigkeitsgrad s. Viskosität.
- Flüssigkeiten für hydraulische Pressen 296, 299, 300.
- Fluxmittel 319.
- Formaldehyd, Kondensation mit aromatischen Kohlenwasserstoffen 110, 274.
- — mit Harzsäuren 302.
 - — mit Naphthensäuren 74, 302.
 - — mit Phenolen 443 ff.
 - — Nachweis 618, 694.
- Formolit 74, 85, 86, 89, 110, 111, 274, 275, 302, 309, 345.
- Abscheidung bei Maschinölen 111.
 - — bei Paraffin 310.
 - — bei Zylinderölen 274.
 - Zusammensetzung 275.
- Formolitreaktion s. Formolit.
- Formolitzahl 110, 111, 274, 275.
- Fraktionieraufsatz nach Le Bel-Henninger 135.
- nach Stephan 787.
 - Fraktionierte Destillation s. Destillation.
- Fraktionsschmelzpunkt 554.
- Frankonit 207.
- Frash-Verfahren 115, 148.
- Fresol 364.
- Fullererde 207, 512.
- Füllstoffe in Seifen 689 ff.
- Furanilin 551.
- Furfuramid 551.
- Fuselöl zur Raffination von Erdölresiduen 338.
- Fußbodenöl 187, 188.

- Gaedesche Hochvakuum-
pumpe 534.
 Galambutter 600.
 Galizische Methode (Er-
starrungspunkt) 307.
 Gallipoliöl 598.
 Gallseifen 669.
 Galvanometermethode
(Leitfähigkeit) 69, 70.
 Gänsefett 479, 483, 489,
617.
 — Prüfung 627.
 — Verbrennungswärme
620.
 Gartenfruchtsamen, Öle
aus 606, 607.
 Gärung, alkoholische 469.
 — Buttersäure- 469, 471.
 Gärungsglycerin 645, 646.
 Gasanstaltsteer 404.
 — -pech 331.
 Gasförmige Abfälle der
Erdöldestillation 337.
 Gaskraftmaschinenöl, An-
forderungen 256, 257.
 Gasmotorenöl, Anforde-
rungen 256, 257.
 Gasöl 51, 121, 160ff., 318,
386ff.
 — Alkohollöslichkeit 161.
 — Bewertung 164.
 — aus Braunkohlenteer
362, 364, 367, 386ff.
 — — Eigenschaften
388.
 — — Ozonisierung
367, 494.
 — — spez. Wärme 47.
 — Carburierwert 163.
 — Definition (für Fracht-
tarif) 164.
 — Destillationsprobe 388.
 — Effektzahl 163.
 — aus Erdöl 161ff.
 — Farbe 389.
 — Gasausbeute 166.
 — Heizwert 163.
 — Kresotgehalt 386.
 — Leuchtwert 389.
 — Lieferungsbedingungen
167, 794.
 — Molekulargewicht 51.
 — Prüfung 164ff., 386ff.
 — Schwefelgehalt 164, 388.
 — zu Speisewecken 118.
 — spez. Gewicht 51, 386.
 — — Wärme 47.
 — aus Steinkohlenteer 434.
 — Technologisches 163.
 — aus Torfteer 402.
- Gasöl, Vergasungswert
164ff.
 — — Bestimmung nach
Ubbelohde-Philippide
168, 169.
 — — — in Versuchsgas-
anstalt 164, 165.
 — — — nach Wernecke
165, 166, 167.
 — Weichparaffingehalt
388.
 Gasolin 123, 124, 142.
 — Entzündungsgeschwin-
digkeit 129.
 Gasteer s. Gasanstaltsteer.
 Gatsch 303, 304.
 Geblasene Öle 588, 727ff.
 — — Eigenschaften 727.
 — — Technologisches 727.
 — — Untersuchung 728,
729, 730.
 Gebrauchte Schmieröle
261, 741.
 Gefrierlösungen 39.
 Gehärtete Fette 556, 558,
616, 627ff.
 — — Brechungsexponent
632.
 — — chemischer Verlauf
der Hydrierung 632.
 — — Cholesterin- und
Phytosterinprobe 635.
 — — Darstellung 628.
 — — Eigenschaften 631,
632.
 — — einzelne Fette s. d.
 — — Erdnußöl, Nach-
weis in 550.
 — — Farbenreaktionen
(Verhalten bei den F.
der natürlichen Fette)
634.
 — — Handelsmarken 631.
 — — Jodzahl 631, 632.
 — — Katalysatoren 628,
629.
 — — Katalysatorgifte
630.
 — — als Kerzenstoffe 633.
 — — Nachweis in Schwe-
nefett 558.
 — — Nickel, Nachweis
635.
 — — Nickelgehalt 633.
 — — Prüfung 634ff.
 — — Schmelzpunkt 631,
632.
 — — für Seifen 632.
 — — als Speisefette 616,
633.
- Gehärtete Fette. Tech-
nologisches 627, 628.
 — — Vitamingehalt 477,
634.
 — — Wasseraufnahme-
vermögen 633.
 — — Wertbeurteilung
632, 633.
 Gehärtetes Kolophonium
466.
 Gelatine, Bestimmung in
Seifen 692; s. a. Leim.
 Gelböl 388.
 Generatorgas 365.
 Generatorsteer 361, 362,
363, 364, 365, 366, 368,
s. a. Braunkohlenteer.
 Geocerinsäure 745.
 „Gerinnen“ von Holzöl
555.
 Gerstenkeime, Fettgehalt
516.
 Gesamtfett, Bestimmung
542, 680ff.
 — verseifbares 544.
 Gesamtfettsäuren 545,
680ff.
 Gesättigte Kohlenwasser-
stoffe s. Paraffinkohlen-
wasserstoffe bzw. Naph-
thene.
 Getreidekeime, Fettgehalt
516.
 Gewehröle 277.
 Gewicht, Reduktion auf
luftleeren Raum 771.
 — spezifisches s. Spezifi-
sches Gewicht.
 Gheddassäure 749.
 Gheddawachs 748, 749.
 Gibbsscher Satz 221.
 Giftigkeit von Fetten 476,
557.
 — von Kohlenwasserstof-
fen 117.
 Gilsonit 334, 343.
 Gintisches Pyknometer 8.
 Glanzpeche 334, 343.
 Glas, elektr. Leitfähigkeit
70.
 — für Thermometer 1, 2.
 Glaserkitt 716.
 Gleitflächen, Korrosion
durch Graphitschmier-
mittel 288, 292, 293.
 Gleitkontaktschmierung
276, 277.
 Gleitöl 296, s. a. Bohröl.
 Glimmentladungen 271, s.
a. Voltol.

- Glimmer, elektr. Leitfähigkeit 70.
- Glucose, Fettsäureester 522.
- Verbrennungswärme 620.
- Glühlampenlack 717.
- Glutarsäure 86.
- Glutin 701.
- Glyceride 467ff., 478ff., 518, 519, s. a. Fette.
- Abscheidung 523.
- Diglyceride 491, 502, 508, 509.
- doppelter Schmelzpunkt 481.
- Eigenschaften 518, 519.
- gemischtsäurige 467, 478ff., 491ff., 511, 523.
- Kennzahlen, Beziehungen zueinander 593ff.
- Molekulargewichte 570.
- Monoglyceride 491, 502, 508, 509.
- Reindarstellung aus Fetten 523.
- spez. Gewicht, Korrektionsfaktoren 594.
- Synthese 491ff.
- Verseifungszahlen 570.
- Glycerin 644ff.
- Acetylzahl 588.
- Acroleinprobe 648.
- Alkali 649.
- Anforderungen 645ff.
- Arsen 647.
- Asche 649.
- Ausdehnung wäßriger Lösungen 662.
- Benzoesäureester 509, 510.
- Bestimmung, Acetinverfahren 654.
- — nach Benedikt und Cantor 654.
- — nach Benedikt und Zsigmondy 660.
- — Bichromatverfahren 651ff.
- — Destillationsverfahren 658.
- — Extraktionsverfahren 658.
- — nach Fachini und Somazzi 652.
- — nach Hehner und Steinfels 651.
- — Isopropyljodidverfahren 656ff.
- Glycerin, Bestimmung, Permanganatverfahren 660.
- — in Reinglycerin 660.
- — in Rohfetten 542, 568, 639.
- — in Rohglycerin 650ff.
- — in Seifen 692.
- — nach Shukoff und Schestakoff 658.
- — nach Willstätter und Madinaveitia 657.
- — nach Zeisel und Fanto 656.
- Bindung in Fetten 478ff.
- Brechungsexponent 662, 663.
- Dampfspannung wäßriger Lösungen 664.
- destilliertes 644, 647.
- Dynamitglycerin 647, 661.
- Eigenschaften 646, 647.
- als Füllflüssigkeit für hydraulische Pressen 299, 300.
- Glykol, Unterscheidung 648.
- in der Keramik 799, 800.
- in konsistentem Fett 279, 285.
- Nachweis 648.
- Nobeltest 647.
- Oberflächenspannung 38, 217.
- physikalische Prüfung 661.
- Probenahme 648.
- Probenitrierung 661.
- raffiniertes 644, 647.
- in ranzigen Fetten 501.
- als Schmiermittel 194, 255.
- Siedepunkt 664.
- spez. Gewicht 662.
- Sulfatasche 649.
- Surrogate 645.
- Technologisches 644, 645.
- Trimethylenglykol, Bestimmung 652, 653.
- Untersuchung 648ff.
- Viscosität 663.
- in Wachsen 743.
- Wärmeleitvermögen 49.
- Glycerinpech 645.
- Glycerinphosphorsäure 484, 492.
- Glycerinseifen 667.
- Glycerinwässer 644.
- Glykol 645.
- Ester 472, 495, 496, 510.
- Glycerin, Unterscheidung 648.
- Tego- 496.
- Glykolkitt 716.
- Goldlack 717.
- Goldzahlmethode 672.
- Gorlisamenöl 564.
- Gossypium herbaceum 514.
- Goudron 319, 352, 364, 396; s. a. Erdölrückstände, Naturasphalt.
- Graefesche Reaktion s. Diazoreaktion.
- Grahamit 319, 334, 343.
- Granugenol 116.
- Graphit 288ff., 792.
- Aschengehalt 292.
- Flocken- 292, 792.
- Kohlenstoffgehalt 294.
- kolloidaler 288, 289, 290.
- — Entmischung 290.
- — Hydrosol 289, 290.
- — Koagulation 290.
- — Oleosol 289, 290.
- — Unterscheidung von nichtkolloidalem 294.
- — Untersuchung 294.
- elektr. Leitfähigkeit 70.
- mikroskopische Prüfung 292, 293.
- Ölersparnis durch 288.
- Puder- 292, 792.
- als Schmiermittel 193, 288ff., 792.
- — praktische Erfahrungen 288.
- — Reibungserhöhung 289.
- — reibungstheoretische Studien 290, 291.
- Technologisches 288.
- trockener, Untersuchung 292.
- Untersuchung 292ff.
- Wärmeleitvermögen 49, 288.
- Graphitinol 290.
- Graphitstifte 206, 289.
- Grenzlauge 673.
- Grubenlampenbenzin 124.
- Grudekoks 362, 363, 365.
- Grundseifen 666.

- Guajacol 371, 372.
 — in Holzteer 449.
 — in Kienöl 454.
 — in Torfteer 402.
 Guajacrinde 699.
 Gummi 701.
 Gummiöl 604.
 Gußasphalt 346, 347, 348, 353.
 Gußeisen, Angreifbarkeit durch Öl und Wasserdampf 243.
 Guttapercha, Dielektrizitätskonstante 71.
 Gynocardia odorata 604.
 Gynocardiaöl, 558, 601, 604.

Haare, Fettgehalt 475.
 Haferkeime, Fettgehalt 516.
 Hagebuttensamenöl 606.
 Hager-Salkowskische Reaktion 755, 758.
 Haifischleberöl 490, 610.
 Halbschattenapparat 60.
 Halbtrocknende Öle s. Fette.
 Halichoerus grypus 610.
 Hallesche Methode (Erstarrungspunkt) 307.
 Halogene, Bestimmung 81, 784.
 Halphensche Bromlösung 556.
 — Reaktion auf Cottonöl 551, 552, 634.
 Hammelklauenöl 560.
 Hammeltalg 479, 480, 489, 523, 563.
 — A- u. B-Zahl 623.
 — Eigenschaften 608.
 — krit. Lösungstemperatur 560.
 — Steringehalt 489.
 — Titertest 638.
 — Vitamingehalt 477.
 Hämoglobin-Guajacreaktion 502.
 Handelsbenzin 124.
 Handelsbenzole 424ff.
 — Anforderungen 425, 426.
 — Eigenschaften 424, 425.
 — Prüfung 426ff.
 Handelssoleine 641, 642.
 Hanföl 555, 556, 604.
 — Destillationszahl 575.
 — Eigenschaften 604.
 — Fettsäuren 592.

 Hanföl, krit. Lösungstemperatur 560.
 — Oberflächenspannung 566.
 Hanfsaat, Fettgehalt 540.
 — Preßkuchen, Fettgehalt 540.
 Hanus-Methode (Jodzahl) 581.
 Hartasphalt 106, 107, 787.
 Härte, Prüfung 323, 440.
 Härteöl 295, 296.
 — Anforderungen 296.
 Hartgummi, elektr. Leitvermögen 70.
 Hartholzteer 448.
 Hartolein 741.
 Hartparaffin 303, 305, 308, 310, 311, 386.
 Hartpech 322.
 Harz 281, 297, 365, 722ff., s. a. Erdölharze, Kolophonium.
 — Bestimmung 235, 682, 714.
 — in Bienenwachs 747, 749.
 — in Erdölpech 328.
 — in Firnis 711, 713.
 — Hübsche Kennzahlen 747.
 — künstliches s. Kunstharze.
 — in Lacken 717, 721ff.
 — in Mineralöl 78, 237ff.
 — Nachweis 239, 682, 713, 714.
 — natürliche Harze, Eigenschaften 724, 725.
 — in Rohfetten 542, 639.
 — rotes 336, 364.
 — Säurezahlbestimmung 722, 723.
 — in Seifen 682ff.
 — Verhältniszahl 747.
 — in Wollfett 757.
 — in Wollfettolein 759.
 — in Wollschmälzölen 702.
 Harzessenz 454, 462, 466.
 Harzester 726.
 Harzleim 700, 701.
 Harzöl 248.
 — Brechungsexponent 237, 249, 250.
 — Durchschlagsfestigkeit 179.
 — Farbenreaktionen 248.
 — in Firnis 711, 713.
 — Herstellung 248.
 — Jodzahl 249.

 Harzöl in konsistenten Fetten 279.
 — Löslichkeit 249.
 — Nachweis in Mineralöl und umgekehrt 78, 249, 250.
 — Oberflächenspannung 566.
 — optisches Drehvermögen 60, 249, 563.
 — spez. Gewicht 5, 249.
 — als Transformatorenöl 180, 181.
 — Verdampfbarkeit 180, 248.
 — Verwendung 281.
 — in Wollfettolein 759.
 — in Wollschmälzölen 702.
 Harzsäuren 301, 302, 345, 346, 465, 563, 700, 722.
 — Ligninsulfosäure, Unterscheidung 302.
 — in Seifen 682ff.
 — Veresterung 465, 683.
 Harzseifen 297, 700, s. a. Seifen.
 Harzspiritus 248, 466.
 Haselnuß, Fettgehalt 540.
 Hautfette 741.
 Hautreizende Stoffe 117, 161.
 Hederichöl 554.
 Hefe zur Fettgewinnung 468, 471, 516.
 Hefnerlampe 158.
 Hefnerzahl 571.
 Heißdampfzylinderöle s. a. Dampfzylinderöle.
 — Anforderungen 260, 794, 795.
 — Verharzungsvermögen 239.
 Heißwalzenbriketts 319.
 Heißwalzenfett 280.
 — Anforderungen 286, 287.
 Heizflüssigkeiten, Siedepunkte 780.
 Heizmann-Überhitzer 99.
 Heizöl 169ff., 434.
 — Anforderungen 170, 171, 172, 434.
 — Eigenschaften verschiedener 172, 173.
 — Heizwert 171, 172, 173.
 — Schwefelgehalt 171.
 — spez. Gewicht 172, 173.
 — aus Steinkohlenteer 434.
 — Technologisches 169, 170.

- Heizwert 52ff.
 — von Benzin usw. 132.
 — Berechnung 56ff.
 — Bestimmung 53ff.
 — — bei leichtflüchtigen Stoffen 56.
 — von Braunkohlen 761.
 — von leichtflüssigen Brennstoffen 173.
 — von Fetten und anderen Nährstoffen 620.
 — von Heizölen 172.
 — Korrekturen 56, 57.
 — oberer 52, 53.
 — Sauerstoffverbindungen, Einfluß 172, 620.
 — theoretischer 58.
 — unterer 52, 53.
 Hellige-Colorimeter 140.
 Hellige-Zahl 140.
 Heneikosan 88.
 Hentriakontan 88, 744, 749.
 Heptadecylen 758.
 Heptadecylsäure 483, 485, 533, 534, 535.
 Heptadekan 88.
 Heptakosan 88, 749.
 Heptan 16, 88, 94.
 Heptansäure 499.
 Heptansäureanhydrid 521.
 Heptylaldehyd 551.
 Heringsöl, Vitamingehalt 477.
 Hexabromide 530, 557, 585.
 Hexabromidprobe 556.
 Hexabromidzahl 583, 584, 585.
 Hexabromstearinsäure 529, 530, 585.
 Hexadecylensäure 611.
 Hexadekan 88.
 Hexakosan 88.
 Hexalin 430, 668, 693.
 Hexamethylen 94.
 Hexamethylentetramin 443, 694.
 Hexan 16, 38, 70, 88, 94.
 Hexaoxystearinsäure 588.
 Hexatetrabromidzahl 585.
 Hexylen 114.
 Hexylenaldehyd 470.
 Himbeerkernöl 606.
 Hirschtalg 608.
 Hochofenteer 404, 405, 408.
 Hochofenteerpech 331.
 Hochvakuumdestillation von Fettsäuren 534.
 Hochvakuumparaffin 304.
 Hofmannsche Xanthogenreaktion auf Schwefelkohlenstoff 427.
 Holde-Bürette 72.
 — -Meßkolben 331.
 — -Raffinationsapparat 98.
 — -Viscosimeter 29ff.
 — — Vergleich mit Englergraden und absol. Zähigkeit 31, 32.
 Holunderbeeröl 606.
 Holzöl, chinesisches (Tungöl) 486, 596, 604.
 — Brechungsexponent 565.
 — Destillationszahl 575.
 — Dispersion 565.
 — Eigenschaften 604.
 — Eintrocknungsvermögen 593.
 — Hexabromidzahl 584.
 — als Konservierungsmittel 796.
 — Molekulargewicht 570.
 — Nachweis 555.
 — Trockenprozeß 505ff., 793.
 — Verhalten beim Erhitzen 508.
 Holzöl, japanisches 604.
 Holzölbrände 508.
 Holzöllacke 793.
 Holzölsäure 505.
 Holzteer 446ff.
 — chemische Zusammensetzung 447, 448.
 — Eigenschaften 448ff.
 — Löslichkeit 449, 450.
 — Nachweis in Erdölpech 330.
 — Technologisches 446.
 — Untersuchung 448ff.
 Holzteeröl als Flotationsöl 768.
 — in Mineralöl 251.
 Holzteerpech 330, 331.
 Holzterpentinöl 454ff., 457, 796, 797.
 Holzstoffteer 450, s. a. Zellstoffteer.
 Holzzement 437.
 Horizontalretortenteer 404, 405, 406, 407.
 Hübsche Kennzahlen 747ff.
 Huffett 734.
 Huminsäuren 302, 362, 366, 762.
 Hummelwachs 748.
 Humusstoffe 362, 403.
 Hydrocarpus Kurzii 600.
 — Wightiana 600.
 Hydrocarpusöl 564, 600.
 Hydrocarpussäure 487, 564, 601, 792.
 Hydraulische Pressen, Öle für 299, 300.
 Hydrierte Fette s. Gehärtete Fette.
 Hydrierte Steinkohlenteerprodukte 430, 431.
 Hydrierung, katalytische 628ff., s. a. Gehärtete Fette.
 — — Theorien 629, 630.
 Hydrierzahl 585ff.
 Hydrocellulose 522.
 Hydrochinolinbasen im Erdöl 86.
 Hydrolyse von Fetten 510.
 — von Seifenlösungen 674ff.
 Hydrosol 289, 290.
 Hydroxamsäuren, zur Fettsäuretrennung 534.
 Hydroxylbestimmung 588ff.
 Hydroxylzahl nach Normann 590.
 — nach Zerewitinoff 591, 592.
 — — verschiedener Fettsäuren 592.
 Hydrür 123.
 Hyperoodon rostratus 746.
 Hypogäasäure 528, 599.
 Ichthyol (Ichthyolöl) 394, 399ff.
 — Begriffserklärung 399.
 — Eigenschaften 401.
 — — des Rohöls 400.
 — Gewinnung 400.
 — pharmazeutische Verwendung 400.
 — Prüfung 401.
 — Schwefelgehalt 400, 401.
 — Thiophengehalt 400.
 — Zusammensetzung 401.
 Illipetalg 636.
 Imprägnieröle 421, 432, 433.
 Indanthrenprobe auf aromatische Kohlenwasserstoffe 133.
 Inden 438.

- Indopheninreaktion auf Thiophen 133, 378, 400, 428.
 Inlaid-Linoleum 734.
 Insektenwachs, chinesisches 742.
 — — in Bienenwachs 750.
 — — Eigenschaften 744.
 — — Hüblsche Kennzahlen 747.
 Iriswurzel in Seifen 693.
 Irvingia gabonensis 600.
 Isobehensäure 485.
 Isobutyllessigsäure 485.
 Isocholesterin 488, 564, 754, 756, 760.
 — Verhalten bei der Liebermannschen Reaktion 754.
 Isoerucasäure 497.
 Isolierfilze, Normen 354.
 Isolierpappen, Normen 354.
 Isolinolensäure 528, 529.
 Isolinusinsäure 528, 529.
 Isooctodekan 490.
 Isoölsäure 486, 498, 524, 525, 528, 628, 636.
 Isopalmitinsäure 494.
 Isoparaffine 85, 89, 356, 357.
 Isophytosterin 754, 755.
 Isopropylalkohol 496.
 Isopropyljodidverfahren zur Glycerinbestimmung 656.
 Isovaleriansäure 518.
 — -anhydrid 518.
 Ixometer 782.
 Japanisches Holzöl 604.
 Japansäure 487.
 Japantalg 560.
 Japantran 485.
 Japanwachs 487, 561, 600.
 — im Bienenwachs 747.
 — Hüblsche Kennzahlen 747.
 Javalöl 708.
 Javaolivenöl 598.
 Jecoleinsäure 611.
 Jecorinsäure 610.
 Jod, Bestimmung 737, 738, 784, 785.
 Jodella 737.
 Jodfette 516, 737, 738.
 Jodipin 737.
 Jodoformprobe auf Aceton 720, 721.
 — auf Äthylalkohol 300.
 Jodostarin 737.
 Jodzähl 560, 576ff., 593.
 — analytische Bedeutung 576.
 — Bestimmung 581ff.
 — — Entwicklung 576ff.
 — — nach Hanus 581.
 — — nach v. Hübl 582.
 — — nach Rosenmund u. Kuhnhen 582.
 — — Theorie 576ff.
 — — nach Waller 582.
 — — nach Wijs 582.
 — — nach Winkler 583.
 — Definition 576.
 — eingedickter Öle 710, 727.
 — gehärteter Fette 631, 632.
 — innere 528.
 — Schwankungen 580.
 — Struktureinfluß 578, 579.
 Johannisbeersamenöl 606.
 Jungferföl 514.
 Jus s. Talg.
 K s. a. C.
 Kadaverfette 741.
 Kaffeebohnenöl 483.
 Kaffeewachs 485.
 Kakaobutter 479, 480, 523, 561, 617.
 — Eigenschaften 600.
 — gehärtete 632.
 — krit. Lösungstemperatur 560.
 Kakaofrucht, Fettgehalt 540.
 — Preßkuchen, Fettgehalt 540.
 Kalabarbohnen 488.
 Kalilauge, Prozentgehalt u. spez. Gewicht 774, 775.
 Kalimineralfett 279.
 Kalischmelze der Fettsäuren 500.
 — des Ricinusöles 551.
 Kaliseifen 667, s. a. Seifen.
 — Äquivalentleitvermögen 674, 675.
 — Hydrolysengrad 674.
 Kalk in Emulsionsölen 275, 276.
 — freier, in konsistenten Fetten 283, 285.
 Kalkseifen 245, 279, 284, 541.
 Kalorimeter s. Calorimeter.
 Kältelösungen 39, 790.
 Kältemischungen 790.
 Kälteprüfung 39, 230ff., s. a. Erstarrungspunkt.
 — amerikanisches Verfahren 790.
 Kältetrichter 108.
 Kaltgatsch 304.
 Kalypsol s. Calypsol.
 Kammerofenteer 404, 405, 406, 407.
 Kammradschmiere 281.
 — Anforderungen 286, 287.
 Kampher s. Campher.
 Kanadol 124.
 Kanalisationsabwässer, Fettgehalt 517.
 Kanyabutter 600.
 Kapillar... s. Capillar...
 Kapököl 467, 552, 602.
 Karagheenschleim 302.
 Karb... s. Carb...
 Karnaub... s. Carnaub...
 Kartoffel, Verbrennungswärme 620.
 Kartoffelbrei in Butter 620.
 Katalysatoren für Fett-
 härtung 628, 629.
 — zur Hydrierzahlbestimmung 586.
 — zur Oxydation 495, 496, s. a. Sikkative.
 Katalysatorgifte 630.
 Katalytische Reduktion 532, 628ff.
 Kaugummi 305.
 Kauri-Albertol 726.
 Kaurikopal, Eigenschaften 724, 726.
 — Ersatzstoffe 444, 445.
 — in Linoleum 735.
 Kaustobiolithe 90.
 Kautschuk, Dielektrizitätskonstante 71.
 — in Fetten 541.
 — künstlicher (Faktis) 738ff.
 — quantitative Bestimmung 278.
 — in Schmierölen 208, 277ff.
 Kautschuktetrabromid 278, 279.
 Kennzahlen von Fetten, Beziehungen zueinander 593.
 — — chemische 567ff., 598ff.
 — — physikalische 559ff., 598ff.
 Keramik, Öle u. dgl. in der 799, 800.

- Kernfette 682.
 Kernseifen, Definition 666, 669, 672.
 — feste 666.
 — geschliffene 666.
 — Halb- 666.
 — Herstellung 665, 666.
 — auf Leimniederschlag 665.
 — Lieferungsbedingungen 671.
 — Oranienburger 666.
 — auf Unterlauge 665.
 — venetianische 666.
 — weiße 666.
 Kerosin s. Leuchtpetroleum.
 Kerosinnaphthensäuren 341.
 Kerzen, Biegeprobe 392, 393.
 — Dochtprüfung 393, 394.
 — Kompositions- 390ff.
 — Lieferungsbedingungen 643.
 — Paraffin- 303, 304, 305, 306, 390ff.
 — Stearin- 640, 641.
 — Untersuchung 390ff.
 Kerzenfette 562.
 Kerzenmassen 640.
 Kerzenparaffin 305, 308, 328, 363, 365.
 Kerzenteer 642.
 Ketone, Bestimmung 375, 376.
 — in Braunkohlenteer 251, 367.
 — in Dampfzylinderölen 275.
 — in Erdöl 275.
 — in Montanwachs 763.
 — in ranzigen Fetten 501.
 — in Steinkohlenteer 251.
 Ketoxybehensäure 500.
 Ketoxyystearinsäure 500.
 Ketostearinsäure 497.
 Ketoximstearinsäure 497.
 Kettenschmiere 281.
 Kickxia elastica 604.
 Kienöl 5, 297, 447, 448, 454, 458, 796, 797.
 — Eigenschaften 457.
 — Lieferungsbedingungen 463.
 — Nachweis in Benzin 133.
 — — in Terpentinöl 461.
 Kienteer 447, 449.
 Kienteeröl 251.
 Kienteerpech 330.
 Kieselgur als Träger für Katalysatoren 628.
 Kindebal 356.
 Kirne 616.
 Kirschkernöl 516, 606.
 Kirschnerzahl 621.
 Kißlings Konsistenzmesser 282.
 Kiton 187.
 Kitte 716, 717.
 — Analyse 716.
 — für Glühbirnen 446.
 — aus Glycerinpech 645.
 — aus Glykol 716.
 — für Hochspannungsisolatoren 799.
 Klärbeckenschlammfett 517.
 Klarpunkt 433.
 Klauenfett 512, 608.
 Klauenöl 467, 512, 608.
 — Lieferungsbedingungen 614.
 Kleber 516.
 Kleinbahnöle, Lieferungsbedingungen 253.
 Klupanodonsäure s. Clupanodonsäure.
 Knochenfett 511, 512, 563, 608, 638, 639.
 Knochenöl 243, 257, 569.
 — Dekabromide 557.
 — Eigenschaften 608.
 — geblasenes, Unverseifbares 489.
 — Jodzahl 580.
 — Lieferungsbedingungen 614.
 — Oberflächenspannung 217.
 Kohlenhydrate, Entstehung der Fette aus 468.
 — Fettsäureester 522.
 — Verbrennungswärme 620.
 Kohlenoxyd, Explosionsgefahr 128.
 Kohlenstoff, freier 175, 406, 407, 408, 409, 410.
 — — Bestimmung 415, 416, 423, 434.
 — elektr. Leitfähigkeit 70.
 Kohlenwasserstoffe s. aromatische, Naphthene, Olefine, Paraffinkohlenwasserstoffe, Terpene usw.
 Kohlrauschsches Meßgefäß 68, 69.
 Kohlsaart 514.
 Kokereiteer 404, 405, 406, 407, 408.
 Kokos s. Cocos.
 Kokrückstand s. Verkokungsrückstand.
 Koks 326, 327, 336, 364, 365, 368, 403, 408, 409.
 — Heizwert 337.
 — elektr. Leitfähigkeit 336.
 Koksoteer s. Kokereiteer.
 Kokszahl 788.
 Kollag 288, 290, 292, 294, 295, 792.
 Kolophonium 328, 334, 453, 464ff., 722, s. a. Harz.
 — Bestimmung 239.
 — in Bienenwachs 747, 749.
 — in Ceresin 360.
 — Eigenschaften 465, 724.
 — in Erdölpech 327.
 — gehärtetes 466, 726.
 — Gewinnung 464.
 — Handelsmarken 465.
 — in Holzöl 507.
 — Jodzahl 580.
 Kolorimeter s. Colorimeter.
 Kolzaöl s. Colzaöl.
 Kompletttine 476ff.
 Kompositionskerzen 390ff.
 Kompositionswachse 748.
 Compound s. Compound.
 Kompressorenöle, Anforderungen 254, 255, 794.
 — Sauerstoffgehalt 241.
 Kondenswasser, Ölgehalt 265.
 Kongokopal 726.
 Konservenöle 617.
 Konservierungsmittel in Speisefetten 618.
 Konservierungsöle für Bausteine 800.
 Konsistente Fette 279ff., 318.
 — — äußere Erscheinungen 281.
 — — Beschwerungsmittel 285.
 — — Fettfleckprobe 281.
 — — Fließbeginn 282.
 — — Gesamt fettgehalt 284, 285.
 — — Glyceringehalt 285.
 — — Graphit 281, 288.
 — — Herstellung 279.
 — — Kalk, freier 285.

- Konsistente Fette, Konsistenzprüfung 282.
 — — Lieferungsbedingungen 285, 286, 287.
 — — Nebenbestandteile 285.
 — — Neutralfett 284, 285.
 — — physikalische Beschaffenheit 280.
 — — Säuregehalt 283.
 — — Seifengehalt 283, 284.
 — — Untersuchungsgang 281 ff.
 — — Unverseifbares 284.
 — — Verwendung der verschiedenen 280, 281.
 — — Vorprüfung auf Zusammensetzung 282, 283.
 — — Zusammensetzung 279.
 Konsistentes Schmieröl, Definition 316, 317.
 — — Unterscheidung von Vaseline 318.
 Konsistenz, Bestimmung 208, 282, 323 ff., 440.
 Konsistenzmesser nach Abraham 323.
 — nach Kibling 282.
 Konstante Esterzahl 640.
 Kontaktpalter 637.
 Kopal 722, 726.
 — Ersatzstoffe 444, 445, 726.
 Korrosion von Gleitflächen durch Graphit 288, 293.
 Korrosionstest 789, 790.
 Kosmosbrenner 158.
 Kottonöl s. Cottonöl.
 Kraemer-Sarnow-Verfahren (Schmelzpunkt) 322.
 Kranschiere 281.
 Krebaöl 564.
 Kriebitz-Verfahren 638.
 — — zur Seifenherstellung 664, 665.
 Kriebitz-Wasser 644.
 Kreissche Reaktion 502.
 Kreosol 372, 402.
 Kreosot s. a. Phenole.
 — Bestimmung 386, 387.
 Kreosotöl 364, 402, 408.
 Kresole 367, 371, 397, 402, 420, 443.
 — in Seifen 694.
 Kritische Lösungstemperatur 559, 560.
 Kuchenmethode (Gesamtfettbestimmung) 681.
 Kugelfallapparate 13, 713.
 Kugellagerfett, Anforderungen 254, 255, 286, 287.
 Kuhbutter s. Butter.
 Kühlöl 296, 298.
 Kukkersit 395, 396.
 Kunstasphalt 320, 334.
 Kunstharze 443 ff., 726, 727.
 Kunstschellack 443, 444, 726.
 Kunstseifefette 617.
 Kunstvaselin 313, 314, 317, 318.
 Kürbiskernöl 602.
 Kurkasöl s. Curcasöl.
 Kurzzeichen vorn Seite
 Laccain 443. **XXVI**
 Lackbenzin 123, 124, 135, 136, 454.
 Lacke 717 ff.; s. a. Asphaltlack.
 — Alkalibeständigkeit 719.
 — Analyse 720 ff.
 — Elastizitätsprüfung 718, 719.
 — Färbungsgrad 719.
 — Harzbestandteile 722 ff.
 — — Eigenschaften 724, 725.
 — mechanische und technologische Prüfung 718, 719.
 — Säurebeständigkeit 719.
 — Technologisches 717.
 Lackfarben 716.
 Lackkörper 721.
 Lacklösungsmittel 720, 721.
 Lackprüfer von Clement 718.
 Lactalbumin 615.
 Lactone 568, 569.
 — Bestimmung in Fetten 640.
 — der Lanocerinsäure 754.
 Lageröl, Anforderungen 254, 255, 258, 259, 794, 795.
 Lamansky-Nobel-Viscosimeter 25, 26.
 Lampenöl (Laternenöl) 247, 612, 613, 794.
 Lanadin 668, 710.
 Landolt-Lippich-Polarisationsapparat 60, 61.
 Landtierfette 475, 489, 608, 609.
 Lanocerinsäure 745, 753, 754.
 Lanolin 187, 752.
 — in Seifen 666, 682.
 Lanolinalkohol 754.
 Lanolinseife 666, 682.
 Lanopalminsäure 486, 753.
 Lardöl 557.
 Laternenöl (Lampenöl) 247, 612, 613, 794.
 Latrinenöl 432.
 Laubenheimersche Reaktion 400.
 Laubholzteer 447, 448, 449, 450.
 Laugen, Abfall- 340, 341.
 — Alkali- 774, 775, 776.
 — Unter- 644, 646, 665.
 Laugenprobe 253.
 Laurate, Leitfähigkeit 674, 675.
 Laurentscher Halbschattenapparat 60.
 Laurin s. Trilaurin.
 Laurinsäure 485, 519.
 — Alkalisalze, Leitvermögen 674, 675.
 — Farbreaktionsträger im Cocosfett 551.
 — Siedepunkt im Hochvakuum 534.
 — spez. Wärme 563.
 Laurinsäureanhydrid 519.
 Laurodimyristin 479.
 Lavalöl 514.
 Lavendelöl 544.
 Lävulinsäure 362.
 Lävulose 362.
 Leber, Vitamingehalt 477.
 Leberfett 760.
 Leberöl (Lebertran) 561, 564, 610, 737.
 — antirachitische Wirkung 478.
 — gehärtetes 632.
 — Steringehalt 489.
 — Unverseifbares 490.
 — Vitamingehalt 477.
 Lecithin 467, 484, 609, 616.
 Lederfette 730 ff.
 — Anforderungen 732, 733, 734.
 — Technologisches 730 ff., 733.
 — Untersuchung 733, 734.
 Leichenwachs 90, 91, 475.
 Leichtbenzin 5, 10, 124, 125.

- Leichtöl 417ff.
 — Eigenschaften 417.
 — aus verschiedenen Teeren 407, 408, 409, 410.
 — Untersuchung 417, 418.
 — aus Urteer, Zündpunkt 178.
 Leim 299, 302, 543, 692, 701.
 — Bestimmung 76, 77.
 Leimfette 682, 741.
 Leimniederschlag 665.
 Leimseifen 665.
 Leimsiederfette 741.
 Leindotteröl 566, 602.
 Leindottersaat 540.
 Leinöl 296, 480, 481, 486, 542, 555, 557, 561, 604, 665, 705, 710, 711, 716.
 — A- und B-Zahl 623.
 — Abkleben 505.
 — Brechungsexponent 565, 604.
 — Destillationszahl 575.
 — Dispersion 565.
 — Eigenschaften 604.
 — eingedicktes 489, 503ff., 710, 711.
 — Eintrocknungsvermögen 593.
 — Verhalten beim Erhitzen 508.
 — Faktis aus 738.
 — Fluidität 782.
 — gehärtetes 632, 634.
 — Hexabromidzahl 556, 584.
 — in Holzöl 507.
 — Lieferungsbedingungen 613, 614.
 — zur Linoleumfabrikation 734, 735.
 — Molekulargewicht 569, 570.
 — Oberflächenspannung 217.
 — optisches Drehvermögen 564.
 — Oxydation und Polymerisation 503ff.
 — Raffination 512.
 — Reaktion auf 555, 556.
 — Sauerstoffaufnahme 593.
 — in Speisefetten 616, 617, 620, 623.
 — Steringehalt 489.
 — Trockenfilm 793.
 — Trockenprozeß 503ff.
- Leinöl, Verbrennungswärme 620.
 — Viskosität 566.
 — Vitamingehalt 477.
 Leinölfettsäuren 500, 532, 559, 592.
 — Anhydride 503.
 — Äthylester 532.
 — Bromierung 529, 530.
 — Oxydation 504.
 — Unterscheidung von Naphthensäuren 74, 301.
 Leinölfirnis 504, 710ff.
 — Anforderungen 714, 715.
 — für Anstrich- und Druckfarben 710ff.
 — Eigenschaften 713.
 — für Kitte 716, 717.
 — für Ölfarben 716, 717.
 — Technologisches 710, 711.
 — Trockenprobe 593, 711.
 — Untersuchung 711ff.
 — Zähigkeit 13, 712, 713.
 Leinölsäuren s. Leinölfettsäuren.
 Leinsaat, Fettgehalt 540.
 — Preßkuchen, Fettgehalt 540.
 Leinsamenschleim 302, 701.
 Leitfähige Schmiermittel 276, 277.
 Leitfähigkeit, elektr. (Leitvermögen) 65ff., 796.
 — Äquivalent- 66.
 — Bestimmung durch Entlademethode 66ff.
 — — durch Galvanometermethode 68, 69, 70.
 — Definition 66.
 — Einfluß von Zusätzen auf 129, 277.
 — zur Molekulargewichtsbestimmung 796.
 — zur Säurezahlbestimmung 567.
 — von Seifenlösungen 673 ff.
 — spezifische 66.
 — Werte 70, s. a. bei einzelnen Stoffen.
 Lenardkraft (Lenardzahl) 33, 204.
 Leolin 290.
 Leonekopal 726.
 Lepidochinus Kinbei 490.
 Lepra 792.
- Lepwachs 356.
 Leuchtpetroleum (Leuchtöl) 137ff.
 — Aschengehalt 152.
 — Brechen 152.
 — Brennprobe 152ff.
 — Brennpunkt 145.
 — Bromaufnahme 159.
 — Capillarität 141.
 — Carbürgehalt 152.
 — Colorimetrische Prüfung 137ff.
 — Definition 137.
 — — zollamtliche 104.
 — Destillationsprobe 147.
 — Dielektrizitätskonstante 71.
 — Dochtverkohlung 151.
 — Emulgierbarkeit mit Seifenlösungen 223.
 — Erstarrungspunkt 142.
 — Flammpunkt 143ff.
 — — gesetzliche Vorschrift 143.
 — Gehalt in Erdöl 95.
 — Handelsmarken 140.
 — Heizwert 132, 159, 173.
 — Jodzahl 159.
 — Leuchtwerstbestimmung 152ff.
 — Lieferungsbedingungen 160.
 — Löslichkeit in Alkohol 136, 152.
 — — Ricinusöl 136.
 — Mineralsäure 151.
 — Nachweis in fettem Öl 78.
 — Natronprobe auf Naphthenate und sulfosaure Salze 151.
 — Oberflächenspannung 38, 217.
 — organische Säure 151.
 — Ozonprobe 159.
 — physiologische Eigenschaften 117.
 — Raffinationsgrad 148ff.
 — Salpetersäureprobe 159.
 — Säuregehalt 151.
 — Schwefelgehalt 148ff., 789.
 — Schwefelsäureester 151.
 — Sicherheits- 136, 240.
 — Solaröl 151.
 — spez. Gewicht 5, 141, 159.
 — spez. Wärme 47, 48.

- Leuchtpetroleum, Unterscheidung der Herkunft 159, 161.
 — von Lackbenzin 135, 136.
 — Verbrennungswärme 132, 159, 173.
 — Verdampfungswärme 94.
 — Viscosimeter für 142.
 — Viscosität 141.
 — Wärmeleitvermögen 49.
 — Wasserlösungsvermögen 74.
 Leuchtwertsbestimmung 152 ff.
 Leukocyten 475.
 Leviathan 667.
 Leyssches Verfahren 750.
 Lichtstärke, Einheit 158.
 Liebermannsche Reaktion auf Anthrachinon 331.
 — — auf Wollfett (Cholestolreaktion) 487, 754, 755, 758.
 Liebermann - Storchsche Reaktion auf Harzöl 248.
 Lifschützsche Reaktion auf Wollfett (Essigschwefelsäurereaktion) 755.
 — Spektralreaktion auf Ölsäure 757.
 Lignin 302, 362, 446.
 Ligninsulfosäure 302.
 Lignintheorie 403.
 Lignocerin säure 484, 485, 494, 500, 536, 599.
 — Abscheidung 527, 549, 550.
 Ligroin 123, 124.
 Limonen 380, 454, 456.
 Linder a obstiroba 486.
 Linkrusta-Tapeten 735.
 Linolein 570.
 Linolensäure 467, 486, 499, 504, 527, 528, 529, 530, 531, 583.
 — Abscheidung als Hexabromid 529, 530, 531, 556, 585.
 — in Leinöl 584, 605.
 — Trennung von Ölsäure 530, 532.
 Linolensäureozonid 499.
 Linolensäureperoxyd 504.
 Linoleodistearin 480.
 Linoleum 188, 734 ff.
 — Holzölzusatz 793.
 — Prüfung 735 ff.
 Linoleum, Taylor- 735.
 — Technologisches 734, 735.
 — Walton- 735.
 Linolsäure 467, 486, 500, 504, 519, 527, 528, 529, 530, 605.
 — Abscheidung als Tetra- bromid 529, 530, 533, 585.
 — Reindarstellung 533.
 — Trennung von Ölsäure 530, 532.
 Linolsäureanhydrid 519.
 Linolsäureperoxyd 504.
 Linoxyn 503.
 — Kennzahlen 736.
 — in Linoleum 734 ff.
 Linusinsäure 528, 529.
 Lipase 474.
 — des Ricinussamens 637.
 Lipochrome 619.
 Lipoide 467.
 Lipoproteide 475.
 Lippich-Landolt-Polarisa- tionsapparat 60, 61.
 Liquor cresoli saponatus 694.
 Lithographenfirnis 489, 710.
 Lithopone 716.
 Lizarol 707.
 Lobaria pulmonacea 488.
 Löffelprobe 621.
 Lorbeerfett (-öl) 485, 600.
 Lorenz-Lorentzsche Formel 570.
 Löslichkeit s. einzelne Stoffe.
 Lösungsmittel 431, 457, 458.
 — für Fette 511, 558.
 — für Molekulargewichts- bestimmung 537, 538.
 — Verdunstungsgeschwin- digkeit 430.
 Lösungstemperatur, kriti- sche 559, 560.
 Lötfett 283.
 Lucidol 515.
 Lucigenöl 434.
 Luft, Durchschlagsfestig- keit 179.
 Luftfeuchtigkeit 131.
 Luftkompressorzylinderöl 262.
 — Anforderungen 254, 255.
 Lukraboöl 564.
 Lupinenöl 602.
 Luxsche Probe 78, 341.
 Lycopodiumöl 598.
 — -säure 599.
 Lymphocyten 475.
 Macassaröl 485.
 Mafuratalgsäuren, krit. Lösungstemperatur 559.
 Magerfleisch, Vitamin- gehalt 477.
 Magnesiumacetat zur Trennung der Fett- säuren 527, 533, 535.
 Magnesiumseifen zur But- ter- und Cocosfettbe- stimmung 621 ff.
 — Löslichkeit 527.
 Magnesiumzahl 621.
 Mahlersche Calorimeter- bombe 53, 54, 79, 80.
 Mahlkes Fadenthermome- ter 4.
 Maiskeime 516, 540.
 — Preßkuchen 540.
 Maisöl (-fett) 467, 488, 516, 575, 602.
 Malabartal 636.
 Malaxeur 616.
 Malencovicprobe 329.
 Malthe 320, 344.
 Malthene 348.
 Mandeln 540.
 — Preßkuchen 540.
 Mandelöl 598, 599.
 — Destillationszahl 575.
 — gehärtetes 632.
 — kritische Lösungs- temperatur 560.
 — Molekulargewicht 569.
 — Oberflächenspannung 566.
 — optisches Drehvermö- gen 564.
 Manganverbindungen als Katalysatoren 495.
 — als Sikkative 504, 710.
 Manihot Glazcovii 604.
 Manihotfett (-öl) 604.
 Manilakopal 717, 721, 725.
 Manjak 334, 348.
 Mankettinußöl 604.
 Maratattifett 564.
 Marattifett 476, 557, 564, 600.
 Marcussou-Eieckmannprobe 333.
 Marcussousscher Flamm- punktsprüfer 44 ff.

- Margarine 616, 624 ff.
 — Sesamölzusatz 553, 616, 624.
 — spezielle Untersuchung 624 ff.
 — Stärkezusatz 553, 624.
 — Technologisches 616.
 — Vitamingehalt 477.
 Margarinesgesetz s. Buttergesetz 617.
 Margarineschmalz 616.
 Margarinevergiftungen 476.
 Margarinsäure 482, 483, 500, 749.
 Margosasäure 793.
 Marineöl (Marineschmieröl) 574, 728, 729.
 — Lieferungsbedingungen 258.
 Marmorwachs 355, 357.
 Marokko-Olivenöl 598.
 Marseiller Seife 669.
 Martens-Maschine 191, 225 ff.
 Maschinenfett, konsistentes 279.
 — Anforderungen 286, 287.
 Maschinenöl 268.
 — Anforderungen 254 ff., 794.
 — Angriffsvermögen auf Metalle 241.
 — Brechungsexponent 249.
 — Emulgierungsprobe 268.
 — Flammpunkt 45, 233.
 — spez. Gewicht 5.
 — — Wärme 296.
 — Verdampfbarkeit 248.
 — Verdampfungswärme 296.
 — Wärmeleitvermögen 296.
 Masticin im Mastix 724.
 Mastix 353, 724.
 Mastixbrote 348.
 Masut 170, 188.
 Matchparaffin 303.
 Maueranstrich 353.
 Mechanische Verunreinigungen 75; s. a. bei einzelnen Stoffen.
 Medizinische Seifen 667, 694.
 Medolit 443.
 Meerschwein 610.
 Meerschweintran 559, 567, 610.
 Meilerteer 320.
 Melipone 748.
 Melissinsäure 485, 744.
 Melissylalkohol (auch Myricylalkohol) 742, 745, 749, 752.
 — Acetylzahl 588.
 — in Montanwachs 763.
 Melissylpalmitat 742.
 Menhadentran (-öl) 556, 561, 610.
 Menschenfett 475, 489.
 Mercaptan 115, 367.
 Merlangustran 611.
 Mesitylen 379.
 Meßkolben für Viscosimeter 20, 23, 24.
 — nach Holde 331.
 Metacholesterin 754.
 Metallack 717.
 Methan 88, 128, 337.
 Methoxylbestimmung 376.
 Methylalkohol, Bestimmung in Lacken 721.
 — Dielektrizitätskonstante 71.
 — aus Holzteer 446, 447.
 — Siedepunkt 780.
 — aus Zellstoffteer 450, 451.
 Methylalverfahren zur Formolzahlbestimmung 111, 275.
 Methyläthylketon 375.
 Methyläthylmethan 88.
 Methylester zur Trennung der Fettsäuren 534.
 Methylheptylcarbinol 564.
 Methylhexalin 430, 668, 693.
 Methylmagnesiumbromid (-jodid) zur Hydroxylbestimmung 374, 591 ff.
 Micellen 673, 675, 676.
 Milch 296, 615.
 — Säuerungsprozeß 616.
 — Verbrennungswärme 620.
 — Vitamingehalt 477.
 Milchzucker 615, 618, 620.
 Milliausche Reaktion 552.
 Millons Reagens auf Saponine 699.
 Mineral-Colzaöl 316.
 Mineralfett 279.
 Mineralgummi 326.
 Mineralöl 364, 398, 399;
 s. a. Erdöl, Mineral-schmieröl, Teeröle.
 — Bestimmung 246.
 Mineralöl, Brechen 77.
 — Definition 82.
 — Durchschlagsfestigkeit 179.
 — feuergefährliche, Einteilung nach Flammpunkten 95.
 — Jodzahl 579.
 — künstliches 82.
 — Nachweis 78.
 — natürliches 82.
 — Oberflächenspannung 38.
 — optisches Drehvermögen 60.
 — für Speisezwecke 117.
 — als Vergüteöl 295, 296.
 Mineralölarze s. Erdölharze.
 Mineralsäuren, freie, Bestimmung 71.
 — in einzelnen Stoffen s. dort.
 Mineralschmieröle 188 ff.; s. a. Fette.
 — Alkaliseife 244, 245.
 — Anforderungen, allgemeine 189 ff., 253 ff., 794.
 — — chemische 193.
 — — dynamische 189 ff.
 — — physikalische 193, 194.
 — Angriffsvermögen auf Metalle 241 ff.
 — — auf Zement, Beton 244.
 — Aschengehalt 244.
 — Asphaltgehalt 209, 252, 263.
 — Ausdehnungskoeffizient 10, 210.
 — Benetzungsvermögen 36.
 — Braunkohlenteerölgehalt 251.
 — Brechungsexponent 237.
 — Buchenholzteerölgehalt 251.
 — Ceresingehalt 252.
 — chemische Prüfungen 237 ff.
 — Destillate 192, 262.
 — Diazoreaktion 250.
 — Durchsichtigkeit 207.
 — emulgierbare 275, 297 ff.
 — Emulgierungsprobe 268, 270.

- Mineralschmieröle, Ersatzstoffe s. Schmiermittel.
- Erscheinungen, äußere 206 ff.
 - Erstarrungspunkt 40, 41, 193, 230 ff.
 - Farbe 206, 207.
 - fettes Öl, Bestimmung 245.
 - — — Nachweis 78.
 - Fettfleckprobe 208, 209.
 - Flammpunkt 42 ff., 233, 234.
 - Fluidität 783.
 - Fluorescenz 206.
 - Formolprobe 111.
 - gebrauchte 261, 741.
 - Geruch 207.
 - Harzgehalt 209, 237 ff.
 - Harzölgehalt 248, 249.
 - Herstellung 188, 189.
 - Kälteprüfung 39, 40, 230 ff.
 - kautschukhaltige 208, 277, 278.
 - in konsistentem Fett 284, 285.
 - Konsistenz 208.
 - Laugenprobe 253.
 - elektrische Leitfähigkeit 70.
 - Kienteerölgehalt 251.
 - Löslichkeit 193.
 - mechanische Prüfung auf Ölprobiermaschinen 224 ff.
 - mechanische Verunreinigungen 209, 253.
 - Nachweis in fettem Öl 78.
 - Oberflächenspannung 38, 204, 217 ff., 270.
 - optisches Drehvermögen 60.
 - Paraffingehalt 252.
 - paraffinhaltige, Ausdehnungskoeffizient 210.
 - Pechgehalt 209.
 - physikalische, Prüfungen 206 ff.
 - Raffinate 192, 262.
 - Raffination 188.
 - Raffinationsgrad 252, 253.
 - Reibung 189 ff.
 - Reibungskoeffizient 225.
- Mineralschmieröle, Rückstandsbildung 261 ff.
- Sauerstoffaufnahme 240, 241.
 - Säuregehalt 237.
 - Schichtdicke 194 ff., 203.
 - Schieferteerölgehalt 252.
 - Schmierergiebigkeit 203 ff.
 - Seifengehalt 244, 245.
 - spez. Gewicht 5, 209.
 - Steinkohlenteerölgehalt 250.
 - als Transformatorenöl 180.
 - Trübungen 208.
 - Unverseifbares, Bestimmung 246, 247.
 - — Untersuchung 248 ff.
 - Verdampfbarkeit 234, 235.
 - Verharzungsvermögen 239, 240.
 - Verseifungszahl 245, 246.
 - Verteerungszahl 240.
 - Wassergehalt 244.
 - Zähigkeit 16, 191, 211 ff.
 - zollantliche Definition 104.
- Minus-Pacura 188.
- Mittelbenzin 124, 125.
- Mittelöl 407, 408, 409, 410, 418, 419.
- Untersuchung 418, 419.
- Mittelparaffin 303.
- Mkanifett 479, 523.
- Moëllon 731 ff.; s. a. Degras.
- Moëllonessenz 732.
- Mohn, Fettgehalt 540.
- Preßkuchen 540.
- Mohnöl 533, 549, 561, 575, 716.
- Eigenschaften 604.
 - Eintrocknungsvermögen 593.
 - gehärtetes 632.
 - Hexabromidzahl 584.
 - Sauerstoffaufnahme 593.
 - Steringehalt 489.
 - Trockenfilm 793.
- Mohnölfettsäuren, Acetyl- und Hydroxylzahl 592.
- Mohrsche Wage 7.
- Molekulargewicht 51, 536 ff.
- Bestimmung nach Beckmann 536, 537.
 - — durch Campher-methode 537.
 - — durch Leitfähigkeit 796.
 - — nach Rast 537.
 - — durch Titration 538.
 - — aus Verseifungszahl 538, 568 ff.
- Molekularrefraktion 570, 596.
- Molekularvolumen, Bedeutung für Schmierfähigkeit 566.
- Molkerei 615.
- Mollerup-Apparat 206.
- Monacetin 510.
- Monoglyceride 491, 508, 559, 588.
- in ranzigen Fetten 502, 509.
- Monojodbehensaures Calcium 737, 738.
- Monojodstearinsäure 628.
- Monopalmitin 508.
- Monopolseife 707.
- Montanharz 763.
- Montanon 763.
- Montanpech 764.
- Montansäure 745, 763.
- Montanwachs 303, 308, 320, 330, 363, 744, 760 ff.
- Bitumen 363, 760, 761.
 - chemische Zusammensetzung 762 ff.
 - destilliertes 762, 764.
 - Eigenschaften 744.
 - — von destilliertem und raffiniertem 764.
 - — von rohem 762.
 - Entstehung 762.
 - Harzgehalt 763.
 - Hübsche Kennzahlen 392, 762, 764.
 - in Kerzen 392.
 - in konsistenten Fetten 279, 280.
 - Oxydation zu Fettsäuren 483, 496.
 - raffiniertes 764.
 - Technologisches 760, 761.
 - Untersuchung 765, 766.
 - verseiftes 765.
- Montanylalkohol 749.

- Moorescher Zündpunkts-
 prüfer 177, 179.
 Morawskische Reaktion
 auf Harz 239, 301, 302,
 439, 724, 759.
 Moschus, in Seifen 693.
 Mostrich 555.
 Moto-Isomerie 482.
 Motorbetriebsstoffe 119,
 120, 124, 125.
 — Verbrennungswärme
 132.
 Motorenbenzin 123, 124,
 125, 135.
 Motoröle, Anforderungen
 256, 257, 794.
 Motorspirit 120.
 — Verbrennungswärme
 132.
 Motortreibstoffe s. Motor-
 betriebsstoffe.
 Motorzylinderöle, Anforde-
 rungen 256, 257, 794.
 Mowrahfett 558, 600.
 — A- und B-Zahl 623.
 — optisches Drehver-
 mögen 60.
 — Unverseifbares 490.
 Mowrah Samen 539, 540.
 — Preßkuchen 540, 699.
 Mucksche Probe 176.
 Muskatbutter 485, 600.
 Mutterkorn 488.
 Mutton Jus, s. a. Hammel-
 talg.
 — A- und B-Zahl 623.
 Myricyl- s. Melissyl-.
 Myristate, Leitfähigkeit
 674, 675.
 Myristica becuhyba 600.
 — surinamensis 503.
 Myristicaceenfett 601.
 Myristin s. Trimyristin.
 Myristinsäure 485, 519,
 534, 535, 563, 593, 674,
 675, 753.
 — Äthylester 587.
 Myristinsäureanhydrid 519.
 Myristodilaurin 479.
 Myristodipalmitin 479.
 Myronsaures Kalium 555.
 Myrosin 555.

 Nachmühlenöl 514.
 Nachkerzensemenfett (-öl)
 483, 604.
 Nadelholzter 446, 447,
 448, 449, s. a. Kienteer.
 Nadelöler 205.
 Nageltauchprobe 440.

 Naphtha 118, 124.
 Naphthalan 116.
 Naphthalin, Bestimmung
 419.
 — in Braunkohlenteer 367,
 379.
 — Hydrierungsprodukte
 431, 454, 458, 693.
 — zur Molekulargewichts-
 bestimmung 537.
 — Motorbetriebsstoff 120.
 — Nachweis 379, 413.
 — Roh-, Bestimmung 417.
 — Siedepunkt 780.
 — in Steinkohlenteeren
 407, 408, 409, 410.
 — in Urteer 410, 413.
 — Verbrennungswärme 56.
 — Wärmeleitvermögen 49.
 Naphthalinöl 417, 421.
 — Zündpunkt 178.
 Naphthalinstearosulfo-
 säure 637.
 Naphthalinsulfosäure 443,
 637.
 Naphthenate, Einfluß auf
 Oberflächenspannung
 221, 222.
 — für leitfähige Schmier-
 mittel 277.
 — für Rostschutzöle 277.
 Naphthene 82, 83, 85, 86,
 89, 90, 105, 110, 112,
 135, 275, 357, 378, 411,
 449.
 Naphthensäuren 73, 74, 78,
 89, 221, 222, 241, 253,
 277, 290, 301, 302, 340,
 341, 685.
 — Angriffvermögen auf
 Metalle 241.
 — Charitschkoffsche Probe
 222, 301, 685.
 — chemischer Charakter
 340.
 — Eigenschaften 301, 341.
 — Einfluß auf Koagula-
 tion von kolloidalem
 Graphit 290.
 — in Holzöl 507.
 — Jodzähl 74, 341, 579.
 — in Leuchtpetroleum
 151.
 — Säurezahl 341.
 — in Seifen 685.
 — spez. Gewicht 74, 340.
 — technische Prüfung 341.
 — Türkischrotölersatz 705.
 — Unterscheidung von
 fettem Öl 78, 341.

 Naphthensäuren, Unter-
 scheidung von Fett-
 säuren 73, 74, 301, 685.
 Naphthensulfosäure 297,
 340.
 Naphthol 443.
 — -harz 444.
 Naphthylamin 443.
 — -harz 444.
 Naßdampfzylinderöle s.
 Dampfzylinderöle.
 Naßschwitzverfahren 304.
 Nastjukoffsche Probe s.
 Formolitzahl.
 Nasturtium officinale 602.
 Natalit 120.
 Natriumalkoholat zur Ver-
 seifung 509, 568.
 — als Katalysator 510.
 Natriumgehalt in Seifen
 s. Seifen, Alkali.
 — in Türkischrotöl 709.
 Natriumpalmitat 674, 675,
 676.
 Natriumseifen 665, s. a.
 Seifen.
 — Hydrolyse 674.
 — Leitfähigkeit 674, 675.
 Natriumsuperoxyd zur
 Halogenbestimmung
 784.
 — in Seifenpulver 696,
 697, 698.
 Natron-, s. a. Natrium-
 Natronlauge, Prozentge-
 halt und spez. Gew. 776.
 Natronprobe 151.
 Natronzellstoffablauge 302.
 Naturasphalt 319, 320,
 331 ff., 342 ff., 406.
 — Aschengehalt 76, 332,
 343.
 — Asphaltite 319, 334,
 335, 343, 344.
 — Bestimmung von Na-
 turasphalt neben Stein-
 kohlenteeerpech 349.
 — Bildung 342.
 — Bitumengehalt 335.
 — chemische Prüfung
 348 ff.
 — chemische Zusammen-
 setzung 344, 345.
 — Destillationsprobe 328,
 334.
 — eingedickter, Eigen-
 schaften 347.
 — Elementaranalysen 350,
 351.

- Naturasphalt, Erdölpechnachweis 332, 349.
 — Gewinnung 346.
 — Glanzpeche 334, 343.
 — Harzgehalt 334.
 — Nachweis neben Fettpech 329.
 — Normen für Asphaltmaterialien 351ff.
 — ölige Anteile 333.
 — physikalische Eigenschaften 348.
 — Säurezahl 332.
 — Schwefelgehalt 333.
 — Unterscheidung von Surrogaten 333.
 — Verarbeitung 346ff.
 — Verseifungszahl 329.
 — Verwendung 351ff.
 — Vorkommen 342.
 Naturgas 119, 120, 121.
 Naturgasolin 119, 120, 121.
 Naturvaselin 313, 314, 315, 317, s. a. Vaseline.
 — Unterscheidung von konsistentem Schmieröl 318.
 Neocerylalkohol 749.
 Nephelium Lappaceum 484, 485.
 Nerolin, in Seifen 693.
 Neurotverfahren 705.
 Neutralfett 568.
 — in Bohrlöl 301.
 — in Kerzenmassen 640.
 — in konsistenten Fetten 285.
 — in Olein 641.
 — in Rohfetten 544.
 — Raffinationsverluste 512.
 — in Seifen 682.
 — in Türkischrotöl 709.
 Neutralin 513.
 Neutralisationsmethoden zur Fettsäurebestimmung 680.
 Neutralisationszahl siehe Säurezahl.
 Neutralöl 372ff.
 Nichttrocknende Öle (Fette) s. Fette.
 Nickel zur Fetthärtung 628ff.
 — Bestimmung in gehärteten Fetten 635.
 Nickelkatalysatoren 628ff.
 Nigeroilfettsäuren 559.
 Nitrate in Speisefetten 619.
 Nitrierung von Glycerin 661.
 Nitrobenzol 71, 77.
 — Oberflächenspannung 217.
 — Siedepunkt 780.
 Nitroglycerin 314, 661.
 Nitronaphthalin 77.
 Nitrophenylhydrazin zum Ketonnachweis 375.
 Nivea-Creme 753.
 Nizzaöl 514.
 Nobel-(Lamansky-)Viscosimeter 25, 26.
 Nobelpetroleum 158.
 Nobelschmieröl 10, 255.
 Nobeltest 647.
 Nonadekan 88.
 Nonakosan 88, 749.
 Nonakosylen 758.
 Nonan 88.
 Nonylaldehyd 498, 499.
 Nonylsäure, s. Pelargonensäure.
 Nonylsäureanhydrid 520.
 Nopinen 465.
 Normalbenzin 106, 107, 135.
 — Leitfähigkeit 68.
 Normalkerze 158.
 Nußbutter, Vitamingehalt 477.
 Nußöl 556, 564, 593, 604.
 — Destillationszahl 575.
 — kritische Lösungstemperatur 560.
 Nutramine 476ff.
 Oberflächenenergie 35.
 Oberflächenkrümmung 36.
 Oberflächenspannung 34ff., 204, 217ff., 270, s. a. Capillaritätskonstante.
 — Bestimmung 35ff., 218ff., 224.
 — Definition 35.
 — fetter Öle 566.
 — von Öl gegen Wasser 221ff.
 — Werte 38, 217, 566.
 Oberschalseife 665.
 Obstkerne, Fettgehalt 516.
 Octan 88.
 — abs. Zähigkeit 16.
 Octobromide 530.
 Octobromidprobe 501, s. Dekabromidprobe.
 Octodecylalkohol 490.
 — Acetylzahl 588.
 Octodekan 88.
 Octokosan 88.
 Octylalkohol 551.
 Oesipus 753.
 Oildag 288, 289, 290, 291, 292, 294, 295.
 Ökonomiseife 668.
 Ölbaum 514.
 Öle s. Fette, Mineralöle, Harzöle, Teeröle usw.
 — ätherische 77, 544, 693, 799.
 — zur Erzaufbereitung (Flotations-) 767, 768.
 — zur Konservierung von Bausteinen u. dgl. 800.
 — wasserlösliche 296ff., s. a. Bohrlöle.
 Olefine 85, 89, 90, 110ff., 451.
 — Bestimmung 112, 113, 114.
 — Nachweis 379.
 — Oxydation 493.
 — im Urteer 411.
 — zyklische, Formolmitbildung 110, 111, 274, 275.
 Olefinsäuren, s. Fettsäuren, ungesättigte.
 Olein (technische Ölsäure) 297, 636, s. a. Triolein.
 — Destillat- 638, 641.
 — Entzündlichkeit 703.
 — zur Erzaufbereitung (Flotation) 768.
 — Handels- 641.
 — Saponificat- 638, 641.
 — Technologisches 636, 638, 641.
 — in Türkischrotöl 705.
 — Untersuchung 641, 642.
 — Verseifbarkeit 642.
 — Wollfett- 757ff.
 — in Wollschmalzen 702, 703.
 Oleinsäure s. Ölsäure.
 Oleinschwefelsäure 636.
 Oleobutyropalmitin 479, 609.
 Oleodierucin 479.
 Oleodipalmitin 480, 609.
 Oleodistearin 467, 479, 492.
 Oleolinoleopalmitin 480.
 Oleomargarin 489, 609.
 Oleopalmitostearin 467, 480.
 Oleosol 289, 290, 294, 295.
 Oleum gynocardiae 558.
 Ölfarben 559, 716, 717.
 Ölfrüchte, Fettgehalt 514, 540.

- Ölgasteer 404, 405, 406, 410.
 Ölgehalt s. Fettgehalt.
 Oliven, Fettgehalt 514, 540.
 — Preßkuchen 540.
 Olivenkernöl 514, 558, 598.
 Olivenöl 295, 297, 514, 516, 523, 548, 549, 552, 553, 598.
 — Ausdehnungskoeffizient 561.
 — Destillationszahl 575.
 — Eigenschaften 598.
 — Elaidinprobe 497, 549, 599.
 — Fettsäuren, Acetyl- und Hydroxylzahl 592.
 — — kritische Lösungstemperatur 559, 560.
 — — Molekulargewicht 569.
 — Feuergefährlichkeit 703.
 — Fluidität 782.
 — gehärtetes 632.
 — gemischtsäurige Glyceride 480.
 — Gewinnung 514.
 — kritische Lösungstemperatur 560.
 — Lieferungsbedingungen 614.
 — Marokko- 598.
 — Nachweis von Cottonöl 552.
 — — von Erdnußöl 550.
 — — von Mineralöl 117.
 — — von Rübol 554, 555.
 — — von Sesamol 549.
 — Oberflächenspannung 38, 566.
 — optisches Drehvermögen 564.
 — Salpetersäureprobe 552.
 — Sauerstoffaufnahme 240, 593.
 — für Seifen 667, 668, 669.
 — Sesamolreaktion 553.
 — als Speiseöl 617.
 — spez. Gewicht 561, 598.
 — spez. Wärme 296, 563.
 — Steringehalt 489.
 — therapeutisch 516.
 — für Türkischrotöl 705.
 — Verbrennungswärme 620.
 — Viscosität 566.
 — Vitamingehalt 477.
 — Wärmeleitvermögen 49.
 — in Wollschmälzen 702, 703.
- Ölpalme, Fettgehalt der Frucht 540.
 — Fruchtpreßkuchen 540.
 Ölprobierrmaschine 191, 192, 225ff., 292.
 — von Dettmar 230.
 — von Duffing 227.
 — von Martens 225, 226, 227.
 — von Stern-Sonneborn (Ossag) 227, 228, 229.
 — von Wendt 230.
 Ölsaaten, Fettgehalt 514, 540.
 Ölsäure (Oleinsäure) 203, 301, 467, 486, 497, 502, 503, 519, 528, 529, 530, 532, 535, 579, 628, 636, 706, 732, 733, 760.
 — in Bohrröl 301.
 — Bromierung 529, 530.
 — Darstellung 532.
 — Eigenschaften 486, 519.
 — Härtung 628.
 — Jodzahl 528.
 — — Struktureinfluß 529.
 — Kalischmelze 500, 628.
 — Konstitution 497, 498.
 — in Lederfetten 732, 733.
 — Oberflächenspannung 38.
 — Oxydation 499, 500, 528, 529.
 — Ozonisierung 498.
 — katalytische Reduktion 532.
 — in Rohfetten 639.
 — Schichtdicke (Ölfilm) 203.
 — Spektralreaktion 757.
 — Sulfurierung 706.
 — technische 301, 638, s. a. Olein.
 — — kritische Lösungstemperatur 559.
 — Trennungverfahren 524ff., 532.
 — — nach Farnsteiner 524.
 — — zur Trennung von Linolsäure (Bromierung) 530.
 — — zur Trennung von Linolsäure u. Linolensäure (Zinksalze) 532.
 — — zur Trennung von Palmitin- und Stearinsäure (Hydroxamsäuren) 534.
- Ölsäure, Voltolisierung 271, 272.
 — in Wollfett 753, 754, 757.
 Ölsäureanhydrid 519ff.
 Ölsäureäthylester, Hydrierzahl 587.
 — Viscosität 566.
 Ölsäuredibromid 530.
 Omunkwettinußöl 604.
 Önanthol 551, 740.
 Önanthensäure 518.
 Önanthensäureanhydrid 518.
 Oenotheraöl 557.
 Optische Prüfungen 60ff.
 — — Brechungsexponent 62, 63, 64.
 — — Dispersion 63, 64, 565.
 — — Leuchtwertsbestimmung 152ff.
 — — optisches Drehvermögen (Aktivität) 60ff., 563, 564.
 Organische Säuren, Bestimmung 71, 72.
 — — in einzelnen Stoffen s. dort.
 Organische Verunreinigungen in einzelnen Stoffen s. dort.
 Oryza sativa 602.
 Osmium als Katalysator 629.
 Osmose wäßriger Seifenlösungen 675.
 Ossag-Ölprüfungsmaschine 227.
 — (Vogel-) Viscosimeter 214.
 Oxalsäuredimethylester, Siedepunkt 780.
 Oxybehensäure 498.
 Oxycholesterin 488, 754, 760.
 — Reaktion nach Lifschütz 755.
 Oxydation s. a. Sauerstoffaufnahme.
 — Bedeutung bei der Asphaltbildung (Engler) 342, 504.
 — von Fetten 501ff., 793, 796.
 — zur Fettraffination 515.
 — von Fettsäuren 498ff., 528, 529.
 — zur Fettsäuregewinnung 493ff.

- Oxydation nach Hazura (mit alkalischer Permanganatlösung) 500, 528, 529.
- von Kohlenwasserstoffen 493ff.
 - bei der Lederfettgewinnung (Degrasbildner) 731, 732.
 - durch Ozonisation 367, 368, 494, 498, 499.
- Oxydierte Öle s. Fette (Oxydation), geblasene Öle.
- Oxyfettsäuren s. Oxy-säuren.
- Oxymargarinsäure 749.
- Oxymethylfurfurol 362.
- Oxypelargonsäure 499.
- Oxysäuren 247, 486, 487, 528, 560, 597, 683.
- Acetylzahl (Hydroxylzahl) 588ff.
 - Aussalzbarekeit 541, 685.
 - Bestimmung 545.
 - in Lederfetten (Degrasbildner) 731, 732.
 - Löslichkeit 545, 559.
 - optisches Drehvermögen 60, 564.
 - in Seifen 665, 682, 683, 685.
- Oxystearinsäure 498, 499, 503, 588, 628, 636.
- Oxystearinschwefelsäure 628, 636, 706.
- Oxystearostearinsäure 706.
- Oxystearostearinschwefelsäure 706.
- Ozokerit 303, 355ff., s. a. Erdwachs, Ceresin.
- kritische Lösungstemperatur 560.
- Ozonide von Fettsäuren 498, 499.
- von Kohlenwasserstoffen 367, 368, 494.
- Ozonisierung s. Ozonide.
- Ozonprobe bei Leucht-petroleum 159.
- Pacura 170, 188.
- Palladiumkatalysator 586, 629.
- Palmfett (Palmöl) 485, 501, 558, 561, 600, 639.
- Titertest 638.
 - spez. Gewicht, Korrek-tion 561.
- Palmin 489, 617.
- Palmitinsäure 467, 485, 500, 519, 535, 536, 549, 563, 576, 676.
- Alkalisalze, Hydrolyse und Leitfähigkeit 674, 675, 676.
 - Flüchtigkeitsfaktor 535.
 - Kalischmelze 500, 628.
 - Siedepunkt im Hoch-vakuum 534.
 - spez. Wärme 563.
 - Trennungverfahren 533ff.
- Palmitinsäureanhydrid 519.
- Palmitodimyrustin 479.
- Palmitodistearin 479, 480, 588, 609.
- Palmkernfett 558, 561, 600, 617, 665.
- A- u. B-Zahl (Bestim-mung in Speisefetten) 621ff., 624.
 - Eigenschaften 567, 600, 639.
 - Hehnerzahl 571.
 - in Kerzenrohffetten 639.
 - Reichert-Meißl- und Polenskezahl 572.
 - in Seifen 681, 682.
 - als Speisefett 617.
 - spez. Gewicht, Korrek-tion 561.
- Palmkernfettsäuren, kriti-sche Lösungstempera-tur 559.
- in Seifen 681, 682.
- Panamarinde 699.
- Pankreassaft 473.
- Paracumarsäure 721.
- Paraffin 302ff., 389, 390.
- Abpressen 303.
 - amorphes 85, 252, 303.
 - Bestimmung 108ff., 246, 247, 310, 311, 327, 357ff., 386, 388, 423, 750ff.
 - — mit Aceton 386.
 - — mit Alkohol-Äther (Engler - Holde) 108, 310.
 - — mit Amylalkohol (Zaloziecki) 388.
 - — in Asphalt 327.
 - — mit Butanon (Schwarz und v. Huber) 110, 311.
 - — in Erdwachs 358ff.
- Paraffin, Bestimmung, Fällungsmethoden 108, 109, 110, 310, 386, 388.
- — in Pechen 327.
 - — refraktometrische 358ff.
 - — in Rohanthracen 423.
 - — nach Scheller 109.
 - — Schwitzverfahren 311.
 - — in Wachsen 750ff.
 - in Bienenwachs 746ff.
 - aus Braunkohlenteer 389, 390.
 - Brechungsexponent 358, 359.
 - in Ceresin 358ff.
 - Definition 302.
 - Dielektrizitätskon-stante 65, 71.
 - aus Erdöl 82, 302ff.
 - — Unterscheidung von Braunkohlenteerparaf-fin 389, 390.
 - Erstarrungspunkt 306ff.
 - Färbung 305.
 - in Fetten 625, 641.
 - Flammpunkt 305, 306.
 - flüssiges 313ff.
 - Formolprobe 310.
 - Geruch 305, 390.
 - Geschmack 305.
 - Halbfabrikate 303.
 - Hart- s. Hartparaffin.
 - Herstellung 303, 304.
 - Hochvakuum- 304, 358.
 - Hübsche Kennzahlen 747.
 - Jodzahl 389.
 - Klang 305.
 - Kontraktion 308.
 - Krystallisation 303.
 - krystallisiertes 356.
 - in Lederfett 731.
 - elektr. Leitvermögen 70.
 - Lichtbeständigkeit 309, 390.
 - Löslichkeit 109, 305, 386.
 - krit. Lösungstempera-tur 560.
 - in Margarine 625.
 - Match- 303.
 - Milchigwerden 312.
 - in Mineralschmieröl 252.
 - — Einfluß auf Ausdeh-nungskoeffizienten 210.
 - Molekulargewicht 309.

- Paraffin, Nachweis 78, 79, 108ff., 353ff., 750.
 — Naßschwitzverfahren 304.
 — Oberflächenspannung 38.
 — Ölgehalt 312.
 — opakes 309, 312.
 — Oxydation zu Fettsäuren usw. 85, 493ff.
 — physiologische Eigenschaften 117, 303.
 — Probeentnahme 305.
 — Probenschwitzung 311.
 — Prüfung 305ff., 389, 390.
 — Raffination 304.
 — Reinparaffingehalt 310ff.
 — aus Schieferteer 399.
 — Schmelzpunkt 306ff.
 — Schmelzwärme 309.
 — Schuppengehalt 310.
 — Schwefelgehalt 312.
 — Schwel- 389.
 — Schwitzverfahren 304, 311, 366, 390.
 — spez. Gewicht 358.
 — spez. Wärme 306.
 — Spritzverfahren 304.
 — aus Steinkohleenteer 408ff.
 — Struktur 305.
 — Technologisches 303ff.
 — Temperaturbeständigkeit 309.
 — aus Torfteer 402, 403.
 — Transparenz 305, 312, 390.
 — Trockenschwitzverfahren 303, 304.
 — Tropfpunkt 308.
 — aus Urteer 410ff.
 — Vergilben 309, 390.
 — Verunreinigungen 310.
 — Verwendung 304, 305.
 — Vorkommen 303.
 — Wärmeleitvermögen 49.
 — Weich- s. Weichparaffin.
 Paraffinbutter 317, 318.
 Paraffinhaltige Erzeugnisse, zollamtliche Unterscheidung 315ff.
 Paraffinkerzen 390ff., 402, s. a. Kerzen.
 — Biegeprobe 392, 393.
 — fremde Zusätze 391, 392.
 Paraffinkerzen, photometrische Prüfung 391.
 — Stearinsäuregehalt 391.
 Paraffinkohlenwasserstoffe 85, 88, 89, 90, 110, 112.
 — in Benzol 429.
 — Nachweis 380.
 — physikalische Eigenschaften 88.
 Paraffinkrätze 117, 303, 415.
 Paraffinmassen 302ff., 317.
 — Paraffingehalt 310ff.
 Paraffinöl 85, 297, 315 ff., 326, 334, 362, 365.
 — Definition 315, 316.
 — Eigenschaften 316, 388.
 — Heizwert 173.
 — Molekulargewicht 51.
 — physiologische Eigenschaften 116ff.
 — Sauerstoffaufnahme 240.
 — zu Speisezwecken 117.
 — spez. Gewicht 5, 51, 316, 388.
 — spez. Wärme 47.
 — Wärmeleitvermögen 49.
 — Wasserlösungsvermögen 74.
 — zollamtliche Prüfung 317, 318.
 — Zündpunkt 178.
 Paraffinschuppen 303, 310, 317.
 Paraffinum liquidum 85, 116, 313, 317, 586, 587.
 Paraffinum solidum 313.
 Paranuß, Fettgehalt 540.
 Paranußöl 598.
 Parfümierungsstoffe 77, 544, 693.
 Parvolin 367.
 Patentöl 456.
 Patentterpentinöl 457, 459.
 Paulownia imperialis 604.
 Pech s. Braunkohleenteerpech usw., Erdölpech, Erdölrückstände, Fettpech.
 Pechmannscher Dachkitt 716.
 Pedilanthus Pavonis 745.
 Pelargonsäure 498, 499, 500, 520.
 Peloteuse 665.
 Penetrometer 323, 324.
 Penicillium glaucum 625.
 Pensky-Martens Apparat 43, 145.
 Pentachloräthan 457.
 Pentadekan 88.
 Pentadesma 600.
 Pentakosan 88, 749.
 Pentan 88.
 — Explosionsgefahr 128, 129.
 — physiologische Wirkung 117.
 Pentatriakontan 88.
 Penterpol 710.
 Pepton, Witte- 618.
 Perborat, in Seifenpulver 696, 697, 698.
 Percarbonat in Seifenpulver 696, 697, 698.
 Perchloräthylen 457.
 Perglycerin 645.
 Perilla Ocymoides 604.
 Perillaöl 504, 604.
 — Destillationszahl 575.
 — Hexabromidzahl 584.
 Perkaglycerin 300, 645.
 Permanganatmethode zur Fettsäureoxydation 528, 529.
 — zur Glycerinbestimmung 660.
 — zur Sauerstoffbestimmung 697.
 Peroxyde 498, 502, 504.
 Perplex-Apparat zur Wasserbestimmung 618.
 Persalze in Seifen 667.
 — in Seifenpulver 696ff.
 Persapolverfahren 513.
 Persulfat in Seifenpulver 696, 697.
 Perturkol 705.
 Petersiliensamenöl 498.
 Petroläther 123, 124.
 — Ausdehnungskoeffizient 10.
 — elektr. Leitvermögen 70.
 — zur Narkose 116.
 — spez. Wärme 132.
 Petrolatum 313.
 Petrolene 320, 344.
 Petroleum s. Leuchtpetroleum.
 — künstliches 90.
 Petroleumasphalt s. Erdölrückstände.
 Petroleumbenzin 94, 118ff.
 Petroleumkrätze 117.
 Petroleumpech s. Erdölpech.
 Petroleumprober 143.
 Petroleumteer s. Erdölrückstände.

- Petroleumvergiftung 117.
 Petroselinssäure 498.
 Pfeilringspalter 637.
 Pferdeblutserum 548, 549.
 Pferdefett 483, 549, 608.
 Pfirsichkernöl 599, 606.
 — Oberflächenspannung 566.
 Pflanzensamen, Fettgehalt 514, 539, 540.
 Pflanzenschleim 299, 302, 701.
 Pflanzliche Fette, Speisefette, s. dort.
 Pflasterfugenkitt 353.
 Pflaumenkerne, Fettgehalt 516.
 Pflaumenkernöl 606.
 Phellandren 456.
 Phenol s. a. Phenole.
 — Angriffsvermögen auf Aluminium 241, 242.
 — Bestimmung 371.
 — — in Carbolöl 420.
 — — titrimetrisch 442.
 — hydriertes s. Hexalin.
 — in Imprägnierölen 433.
 — zur Molekulargewichtsbestimmung 537.
 — Siedepunkt 780.
 Phenole (saure Öle, Kreosot).
 — Bestimmung als Allophanensäureester 371.
 — — als Benzoesäureester 371.
 — — in Braunkohlenteer 370 ff.
 — — in Braunkohlenteeröl 386, 387.
 — — durch Bromierung 371, 442.
 — — als Carbaminsäureester 371.
 — — mit Natronlauge 370, 386, 387, 417, 418, 420, 433.
 — — in Seifen 694.
 — — in Steinkohlenteer 417 ff.
 — in Braunkohlenteer (-öl) 367, 385.
 — in Carbolineum 432.
 — Diazoreaktion 250, 792.
 — Einfluß auf Leitfähigkeit von Teeröl 70, 277.
 — Einfluß auf Verbrennungswärme 172.
 — in Erdöl 72, 237.
 — in Flotationsölen 768.
 Phenole in Holzteer 447, 448, 449.
 — in Imprägnierölen 433.
 — mehrwertige 370, 447, 449, 451.
 — in Schieferteer 396, 398, 399.
 — in Seifen 667, 694.
 — in Steinkohlenteer 408 ff.
 Phenolkondensationsprodukte 443 ff., 726.
 — Anforderungen und Prüfungen 445.
 — Herstellung 443.
 — in Lacken 717.
 Phenolnatron, Bestimmung in Cumaronharz 442.
 Phenolseifen 667, 694.
 Phenoxacetkondensationsprodukte 445.
 Phenylacrylsäure 579.
 Phenylisocyanat zur Alkoholbestimmung 374.
 Phenylhydrazin zur Ketontestbestimmung 375, 376.
 Phenylpropionsäure 579.
 Phloroglucinlösung 502.
 Phoca follida 610.
 Phosgen 520, 551.
 Photogen 364, 402.
 Photometer 153 ff.
 Photometerkopf nach Lummer-Brodhun 154.
 Photometrische Prüfung s. Leuchtwertsbestimmung.
 Phthalsäureanhydrid zur Alkoholbestimmung 373, 374.
 — für Kunstharze 443.
 — Siedepunkt 780.
 Physeter macrocephalus 746.
 Physetölsäure 486, 611.
 Physikalische Prüfungen einzelner Stoffe s. dort
 — Tabellen 769 ff.
 Physiologische Eigenschaften einzelner Stoffe s. dort.
 Phytosterin 92, 484, 488, 544, 545 ff., 553.
 — Abscheidung und Acetatprobe 545 ff.
 — — — bei gehärteten Fetten 635.
 Phytosterinacetat 545 ff., 635.
 Picen 336, 364, 367.
 Picramniafett 486.
 Piliierung 665.
 Pimarsäure 465.
 Pinabietinsäure 466.
 Pinen 380, 453, 456, 465.
 — -nitrolbenzylamin zum Terpeninölnachweis 459.
 — -nitrosochlorid zum Terpeninölnachweis 459.
 Pinolin 457, 462, 466.
 Pissoiröle 432.
 Pisum sativum 602.
 Platinkatalysatoren 629.
 Plukenetiaöl 505, 604.
 Plus-Pacura 188.
 Poiseuillesches Gesetz 11, 20, 25, 212.
 Polarisation, optische 60 ff., s. a. Drehvermögen, optisches.
 — Apparate 60, 61.
 Polenskezahl 571 ff.
 Politurlack 717.
 Polymerisation bei der Asphaltbildung 342, 504.
 — bei Fetten 503 ff., 575.
 — Kronsteinsche Theorie 507.
 — mesomorphe 507.
 Polyglycerine 645.
 Polynaphthene 85, 275.
 Polynaphthensäuren 106.
 Polyoxfettsäuren 528, 588, 640.
 Polyricinolsäuren 706, 707.
 Posidonienchiefer 397.
 Potenzol 294.
 Potwal 746.
 Potwaltran 742.
 Pour point 790.
 Premier jus 617.
 — A- und B-Zahl 623.
 Preßkuchen, Fettgehalt 539, 540.
 Preßöl 303.
 Preßtalg 636.
 Preßversuch bei Fettsäuren 641.
 Probedestillation zur Glycerinbestimmung 658 ff.
 Probenentnahme einzelner Stoffe s. dort.
 Probenitrierung von Glycerin 661.
 Propan 88.
 Propionsäure 518.

- Propionsäureanhydrid 518.
 Propionsäureäthylester, Siedepunkt 780.
 Propylalkohol, Siedepunkt 780.
 Propylphenol 454.
 Proteinstoffe s. Eiweißstoffe.
 Protolpech 645.
 Protolrohglycerin 646.
 Protolschlemppe 644, 657, 659.
 Protolverfahren 644, 645.
 Protoparaffin 303.
 Provenceöl 514, 598.
 Prüfungen, allgemeine 1 ff.
 — einzelner Stoffe s. dort.
 Pseudosäuren 482.
 Pudergraphit 292, 792.
 Putzbenzin 123.
 Putzin 290.
 Putzlappen, -wolle usw., Reinigung 741.
 Putzöl 124, 161, 362, 364, 388.
 — Lieferungsbedingungen 162, 794.
 Pyknometer 6 ff.
 Pyridin 369, 418.
 — Siedepunkt 780.
 Pyridinbasen 420.
 — Bestimmung 369, 418.
 Pyridinsulfatdibromid zur Jodzählbestimmung 582.
 Pyroparaffin 303.
 Pyropissit 361, 362, 363, 765.
 Quark in Butter 620.
 Quecksilber, Oberflächenspannung 38.
 Quecksilberthermometer 1.
 Quillaia officinalis 699.
 Raffination einzelner Stoffe s. dort.
 Raffinationsgoudron 338.
 Raffinose, an Fettsäure gebunden 522.
 Rahm 615.
 Randwinkel 36, 204, 220.
 Ranzidität von Fetten 501 ff.
 Rapinsäure 486, 603.
 Raps, Fettgehalt 514, 540.
 — indischer 539.
 Rapsöl s. Rüböl.
 — Acetyl- und Hydroxylzahl der Fettsäuren 592.
 Reagensglasverfahren zur Kälteprüfung 40.
 Recovered oil 741.
 Reduktion ungesättigter Verbindungen 532, 585, s. a. Gehärtete Fette.
 Redwood-Viscosimeter 27, 28.
 — Viscosität, Umrechnung 29, 215, 216, 217.
 Reformbrenner 158.
 Refraktometer 62 ff.
 Reibung, flüssige 194, 195, 291.
 — halbflüssige 195.
 — innere s. Viscosität.
 — Theorie 189 ff.
 — trockene 194.
 Reibungsdiagramme 229, 230.
 Reibungswage 229.
 Reibungswiderstand 291.
 Reichert-Meißl-Zahl 571 ff.
 — von Margarine 624.
 Reichskraftstoff 120.
 Reinfarnblütenextrakt 483.
 Reinglycerin 644, s. a. Glycerin.
 — Anforderungen und Eigenschaften 647.
 — physikalische Konstanten 662.
 — Untersuchung 660 ff.
 Reis, Verbrennungswärme 620.
 Reiskleie 488.
 Reisöl 602.
 Repts 514.
 Resinate 710, 711.
 — Gehalt in Firnis 713, 714.
 Resinatfirnis 713.
 Resonanzbodenlack 717.
 Resorbierbarkeit der Fette 472 ff.
 — der Jodfette 737.
 Resorcin 370, 443.
 Reten 248, 308, 465, 466.
 Retinit 762.
 Retortenkohle, Wärmelcitvermögen 49.
 Rheokol 294.
 Rhigolen 123, 124.
 Rhodansinapin 555.
 Richterol 129.
 Richtlinien für Schmierölprüfung 192.
 Ricinelaidinsäure 486, 497.
 Ricinodendron Rautanenii 604.
 Ricinolein, Molekulargewicht und Verseifungszahl 570.
 Ricinolsäure 486, 545, 599; s. auch Ricinusölfettsäuren.
 — Acetyl- und Hydroxylzahl 588, 592.
 — Bleisalz 532, 533.
 — Darstellung 532, 533.
 — Jodzahl 528.
 — Konstitution 499.
 — Löslichkeit 545.
 — optisches Drehvermögen 564.
 — Sulfurierung (Türkischrotöl) 705, 706 ff.
 Ricinolsäureäthylester, Viscosität 566.
 Ricinolsäuremethylester, Viscosität 566.
 Ricinolschwefelsäure 705 ff.
 — Bestimmung 709.
 — Erdalkalisalze 707.
 Ricinus communis 514.
 — Samen 539, 540.
 — — Lipase, zur Fettspaltung 637.
 — — Preßkuchen 540.
 Ricinusöl, Acetylzahl 588.
 — Brechungskoeffizient 565.
 — Destillationszahl 575.
 — Dielektrizitätskonstante 65.
 — Eigenschaften 598, 740.
 — zu Faktis 738.
 — Fluidität 783.
 — gehärtetes 480, 631, 632.
 — Gewinnung 514.
 — Kalischmelze 551.
 — zur Lackbenzinprüfung 136.
 — in Lederfett 734.
 — Lieferungsbedingungen 614.
 — lösliches 727.
 — Löslichkeit 558, 559.
 — kritische Lösungstemperatur 560.
 — mineralöllösliches (Floricin) 740.
 — Molekulargewicht 568, 569.
 — Oberflächenspannung 566.
 — optisches Drehvermögen 60, 564.

- Ricinusöl, physiologische Eigenschaften 476.
 — polymerisiertes 740.
 — Prüfung auf 550.
 — für Schmierzwecke 257, 271, 614.
 — zu Seifen 667, 681.
 — spez. Gewicht, Korrektion 561.
 — Sulfurierung (Türkischrotöl) 705 ff.
 — Verbrennungswärme 620.
 — Verseifungszahl 567.
 — Viscosität 565.
 — Wärmeleitvermögen 49.
 Ricinusöl(fett)säuren s. a. Ricinolsäure.
 — Acetyl- und Hydroxylzahl 592.
 — Härtung 632.
 — kritische Lösungstemperatur 559.
 — für Seifen 667, 681.
 — Molekulargewicht 569.
 Ricinusölprobe auf Lackbenzin 136.
 Riechstoffe 77, 544, 693.
 Rinderfett 479.
 — Vitamingehalt 477.
 Rinderklauenöl s. a. Klauenöl.
 — Fluidität 783.
 — kritische Lösungstemperatur 560.
 Rindertalg (Rindstalg) 479, 489; s. a. Talg.
 — Eigenschaften 608.
 — Molekulargewicht 569.
 — Steringehalt 489.
 — Titertest 638.
 Rindsschmalz 615.
 Ringschmierlager 205.
 Ritzhärteprüfer 718.
 Robbentran 486, 561, 610.
 Roggenkeimfett 488, 516.
 Rohbenzin 123.
 Rohfette für Stearinindustrie 636.
 — — Spaltungsgrad 639, 640.
 — — Untersuchung (Wertbestimmung) 638, 639.
 — systematischer Untersuchungsgang 540 ff.
 Rohglycerin 644, s. a. Glycerin.
 — Eigenschaften und Anforderungen 646.
 Rohglycerin, Untersuchung 648 ff.
 Rohpetroleum und Rohöl s. Erdöl.
 Röhrenwachs 356, 360.
 Rohkopfgasolin 119.
 Rohrzucker, Bestimmung in Margarine 626.
 — — in Speisefetten 618.
 — Verbrennungswärme 56, 620.
 Rohteer, s. Braunkohlen-, Steinkohlenteer usw.
 Rosmarinöl 77, 544.
 Rosollsche Reaktion auf Saponine 699.
 Rosolsäure 535.
 Roßkastanien, Saponingehalt 699.
 Rostschutzöl 277, 314.
 Rotöl s. a. Türkischrotöl.
 — aus Braunkohlenteer 388.
 Rüböl (Rapsöl, Colzaöl) 187, 223, 253, 264, 295, 296, 479, 488, 509, 524, 525, 602.
 — Angriffsvermögen auf Metall 243.
 — Brechungsexponent 565.
 — Destillationszahl 575.
 — Eigenschaften 602, 727.
 — Eintrocknungsvermögen 593.
 — Erucasäureabscheidung 531.
 — für Faktis 738.
 — Fluidität 782.
 — geblasenes 724, 727, 728.
 — — Viscosität 566.
 — gehärtetes 550.
 — Gewinnung 514.
 — kritische Lösungstemperatur 560.
 — für Leuchtzwecke 247, 612, 613.
 — Lieferungsbedingungen 612, 613, 614.
 — Molekulargewicht 568, 569.
 — Nachweis 554, 555.
 — optisches Drehvermögen 564.
 — Raffination 512.
 — Sauerstoffaufnahme 240, 593.
 — für Schmierzwecke 243, 253, 258, 612, 614.
 Rüböl, spez. Gewicht, Korrektion 561.
 — Steringehalt 489.
 — für Türkischrotöl 705.
 — Verseifungszahl 567.
 — Viscosität 16, 566, 782.
 — für Wollschmälzöle 701.
 Rüböl (fett) säuren, Anhydride 575.
 — kritische Lösungstemperatur 559.
 Rübsen (Rübsamen, Raps, Repe) 514, 540.
 — Preßkuchen 540.
 Rückstandsbindungen von Schmierölen 261 ff.
 Rückstandsöle 207.
 Rückstandsteer 446.
 Saccharose, Bestimmung in Butter 626.
 — an Fettsäure gebunden 522.
 Saffloröl 602.
 Safrol 456, 580.
 Sajodin 737, 738.
 Salatöl 117, 617.
 Salepmoos 302.
 Salepschleim 302, 701.
 Salicylsäure in Speisefetten 619.
 Salpetersäureprobe auf Cottonöl 552.
 — von Leuchtpetroleum 159, 161.
 Salze, Bestimmung in Ölen 75, 76, s. a. einzelne Stoffe.
 Salzsäure, Volumengewicht 777, 778.
 Samen, Fettgehalt 514, 540.
 — — Bestimmung 539.
 Sandarak 717, 721, 722.
 — Eigenschaften 724.
 Sansibarkopal 723, 726.
 — Eigenschaften 724.
 Sanza, Fettgehalt 540.
 Sapindussaponin 699.
 Saponaria 699.
 Saponificatolein 638, 641.
 Saponificatrohglycerin 646.
 Saponificatstearin 638.
 Saponificatverfahren 636.
 Saponine 599, 669, 698 ff.
 Sapropel 90.
 Sapropelwachs 320.
 Sardinienöl(-tran) 557, 610.
 Sareptasenf 555.
 Sativinsäure 500, 528, 529.

- Sauerstoff, Bestimmung in permanenten Gasen 337.
 — — in Seifenpulver 696, 697.
 Sauerstoffaufnahme, Bestimmung 240, 241, 592, 593.
 — einzelner Stoffe s. dort.
 Säure s. Säuren.
 Saure Öle s. Phenole.
 Säureamide in Kerzen 392.
 Säureanilide in Kerzen 392.
 Säurebehandlung zur Fettraffination 512, 513.
 — — Mineralölraffination 97ff.
 Säuregrad 567, 617.
 Säureharze 189, 280, 338.
 Säurehydroxylzahl 592.
 Säuren s. a. Fettsäuren.
 — Abfall- 339, 340.
 — freie, Bestimmung 71ff.
 — — — in dunklen Stoffen 72, 765.
 — organische, Bestimmung 71, 72.
 — — echte und Pseudo- 482.
 Säurezahl, Bestimmung 71ff.
 Saybolt-Colorimeter 138, 139.
 — -Viscosimeter 27, 28.
 — -Viscosität, Umrechnung 29, 215, 216, 217.
 Schalteröl 179, 181.
 — Lieferungsbedingungen 183, 794.
 Schaumkraft 667, 694, 695, 700.
 Schaumzahl 694, 695.
 Schellack 717, 721.
 — Dielektrizitätskonstante 71.
 — Eigenschaften 724.
 — künstlicher 443, 444, 726.
 Schellolsäure 725.
 Schestakoff-(Shukoff-)Verfahren zur Glycerinbestimmung 658.
 Schiefer, bituminöser 394, 398, 399.
 Schieferöl, s. Schiefer-
 teeröl.
 Schieferteer 394ff.
 — chemische Zusammen-
 setzung 395ff.
 — Kreosotgehalt 396.
 Schieferteer, Pechgehalt 396.
 — Technologisches 394ff.
 Schieferteerbenzin 118, 396.
 Schieferteeröl 251, 252, 394ff.
 — Fluidität 783.
 — als Heizöl 169.
 — Ichthyol s. dieses.
 — Oberflächenspannung 396.
 — Terminologie 398.
 — Verbrennungswärme 172.
 — Viscosität 396.
 Schiffsmaschinenfett, Lieferungsbedingungen 285.
 Schiffsmaschinenöl, Emul-
 gierbarkeit 223.
 Schlagsahne, künstliche 634.
 Schleifen von Seifen 666.
 Schleimstoffe 302, 543, 692.
 Schlichten 668.
 Schmalz 548, 617; s. a. Butter-, Gänse-, Margarine-, Rinds-, Schweine-
 schmalz.
 — zollamtliche Definition 562.
 Schmalzöl 608.
 — kritische Lösungstem-
 peratur 560.
 Schmäzöl s. Wollschmäz-
 öl.
 Schmelzbutter 615.
 Schmelzmargarine 616.
 Schmelzpunkt, Bestim-
 mung 40, 41, 306, 321, 561.
 — — elektrische 307.
 — — bei Paraffin 306ff.
 — — bei Pechen u. dgl. 321.
 — doppelter 481.
 — einzelner Stoffe s. dort.
 — nach Kraemer-Sarnow 321.
 Schmelzwärme 51, 52.
 — einzelner Stoffe s. dort.
 Schmierergiebigkeit 203, 204, 205.
 Schmierfette s. konsistente Fette.
 Schmiermittel s. a. Fette, Mineralschmieröle.
 — leitfähige 276, 277.
 Schmiermittel, ölfreie 193, 194, 289.
 — für tiefe Temperaturen 193, 194, 254, 289.
 Schmieröl s. Mineral-
 schmieröle, Schmier-
 mittel.
 Schmierseifen 296, 297, 665, 669, 670.
 Schmiervorrichtungen 205, 206.
 Schrägertortenteer 404, 405, 406.
 Schubmodul 190.
 Schuhereme 733.
 Schwarzsens(saat)öl 514, 555, 602.
 Schwefel, Bedeutung für Asphaltbildung 105.
 — Bestimmung 79, 80, 81, 115, 149, 150, 784, 789.
 — elektr. Leitvermögen 70.
 — zur Faktisherstellung 738.
 — Siedepunkt 780.
 Schwefeldioxyd, zur Mine-
 ralölraffination 112, 113, 363, 365.
 — als Schmiermittel 194.
 Schwefelkohlenstoff, Be-
 stimmung 134, 427.
 — Dielektrizitätskonstan-
 te 71.
 — als Extraktionsmittel 511, 514.
 — Oberflächenspannung 38.
 — physikalische Eigen-
 schaften 511, 780.
 Schwefelsäure zur Fett-
 spaltung 628, 636, 644.
 — zur Raffination 97ff., 512, 513.
 — als Schmiermittel 194.
 — Unterscheidung von Sulfosäuren 338, 339.
 Schwefelsäureester in Leuchtpetroleum 151.
 — in Türkischrotöl 705ff.
 Schwefelwasserstoff 337.
 Schweinefett (-schmalz) s. a. Schmalz 467, 479, 516, 552, 608, 617, 626, 627.
 — Brechungsexponent 565.
 — in Butter 558, 572.
 — Eigenschaften 608.
 — fremde Fette in 558.

- Schweifefett, gehärtetes 632.
 — kritische Lösungstemperatur 560.
 — Molekulargewicht 569.
 — Prüfung 626, 627.
 — — nach dem Bömerschen Schmelzpunktdifferenzverfahren 558.
 — Ranzigwerden 502.
 — Reichert-Meißl-Zahl 572.
 — Sauerstoffaufnahme 315.
 — spez. Gewicht, Korrektur 561.
 — Steringehalt 489.
 — Technologisches 617.
 — Verbrennungswärme 620.
 — Vitamingehalt 477.
 Schweinetalg 624.
 Schwelgas 363, 368, 384.
 Schwelparaffin 389.
 Schwelprodukte s. Braunkohlen-, Holz-, Schiefer Steinkohlen- usw. -teer.
 Schweltrommel 383.
 Schwelversuch 381, 382.
 Schwerbenzin 5, 124, 125.
 Schwerbenzol 424, 425, 454, 457.
 Schweröl 407, 408, 409, 410, 414, 420.
 Schwimmseife 666.
 Schwitzverfahren 303, 304, 311.
 Sebacinsäure 551.
 Seehund 610.
 Seehundsöl 610.
 Seekuhtran 610.
 Seeschlickwachs 762.
 Seetierfette 610, 611.
 — Dispersionswerte 565.
 Seifen 129, 277, 664 ff.; s. a. Seifenlösungen, Harzleim, Türkischrotöl, Wollschmälzöle.
 — Adsorptionsverdrängung 677.
 — Alkali, freies 657.
 — — gebundenes 686.
 — — Gesamt- 686.
 — — kohlen-saures 688, 689.
 — Alkohol 679, 693.
 — Ammoniak 688, 689.
 — Analyse 679 ff.
 — Analysenbeispiel 694.
 Seifen, Ausbeuteberechnung 685.
 — Aussalzen 541, 665, 666, 667, 673, 685.
 — Bade- 666.
 — basische 676.
 — für Baumwollfärberei 669.
 — Begriffsbestimmungen 669, 672.
 — Benetzungsfähigkeit 677.
 — Benzin- 669.
 — Bestimmung 244, 245.
 — in Bohrerl 297, 301.
 — Borax 690.
 — Carbolsäure 694.
 — Carbonat 688.
 — Carbonisation 666.
 — Casein 692.
 — für chemische Wäscherei 669.
 — Chlorkalium 690.
 — Definition 669.
 — Desinfektionswirkung 667 ff., 677 ff., 695.
 — Dextrin 691.
 — Eiweißstoffe 692.
 — Eschweger 666.
 — Fabrikation 664 ff.
 — Fettansatz (Fettgrundlage) 632, 633, 665, 682, 686.
 — Fettsäuren s. Gesamtfett.
 — — freie 681, 682.
 — — wasserlösliche 681.
 — Fein- (Toiletteseife) 664 ff.
 — Formaldehyd 694.
 — Füllstoffe 689.
 — — anorganische 639 ff.
 — — organische 691 ff.
 — Gall- 669.
 — Gebrauchswert 694.
 — gefüllte 689.
 — Gelatine 692.
 — Gesamtalkali 686.
 — Gesamtfett (-säuren), Bestimmung 680, 681.
 — — Korrektur 681.
 — — Untersuchung 682 ff.
 — Geschäftsbedingungen 669, 672.
 — geschliffene 666.
 — Giftigkeit 476, 667 ff., 677 ff., 695.
 — Glycerin- 667.
 — Glycerin, Bestimmung 692.
 Seifen, Grund- 666.
 — Halbkern- 666.
 — harte 665, 666.
 — Harz, Bestimmung 682 ff.
 — — Nachweis 239, 682.
 — Haus- 664.
 — Kali- 667.
 — — harte 666.
 — Kaliumgehalt 688, 690.
 — kaltgerührt 665.
 — Kartoffelmehl 691, 692.
 — Kern- 665, 666.
 — — Definition 666, 669, 672.
 — — Lieferungsbedingungen 671.
 — Kochsalz 690.
 — in konsistenten Fetten 279, 283, 284.
 — Krebitzverfahren 664, 665, s. a. 638.
 — Kresol- 694.
 — Lanolin- 666, 682.
 — Leim- 665.
 — auf Leimniederschlag 665.
 — Lieferungsbedingungen 670, 671.
 — marmorierte 666, 682.
 — Marseiller 669.
 — medizinische 667.
 — in Mineralöl 244, 245.
 — Naphthensäuren 685.
 — Natron- 665 ff.
 — Neutralfett, unverseiftes 682.
 — Oberflächenaktivität 677.
 — Oberschal- 665.
 — Ökonomie- 668.
 — Oranienburger 666.
 — Oxyssäuren 682.
 — Phenole 667, 694.
 — physiologische Eigenschaften 476, 667 ff., 677 ff., 695.
 — pilierte 665.
 — Probenahme 679.
 — Prüfung 679 ff.
 — Quellung 667.
 — Ricinusöl- 667.
 — Riechstoffe 693.
 — in Rohfetten 543.
 — Rohstoffe 632, 633, 665, 667, 682.
 — saure 667, 676.
 — Schäumen 667, 678, 694, 695.
 — Schaumzahl 694, 695.

- Seifen, Schleifen 666.
 — Schleimstoffe 692.
 — Schmier- 665.
 — — Definition 669.
 — — Lieferungsbedingungen 670, 671.
 — — Schwimm- 666.
 — für Seidenfärberei 669.
 — Silber- 665.
 — Silberfluß 666.
 — Spinnfähigkeit 695.
 — Stärke 691, 692.
 — — neben Zucker 692.
 — Sulfuröl- 666, 668.
 — Talkum 691.
 — Technologisches 664ff.
 — Textil- 667ff.
 — Toilette- 664ff.
 — transparente 667, 679.
 — Trockenverlust bei 105° 679.
 — Trübungspunkt 696.
 — überfettete 666.
 — auf Unterlage 665.
 — Unverseifbares 682.
 — unverseiftes Neutralfett 682.
 — venetianische 666.
 — Wachsalkohole 682.
 — Wachse 665.
 — für Walkprozeß 668.
 — Waschwirkung 667ff., 677ff., 695.
 — Wasserbestimmung 679, 680.
 — Wasserglas 689.
 — weiche 665.
 — weiße 671.
 — für Wollwäscherei 667, 668.
 — Zucker 692.
 — Zusatzstoffe s. a. Füllstoffe.
 — — bis 105° flüchtige 679, 680.
 Seifenbaum 699.
 Seifenfette 741.
 Seifenformen 665.
 Seifenlösungen, alkoholische, Hydrolyse 676, 677.
 — wäßrige, Adsorptionsverdrängung 677.
 — — Aussalzen 673.
 — — Benetzungsfähigkeit 677.
 — — Desinfektionswirkung 677ff.
 — — elektrische Leitfähigkeit 673ff.
- Seifenlösungen, wäßrige, Grenzflächenspannung 221 ff., 678.
 — — Hydrolyse 672ff.
 — — kolloidale Natur 223, 672ff.
 — — Oberflächenspannung 678.
 — — osmotisches Verhalten 675.
 — — Schäumen 678.
 — — Verhalten beim Abkühlen 549, 555, 599, 603, 607.
 — — Viscosität 673.
 — — Waschwirkung 677ff.
 Seifenöl 340, 341.
 Seifenpulver 696ff.
 — aktiver Sauerstoff 696, 697.
 Seifensiederunterlaugen 644.
 Seilschmiere 281.
 — Anforderungen 258, 259, 286, 287.
 Selachylalkohol 490.
 Selbstentzündlichkeit 592.
 Senf (-saat) 514, 539, 540.
 — Preßkuchen 540.
 Senföl, ätherisches 555.
 — fettes 486, 567.
 — — Eigenschaften 602.
 — — Gewinnung 514.
 — — Prüfung 554, 555.
 — — Viscosität 16.
 Senfpflaster 555.
 Serolipase 472.
 Sesamin 60, 490, 564.
 Sesamol 552, 553.
 Sesamolreaktion 552, 553.
 Sesamöl 467, 580, 602.
 — A- und B-Zahl 623.
 — Baudouinsche Reaktion 552, 553.
 — Destillationszahl 575.
 — deutsches 602.
 — Eigenschaften 602.
 — Eintrocknungsvormögen 593.
 — Farbenreaktionen 552ff.
 — Fettsäuren 553.
 — — Acetyl- und Hydroxylzahl 592.
 — — kritische Lösungstemperatur 559.
 — gehärtetes 632, 633.
 — Gewinnung 514.
 — Jodpräparat 737.
- Sesamöl, kritische Lösungstemperatur 560.
 — für Margarine, Erkennungszusatz 553, 624.
 — Nachweis 552ff.
 — — biologischer 549.
 — Oberflächenspannung 566.
 — optisches Drehvermögen 60, 564.
 — Sauerstoffaufnahme 593.
 — Sergersche Reaktion 548.
 — Sesamolreaktion 552, 553.
 — Soltziensche Reaktion 553, 554.
 — als Speisefett 616, 617, 633.
 — spez. Gewicht, Korrektion 561.
 — Steringehalt 489.
 — Unverseifbares 60, 490.
 — Wärmeleitvermögen 49.
 Sesampreßkuchen 540, 553.
 Sesamsaat 514, 540.
 — Preßkuchen 540.
 Sesamum indicum und orientale 514.
 Sesquiterpen 454, 456.
 Sheafett 558, 600, 636.
 — Unverseifbares 490.
 Sheerwoodoil 124.
 Shukoff - Schestakoffsche Glycerinbestimmung 658.
 Shukoffsche Schmelzpunktsbestimmung 41, 308, 562.
 Sicherheitspetroleum 136, 240.
 Sieburgsche Saponinreaktion 699.
 Siedebeginn 102.
 Siedeflüssigkeiten für Thermostaten 234, 780.
 Siedeprobe für Lackbenzin und Leuchtpetroleum 135.
 Siedepunkte von Heizflüssigkeiten 780.
 — einzelner Stoffe s. dort.
 Siedepunkterhöhung zur Molekulargewichtsbestimmung 537.
 Siemensche Entlademethode 66ff.
 Sierra-Leone-Butter 600.

- Sikkative 79, 504, 710ff., 716.
 — Bestimmung 79, 713, 714.
 — Lieferungsbedingungen 715.
 Silberseifen 665.
 — zur Butter- und Cocosfettbestimmung 621ff.
 Silberzahlmethode 621.
 Sinalbin 555.
 Sinalbinsenöl 514, 555.
 Sinigrin 555.
 Sitosterin 488, 564.
 Sklärrogen 446.
 Skorbut 476.
 Soapstock 512ff., 665, 741.
 Sodoil 732.
 Sojabohnen 540.
 — Preßkuchen 540.
 Soja(bohnen-)öl 711.
 — A- u. B-Zahl 623.
 — Destillationszahl 575.
 — Eigenschaften 602.
 — gehärtetes 633.
 — Hexabromidzahl 584.
 Sojafirnis 711.
 Solanum lycopersicum 606.
 Solaröl, aus Braunkohlenteer 341, 362, 364.
 — — Eigenschaften 388.
 — — Heizwert 173.
 — — Nachweis in Leucht-petroleum 151.
 — — spez. Wärme 47.
 — physiologische Wirkungen 118.
 — aus Torfteer 402, 403.
 Soltsiensche Reaktion 553, 554, 634.
 Solventnaphtha 426, 454, 457.
 Sommeröl 435.
 — Anforderungen 258, 259, 794.
 Sonnenblumensamen 540, 742.
 — Preßkuchen 540.
 Sonnenblumenöl 561, 575, 604, 617.
 Spaltungsgrad von Fetten 639.
 Specköl 608.
 Speisefette 615ff.
 — A- u. B-Zahl 621ff.
 — Butter- und Cocosfettbestimmung 621ff.
 — Butterprüfung 620, 621.
 — Eigelb 625, 626.
 — Farbstoffe 619.
 Speisefette. Gänseschmalzprüfung 627.
 — gehärtete Fette 616, 633.
 — gesetzliche Vorschriften 617.
 — giftige Beimengungen 476, 517, 624.
 — Konservierungsmittel 618, 619.
 — Margarineprüfung 624, 625.
 — Prüfung, allgemeine 617ff.
 — — spezielle 620ff.
 — Schweineschmalzuntersuchung 626, 627.
 — Speiseöle 617.
 — Talgprüfung 627.
 — Technologisches 615ff.
 — Verbrennungswärme 619, 620.
 Spermaceti s. Walrat.
 Spermacetil 79, 485, 486, 490, 546, 742, 743, 746.
 — Eigenschaften 742, 743.
 — optisches Drehvermögen 564.
 — Sauerstoffaufnahme 240.
 — spez. Gewicht, Korrektion 561.
 — Verseifungszahl 567.
 Spermwal 746.
 Spezifische Drehung s. optisches Drehvermögen.
 Spezifisches Gewicht 4ff.
 — Bestimmung durch Alkoholschwimmethode 7.
 — — durch Aräometer 5.
 — — bei harten Stoffen 8.
 — — bei kleinen Mengen 6.
 — — mit Mohrscher Wage 7.
 — — durch Pyknometer 6ff.
 — — bei höheren Temperaturen 7.
 — Korrekturen 5.
 — Reduktion auf Vakuum 6, 771.
 — verschiedener Stoffe 5, s. a. bei diesen.
 Spezifische Leitfähigkeit (elektrische) 66.
 Spezifische Wärme 46ff.
 — Bestimmung, elektrische 47.
 — — nach Graefe 47.
 Spezifische Zähigkeit siehe Zähigkeit.
 Spicköl s. Wollschmalzöle.
 Spiegelgalvanometermethode 68, 69.
 Spinacene 490.
 Spindel (Aräometer) 5.
 Spindelbaumöl 606.
 Spindelöl, Angriffsvermögen auf Metall 243.
 — Fluidität 783.
 — Lieferungsbedingungen 254, 255.
 — spez. Gewicht 5.
 — spez. Wärme 48.
 — Verdampfbarkeit 248.
 Spinnfähigkeit 695.
 Spinnöl s. Textilöl.
 Spirit 118.
 Spitz - Honig - Bestimmung des Unverseifbaren 246, 247.
 Sprengelpyknometer 7.
 Spritlacke 717.
 Spritzfett 435.
 Spritzverfahren 303, 304.
 Spülwasserfett 517.
 Squalen 490.
 Squalus Mitsukurie 490.
 Stalagmometer 36, 37.
 Stammersches Colorimeter 137, 138.
 — — Beziehung zur Helliche-Zahl 140.
 Stampfasphalt 347, 351, 352.
 Standöle 583, 710, 711.
 Stärke in Harzleim 701.
 — in Margarine 624.
 — in Seifen 691, 692.
 — Verbrennungswärme 624.
 Staubbindende Öle 187.
 Staufferbüchse 205.
 Staufferfett 279.
 — Anforderungen 286.287.
 Steapsin 474.
 Stearin (technische Stearinsäure) 636, 667, s. a. Tristearin.
 — Destillat- 638.
 — Erstarrungspunkt (Titer) 563.
 — als Kerzenmasse 562, 640, 641.
 — in Kompositionskerzen 390, 391.
 — für Lederfett 730, 733.
 — Saponificat- 638.

- Stearin, Technologisches 636, 638.
 — Untersuchung 640, 641.
 Stearingoudron s. Stearinpech.
 Stearinpech 280, 642, s. a. Fettpech.
 — Unterscheidung von Wollfettpech 330.
 Stearinsäure 467, 485, 500, 519, 549, 550.
 — Alkalisalze, Hydrolyse und Leitfähigkeit 674, 675.
 — Bestimmung nach Hehner-Mitchell 535, 536.
 — in Bienenwachs 747, 748, 749.
 — Eigenschaften 485, 519.
 — Flüchtigkeitsfaktor 535.
 — Hübsche Kennzahlen 747.
 — kritische Lösungstemperatur 559.
 — zur Molekulargewichtsbestimmung 51, 538.
 — in Paraffin 310.
 — durch Reduktion aus Ölsäure 532, 628.
 — Siedepunkt im Hochvakuum 534.
 — spez. Wärme 563.
 — technische, s. Stearin.
 — Trennung v. Palmitin- und Ölsäure 534ff.
 — durch Voltolisierung 271, 272.
 — in Wachs 747, 748, 749.
 Stearinsäureamid in Kerzen 392.
 Stearinsäureamylester 492.
 Stearinsäureanhydrid 519.
 Stearinsäureanilid in Kerzen 392.
 Stearinsäureäthylester 485, 492, 532.
 Stearinsäuremethylester 485, 500.
 Stearodioxystearin 480.
 Stearodipalmitin 479, 609.
 Stearolacton 502, 503, 640.
 Stearolsäure 497, 585, 587.
 Stearopalmitoolein 480.
 Stearoxylsäure 500.
 Steinkohle, Entstehung 362, 403.
 — Verbrennungswärme 132, 761.
 — Wärmeleitvermögen 49.
- Steinkohlenteer 403ff., s. a. Steinkohlenteeröl.
 — Acenaphthen 420.
 — Acridin 410, 415.
 — Anthracenbestimmung 331, 421, 423.
 — aromatische Kohlenwasserstoffe 406.
 — Arten 404, 407 ff.
 — Basen 406, 418.
 — Benzol 406, 424ff.
 — Brenzcatechin 412.
 — Carbazol 406.
 — — Bestimmung 421, 422.
 — Carbolsäure 412, 420.
 — chemische Zusammensetzung 406, 408.
 — Chinolin 406.
 — Destillate, Untersuchung 417ff.
 — Fertigfabrikate 424ff.
 — Gasanstaltsteer 404, 407.
 — Gewinnung 404.
 — Hochofenteer 404, 408.
 — Holzzement 437.
 — Kohlenstoff, freier 415, 416, 423.
 — Kokereiteer 404, 407, 408.
 — Ölgasteer 404, 409.
 — physiologische Eigenschaften 415.
 — Rohteer, Prüfung 415.
 — — Verwendung 406.
 — spez. Gewicht 405.
 — Urteer 404, 410ff.
 — Verarbeitung 414.
 — Viscosität 404.
 — Wassergehalt 416.
 — Zechenteer 404, 407, 408.
 — Zündpunkt 178.
 — Zwischenprodukte 417ff.
- Steinkohlenteerbenzin 118, 119, 412.
 Steinkohlenteeröl 416ff.
 — Anthracenöl 417, 421.
 — Carbolöl 420.
 — Desinfektionsöl 432, 433.
 — Diazoreaktion 250.
 — als Flotationsöl 768.
 — Handelsbenzole 424ff.
 — als Heizöl 172.
 — Imprägnieröl 432, 433.
 — Kreosotöl 433.
- Steinkohlenteeröl, Leichtöl 416, 417, 418.
 — Löslichkeit 250, 251.
 — Mineralöl, Unterscheidung 250.
 — Nachweis 250.
 — Mittelöl 416, 417, 418.
 — Naphthalinöl 420, 421.
 — Phenole 417, 420, 433.
 — Pissoiröl 432, 433.
 — Pyridinbasen 420.
 — saure Öle 417, 418, 433.
 — Schweröl 5, 416, 417, 420.
 — Siedegrenzen 416.
 — spez. Gewicht 172.
 — Verbrennungswärme 172, 175.
 — Verwendung 169, 172, 174.
 — Zündpunkt 178.
- Steinkohlenteerpech 319, 320, 330, 331, 335, 348, 423.
 — Anthrachinonprobe 331.
 — in Asphaltmaterialien 352ff.
 — zur Brikettierung 415.
 — fremde Peche, Nachweis 331.
 — Löslichkeit 423.
 — Nachweis 331.
 — in Naturasphalt 349.
 — Schmelzpunkt 423.
 — Schwefelgehalt 331.
 — spez. Gewicht 423.
 — Sulfurierung 331.
 — Unterscheidung verschiedener 331.
- Steinkohlen(teer)schmieröl (Teerfettöl) 435, 436.
 — Anforderungen 436.
 — in konsistenten Fetten 279.
 — Oberflächenspannung 36, 38, 192, 217, 250.
- Stellöl 188.
 Stellwerksöl 794.
 Stephankolonne 787.
 Sterine 487ff., s. a. Cholesterin, Phytosterin usw.
 — Acetylzahlen 588.
 — bei der Fetthärtung 635.
 — optisches Drehvermögen 563.
- Stickstoff, Bestimmung 79.
 — — in Butter 620.
 — — in Kohle 384.
 — — in Talg 627.
 — — in Seife 692.

- Stickstofftetroxyd 788.
 Stigmasterin 564.
 Stillingia sebifera 600.
 Stobwasserbrenner 158.
 Stockpunkt 39ff., s. Erstarrungspunkt.
 Stokesches Fallgesetz 13, 290.
 Stopfbüchsenpackung, Fett für 281.
 Storch-Liebermannsche Reaktion 248.
 Straßenbahnöle, Anforderungen 253.
 Streckbarkeit, Messung 325, 326.
 Strohzellstoffteer 450ff., s. a. Zellstoffteer.
 Stufenblase, Werneckesche 364.
 Stufwachs 355.
 Styrax 693.
 Styrol 507.
 Succinaldehyd 362.
 Succinoabietinsäure 723.
 Succinoresinolester, Bernsteinsäure- 723.
 Sudan III als Fettfarbstoff 522.
 Sudangelb 619.
 Sulfaterpentinöl 455, 462.
 Sulfatasche 649.
 Sulfitecelluloseablauge 299.
 Sulfitpechlösung 302.
 Sulfitterpentinöl 455.
 Sulfobenzid, Siedepunkt 780.
 Sulfonat 708.
 Sulfosäuren in Abfallsäuren 339.
 — Einfluß auf Oberflächenspannung 223.
 — zur Fettspaltung 637.
 Sulfurierte Fette 705ff., 730, 731.
 Sulfur(oliven)öl 514.
 Sulfurölseife 666.
 Superoxyde s. Peroxyde.
 Sylvestren 454, 461.
 Sylvinsäure 466.
 Syphilisbacillus, Fettgehalt 475.
 Szerelmeyöl 800.
 Tafelöle 617.
 Talg 51, 280, 281, 297, 485, 516, 548, 558, 561, 562, 608, 617, 639, 799, s. a. Hammel- u. Rindertalg.
 — A- u. B-Zahl 623.
 Talg in Bienenwachs 747.
 — chinesischer 600.
 — — Titertest 638.
 — gehärteter 632.
 — Hüblsche Kennzahlen 747.
 — in Kerzen 636.
 — Lieferungsbedingungen 643.
 — in Margarine 624.
 — Prüfung 627.
 — in Schweinefett 558.
 — zollamtliche Definition 562.
 Talgol 631, 632.
 Talgöl 608.
 Talgtiter 561, 562.
 Talk in konsistenten Fetten 285.
 Talkum in Seifen 691.
 Tallöl 705.
 Tallölsäure 447.
 Tallowöl 466.
 Tamanafett 564.
 Tannenteer 449.
 Taractogenus Kurzii 487, 600.
 Taririnsäure 486, 585.
 — -dijodid 737.
 Taupunktmethode zur Bestimmung des osmotischen Verhaltens von Seifenlösungen 675.
 Taylorlinoleum 734, 735.
 Taylorzement 735.
 Teer s. Animalischer Teer, Braunkohlenteer, Holzteer, Schieferteer, Steinkohlenteer, Torfteer, Zellstoffteer.
 Teer in Asphaltmaterialien s. diese.
 Teerbenzin 118, 119.
 Teerfarbstoffe in Fetten 553.
 Teerfettöl s. Steinkohlenteerschmieröl.
 Teergoudron 352.
 Teermastix 353.
 Teeröl s. Braunkohlen-, Steinkohlenteeröl usw.
 — als Motortreibstoff 120.
 — Zündpunkt 178.
 Teerpech, Unterscheidung von Erdölpech 330ff.
 Teerzahl s. Verteerungszahl.
 Teesaatöl 598.
 Tego-Glykol 645.
 Temperaturmessung 1ff.
 Terpene 116, 446.
 — Nachweis 380, 459; s. a. Harzöl, Terpentinöl.
 Terpentinersatz s. Lackbenzin.
 Terpentinessenz 454, 462.
 Terpentinöl 71, 136, 453ff.
 — Ausdehnungskoeffizient 458.
 — Benzin, Nachweis 459.
 — Benzol, Nachweis 458, 460.
 — Brechungsexponent 457, 458, 460.
 — — Umrechnungsfaktor 458.
 — Bromzahl 457, 458.
 — Campherperoxyd 454.
 — chemische Prüfungen 458ff.
 — Chlorkohlenwasserstoffe 454, 461.
 — Definitionsvorschlag 796.
 — deutsches 453, 458, 797.
 — Dielektrizitätskonstante 71.
 — Dispersion 458.
 — Eigenschaften 457.
 — Ersatzstoffe 454ff.
 — — Eigenschaften 457.
 — — Prüfung auf 458ff.
 — Flammpunkt 127.
 — finnisches 797.
 — Gewinnung 453.
 — griechisches 453, 797.
 — Harzessenz 454, 462.
 — hydrierte Kohlenwasserstoffe 454, 458.
 — indisches 457.
 — Jodkaliumreaktion 454.
 — Jodzahl 457.
 — in der Keramik 799.
 — Kienöl 454.
 — — Lieferungsbedingungen 463, 464.
 — — Nachweis 461.
 — Lieferungsbedingungen 463, 464.
 — Löslichkeit in Alkohol 459.
 — — in Anilin 459.
 — — in Salpetersäure 459.
 — Nachweis in Mineralöl 459.
 — opt. Drehvermögen 453, 457.
 — Peroxydgehalt 454.
 — physikalische Prüfungen 458.

- Terpentinöl polnisches 454, 797.
 — regeneriertes 457.
 — russisches 454, 797.
 — schwedisches 797.
 — in Seifen 693.
 — Siedegrenzen 457.
 — spez. Gewicht 5, 457.
 — Surrogate s. Ersatzstoffe.
 — Wertbestimmung 462.
 — abs. Zähigkeit 16.
 — Zusammensetzung 453.
 Terpeneol 456.
 Terpinopol 710.
 Testalin 800.
 Testbenzin 123, 135, 136, 457.
 Tetra s. Tetrachlorkohlenstoff.
 Tetrabromide 529, 530, 531, 533.
 Tetrabromstearinsäure 529, 530.
 Tetrachloräthan 457.
 Tetrachlorkohlenstoff 454, 457, 511, 780.
 Tetracyclensäure 486.
 — -äthylester, Hydrierzahl 587.
 Tetradekan 88.
 Tetrahydronaphthalin s. Tetralin.
 Tetrahydroxyabietinsäure 466.
 Tetrahydrooxysylvinsäure 466.
 Tetrahydroxylvinsäure 466.
 Tetrakosan 88.
 Tetrakosanol 745, 763.
 Tetrakosensäure 485, 500.
 Tetralin 120, 431, 458, 668, 693, 721.
 Tetralitbenzol 120.
 Tetramethylmethan 88.
 Tetraoxystearinsäure 528, 588.
 Tetrapol 705, 710.
 Texasöl Schwefelgehalt 116.
 Textilöl 296, 297, s. auch Türkischrotöl, Wollschmälzöl.
 Textilseifen 667.
 Thalliumsälze 527.
 Theobrominsäure 600.
 Therapinsäure 611.
 Thermometer 1ff.
 — Eichung 2.
 — Faden- nach Mahlke 4.
- Thermometer, Fadenkorrektur 4, 769, 770.
 — Fixpunkte 2.
 — Gläser für 2.
 — Quecksilber- 1ff.
 Thermostat 9.
 — elektrischer 184, 267.
 — Siedeflüssigkeiten für 780.
 Thetameter 220.
 Thickened oil 727.
 Thionaphthen 406.
 Thiophen 133, 367, 400, 406, 428.
 — Bestimmung 378, 428.
 — Indophenreaktion 133, 378, 400, 428.
 Thiophenkörper, Abscheidung 377, 378.
 Thiosulfatlösungen, Titerkorrektur 652.
 Thiotolen 367, 378.
 Thymolphthalein als Indikator 568.
 Tieftemperaturteer s. Urteer.
 Tiegelproben (Verkokungsrückstand) 176, 177.
 Tierische Fette bzw. Öle s. Fette.
 — — Unterscheidung von pflanzlichen 545ff.
 Tierischer Leim 77, 302, 701.
 Tiglinsäure 484, 486, 579.
 Tintometer, Lovibond-207.
 Titertest 561, 638.
 Toiletteseife (Feinseife) 664, 665, 666.
 Tokyollack 793.
 Tolubalsam in Seifen 693.
 Toluol 424, 425, 426, 427, 457, 780.
 — Dielektrizitätskonstante 71.
 — Explosionsgefahr von Mischungen mit Stickstofftetroxyd 788.
 — aus Mineralöl 122.
 — als Motortreibstoff 120.
 — Nachweis 379.
 — Wärmeleitvermögen 49.
 Tomatensamenöl 606.
 Tonrohrausgußmassen 353.
 Tonsil 207.
 Torbanit 395.
 Torfteer 402, 403.
 — Analyse 403.
 — chemische Zusammensetzung 402.
- Torfteer, Technologisches 402.
 Torfteerbenzin 118.
 Torpedoschmieröl, Lieferungsbedingungen 614.
 Tournantöl 514, 705.
 Tovotefett 279, 287.
 Trachilolsäure 724.
 Tragasol 701.
 Tran 486, 487, 501, 557, 610, 731.
 — Degras aus 731, 732.
 — Desodorierung 513.
 — — Einfluß auf Dekabromide 557.
 — Fettsäuren 531.
 — gehärteter 490, 550, 631, 632, 633, 634.
 — Nachweis 556, 557.
 — oxydierter 732.
 — polymerisierter 556.
 — in Seifen 682.
 — spez. Gewicht 5.
 — sulfurierter 730.
 Transformatoröl 74, 179ff.
 — Anforderungen 180, 183ff., 794.
 — Aschengehalt 184.
 — Bänderprüfung 791.
 — Durchschlagsfestigkeit 179, 182, 791.
 — Flammpunkt 180.
 — Harzöl als 180, 181.
 — Isoliervermögen 181.
 — Lieferungsbedingungen 183, 184, 794, 795.
 — Lösungsvermögen für Wasser 74.
 — Prüfung 181ff.
 — Sludge Test 185, 186.
 — Technologisches 179.
 — Verdampfbarkeit 180.
 — Verteerungszahl 184, 185.
 Transmissionsöl 435.
 Transparentseifen 667, 679.
 Traubenkerne 516, 540.
 — Preßkuchen 540.
 Traubenkernöl 516, 558, 560, 598, 599.
 — Acetylzahl 588.
 Treiböle 173ff., 434, 451.
 — Anforderungen 175, 434, 794, 795.
 — Aschengehalt 175, 434.
 — Asphaltgehalt 174.
 — aus Erdöl 173ff.
 — Flammpunkt 435.
 — Heizwert 174.

- Treiböle, Kohlenstoff, freier 175.
 — Kreosotgehalt 175.
 — Lieferungsbedingungen 175, 794, 795.
 — Paraffingehalt 175.
 — Schwefelgehalt 174.
 — aus Steinkohlenteer 434.
 — Technologisches 173, 174.
 — Untersuchung 175 ff.
 — Verkokungsrückstand 175, 176, 177.
 — Wasserstoffgehalt 174.
 — aus Zellstoffteer 451.
 — Zündpunkt 177, 178, 179, 800.
- Treibriemenadhäsionsfette 281.
- Tri s. Trichloräthylen.
- Triacetin 518, 607, 654.
- Tribenzoin 509.
- Tribrassidin 519.
- Tribromphenol 442, 694.
- Tributyryn 472, 518, 560, 570.
- Tricaprin 570, 797.
- Tricaproin 518, 570.
- Tricaprylin 519.
- Trichloräthylen 454, 457, 511.
- Tridekan 88.
- Tridekanaphthensäure 340.
- Trielaidin 519.
- Trierucin 472, 519, 570.
- Triformin 491.
- Triglyceride 518, 519.
 — Kennzahlen, Beziehungen zueinander 593 ff.
 — krit. Lösungstemperatur 560.
 — Molekulargewicht 570.
 — opt. Drehvermögen 563, 564.
 — Verseifungszahl 570.
- Trigona 748.
- Triisobutyryn 518.
- Triisovalerin 518.
- Trijecorin 611.
- Trikosan 88.
- Trilaurin 481, 519, 560, 570.
- Trilinolein 570.
- Trimethyläthylmethan 88.
- Trimethylenglykol 657, 660.
- Trimethylmethan 88.
- Trimyrustin 519, 560, 570.
- Triolein 217, 467, 480, 481, 519, 560, 570.
- Trional z. Nachweis von Butanon 375.
- Trioxymethylen 443.
- Trioxystearinsäure 588.
- Tripalmitin 480, 481, 508, 519, 560, 570.
- Triphenylmethan, Siedepunkt 780.
- Triricinolein 570.
- Tristearin 467, 479, 480, 481, 510, 519, 523, 560, 570.
- Triton 475.
- Trivalerin 570, 611.
- Trockenprobe 239, 593, 711.
- Trockenprozeß von Fetten 503 ff.
- Trocknende Öle s. Fette.
- Trocknung von Fetten 542.
 — — Mineralölen 4.
- Tropfengewicht 36, 37.
- Tropfenvolumen, Bestimmung 224.
- Tropfenzahl 36.
- Tropfpunkt 40, 42.
 — Bestimmung 42.
- Tropfpunktsapparat nach Ubbelohde 42, 43.
- Troutonsche Formel 51.
- Trübstoffe 543.
- Trübungspunkt von Mineralölen 790, 791.
 — von Schweineschmalz 626, 627.
 — von Seifen 696.
- Tsubakiöl 598.
- Tuberkelbacillus, Bekämpfung durch Chaulmugrafett 792.
 — Fettgehalt 475.
- Tungöl 604, s. a. Holzöl, chinesisches.
- Tungoxyn 735.
- Tunköl 799.
- Turbinenöle 261, 265 ff., s. a. Dampfturbinenöle, Wasserturbinenöle.
- Turfol 403.
- Türkischrotöl 704 ff.
 — Ammoniakgehalt 709.
 — chemischer Charakter 705.
 — Ersatzstoffe 705.
 — Fettschwefelsäuregehalt 709.
 — Gesamtfettsäuregehalt 708.
 — Gesamt-SO₃-Gehalt 709.
 — hydrotropische Wirkung 705.
- Türkischrotöl in Lederfetten 731.
 — Löslichkeit 708.
 — Natrongehalt 709.
 — Neutralfett 709.
 — organische Lösungsmittel 709.
 — Probefärben 710.
 — Prüfung 708.
 — Ricinolschwefelsäure, Gehalt 709.
 — Säurebeständigkeit 710.
 — Technologisches 704.
 — Wassergehalt 708.
- Turkonöl 707.
- Twitcheilreaktiv 637.
- Twitcheilrohglycerin 646.
- Twitcheilsche Kalilauge 239.
- Twitcheilsche Veresterung 683.
- Twitcheilsches Bleisalzverfahren 525.
- Twitcheilspaltung 637.
- Twitcheilwasser 644.
- Überfetten von Seifen 666.
- Ucuhubafett 476, 600.
- Umesterung von Fetten 510, 511, 527, 590.
- Umlaufschmierung 206.
- Undecylensäure 519, 551, 575, 740.
- Undecylensäureanhydrid 519.
- Undekan 88.
- Ungesättigte Kohlenwasserstoffe s. Olefine.
- Unguentum paraffini 753.
- Unilinlack 793.
- Union-Colorimeter 207.
- Unterlaugenglycerin 644, 646.
- Unverseifbare Stoffe, Bestimmung 246, 247, 284, 544, 704, 750, 756, 758.
 — — Nachweis 78, 750, 759.
 — — natürliche, in Fetten und Wachsen 487 ff., 544.
 — — optisches Drehvermögen 564.
- U Rohrverfahren zur Kälteprüfung 231.
- Urteer 320, 361, 396, 404, 410 ff., s. a. Generator-teer.

- Urteer, Destillation, Verhalten bei der 412.
 — Kreosotbestimmung 387.
 — Naphthalin, Nachweis 413.
 — Phenolgehalt 411.
 — Schmierölgehalt 413.
 — spez. Gewicht 405.
 — Unterscheidung von Erdöl 412.
 — von Hochtemperaturteer 413.
 Uviolöle 506, 515.
- Vakuumdestillationszahl 574.
 Vakuumtrockenvorrichtung 542.
 Vakuumwechselvorlage 97.
 — nach Brühl 104.
 — nach Kohen 98.
 Valentische Reaktion 111.
 Valeriansäure 518, 563, 611.
 Valeriansäureanhydrid 518.
 Vanadinsalze als Katalysator 495.
 Vanillin in Seifen 693.
 Vanillin-Salzsäure-Reaktion 345.
 Varrentrappsches Verfahren 524.
 Vaseline 313ff.
 — Definition 317.
 — Eigenschaften 313.
 — gelbes 314.
 — Gewinnung 313
 — künstliches 313, 314, 315, 317.
 — natürliches 313, 314, 315, 317.
 — — Unterscheidung von künstlichem 314.
 — — von Paraffinöl u. ä. 315ff.
 — Prüfung 313ff.
 — als Rostschutzmittel 277, 313, 314.
 — Sauerstoffaufnahme 315.
 — spez. Gewicht 313.
 — Tropfpunkt 313.
 — Viscosität 314.
 — Wärmeleitvermögen 49.
 — weißes 314.
 Vaselinebriketts 280.
 Vaselineöl 313ff., 317.
- Vaselineöl, Angriffsvermögen auf Metalle 297.
 — Definition 315.
 — Fluidität 783.
 — Formolitzahl 111.
 — Untersuchung 318.
 — wasserlösliches 297.
 Vaselinsalbe 116, 317.
 Verbrennungswärme s. Heizwert.
 Verdampfungsprobe 125, 136, 233ff., 248, 429, 430.
 — nach Camerman und Nicolas 235.
 — nach Holde 234, 235.
 — nach Kammerer 236.
 — nach Schreiber 235.
 Verdampfungswärme 49ff.
 — Bestimmung 50, 51.
 — totale 49.
 Veresterung von Fettsäuren s. d.
 Vergasungswert s. Gasöl.
 Vergilben von Paraffin 309.
 Vergüteöl 296.
 Verhältniszahl 747ff.
 Verharzungsprobe 239, 240; s. a. Verteerungszahl.
 Verkeilung 566.
 Verkokungsrückstand, Bestimmung 175ff.
 Vernis 717.
 Verseifbare Öle, s. Fette.
 — — Bestimmung 245ff.
 — — Nachweis 78.
 Verseifbarkeit 544, 545, 567, 642.
 — qualitative Prüfung 78, 743.
 Verseifung von Fetten 567ff., 664ff.
 — kalte 568.
 — zur Molekulargewichtsbestimmung 538, 539.
 — von Montanwachs 762, 766.
 — mit Natriumalkoholat 509, 569.
 — stufenweise 508, 509.
 — Theorie 508ff.
 — von Wachsen 747.
 — warme 567.
 — von Wollfett 755, 756.
 Verseifungsgeschwindigkeit 473.
 Verseifungsprobe 78, 79, 743.
 Verseifungszahl 245, 246, 567.
- Verteerung 792.
 Verteerungszahl 184, 185, 240, 267, 368.
 Vertikalretortenteer 404, 405, 406, 407.
 Verunreinigungen, mechanische, Bestimmung 75; s. a. einzelne Stoffe.
 Vicarseehund, Öl 610.
 Viscose in Harzleim 701.
 Viscosimeter 11, 13, 20ff., 211ff., 713, 782.
 — von Barbey 30, 782.
 — für Benzin 142.
 — Capillar- 11, 24.
 — von Duffing und Dallwitz-Wegener 33, 211ff.
 — von Engler 20.
 — — vierfaches 23.
 — — mit Zehntelgefäß 24.
 — für Firnisse 13, 712, 713.
 — von Fischer 713.
 — von Holde 30ff.
 — von Lamansky-Nobel 25, 26.
 — für Leuchtöl 142.
 — von Redwood 27, 214ff.
 — von Saybolt 27, 214ff.
 — von Stange 13.
 — von Ubbelohde 11ff.
 — von Vogel-Ossag 214.
 — von Wolff-Irinen 713.
 Viscosimeterkolben 20, 23, 24.
 Viscosität 10ff.; s. auch Zähigkeit.
 — Bestimmung 10ff., 20ff., 212ff., 713, 782.
 — — mit Capillaren 10, 11, 12, 13.
 — — mit Kugelfallapparaten 13, 14, 713.
 — — mit Metallviscosimetern 20ff., 212ff., 782.
 — Bezugseinheit 17.
 — chemische Zusammensetzung, Einfluß 211.
 — einzelner Stoffe s. diese.
 — elektrische Erregbarkeit, Einfluß auf 130, 131.
 — von Emulsionen 476.
 — von Mischungen 34.
 — Träger der 85.
 — Veränderungen 23, 211.
 Vitamine 476ff.
 — Gehalt in Fetten usw. 477.
 — Verhalten bei der Fethärtung 634.

- Vitellin 626.
 Vollmilch 615.
 Voltol 191, 223, 257, 263, 271 ff., 515.
 — chemischer Charakter 271.
 — Gewinnung 271.
 — Reibungsversuche 273, 274.
 — Viscosität 271, 273.
 Vulkanöl 253, 258, 259.
- Wacholderteer 450.
 Wachsalkohole 79, 247, 588, 742 ff.
 — Abscheidung aus Bienenwachs 750 ff.
 — Acetylzahl 588, 751.
 — Bestimmung in Seifen 682.
- Wachse 51, 78, 361, 468, 516, 742 ff., 799; s. a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Montanwachs.
 — Ausdehnungskoeffizient 560.
 — Bildung bei Oxydation von Kohlenwasserstoffen 495.
 — chemischer Charakter 742, 743.
 — feste 742, 746 ff.
 — — Eigenschaften 744, 745.
 — flüssige 79, 247, 468, 546, 742 ff.
 — — Eigenschaften 742, 743.
 — — Sauerstoffaufnahme 240.
 — Glyceringehalt 743, 749.
 — Hehnerzahl 571.
 — Hüblsche Kennzahlen 747 ff.
 — indische 748.
 — in Kerzen 392, 640.
 — Kohlenwasserstoffgehalt, natürlicher 742, 745, 749, 750, 751, 752.
 — Kolophonium, Nachweis 749.
 — kritische Lösungstemperatur 560.
 — Nachweis in Mineralöl 78, 79.
 — Oberflächenspannung 566.
 — für Seifen 665.
- Wachse, spez. Gewicht 5, 561, 742, 744.
 — Stearinsäure, Nachweis 749.
 — unverseifbares 79, 750 ff.
 — Untersuchungsbeispiel 797 ff.
 — Verhältniszahl 747.
 — Verseifung 510, 743, 747, 762, 766.
- Wachspalme 745.
 Wage, Mohrsche 7.
 Wägegöläschen nach Lunge 415.
- Wagenachsenöle, Anforderungen 258, 259, 794, 795.
 — Angriffsvermögen auf Lagermetalle 241.
- Wagenfett 279, 318, 435.
 — Anforderungen 286, 287.
- Wägungen, Reduktion auf luftleeren Raum 771.
- Walfischmargarine 633.
 Walfischtran (Waltran) 610 s. a. Tran.
 — A- und B-Zahl 623.
 — spez. Gewicht, Korrektion 561.
 — Vitamingehalt 477.
- Walkfette 741.
 Walnuß 540.
 — Preßkuchen 540.
 Walnußöl 604.
 — Oberflächenspannung 566.
- Walrat (Spermaceti) 79, 468, 485, 486, 516, 611.
 — in Bienenwachs 798, 799.
 — Eigenschaften 744.
 — Hüblsche Kennzahlen 747.
 — kritische Lösungstemperatur 560.
 — Oberflächenspannung 566.
 — Verseifungsprobe 743.
- Walratöl (Spermacetiöl) 79, 485, 546, 742, 743, 746.
- Waltonlinoleum 734, 735.
 Waltonöl 736.
 Waltonverfahren 734, 735.
 Waltonzement 735.
- Waltran s. Walfischtran.
- Walzenbriketts 206, 280, 282.
- Walzenbriketts, Anforderungen 286, 287.
- Wärme, spezifische, s. Spezifische Wärme.
- Wärmeleitvermögen 48, 49.
- Wärmetechnische Prüfungen 46 ff.
- Warmgatsch 304.
- Waschbenzin 124.
- Wäscherei, chemische 129, 669.
- Waschtestapparat 695.
- Waschwirkung, Bestimmung 695.
- Wasser, Bestimmung 74, 75, 244, 617, 626, 627, 679, 783.
 — Dampfspannung 242, 781.
 — Dichte 771, 772.
 — Dielektrizitätskonstante 71.
 — Löslichkeit in Ölen 74.
 — zur Molekulargewichtsbestimmung 537.
 — Nachweis 74.
 — Oberflächenspannung 37, 38.
 — Ölgehalt 265.
 — Siedepunkt 780, 781.
 — Wärmeleitvermögen 49.
 — absolute Zähigkeit 16, 18.
- Wassergas, Explosionsgefahr 128.
- Wassergasteer 404, 405, 406, 409.
- Wasserglas, Bestimmung in Seifen 689, 690.
 — in Seifenpulvern 697.
- Wasserlösliche Öle 296 ff.
- Wasserlösliche Stoffe, Bestimmung in Ölen 77.
- Wasserstoff, Bestimmung 337.
 — Explosionsgefahr 128.
- Wasserstoffsperoxyd in ranzigen Fetten 501.
- Wasserstoffzahl 532, 586; s. a. Hydrierzahl.
- Wasserturbinenöle 270.
- Waterhousesche Probe 621.
- Wechselvorlage 97, 98.
- Weichasphalt 107, 787.
- Weichheitsmesser s. Penetrometer, Konsistenzmesser.
- Weichparaffin 108, 110, 303, 304, 310, 311, 312, 317, 318, 365.

- Weichparaffin, Löslichkeit in Aceton 386.
 — Vergasungswert, Bedeutung für 388.
 Weichpech 423.
 Weinwurmsche Probe 750.
 Weißgerberdegras 731.
 — Aschengehalt 733.
 Weißensfaatöl 514, 555, 602.
 Weizenfett 488.
 Weizenkeime, Fettgehalt 516.
 Welle, Verhalten im Lager 190, 194ff.
 Westonelement 69.
 Westphal-Mohrsche Wage 7.
 Westrumit 187, 297.
 Wilson - Colorimeter 138, 139.
 — — Beziehung zur Heligezahl 140.
 Winteröl, Anforderungen 258, 259, 794, 795.
 Witte-Pepton 618.
 Wolfbauersches Verfahren (Erstarrungspunkt) 308, 562.
 Wollfett 246, 247, 488, 752ff.
 — Eigenschaften 744.
 — Essig-Schwefelsäure-Reaktion 755.
 — Farbenreaktionen 754, 755.
 — fremde Fette und Fettsäuren 757.
 — Hager-Salkowskische Reaktion 755.
 — Harznachweis 757.
 — Hydrophilie 753.
 — Liebermannsche Reaktion 755.
 — in Rostschutzölen 277.
 — in Talg 627.
 — Technologisches 752.
 — Untersuchung 754ff.
 — Unverseifbare Stoffe 756.
 — Verseifungszahl 755.
 — als Walzenfett u. dgl. 280, 281.
 — Zusammensetzung 753.
 Wollfettalkohole 247, 756.
 Wollfettdestillat(e) 757ff.
 — salbenartiges 759.
 Wollfettolein 60, 702, 757ff.
 — Prüfung 758.
 Wollfettolein, Technologisches 757.
 Wollfettpech 280, 328, 330.
 — Destillationsprobe 327, 328.
 — Unterscheidung von Stearinpech 330.
 Wollfettprodukte 752ff.
 Wollfettstearin 759, 760.
 — in Rohfetten 639.
 — in Talg 627.
 Wollöle s. Wollschmälzöle.
 Wollschmälzöle 702ff., 757.
 — Anforderungen 702.
 — Feuergefährlichkeit, Prüfung 702, 703.
 — Technologisches 702.
 — Untersuchung 704.
 — Verdickungsmittel 704.
 Wollspicköle siehe Wollschmälzöle.
 Wollwachs 486.
 Wollwäscherei, Seifen für 667.
 Wurstfette 741.
 Xanthogenreaktion 134, 427.
 Xanthophyll 619.
 Xylenole 371, 402.
 Xylol 424, 425, 426, 427, 457.
 — Dielektrizitätskonstante 71.
 — Nachweis 379.
 — Siedepunkt 780.
 — Wärmeleitvermögen 49.
 Z s. a. C.
 Zähigkeit (Zähflüssigkeit) s. a. Viscosität.
 — absolute 10, 17, 18, 19, 30, 32.
 — — verschiedener Flüssigkeiten 15, 16.
 — spezifische 10, 12, 18, 19.
 — — Berechnung aus Englergraden 18, 19.
 Zahnradfett, Anforderungen 285, 286, 287.
 Zaponlack 717.
 Zechenteer 404, 407.
 Zehntelgefäß zum Englerviscosimeter 24.
 Zeiselsche Methoxylbestimmung 376.
 Zellpech 299.
 Zellstofflauge zur Saponin-gewinnung 699.
 Zellstoffteer 450ff.
 — Alkohole, höhere 451.
 — Neutralöl 451, 452.
 — Phenole 451.
 — Schwefelgehalt 450, 452.
 — Technologisches 450.
 — Terpenreaktion 452.
 — Verwendung 451.
 — Zusammensetzung 451.
 Zentrifugalluftpumpenöl 254, 255.
 Zentrifugalwasserpumpenöl 254, 255.
 Zentrifuge zur Wasserbestimmung 75.
 Zibeth in Seifen 693.
 Zieh fett (Drahtzieh fett), Anforderungen 286, 287.
 Ziehöl 297.
 Zimtsäure 579.
 Zinkstearat als Katalysator 496.
 Zinkweiß 716.
 Zucker, Bestimmung in Seifen 692.
 — — in Speisefetten 626.
 — Verbrennungswärme 620.
 Zuckerlösung als Glycerin-surrogat 645.
 Zugfestigkeitsprüfer 437.
 Zündholzparaffin 303.
 Zündöl 174.
 Zündpunkt 177, 178, 179.
 — unter Druck 800.
 — verschiedener Stoffe 178.
 Zündpunktprüfer 179.
 Zyklische Kohlenwasserstoffe 85; s. a. aromatische Kohlenwasserstoffe.
 Zylinderöl 83, 189, 274ff.; s. a. Dampfzylinderöle.
 — Anforderungen 254, 255, 256, 257, 260, 274, 794, 795.
 — Aschengehalt 244.
 — Flammpunktsbestimmung 45.
 — Fluidität 783.
 — spez. Gewicht 5, 210.
 — spez. Wärme 48.
 — Wärmeleitvermögen 49.
 Zymogen 123, 124.

Technologie der Fette und Öle. Handbuch der Gewinnung und Verarbeitung der Fette, Öle und Wachsarten des Pflanzen- und Tierreichs. Unter Mitwirkung von G. Lutz-Augsburg, O. Heller-Berlin, Felix Kassler-Galatz und anderen Fachmännern herausgegeben von **Gustav Hefter**, Direktor der Aktiengesellschaft zur Fabrikation vegetabilischer Öle in Triest.

Erster Band: Gewinnung der Fette und Öle. Allgemeiner Teil. Mit 346 Textfiguren und 10 Tafeln. Unveränderter Neudruck. (760 S.) 1921.
Gebunden 33,50 Goldmark / Gebunden 8 Dollar

Zweiter Band: Gewinnung der Fette und Öle. Spezieller Teil. Mit 155 Textfiguren und 19 Tafeln. Unveränderter Neudruck. (984 S.) 1921.
Gebunden 46 Goldmark / Gebunden 11 Dollar

Dritter Band: Die Fett verarbeitenden Industrien. Mit 292 Textfiguren und 13 Tafeln. Unveränderter Neudruck. (1036 S.) 1921.
Gebunden 50 Goldmark / Gebunden 12 Dollar

Das Glycerin. Gewinnung, Veredelung, Untersuchung und Verwendung sowie die Glycerinersatzmittel. Von Dr. C. Deite †, Berlin und Ing. Chem. J. Kellner, Betriebsleiter d. Schichtwerke Aussig. Mit 78 Abbildungen. (457 S.) 1923.
Gebunden 16 Goldmark / Gebunden 3,85 Dollar

Handbuch der Seifenfabrikation. Nach dem Handbuch von Dr. C. Deite † völlig umgearbeitet und neu herausgegeben von **Walther Schranth**, Privatdozent an der Universität Berlin, Direktor der Petralin-Gesellschaft. Fünfte Auflage. Mit 171 Textfiguren. (746 S.) 1921.
Gebunden 22 Goldmark / Gebunden 5,25 Dollar

Lunge-Berl, Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie. Herausgegeben von Dr. E. Berl, ord. Professor der Technischen Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule zu Darmstadt. Sechste, umgearbeitete Auflage. Mit 16 Textfiguren und 1 Gasreduktionstafel. (350 S.) 1921.
Gebunden 9,60 Goldmark / Gebunden 2,30 Dollar

Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Unter Mitwirkung von zahlreichen Fachleuten herausgegeben von Ing.-Chem. Dr. Ernst Berl, Professor der Technischen Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule zu Darmstadt. Siebente, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Erster Band: Mit 291 in den Text gedruckten Figuren und einem Bildnis. (1132 S.) 1921.
Gebunden 36 Goldmark / Gebunden 9 Dollar

Zweiter Band: Mit 313 in den Text gedruckten Figuren. (1456 S.) 1922.
Gebunden 48 Goldmark / Gebunden 12 Dollar

Dritter Band: Mit 235 in den Text gedruckten Figuren und XXIII Tafeln als Anhang. (1393 S.) 1923.
Gebunden 44 Goldmark / Gebunden 11 Dollar

Vierter Band: Mit 125 in den Text gedruckten Figuren. (1164 S.) 1924.
Gebunden 40 Goldmark / Gebunden 10 Dollar

Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik. Von Dr. Hans Meyer, o. ö. Professor der Chemie an der Deutschen Universität zu Prag.

Erster Band: Analyse und Konstitutions-Ermittlung organischer Verbindungen. Vierte, vermehrte und umgearbeitete Auflage. Mit 360 Figuren im Text. (1227 S.) 1922.

56 Goldmark, gebunden 60 Goldmark / 13,35 Dollar, gebunden 14,30 Dollar

Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung. Von Dr. Leo Gurwitsch, Professor an der Universität und der Technischen Hochschule zu Baku. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 13 Abbildungen im Text und 4 Tafeln. (405 S.) 1924.
Gebunden 18 Goldmark / Gebunden 4,30 Dollar

Anleitung zur Verarbeitung der Naphtha und ihrer Produkte. Von N. A. Kwjatkowski, Chemiker und Ingenieur in Moskau. Autorisierte und erweiterte deutsche Ausgabe von M. A. Rakusin, Chemiker und Ingenieur in Moskau, Sachverständiger für Naphtha, Öle und deren Verarbeitung. Mit 13 Textfiguren. (157 S.) 1904.
Gebunden 4 Goldmark / Gebunden 0,95 Dollar

Die Naphthensäuren. Von Dr. J. Budowski. Mit 5 Abbildungen. (122 S.) 1922.
4 Goldmark / 0,95 Dollar

Benzin, Benzinersatzstoffe und Mineralschmiermittel, ihre Untersuchung, Beurteilung und Verwendung. Von Dr. J. Formánek, Professor an der Technischen Hochschule in Prag. Mit 18 Textfiguren. (266 S.) 1918.
9 Goldmark / 2,15 Dollar

L. Schmitz, Die flüssigen Brennstoffe, ihre Gewinnung, Eigenschaften und Untersuchung. Dritte, neubearbeitete und erweiterte Auflage von Dipl.-Ing. Dr. I. Follmann. Mit 59 Abbildungen im Text. (215 S.) 1923.
Gebunden 7,50 Goldmark / Gebunden 1,80 Dollar

Die Treibmittel der Kraftfahrzeuge. Von Ed. Donath und A. Gröger, Professoren an der Deutschen Franz Joseph-Technischen Hochschule in Brünn. Mit 7 Textfiguren. (176 S.) 1917.
6,60 Goldmark / 1,60 Dollar

Die wirtschaftliche Bedeutung der flüssigen Treibstoffe. Von Dr. Peter Reichenheim. Mit einer Kurve. (85 S.) 1922.
2,40 Goldmark / 0,60 Dollar

Die Schmiermittel, ihre Art, Prüfung und Verwendung. Ein Leitfaden für den Betriebsmann. Von Dr. Richard Ascher. Mit 17 Textabbildungen. (255 S.) 1922.
Gebunden 8 Goldmark / Gebunden 1,95 Dollar

Moornutzung und Torfverwertung mit besonderer Berücksichtigung der Trockendestillation. Von Professor Dr. Paul Hoering, Berlin. Unveränderter Neudruck. (658 S.) 1921.
Gebunden 20 Goldmark / Gebunden 4,80 Dollar

Technologie der Holzverkohlung unter besonderer Berücksichtigung der Herstellung von sämtlichen Halb- und Ganzfabrikaten aus den Erstlingsdestillaten. Von M. Klar, Vorstand der Chemischen Werke Henke & Baertling, Aktiengesellschaft Holzminden (Holzdestillationsprodukte). Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 49 Textfiguren. Unveränderter Neudruck. (452 S.) 1923.
Gebunden 20 Goldmark / Gebunden 4,80 Dollar